

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Béjaïa –
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

Mlle HILEM Siham

Mlle OUARET Rima

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Analyses Chimiques

Thème

Diagnostic de la carie dentaire par la spectrométrie Raman

Soutenu le : 30 / 06 / 2015

Devant le jury composé de :

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BOUKEROUI	Abdelhamid	Chimie	Président
OUHENIA	Salim	Physique	Examinateur
MOSTEFAOUI	Toufik	Physique	Encadreur

2014/2015

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur la dent

I.1 La dent	3
I.2 Structure de la dent	3
I.3 Les différents types de dents	4
I.4 La plaque dentaire	5
1.4.1 Effet de la plaque dentaire sur les tissus durs.....	5
I.5 L'hydroxyapatite	5
I.6 Les Compositions et les propriétés physiques des apatites humaines	6
I.7 Conclusion	7

Chapitre II : La carie dentaire

II.1 Introduction	8
II.2 Définition	8
II.3 Formation de la carie dentaire	9
II.4 Développement de la carie dentaire	9
II.5 Facteur de protection de la carie dentaire	10
II.5.1 La salive	10
II.6 Etiologie et physiologie du processus carieux	11
II.6.1 La déminéralisation	11
II.6.2 La reminéralisation	12
II.6.3 Le cycle de déminéralisation-reminéralisation	12
II.7 Les réactions qui se passent à la surface des dents	13

II.8	Prévention de la carie dentaire	16
II.8.1	Le rôle du fluorure	16
II.9	Conclusion	17
Chapitre III : Spectrométrie Raman		
III.1	Introduction	18
III.2	L'effet Raman	18
III.2.1	Historique	18
III.2.2	Principe	19
III.2.3	Les types de diffusion Raman	19
III.2.4	L'effet Raman de résonance	21
III.3	La spectroscopie Raman	22
III.3.1	Le principe de la méthode	22
III.3.2	Instrumentation de la spectroscopie Raman	23
III.4	Le spectre Raman	24
III.4.1	L'intensité des raies	25
III.5	Domaines d'application de la spectroscopie Raman	25
III.6	Les avantages de l'analyse Raman	27
III.7	Les inconvénients de l'analyse Raman	27
III.8	La spectroscopie Raman et IR	27
III.9	Montage de notre spectre Raman	29
III.10	Conclusion	30

Chapitre IV : techniques d'analyses

IV.1	Introduction.....	32
IV.2	Matériaux utilisés.....	33
IV.3	Matériels utilisé	33
IV.4	Les étapes et le matériel utilisé pour nos analyses	34
IV.5	Les techniques de caractérisations utilisées	35
IV.5.1	La diffraction des rayons X (DRX).....	35
IV.5.1.1	Le but de cette technique d'analyse	35
IV.5.1.2	Rappel du principe	35
IV.5.1.3	Protocole expérimentale	36
IV.5.2	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR).....	37
IV.5.2.1	Le but de cette technique d'analyse.....	37
IV.5.2.2	rappel du principe.....	37
IV.5.2.3	Protocole expérimental	37
IV.5.3	la spectroscopie Raman (SR)	38
IV.6	Conclusion	39
 Chapitre V : résultats et discussion		
V.1	Analyse des échantillons par DRX	40
V.1.1	Spectre de référence de l'HA	40
V.1.2	Résultats obtenus	41
V.1.3	Discussion des résultats	43
V.2		
	Analyse des échantillons par la FTIR	44
V.2.1	Spectre de référence de l'HA	44

V.2.2 Résultats obtenus	45
V.2.3 Discussion des résultats	49
V.3 Analyse des échantillons par SR	50
V.3.1 Spectre de référence de l'HA	50
V.3.2 Résultats obtenues	52
V.3.3 Discussion des résultats	54
V.4 Conclusion	54

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Bejaïa –
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

Mlle HILEM Siham

Mlle OUARET Rima

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Analyses Chimiques

Thème

Diagnostic de la carie dentaire par la spectrométrie Raman

Soutenu le : 30 / 06 / 2015

Devant le jury composé de :

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BOUKEROUI	Abdelhamid	Chimie	Président
OUHENIA	Salim	Physique	Examinateur
MOSTEFAOUI	Toufik	Physique	Encadreur

2014/2015

Remerciements

Remerciements

Ce mémoire a pu le jour grâce à l'aide de nombreuses personnes à qui on tien à adresser nos reconnaissance et mes remerciements.

En premier lieu, on tien à remercier Dieu le tout Puissant pour son aide et de nous avoir donné volonté, courage et patience.

*En suit on adresse nous vifs et sincères remerciements à notre encadreur, **Mr MOSTEFAOUI M.C.A** à l'université **A. MIRA** Bejaia, pour sa patience, le sujet de ce mémoire, son enseignement, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.*

*On tient à remercier sincèrement les **membres jury** à l'université **A. MIRA** Bejaia qui nous font le grand honneur d'évaluer ce travail.*

Ainsi que tous nos professeurs qui nous ont enseigné durant nos études à la faculté des sciences exactes.

*On voudrait remercier aussi **Mlle ALLOUCHE Selma**, pour son aide et ses conseils, de même que **Mlle IDJOUADIENE Lynda** pour son aide même en étant loin*

Mes remerciements vont enfin à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin dans les recherches et à l'élaboration de ce mémoire.

Je dédie ce modeste travail à :

*Ma **mère**, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien,
tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son
assistance et sa présence dans ma vie, l'expression de mes sentiments et de
mon éternelle gratitude.*

*Mon **père**, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de
sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu
faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles,
l'éducation et le soutien permanent venu de toi.*

*Mes **frères** et **sœurs**, chacun à son nom.*

*Mon fiancé **SALIM** et sa famille.*

*Ma binôme **SIHAM** et toute sa famille.*

Toute la famille et mes amis.

RIMA

Je dédie ce modeste travail à :

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi. L'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

La mémoire de mon père, qui peut être fier de moi

Mes frères et sœurs, chacun à son nom.

Ma chère nièce et neveux

Mon ami SOFIANE et toute sa famille.

Ma binôme RIMA et toute sa famille.

Toute la famille et mes amis.

SIHAM

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Les différents types de dents [9]	4
Tableau I.2 : Composition chimique minérale de divers tissus calcifiés et de l'HA [16].....	6
Tableau V.1: Distances inter réticulaires des principales raies de diffraction de l'HA [59]...	40
Tableau V.2: Distances inter réticulaires des principales raies de diffraction de la CS.....	41
Tableau V.3 : Résultats de cristallite des différents spectres par la méthode de Scherrer.....	43
Tableau V.4 : position et attribution des bandes FTIR de l'HA de référence [61].....	44
Tableau V.5 : Positions des bandes IR en cm^{-1} des principaux groupements identifiés dans l'HA [62] [64].....	46
Tableau V.6 : Position et attribution des bandes Raman de l'HA de référence [60].....	51
Tableau V.7 : position et attribution des bandes Raman de notre échantillon.....	53

Sommaire

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Structure de la dent [5].....	5
Figure I.2: Projection dans le plan de base (001) de la structure de l'hydroxyapatite [16].....	6
Figure II.1 : Les étapes de la formation de la carie dentaire [20].....	9
Figure II.2 : Developpement de la carie dentaire [22].....	10
Figure II.3 : Cycle de déminéralisation – reminéralisation en fonction du Ph [27].....	12
Figure II.4 : Mécanisme de la carie dentaire.....	16
Figure III.1 : Diagramme énergétique issu de la théorie quantique décrivant le processus d'excitation et de désexcitation photonique par la diffusion Raman et Rayleigh [41].....	20
Figure III.2 : Rais de diffusion Raman [42].....	21
Figure III.3 : Diffusion Raman de résonance (stokes et anti-stokes.....	22
Figure III.4 : Schéma du montage d'un spectromètre Raman [44].....	22
Figure III.5 : Correspondance entre fréquence et nombre d'onde [46].....	25
Figure III.6 : Comparaison du Spectre IR en haut et du Spectre Raman en bas du 2,5 dichloroacétophénone [52].....	28
Figure III.7: Montage de notre spectromètre Raman	29
Figure III.9 : Filtre Raman à 540 nm.....	30
Figure III.8 : Filtre nettoyant ne laissent passer qu'un faisceau étroit à 532 nm.....	30
Figure IV.1_: Principe de fonctionnement de diffractogramme du rayon X [55].....	36
Figure IV.2_: Principe de fonctionnement d'un spectromètre IR [57].....	37
Figure V.1_: Diagramme de diffraction des rayons X caractéristique de l'HA de référence [59].....	40
Figure V.2: Diagramme de diffraction des rayons X caractéristique d'une CS obtenus lors de nos analyses	41

Figure V.3: Comparaison des deux spectres de l'HA de référence et la CS obtenu par DRX	42
Figure V.4 : Diffractogramme des rayons X des matériaux étudiés (CS, CC, RC, RS).....	43
Figure V.5 : Spectre FTIR de l'HA de référence [62].....	44
Figure V.6 : Positions et intensités des bandes IR de CS.....	46
Figure V.7 : Positions et intensités des bandes IR de CC	48
Figure V.8 : Positions et intensités des bandes IR de CC, CS et CCJ.....	48
Figure V.9 : Positions et intensités des bandes IR de CC, CS, DC, D, CCJ et RJ.....	49
Figure V.10 : Spectre Raman de l'HA de référence [68].....	51
Figure V.11 : La fluorescence de spectre Raman de l'HA [68].....	52
Figure V.12 : Positions et intensités des bandes Raman de CS	52
Figure V.13 : Spectre Raman de l'HA dans la CS et la CC.....	53

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur la dent

I.1 La dent	3
I.2 Structure de la dent	3
I.3 Les différents types de dents	4
I.4 La plaque dentaire	5
1.4.1 Effet de la plaque dentaire sur les tissus durs.....	5
I.5 L'hydroxyapatite	5
I.6 Les Compositions et les propriétés physiques des apatites humaines	6
I.7 Conclusion	7

Chapitre II : La carie dentaire

II.1 Introduction	8
II.2 Définition	8
II.3 Formation de la carie dentaire	9
II.4 Développement de la carie dentaire	9
II.5 Facteur de protection de la carie dentaire	10
II.5.1 La salive	10
II.6 Etiologie et physiologie du processus carieux	11
II.6.1 La déminéralisation	11
II.6.2 La reminéralisation	12
II.6.3 Le cycle de déminéralisation-reminéralisation	12
II.7 Les réactions qui se passent à la surface des dents	13

II.8	Prévention de la carie dentaire	16
II.8.1	Le rôle du fluorure	16
II.9	Conclusion	17
Chapitre III : Spectrométrie Raman		
III.1	Introduction	18
III.2	L'effet Raman	18
III.2.1	Historique	18
III.2.2	Principe	19
III.2.3	Les types de diffusion Raman	19
III.2.4	L'effet Raman de résonance	21
III.3	La spectroscopie Raman	22
III.3.1	Le principe de la méthode	22
III.3.2	Instrumentation de la spectroscopie Raman	23
III.4	Le spectre Raman	24
III.4.1	L'intensité des raies	25
III.5	Domaines d'application de la spectroscopie Raman	25
III.6	Les avantages de l'analyse Raman	27
III.7	Les inconvénients de l'analyse Raman	27
III.8	La spectroscopie Raman et IR	27
III.9	Montage de notre spectre Raman	29
III.10	Conclusion	30

Chapitre IV : techniques d'analyses

IV.1	Introduction.....	32
IV.2	Matériaux utilisés.....	33
IV.3	Matériels utilisé	33
IV.4	Les étapes et le matériel utilisé pour nos analyses	34
IV.5	Les techniques de caractérisations utilisées	35
IV.5.1	La diffraction des rayons X (DRX).....	35
IV.5.1.1	Le but de cette technique d'analyse	35
IV.5.1.2	Rappel du principe	35
IV.5.1.3	Protocole expérimentale	36
IV.5.2	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR).....	37
IV.5.2.1	Le but de cette technique d'analyse.....	37
IV.5.2.2	rappel du principe.....	37
IV.5.2.3	Protocole expérimental	37
IV.5.3	la spectroscopie Raman (SR)	38
IV.6	Conclusion	39
 Chapitre V : résultats et discussion		
V.1	Analyse des échantillons par DRX	40
V.1.1	Spectre de référence de l'HA	40
V.1.2	Résultats	41
V.1.3	Discussion des résultats	43
V.2		
	Analyse des échantillons par la FTIR	44
V.2.1	Spectre de référence de l'HA	44

V.2.2 Résultats	45
V.2.3 Discussion des résultats	49
V.3 Analyse des échantillons par SR	50
V.3.1 Spectre de référence de l'HA	50
V.3.2 Résultats obtenues	52
V.3.3 Discussion des résultats	54
V.4 Conclusion	54

Liste d'abréviations

ASTM: American System for Testing Materials

CC : couronne carié

CCJ : couronne carié traiter par l'eau de javel avons l'utilisation

CS : couronne sein

D : dent

DC : dentine carié

DRX : diffraction des rayons X

DS : dentine sein

ép : épaulement

F : forte intensité

f : faible intensité

FA: fluorapatite

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformer de fourrier

HA : hydroxyapatite

m : intensité moyenne

pH: potentiel hydrogène

RC : racine carié

RCJ : racine carié traiter par l'eau de javel avons l'utilisation

RJ : racine traiter par l'eau de javel avons l'utilisation

RS : racine sein

SR : spectroscopie Raman

T.F : très fort

Liste des tableaux

Introduction générale

Le diagnostic précoce et correct d'une lésion dentaire cariée est important pour permettre l'introduction de mesures de prophylaxie et de traitements appropriés. Selon la localisation des modifications cariées de la substance dure de la dent (caries proximales, de surface, de fissures et de racine), le diagnostic et le contrôle de l'évolution sont réalisés à l'aide de différents moyens auxiliaires [1].

La carie dentaire demeure une affection chronique répandue dans divers groupes de la population. Une détection au stade le plus précoce possible pourrait améliorer les soins aux patients, mais les techniques actuelles n'offrent pas une sensibilité et une spécificité suffisantes. Nous discutons ici d'une nouvelle méthode qui est la spectroscopie Raman (SR) qui pourrait être utile à la détection précoce et le suivi des caries [2].

L'étude des surfaces et des phénomènes de surface est très important dans le monde des produits chimiques industriels, des revêtements, des métaux de la chimie de la corrosion, de la chimie des colloïdes et de la catalyse. Notons que la chimie de surfaces est différente de la chimie de matériaux en vrac. Les méthodes analytiques telles que ESCA (spectroscopie électronique pour analyse chimique), la spectroscopie Auger, la microscopie électronique et LEED (faible énergie diffraction d'électrons) sont toutes utiles dans la caractérisation de divers aspects de la structure des surfaces [3].

Nous présentons un nouvel outil d'observation des surfaces, utilisé en recherche fondamentale, la spectroscopie Raman. Cette technique offre de nombreuses possibilités dans l'analyse et l'imagerie des tissus et des matériaux dentaires [2].

La SR fournit pour sa part des données biochimiques sur la composition et la cristallinité de la dent et sur sa teneur en matières minérales. Ainsi, le rapport de dépolarisation, qui est établi à partir du pic dominant du phosphate de l'hydroxylapatite dans les dents saines, est toujours inférieur à celui des caries débutantes [2]. Cette différence est attribuable aux variations dans la morphologie ou l'orientation des cristallites de l'émail, qui se produisent durant la déminéralisation par l'acide. La SR peut donc être utilisé pour confirmer des lésions suspectes et éliminer les faux positifs dus à des anomalies non carieuses [2].

La SR pourrait offrir une bonne méthode de détection de sensibilité et spécificité élevées, qui améliorera la prise en charge de la carie et les soins aux patients. Les études se

poursuivent en vue de mettre au point des sondes intra-buccales qui permettront de valider les résultats in vivo [2].

Les spectrométries Raman et Infrarouge sont incluses dans le groupe de techniques de surface car les spectres vibratoires enregistrés reflètent si bien les changements chimiques et physiques dans une molécule influencée par son environnement. Ainsi, ils sont extrêmement précieux pour l'étude des espèces adsorbées pour obtenir des informations sur le type et la nature des sites actifs de surface [3].

Dans ce travail nous nous sommes proposé d'étudier la carie dentaire par différentes méthodes à savoir la SR, IR, DRX. Nous nous intéresserons plus spécialement à construire un spectromètre Raman dans cet objectif.

Le manuscrit est constitué d'une introduction générale suivie de trois chapitres qui se présentent comme suit :

Chapitre I : Généralité sur la dent

Chapitre II : l'étude de la carie dentaire.

Chapitre III : Comporte la description de la spectroscopie Raman. On y décrit son principe et son fonctionnement et présenterons l'appareil que nous avons construit.

Chapitre IV : Décrit la partie expérimentale donc nous y présenterons nos résultats que nous discuterons en détail.

Le manuscrit est clôturé par une conclusion générale.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Les différents types de dents	4
Tableau I.2 : Composition chimique minérale de divers tissus calcifiés et de l'HA	6
Tableau V.1: Distances inter réticulaires des principales raies de diffraction de l'HA	40
Tableau V.2: Distances inter réticulaires des principales raies de diffraction de la CS.....	41
Tableau V.3 : Résultats de cristallite des différents spectres par la méthode de Scherrer.....	43
Tableau V.4 : position et attribution des bandes FTIR de l'HA de référence	44
Tableau V.5 : Positions des bandes IR en cm^{-1} des principaux groupements identifiés dans l'HA	46
Tableau V.6 : Position et attribution des bandes Raman de l'HA de référence	51
Tableau V.7 : position et attribution des bandes Raman de notre échantillon.....	53

I.1 La dent

La dent est un organe dur, blanchâtre, généralement composé d'une couronne libre et d'une (ou des) racine(s), implantée(s) dans la cavité buccale et plus particulièrement sur le rebord alvéolaire des maxillaires (structure osseuse). Elle sert à la prise de nourriture et parfois à la mastication ou à la défense (voir *tableau I.1*). On distingue deux types de dents : les dents temporaires ou dents de lait et les dents définitives [4].

Remarque

- Le rôle des dents n'est pas uniquement d'assurer la mastication : en effet, elles soutiennent les tissus que sont les lèvres et les joues et jouent également un rôle important dans l'esthétique du visage. Enfin, elles facilitent la prononciation des sons.

I.2 Structure de la dent

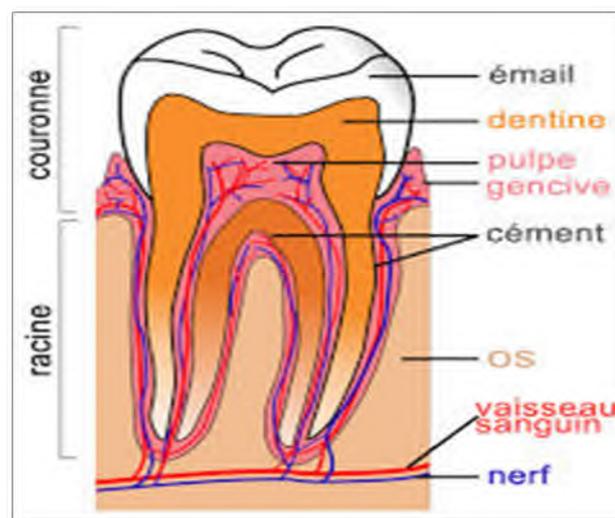


Figure I.1 : Structure de la dent [5]

La dent est composée de deux parties : (*figure I.1*)

- Une partie émergée, appelée la couronne, recouverte d'émail qui forme une coque très dure et protectrice [6].
- Une partie immergée, appelée la ou les racines, incluse dans l'os alvéolaire, lui-même protégé par la gencive [6].

Sans oublier le collet par lequel la couronne s'unit avec la racine [7].

La dent est composée de 4 types de tissus :

- L'émail au niveau périphérique de la couronne, composé de minéraux [6], est le tissu le plus dur du corps humain [8].
- Sous cet émail, se trouve la dentine qui constitue le corps même de la dent : moins dure que l'émail, elle est de couleur jaune et sensible au sucre, au chaud et au froid. La dentine est au centre de la dent, aussi bien au centre de la couronne qu'au centre de la racine [6].
- Le Cément qui recouvre la périphérie de la racine [8].
- La pulpe dentaire, au centre de la dent, est l'élément vivant formé de vaisseaux sanguins et de nerfs [6]. Elle occupe les cavités de la couronne et des racines [8].

I.3 Les différents types de dents

Tableau I.1 : Les différents types de dents [9]

Type de dent	Incisive	Canine	Prémolaire	Molaire
Schéma				
Définition	Dents de devant. Il y en a 4 en haut et 4 en bas. Elles sont munies d'une seule racine.	Elles sont les petites dents pointues sur les côtés. Il y en a 2 en haut et 2 en bas. Elles sont munies d'une seule racine.	Est l'une des huit dents implantées par paire, située entre la canine et la première molaire, est munie d'une seule racine plus souvent deux, et parfois deux soudée en une seule.	Sont les grosses dents du fond. Elles sont plates, munies de plusieurs racines.
Rôle	Sert à couper les aliments	Permet de déchirer les aliments	Permet d'écraser et de broyer les aliments	Permet d'écraser et de broyer les aliments

I.4 La plaque dentaire

La plaque dentaire est un dépôt microbien blanchâtre (c'est pourquoi il n'est pas visible à l'œil nu) qui se dépose régulièrement sur les dents et les prothèses chez chacun d'entre nous [10]. Elle est tenace et adhérente qui ne s'élimine pas par un simple rinçage à l'eau. Elle renferme des éléments naturels de la salive (mucine et albumine), de nombreux micro-organismes de la cavité buccale et un élément nutritif composé de débris alimentaires (hydrates de carbone). Elle se structure en 8 heures et la stratification des couches successives se calcifie en 48 heures pour former le tartre [11].

I.4.1 Effet de la plaque dentaire sur les tissus durs

Le tissu dur est composé principalement du **Calcium** et du **Phosphore**. Ces deux éléments inorganiques sont les plus abondants chez l'humain. Ils sont très importants puisqu'ils sont impliqués dans le processus de déminéralisation (voir partie II carie dentaire) et reminéralisation de l'os, de l'émail, de la dentine et du ciment. Le calcium et le phosphore se combinent pour former hydroxyapatite [12].

I.5 L'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite (HA) est une apatite qui est constitué d'ions Ca^{2+} entourés de deux ions OH^- et un PO_4^{2-} , sa formule chimique s'écrit alors $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, usuellement écrite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [13]. L'hydroxyapatite se présente sous forme cristalline et constitue 96 % à 97 % du poids total d'un os [14]

On trouve aussi dans la dent 0,4 à 0,8 % de matériel organique et 3,3 à 3,6 d'eau [14]. Elle est la principale composante minérale de l'émail, de la dentine et du ciment [15].

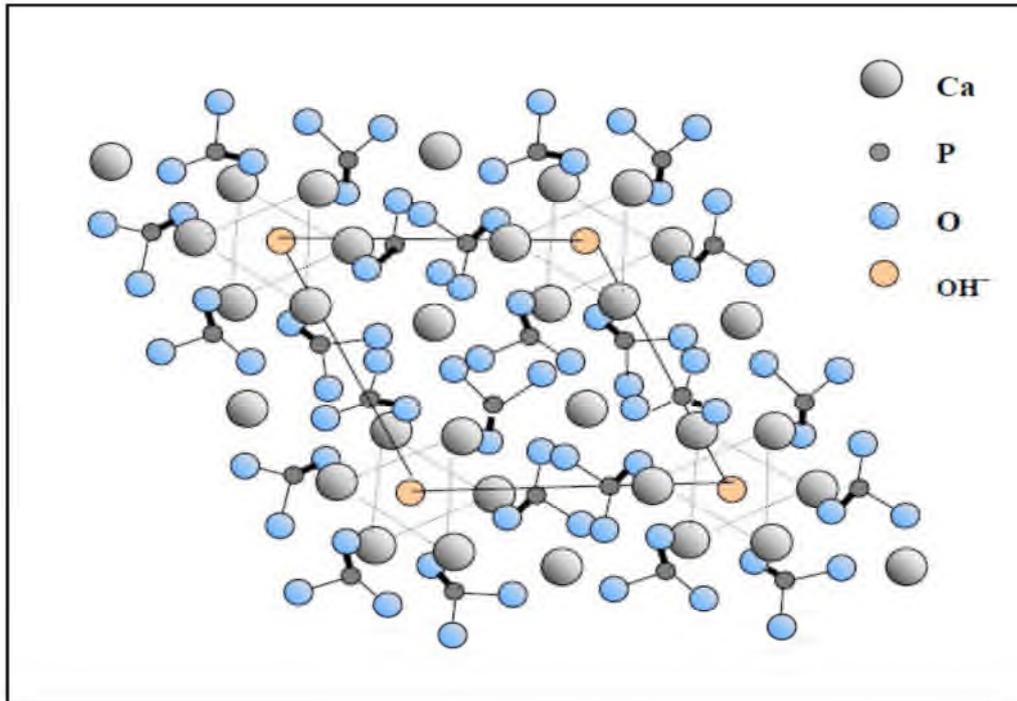


Figure I.2: Projection dans le plan de base (001) de la structure de l'hydroxyapatite [16]

I.6 Les compositions et les propriétés physiques des apatites humaines

Tableau I.2 : composition chimique minérale de divers tissus calcifiés et de l'HA [16]

Constituent	Email	Dentine	Os	HA
Ca (%)	37.6	40.3	36.6	39
P (%)	18.3	18.6	17.1	18.5
CO ₂ (%)	3.0	4.8	4.8	/
Na (%)	0.7	0.1	1.0	/
K (%)	0.05	0.07	0.07	/
Mg (%)	0.2	1.1	0.6	/
Sr (%)	0.03	0.04	0.05	/
Cl (%)	0.4	0.27	0.1	/
F (%)	0.01	0.07	0.1	/
Rapport Ca/P	1.59	1.67	1.65	1.67
Cristallinité	Bonne	Mauvaise	Mauvaise	Bonne

Conclusion

La santé bucco-dentaire est essentielle pour l'état général de l'individu et de la qualité de sa vie. Elle se caractérise par l'absence de douleurs buccales ou faciales, de cancers buccal ou pharyngé, d'infections ou de lésions buccales, de parodontopathies (affection touchant les gencives), de déchaussements et perte de dents et troubles qui limitent la capacité de mordre, de mâcher, de sourire et de parler d'une personne, et donc son bien-être psychosocial [17].

Ce bien-être psychosocial dû à la dent dépendra donc de l'état de santé de la dent qui lui-même est lié à l'environnement de la dent et de son interaction avec son milieu immédiat.

Liste des figures

II.1 Introduction

A chaque fois qu'une personne boit ou mange, il reste sur les dents des aliments (liquides au solide) contenant des amidons, des sucres en plus de bactéries qui vivent dans la cavité buccale. Ces dernières se combinent au débris alimentaires et forment un acide. Cet acide peut finalement détruire l'émail protecteur recouvrant les dents et entraîner la formation de cavités dénommées "caries dentaires". La carie dentaire est une maladie plurifactorielle due à la déminéralisation de l'émail [18]. Elle attaque une partie du collet des dents mise à nu, dans ce cas elle prend naturellement son origine dans le cément. Nous insisterons surtout sur les altérations que la carie fait subir à l'émail et à la dentine qui sont les tissus les plus importants de la dent [19].

Le fluorure est un agent préventif puissant de caries. Le rôle majeur du fluor s'exerce de façon topique, post-éruptive, par sa présence dans la cavité buccale tout au long de la journée. Il favorise la reminéralisation lors des pertes de substances. Il ralentit la déminéralisation lorsque le pH devient acide. Il inhibe partiellement le métabolisme des bactéries et donc le développement de la plaque dentaire et la production d'acides [19]. Un brossage régulier associé à l'utilisation régulière du fil dentaire contribue à éliminer les restes des particules alimentaires présentes dans la bouche et à réduire le risque de carie dentaire. [8].

II.2 Définition

Étymologiquement, le mot carie provient du latin *caries*, qui signifie pourriture, mais la carie dentaire n'est pas une simple lésion dégradant les tissus minéralisés de la dent mais bien une maladie infectieuse. Elle est d'origine externe et entraîne un ramollissement progressif des tissus durs de la dent, aboutissant à la formation d'une cavité. Sa progression peut être foudroyante et douloureuse [20].

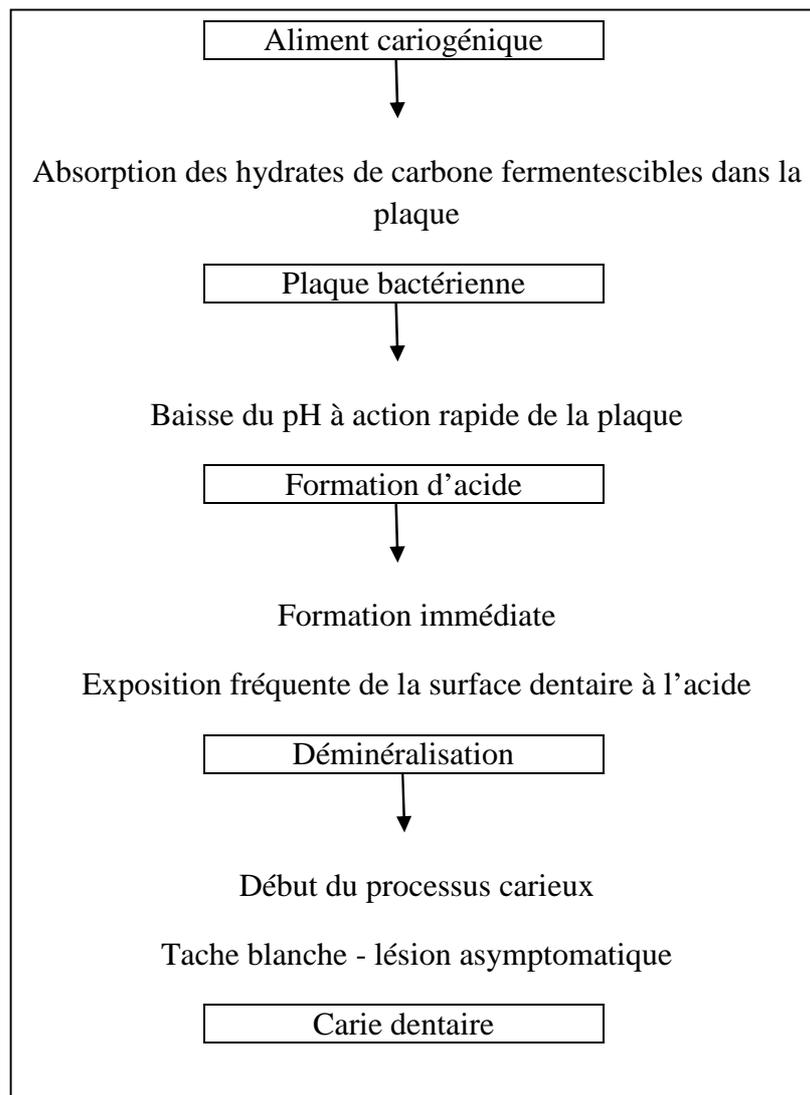
Selon Franck et Coll. : « la carie est avant tout une maladie bactérienne multifactorielle au cours de laquelle des actions diéto-bactériennes contribuent au développement de différents types de lésions carieuses par déminéralisation des tissus par les acides » [21].

II.3 Formation de la carie dentaire

À l'intérieur de la plaque dentaire qui se trouve à la surface dentaire, des changements se produisent. L'acide lactique qui est issu de la plaque bactérienne attaque la dent et provoque ainsi la carie dentaire [20].

Les étapes successives de la carie sont succinctement décrites ci-dessous :

Figure II.1 : Les étapes de formation de la carie dentaire [20]



II.4 Développement de la carie dentaire

La carie se développe en 4 étapes de plus en plus difficiles à soigner les unes que les autres dépendant aussi de la gravité de l'attaque bactérienne [8].

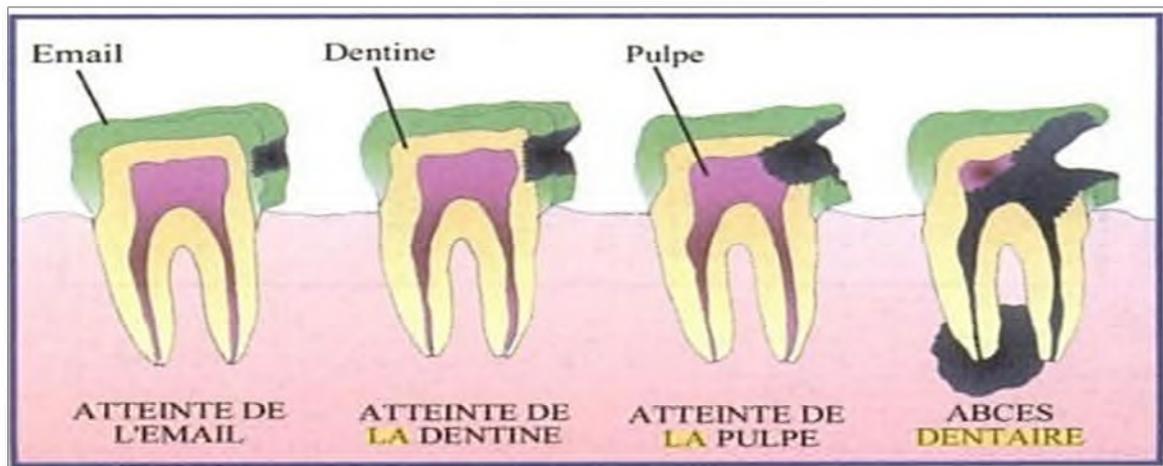


Figure II.2 : Développement de la carie dentaire [22]

- Dans un premier temps, l'émail est attaqué par les acides fabriqués dans la plaque dentaire. Une tache blanchâtre, indolore, apparaît à la surface de la dent [22]. À ce stade, il n'y a pas de sensation de douleur et le soin est plus facile [22].
- La carie s'approfondit via les bâtonnets d'émail et touche la deuxième partie de la dent : la dentine. A Ce stade, la dent est douloureuse, particulièrement sensible aux changements de température, [22] aux sucres et aux acides [8].
- La carie atteint ensuite la pulpe et donc les nerfs, causant de violentes douleurs appelées la *pulpite* [8].
- Enfin, la partie centrale, contenant le nerf, est attaquée [24]. Donc la carie finira par toucher la gencive et l'os sous-jacent : c'est l'abcès dentaire [8].

II.5 Facteur de protection de la carie dentaire

II.5.1 La salive

La salive est le liquide sécrété à l'intérieur de la bouche par les glandes salivaires, c'est le principal système de défense contre les facteurs de virulence des bactéries cariogènes [23]. Son pH varie de 6.8 à 7.2 [24]. Elle est constituée 99.5% d'eau, de protéines et d'électrolytes [23]. Elle protège les dents contre la carie dentaire en agissant de plusieurs façons, elle dilue et élimine les débris alimentaires. Son pouvoir tampon neutralise l'acide produit par les bactéries de la plaque. La salive possède aussi des propriétés antibactériennes grâce aux immunoglobulines sécrétrices, lysozymes, catalases, lactoperoxydases et autres enzymes qu'elle contient [Lagerlof et Oliveby, 1994]. Finalement, sa saturation élevée en ions

(phosphate, calcium et fluor) intervient dans l'équilibre entre la déminéralisation et la reminéralisation de l'émail [25].

L'importance de la salive pour le maintien d'une bonne santé dentaire est clairement démontrée par l'apparition de caries sévères chez les personnes souffrant d'une réduction du flux salivaire [25].

Remarque

- Le facteur de protection exercée par la salive est absent durant la nuit, car la sécrétion salivaire suit un cycle circadien. Après avoir atteint un sommet à la fin de l'après-midi, elle devient extrêmement basse durant le sommeil, ce qui accentue l'importance d'une bonne hygiène buccale avant le coucher [25].
- Chez un adulte, les glandes salivaires produisent chaque jour un litre à un litre et demi de salive pour humidifier les muqueuses de la bouche et faciliter la digestion des aliments. Seule la moitié de cette production quotidienne est secrétée lors des repas [26].

II.6 Etiologie et physiologie du processus carieux

II.6.1 La déminéralisation

Le composant minéral essentiel de l'émail est l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$). Dans un environnement à pH neutre, l'hydroxyapatite est en équilibre avec l'environnement aqueux local qui est saturé en ions de calcium (Ca^{2+}) et du phosphate (PO_4^{3-}). Lorsque le pH décroît, les ions acides réagissent préférentiellement avec les phosphates de la salive et de la plaque jusqu'à ce que soit atteint le pH critique pour la dissolution de l'hydroxyapatite qui est de 5,5. 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 sa structure cristalline : cette réaction correspond à la **déminéralisation** [21].

Dans un site de déminéralisation, les déplacements ioniques se feront en cascade en constituant de nombreux phosphates de calcium, en phase solide ou liquide. Dans tout le cas, l'atteinte d'un équilibre implique que la composition de la solution liquide, et en particulier son pH, est stable, c'est-à-dire que la composition salivaire est stable aussi [27].

II.6.2 La reminéralisation

La surface de la dent peut rester intacte grâce à la reminéralisation qui se produit de préférence à la surface de la dent et qui est induite par des niveaux accrus d'ions de calcium, de phosphate, de fluorures et par le pouvoir tampon des produits salivaires [28]. Le processus de reminéralisation peut être inversé si le pH est neutre et s'il y a suffisamment d'ions Ca^{2+} et de PO_4^{3-} dans l'environnement immédiat.

Deux processus indépendants ont lieu alors :

Soit les produits de dissolution de l'apatite deviennent neutres par tamponnement, soit l'action commune des ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} de la salive inhibe le processus de dissolution, ce qui permet la reconstitution des cristaux d'apatite partiellement dissous. Cette réaction correspond à la reminéralisation. 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 (dans le cas où si des ions fluor 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 [27].

II.6.3 Le cycle de déminéralisation-reminéralisation

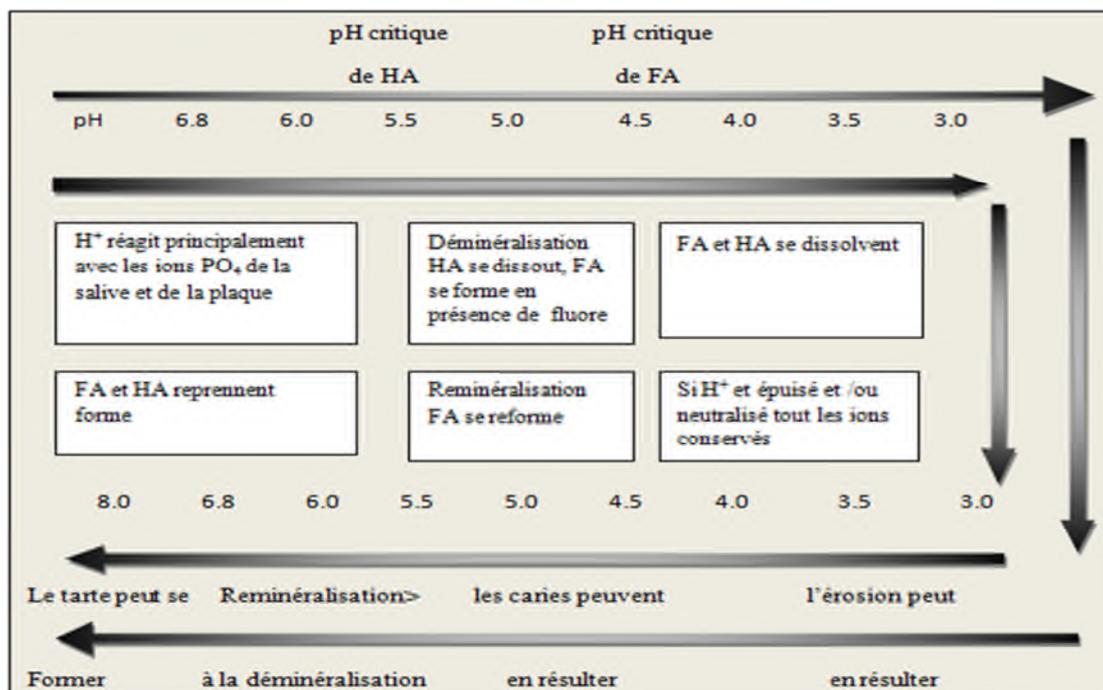


Figure II.3 : Cycle de déminéralisation – reminéralisation en fonction du pH [27]

FA : fluorapatite

HA : hydroxyapatite

Indépendamment de la maturité de l'émail et de la présence d'ions acides à la surface de la dent, la réaction générale du cycle de déminéralisation – reminéralisation peut être symbolisée par le diagramme de la (*figure II.3*).

Le phosphate de la salive et de la plaque commence à diminuer jusqu'à ce que soit atteint le pH critique pour la dissolution de l'hydroxyapatite qui est de l'ordre de 5.5 – 5.2. 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^{2+} et HPO_4^{2-} , formant ainsi la fluoroapatite ou apatite enrichie en fluor. 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^{2+} et HPO_4^{2-} sont conservés dans ce modèle hypothétique, la réaction est inversée et le processus de reminéralisation peut se produire comme le montre la (*figure II.3*) [27].

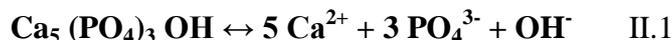
À chaque ingestion alimentaire, il se produit une déminéralisation induite par l'acide sur des zones de la surface de la dent situées en dessous de la plaque mature. La perte minérale est réversible lorsque la consommation de sucre est basse, que la consommation locale en fluor est forte et que le pouvoir tampon salivaire est suffisant (en d'autres termes, la reminéralisation se produit). La déminéralisation l'emporte sur la reminéralisation lorsque la consommation de sucre est élevée, que la consommation locale de fluor est faible et que le pouvoir tampon salivaire est insuffisant. Cette situation va induire la carie dentaire [27].

II.7 Les réactions qui se passent à la surface des dents

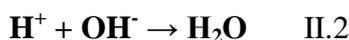
Pour comprendre pour quoi l'apport en fluor est nécessaire à la bonne protection de la dent, il faut tout d'abord examiner et comprendre le mécanisme de formation de la carie dentaire [29].

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'émail dentaire est composé de calcium, de Phosphore, d'Oxygène et d'Hydrogène, qui forment l'hydroxyapatite et dont la formule

chimique est: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ [30]. Cette molécule est en équilibre avec sa forme dissoute comme le montre l'équation suivante :

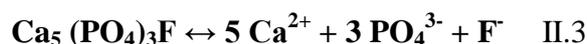


Les bactéries, comme le *Streptococcus mutans*, qui vivent dans notre bouche convertissent les glucides du sucre en acide lactique, source d'ions (H^+) [29]. Ces derniers réagissent avec les ions d'hydroxyde (OH^-) dissous d'après cette réaction bien connue :



Ceci a pour conséquence la diminution de la concentration des ions hydroxyde dans l'équilibre ci-dessus (équation II.1) Pour contrecarrer cette diminution, l'équilibre se déplacera de gauche à droite afin d'accroître la formation d'ions hydroxyde en solution. Le résultat final est la dissolution de l'hydroxyapatite dans l'émail. Si rien n'est fait pour l'arrêter ou inverser ce processus ou si on s'y prend trop tard, on aura la formation de carie [29].

Le mode d'action du fluor dans la prévention des caries peut être expliqué comme suit : les ions de fluor (F^-) ont la même charge et approximativement la même taille que les ions d'hydroxyde (OH^-). Ils sont donc en mesure, dans l'équilibre décrit ci-dessus, de les remplacer; ce qui entraîne la formation à la surface des dents de fluorapatite, ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) et un nouvel équilibre s'installe:



(F^-) étant une base faible par rapport à (OH^-), la fluoroapatite a tendance à moins réagir avec l'acide lactique. En conséquence, l'équilibre ci-dessus est surtout orienté vers la gauche, ce qui réduit les risques de carie [29].

Lorsqu'on boit ou on mange une matière acide le processus chimique suivant se déroule (réaction chimique à la base des caries ou et de la déminéralisation) [28] :

- Réaction de **déminéralisation**

Alimentation —→ **Sucre** —→ **Plaque** —→ **Acide organique**

(Régime alimentaire) (glucides) (bactéries) (pH acide)

Email —→ **H⁺ (acide organique)** —→ **Ca²⁺ + PO₄**

(Hydroxyapatite) pH acide (démminéralisation) (l'émail se dissout)



Le (H⁺) correspond à la présence d'acidité dans notre salive, c'est ce qui induit la formation de la carie.

C'est pour cette raison que nous trouvons le fluore dans les dentifrices qui est un oxydant fort, celui-ci va prendre un hydrogène de l'eau pour régénérer le (OH⁻) et inverse cette réaction. Qui devient une réaction de reminéralisation .

La perte minérale est réversible lorsque la consommation de sucre est basse, que la consommation locale en fluor est forte et que le pouvoir tampon salivaire est suffisant (en d'autres termes, la reminéralisation se produit) [29].

- Réaction de **reminéralisation**

Salive et fluide —→ **Produits azotés** —→ **Plaque bases organique** —→ **pH alcalin**

(Protéines acides aminés)

(Bactéries)

Ca²⁺ + PO₄ —→ **Hydroxyapatite**

de salive et fluide g émail reminéralisé

Le schéma ci-dessous (*figure III.4*) résume et explique comment les différentes réactions chimiques déminéralisation-reminéralisation se passent à la surface de la dent après chaque injection alimentaire.

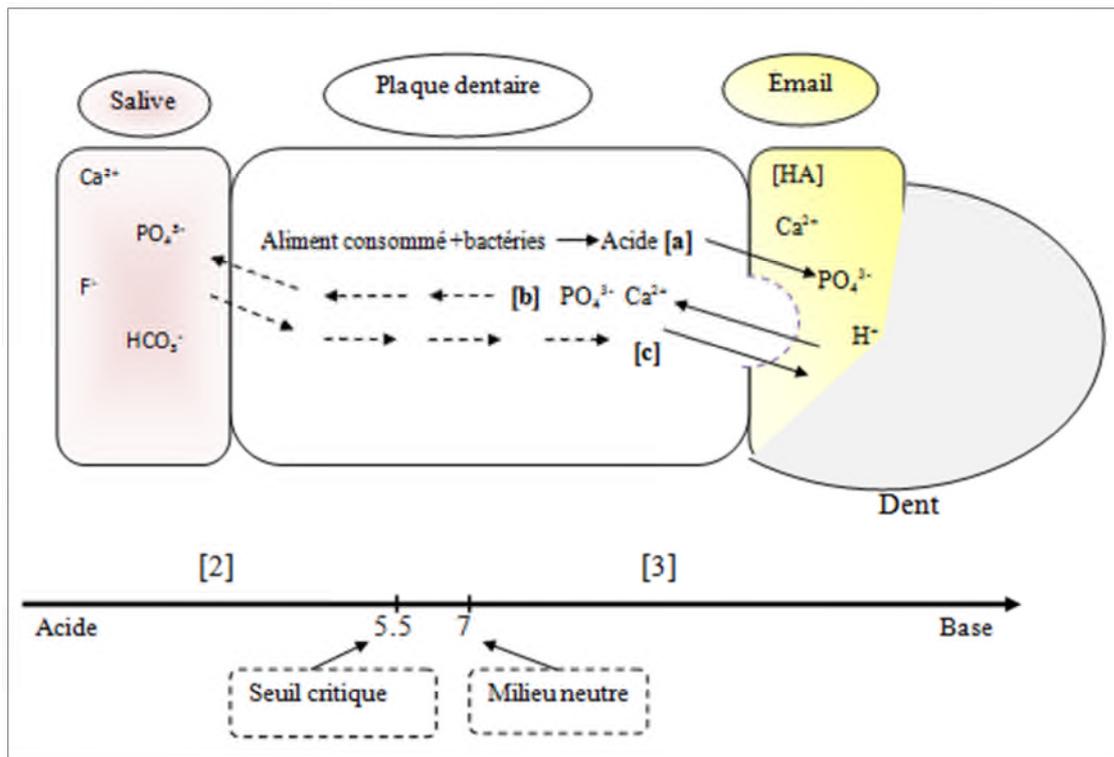


Figure II.4 : Mécanisme de la carie dentaire

[a] la dent est attaquée par les acides dans la plaque et la salive.

[b] calcium et phosphate de l'émail se dissolvent dans le processus de déminéralisation.

[c] fluorure, de phosphate et de calcium ré-entrent dans l'émail dans un processus appelé la reminéralisation.

II.8 Prévention de la carie dentaire

Le premier responsable reconnu de la carie est le sucre, la prévention de la carie passe par une forte diminution des sucreries et par une hygiène bucco-dentaire rigoureuse [31].

Le meilleur moyen de prévenir la carie est d'intégrer le fluor dans le régime alimentaire de base afin de maintenir un taux de fluor dans la cavité buccale tout au long de la journée [32].

II.8.1 Le rôle du fluorure

En théorie, il devrait être possible de contrôler toutes les caries, à condition qu'il y ait suffisamment d'ions de fluorures en contact avec la surface de la dent tout au long de chaque épisode de déminéralisation [28].

Le fluorure aide à prévenir la carie en ralentissant la dégradation de l'émail et en accélérant le processus de reminéralisation. Les nouveaux cristaux d'émail sont plus durs, plus gros et plus résistants aux acides [28].

Cependant, un excès de fluor peut être problématique en provoquant des troubles appelés fluorose dentaire [33].

Les mécanismes d'action des fluorures sont les suivants :

- ralentissement de la déminéralisation,
- accélération de la Reminéralisation,

Conclusion

La carie dentaire est un problème répandu à l'échelle mondiale, elle fait partie des lésions les plus difficiles à diagnostiquer et ceci tout particulièrement au stade le plus précoce. Son traitement peut se révéler onéreux et provoquer des infections, des douleurs et la perte de dents. Une carie dentaire peut être contrôlée grâce à des chirurgiens dentaires qui consistent en un détartrage minutieux des dents, des conseils pour une alimentation saine et l'utilisation de fluorure pour éviter toute aggravation de la carie. En cas de progression d'une carie, la chirurgie dentaire peut être associée à une prise en charge qui consiste à combler et à restaurer la dent dans laquelle les trous, dus à la carie, empêchent tout nettoyage. Les obturations vont améliorer l'apparence de la dent et permettre au patient de la nettoyer [34].

L'utilisation du fluorure prévient la carie dentaire. Il est donc un excellent allié lors des visites périodiques chez le dentiste, parce qu'il protège l'émail des dents des acides qui causent la carie grâce à un effet cariostatique [35].

De par son mécanisme, le processus carieux concerne tous les individus avec des dents. Il concerne donc toute la population mais à des degrés divers [34].

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Structure de la dent	5
Figure I.2: Projection dans le plan de base (001) de la structure de l'hydroxyapatite	6
Figure II.1 : Les étapes de la formation de la carie dentaire	9
Figure II.2 : Developpement de la carie dentaire.....	10
Figure II.3 : Cycle de déminéralisation – reminéralisation en fonction du Ph	12
Figure II.4 : Mécanisme de la carie dentaire.....	16
Figure III.1 : Diagramme énergétique issu de la théorie quantique décrivant le processus d'excitation et de désexcitation photonique par la diffusion Raman et Rayleigh	20
Figure III.2 : Rais de diffusion Raman.....	21
Figure III.3 : Diffusion Raman de résonance (stokes et anti-stokes.....	22
Figure III.4 : Schéma du montage d'un spectromètre Raman	22
Figure III.5 : Correspondance entre fréquence et nombre d'onde	25
Figure III.6 : Comparaison du Spectre IR en haut et du Spectre Raman en bas du 2,5 dichloroacétophénone	28
Figure III.7: Montage de notre spectromètre Raman	29
Figure III.8 : Filtre nettoyant ne laissent passer qu'un faisceau étroit à 532 nm.....	30
Figure III.9 : Filtre Raman à 540 nm.....	30
Figure IV.1_: Principe de fonctionnement de diffractogramme du rayon X	36
Figure IV.2_: Principe de fonctionnement d'un spectromètre IR	37
Figure V.1_: Diagramme de diffraction des rayons X caractéristique de l'HA de référence ...	40
Figure V.2: Diagramme de diffraction des rayons X caractéristique d'une CS obtenus lors de nos analyses	41

Figure V.3: Comparaison des deux spectres de l'HA de référence et la CS obtenu par DRX	42
Figure V.4 : Diffractogramme des rayons X des matériaux étudiés (CS, CC, RC, RS).....	43
Figure V.5 : Spectre FTIR de l'HA de référence.....	44
Figure V.6 : Positions et intensités des bandes IR de CS.....	46
Figure V.7 : Positions et intensités des bandes IR de CC	48
Figure V.8 : Positions et intensités des bandes IR de CC, CS et CCJ.....	48
Figure V.9 : Positions et intensités des bandes IR de CC, CS, DC, D, CCJ et RJ.....	49
Figure V.10 : Spectre Raman de l'HA de référence	51
Figure V.11 : La fluorescence de spectre Raman de l'HA.....	52
Figure V.12 : Positions et intensités des bandes Raman de CS	52
Figure V.13 : Spectre Raman de l'HA dans la CS et la CC.....	53

III.1 Introduction

La spectroscopie Raman est une technique spectrométrique dont le principe est la diffusion inélastique de la lumière. En enregistrant la diffusion Raman d'une source laser monochromatique, cette technique est utilisée pour étudier les modes vibrationnels d'un système moléculaire. La lumière interagit avec le système moléculaire, impliquant une augmentation ou une diminution de l'énergie des photons du laser. Ces modifications de l'énergie donnent des informations sur les modes vibrationnels du système et donc implicitement sur sa composition moléculaire. Grâce à la propriété d'unicité des signatures Raman de chaque composante moléculaire, la spectroscopie Raman est une technique puissante d'analyse de la composition moléculaire et de la structure d'un échantillon. La spectroscopie Raman a de nombreuses applications telles que dans le domaine biomédical, agroalimentaire, archéologique...

L'analyse usuelle des spectres Raman est une analyse visuelle par un expert des bandes Raman (forme, position, intensité, largeur...). Cette solution est actuellement dépendante de l'expérience de l'expert et de la complexité de l'échantillon analysé. Elle est améliorée par l'utilisation de méthodes informatiques plus complexes dès que le nombre d'espèces chimiques composant l'échantillon analysé est grand ou que les espèces chimiques d'intérêt sont faiblement concentrées ou que les spectres Raman enregistrés sont déformés par l'instrumentation [36].

Dans ce chapitre nous allons étudier la spectroscopie Raman sous trois aspects : principe, appareillage et utilisation. Nous appliquerons ensuite cette technique au diagnostic de la carie dentaire.

III.2 L'effet Raman

III.2.1 Historique

En 1922 le physicien français Léon Brillouin a mis en évidence la diffusion inélastique de la lumière, puis 1923 l'autrichien Adolf Smekal a confirmé ces résultats. En 1925 Kramers-Heisenberg ont décrit les phénomènes optiques du deuxième ordre et les inclus dans sa théorie. Cependant, tous les résultats précédents restèrent exclusivement dans le domaine du théorique [37].

Il a fallu attendre 1928 pour observer le phénomène expérimentalement, à travers les travaux du physicien indien Chandrasekhar Venkata Raman en Inde (Prix Nobel en 1930) et

ceux du physicien soviétique Mandelstam. Tous ces travaux ont été réalisés sur les liquides, l'analyse des solides a été réalisée pour la première fois par Y. Rocard quelques temps plus tard [38].

3.2.2 Principe

L'effet Raman consiste en l'existence d'un spectre décalé en fréquence dans la lumière diffusée par un échantillon soumis à une illumination monochromatique (par exemple un laser). Une partie de cette lumière est absorbée par l'échantillon et l'autre est diffusée dans toutes les directions avec la même énergie que les rayonnements incidents [39]. C'est la diffusion élastique ou bien la diffusion Rayleigh.

Ces phénomènes ont été bien maîtrisés, mais en 1928 le physicien Indien Raman a remarqué qu'une petite fraction de la lumière diffusée, de l'ordre de $1/10^7$ des photons incidents, présente des longueurs d'ondes différentes de celle de la longueur de l'onde excitatrice. C'est la diffusion inélastique [39].

Ce spectre de très faible intensité est difficile à observer comparé à celui de la lumière diffusée sans changement de fréquence (diffusion Rayleigh). Ce changement de fréquence est lié aux vibrations des édifices atomiques (molécules et autres structures supra-atomiques). Pour cette raison la spectroscopie Raman, comme la spectroscopie infrarouge, permet de caractériser nos échantillons et de faire ainsi des analyses qualitatives et quantitatives [38].

III.2.3 Les types de diffusion

Soit une molécule possédant deux niveaux d'énergie de vibration soumise à une onde électromagnétique de fréquence ν_0 . Suivant la fréquence des photons incidents, on observe plusieurs phénomènes :

- Si le photon incident a la même énergie qu'un niveau de vibration, il y a absorption du photon, principe de la SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.
- Si le photon incident a une énergie très supérieure aux niveaux d'énergie de vibration, on observe un phénomène de DIFFUSION : (Rayleigh, Raman stock et Raman anti-stock)

⇒RAYLEIGH, si le photon incident et le photon diffusé ont la même énergie.

⇒ RAMAN STOCKES, si le photon diffusé est de plus faible énergie. Le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental E_i à l'état excité E_f [40].

On pose : $E_0 + h\nu_m = E_f$ et $E_0 = E_i$

$$h\nu_0 < h\nu_m \text{ tel que } E_f - E_i = h\nu_m - h\nu_0 > 0 \quad [37]$$

⇒ RAMAN ANTI-STOCKES si le photon diffusé est de plus grande énergie. La molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité E_f à l'état fondamental E_i [40].

$$h\nu_0 > h\nu_m \text{ tel que } E_f - E_i = h\nu_m - h\nu_0 < 0 \quad [37]$$

D'une manière plus générale, lors de l'excitation par un photon d'énergie $h\nu$, la molécule transite dans un état virtuel et redescend sur un niveau réel. La relaxation se fait alors selon trois processus comme le montre la *figure III.1* ci-dessous :

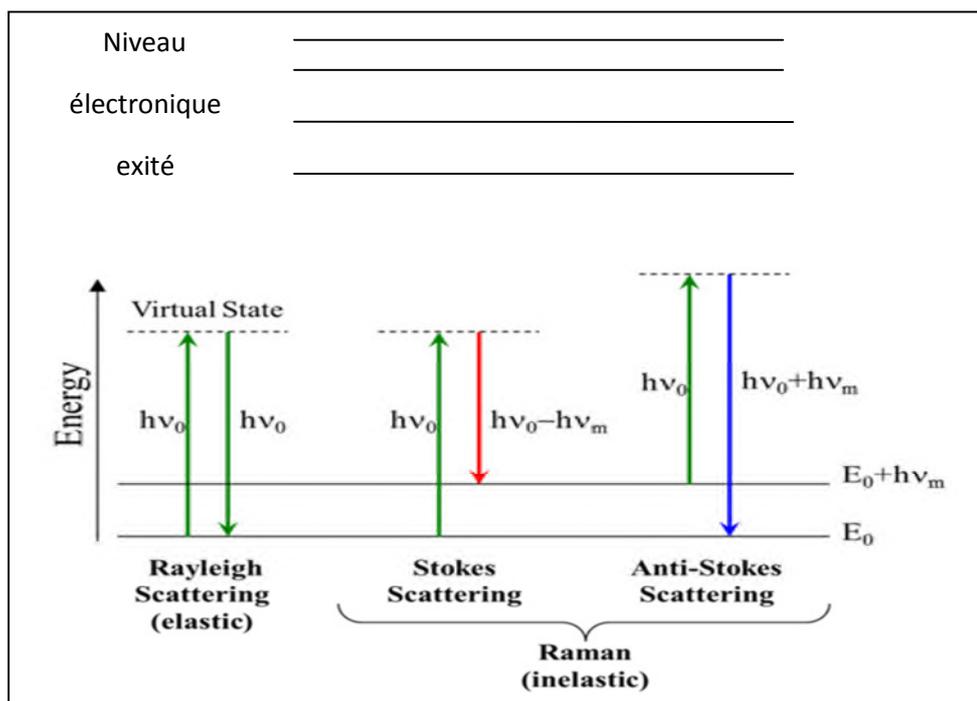


Figure III.1 : Diagramme énergétique issu de la théorie quantique décrivant le processus d'excitation et de désexcitation photonique par la diffusion Raman et Rayleigh [41].

Cela se traduit par des raies de diffusion (*figure III.2*) :

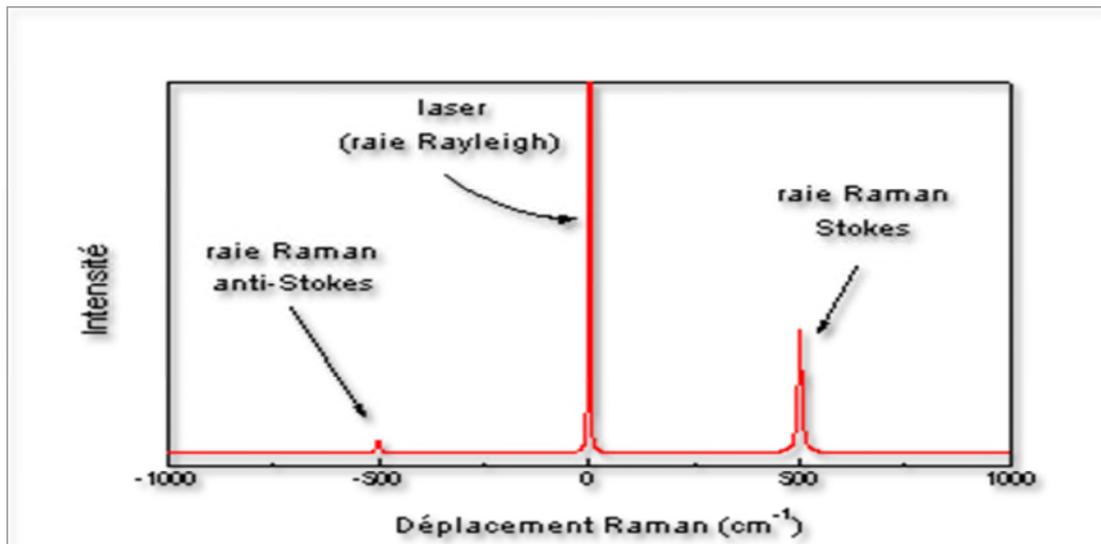


Figure III.2 : Rais de diffusion Raman [42]

Les fréquences des raies Raman, généralement exprimées en nombre d'onde, sont rapportées à la raie excitatrice du laser prise comme origine. Ces valeurs sont reliées aux énergies de vibration de la molécule.

Remarque

- l'intensité des raies Stokes est plus importante (~ d'un facteur 1000) que celles des raies anti-Stokes. Les spectres Raman sont donc généralement étudiés dans la région des raies Stokes [40].

III.2.4 L'effet Raman de résonance

La diffusion Raman de résonance est un cas particulier de l'effet Raman et intervient lorsque la longueur d'onde de la radiation excitatrice est voisine de celle d'une transition électronique de la molécule étudiée. Ce phénomène conduit à une augmentation de l'intensité Raman. Elle se caractérise principalement par une exaltation importante des intensités des raies jusqu'à un facteur 10^6 [38]. L'inconvénient majeur de cette méthode est l'augmentation d'intensité de la fluorescence, qui peut masquer le spectre Raman de la molécule et aussi la photo dégradation de l'échantillon [43].

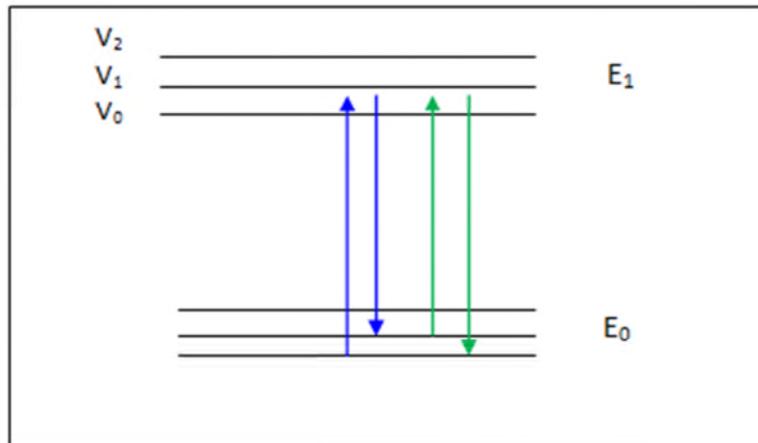


Figure III.3 : Diffusion Raman de résonance (stokes et anti-stokes)

III.3 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive basée sur le principe d'interaction inélastique photons-matière (effet Raman). Elle consiste en l'étude des variations d'énergie entre le photon incident et le photon diffusé.

Ces différences sont proportionnelles aux vibrations et aux rotations des molécules du composé étudié.

III.3.1 Le principe de la méthode

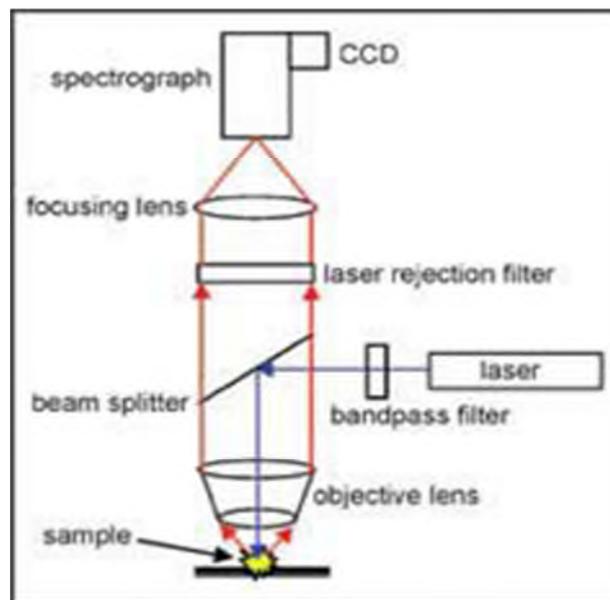


Figure III.4 : Schéma du montage d'un spectromètre Raman [44]

En **spectroscopie Raman**, on explore les niveaux d'énergie des molécules en analysant les fréquences d'un rayonnement diffusé par les molécules [39]. La technique de spectroscopie Raman permet d'obtenir les spectres (vibrationnels) de matériaux en analysant la lumière diffusée provoquée par une excitation laser monochromatique (UV visible ou proche du visible). La méthode possède plusieurs avantages par rapport à l'absorption IR, une préparation simple ou nulle de l'échantillon, facile analyse spectrale de groupe facile et enfin le signal Raman varie de manière linéaire avec les concentrations minérales chimiques. Dans les systèmes de spectromètres de micro-Raman, les échantillons sont placés sous un microscope optique et peuvent être analysés avec une bonne résolution latérale (- 1 mm) [45].

3.3.2 Instrumentation de la spectroscopie Raman

- **Installation de spectroscopie**

Une installation de spectrométrie Raman comprend :

1 - une source laser qui délivre une radiation monochromatique (de fréquence stable et connue) dont le faisceau est focalisée sur l'échantillon à analyser par une optique appropriée.

Les lasers sont utilisés comme sources de radiation dans les spectromètres Raman, cela pour deux raisons :

- ✓ Que les déplacements de fréquences entre le rayonnement dispersé et la radiation fortement monochromatique d'un laser soient les mêmes pour la même vibration moléculaire.
- ✓ Que les intensités des radiations diffractées sont faibles et que l'on a donc besoin de faisceaux incidents intenses, comme ceux produits par un laser [39].

2 – un porte-échantillon

3 - une optique de collection de la lumière diffusée et de couplage avec le dispositif d'analyse spectrale (spectromètre)

4- un système d'analyse spectrale (spectromètre).

5 - un détecteur de rayonnement très sensible [38]. Ce détecteur est un dispositif qui convertit un rayonnement en un courant électrique ou une tension, reconnus par un système de traitement ou d'affichage du signal approprié. Les détecteurs peuvent comporter, soit un seul

élément sensible aux radiations, soit plusieurs petits disposés en réseaux mono- ou bidimensionnels.

De nos jours une camera CCD de haute sensibilité est couplée à un spectrographe. Ce montage nous permet d'avoir la totalité du spectre sans bouger le réseau de diffraction. Ceci optimise le temps d'acquisition est nous libère des pièces mécaniques mobiles.

En choisissant le matériau approprié, les photodiodes peuvent être utilisées pour détecter des radiations dans une large gamme de longueur d'onde [39].

6 - une électronique d'acquisition et de traitement des données spectrales [38].

- **Imagerie spectrale**

Les installations de spectrométrie Raman ne sont plus uniquement limitées à l'obtention de spectres de diffusion mais permettent aussi de dresser des cartes en deux ou trois dimensions, caractéristiques des espèces chimiques présentes dans l'échantillon avec un pouvoir de résolution de l'ordre du micromètre. Grâce aux progrès technologiques de ces dernières années, l'imagerie spectrale a pu s'imposer comme un véritable outil analytique au service des scientifiques au même titre que la microanalyse locale par effet Raman [38].

III.4 Le spectre Raman

Le premier spectre Raman a été réalisé par C.V. Raman le 28 février 1928. Il se présente comme une courbe qui donne le nombre de photons diffusée en fonction des déplacements des fréquences exprimés en cm^{-1} [43].

Le spectre Raman est constitué de deux séries de raies distribuées symétriquement par rapport à la raie Rayleigh, ou en d'autres mots, la raie d'émission du laser utilisé pour la mesure (voire *figure III.2*).

Les spectres Raman sont obtenus en irradiant l'échantillon avec une puissante source de rayonnement visible ou infrarouge monochromatique. Ces sources sont à l'heure actuelle des lasers. La forme du spectre Raman nous renseigne sur la symétrie du composé : plus le pic est fin plus le composé est symétrique [43].

Le nombre d'onde ν est défini par la relation suivante :

$$\nu = 1/\lambda = \nu/c$$

Avec :

$\bar{\nu}$: nombre d'onde (cm^{-1})

λ : longueur d'onde de la radiation (cm)

ν : fréquence de la radiation (Hz)

c : vitesse de la lumière dans le vide

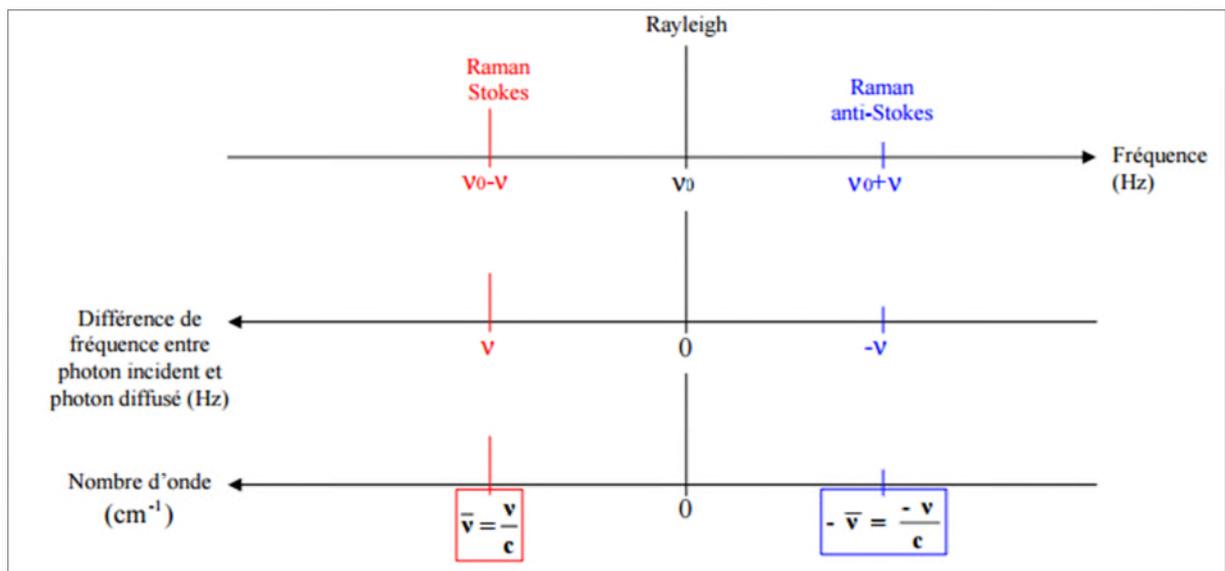


Figure III.5 : Correspondance entre fréquence et nombre d'onde [46]

III.4.1 L'intensité des raies

Départ de la section efficace de diffusion Raman et du nombre de liaisons moléculaires irradiées par le laser.

III.5 Domaines d'applications de la spectroscopie Raman

De nos jours, la spectroscopie Raman est principalement utilisée dans de nombreux domaines tels que le suivi de processus chimiques, les diagnostics médicaux ou la caractérisation des cristaux ... Cette technique de caractérisation est également utilisée dans des conditions assez particulières comme la détection et l'analyse des particules en suspension

dans l'air, les lidars pour le sondage de l'atmosphère, l'étude des objets archéologiques, les analyses *in vivo*...

Application aux Matériaux

- **Céramiques** : possibilité d'analyse des volumes d'échantillons comparables aux dimensions des grains et inclusion dans les matériaux céramique [38].
- **Polymère** : détermination de la structure chimique (C=O, C=C, O-H, C-O, C-C, C-S, ... etc.) [49].
- **Microélectronique** : permettent de déduire la distribution spatiale de nombreuses grandeurs physiques telle que les contraintes et les orientations cristallographique locales, ou encor les concentrations et mobilité des porteurs de charge libres [38].

Application à l'environnement

- caractérisation de polluant ou contaminant [47].

Application à la Biologie

- analyse de calculs urinaires
- microcristaux dans les myxomycètes
- concrétions intracellulaires [48].

Application à la pharmacie et la médecine

- Caractérisation des composés et notamment la répartition des composés actifs dans une préparation [47].
- Identification des constituons des calculs biliaires et rénaux et l'aide dans l'établissement des diagnostics [38].

Application à la géologie

- Analyse et identification des minéraux par micro spectrométrie Raman [47].
- Détermination inclusion solide dans une matrice transparente.
- Analyse de microfossiles [48].

III.6 Les avantages de l'analyse Raman

La spectroscopie Raman est l'une des méthodes d'analyse les plus utilisées notamment dans les laboratoires de recherche. Elle est reconnue pour ses multiples avantages :

- Pas de préparation de l'échantillon avant l'analyse [49].
- Analyse non destructive [49].
- Bonne résolution spatiale meilleure en microscopie (1 à 5 μm suivant la longueur d'onde λ du laser utilisée) [49].
- Le domaine de diffusion Raman est long, variant de 50 à 4000 cm^{-1} sans changement d'instrumentation (analyse aisée des fréquences $< 400 \text{ cm}^{-1}$) [38].
- Possibilité de caractériser des échantillons sous forme gazeuse, solide cristallisé ou amorphe (verres, catalyseurs, semi-conducteurs, matériaux carbonés, composés inorganiques, organométalliques, biologiques, minéraux, polymères...), ou liquides (purs ou en solution) [37].
- L'analyse Raman est favorable aux échantillons purs comme elle est favorable aux mélanges, dans lesquels elle peut identifier les phases et les composés chimiques [38].

III.7 Les inconvénients de l'analyse Raman

- Analyse quantitative doit être faite avec précaution.
- Sensibilité moins bonne qu'en infrarouge (FT Raman).
- Échantillon d'épaisseur d'au 100 μm .
- Les échantillons fluorescents (même si l'excitation est dans le proche infrarouge) cachent l'effet Raman (le signal Raman est masqué).
- Bibliothèque de spectres encore incomplète [49].

III.8 La spectroscopie Raman et IR

La spectroscopie Raman et infrarouge sont complémentaires et sont essentiellement utilisées pour déterminer les différences d'énergie entre les états vibrationnels des molécules et des solides. Ceci permet d'identifier les composants de l'échantillon analysé [50].

La nature différente des deux processus d'interaction à l'origine de l'effet Raman et de l'infrarouge (absorption, réflexion ou émission) font que certaines vibrations seront seulement actives en infrarouge alors que d'autres seront seulement actives en Raman (règle d'exclusion mutuelle), d'autres le seront pour les deux ou ni l'une ni l'autre. Par conséquent, pour construire une image vibrationnelle complète d'une molécule il faut utiliser les deux techniques. La spectroscopie Raman sera plus efficace pour détecter les changements de polarisation (lors de la vibration) [51].

Comme exemple nous présentons les spectres Raman et infrarouge(IR) de 2,5 dichloroacétophénone de la (*figure III.6*) si dessous :

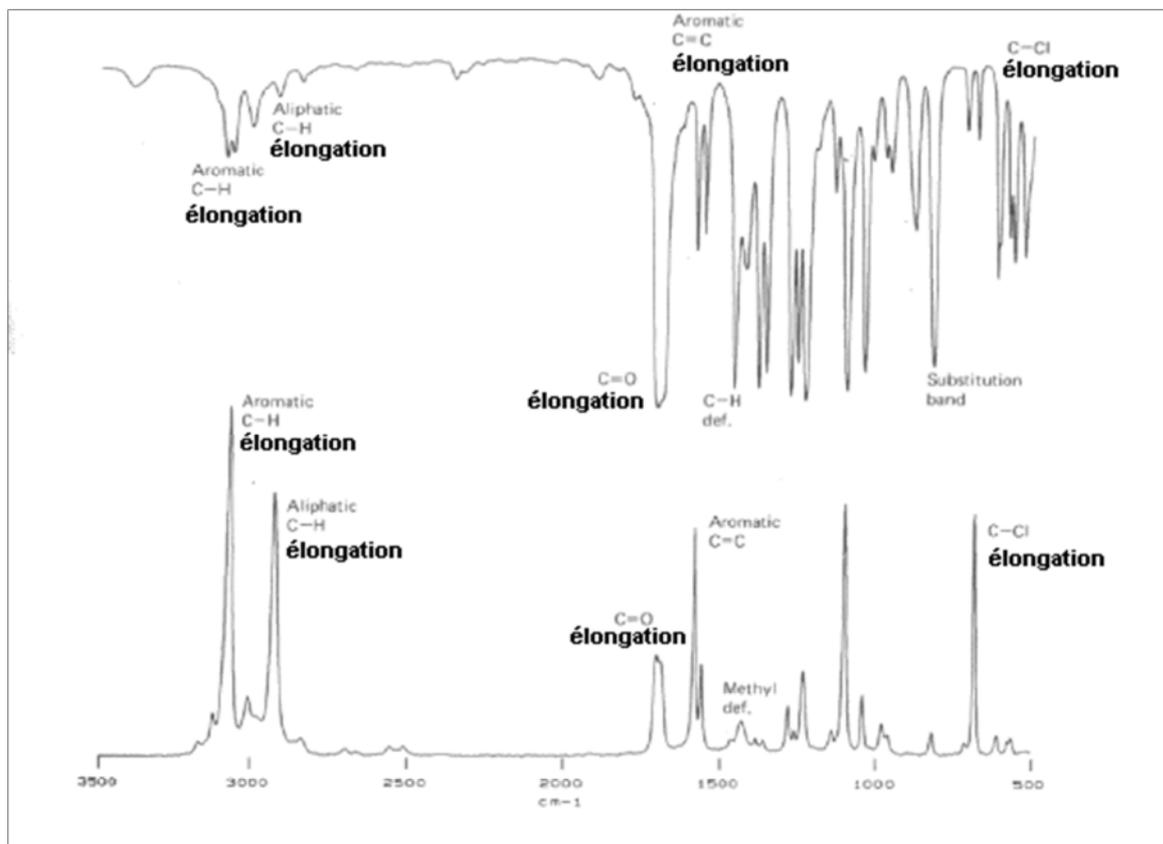


Figure III.6 : Comparaison du Spectre IR en haut et du Spectre Raman en bas du 2,5 dichloroacétophénone [52]

- On observe les mêmes vibrations moléculaires dans les deux spectres, ceci, car nous avons la même molécule, donc, les mêmes niveaux vibrationnels.
- L'intensité de ces bandes moléculaires diffère car elles ne sont pas issues du même effet physique.

- Notons aussi que d'après les équations de la mécanique quantique, la spectroscopie IR est adaptée aux transitions symétriques, alors que la spectrométrie Raman l'est pour les transitions antisymétriques.

En conclusion, les spectres Raman et infrarouge d'une molécule représentent chacun une partie de son historique vibrationnelle, et le seul moyen d'examiner le comportement vibrationnel complet d'une molécule est d'étudier les deux spectres [50].

III.9 Montage de notre spectromètre Raman

Le spectromètre Raman utilisé a été réalisé au sein de l'Equipe LuMaNo du laboratoire PCMC de la faculté des Sciences Exactes. Nous avons participé à son montage. Nous nous sommes occupés du choix des filtres et des optiques et puis de son montage final. Le laser utilisé est de fabrication chinoise et d'une longueur d'onde de 532nm et une puissance maximale de 150 mW. Nous pouvons varier la puissance en variant la tension d'alimentation entre 1,7 et 2.2 Volts.

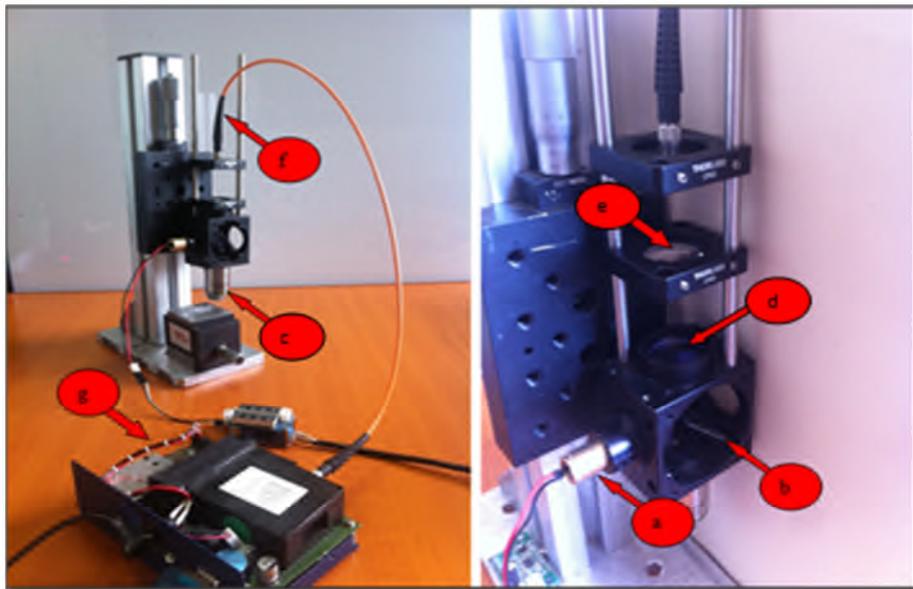


Figure III.7: Montage de notre spectromètre Raman

La (*figure III.7*) montre notre montage de spectrométrie Raman. Un signal laser est émis par le Laser (a), puis nettoyé par un filtre spécifique qui ne laisse passer que la longueur d'onde dont nous avons besoin 532 nm (*figure 532 nm*). Grâce à un miroir dichroïque de 50% de Transmission et 50% de réflexion (b) et un objectif de microscope (c), le laser est collimaté et focalisé sur l'échantillon à analyser. La lumière diffusée par effet Raman est alors collectée

par le même objectif de microscope et repasse par le miroir dichroïque et ensuite par un filtre Raman (**d**) qui bloque le laser et ne laisse passer que les longueurs d'onde plus élevées, donc le signal Raman (**figure 540 nm**). Ce signal est collimaté par une lentille convergente (**e**) et focalisé à l'entrée d'une fibre optique (**f**) qui conduit le signal vers le détecteur (spectromètre à barrette CCD) (**g**). Le détecteur enregistre le signal et un spectre est créé. Tout ceci est installé dans une chambre optique dans le noir.

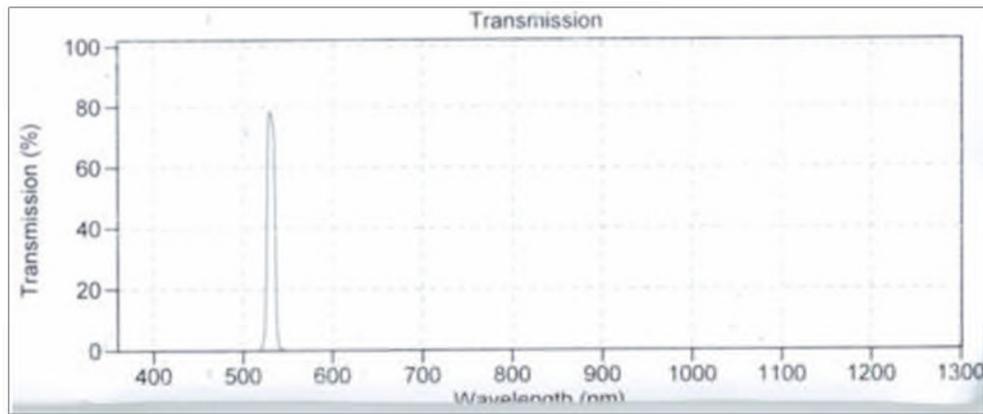


Figure III.8 : Filtre nettoyant ne laisse passer qu'un faisceau étroit à 532 nm

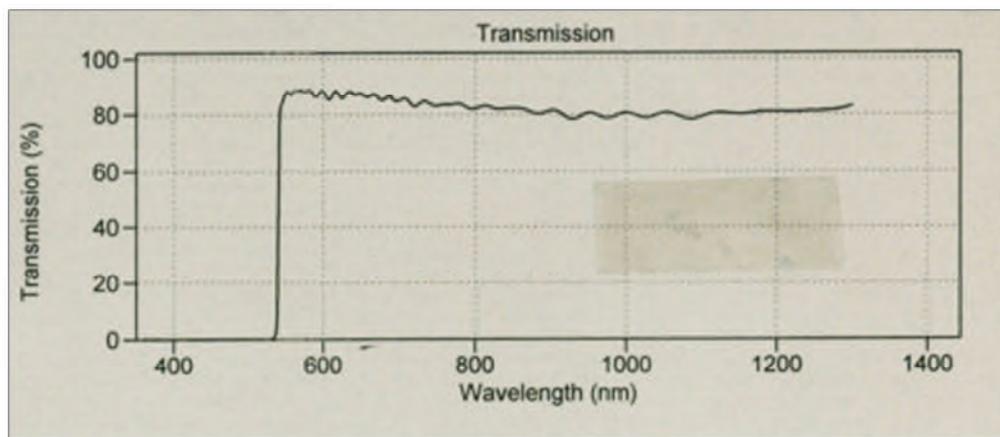


Figure III.9 : Filtre Raman à 540 nm

III.10 Conclusion

On conclut que la spectroscopie Raman est une technique qui a évolué à partir de ce qui était autrefois considéré comme un phénomène de recherche intéressant en un précieux outil d'analyse. Cette technique est surtout utilisée en chimie elle permet de connaître les structures chimiques et moléculaires d'un échantillon et elle peut être utilisée séparément ou

en combinaison avec d'autres techniques pour identifier toute les particules dans un échantillon. Pour ce faire, on soumet l'échantillon à un rayonnement laser [53].

L'effet Raman, un processus de diffusion de la lumière par les molécules, obéit à des exigences et donc des lois, différentes de celles qui s'appliquent en absorption ou en émission. C'est la variation de polarisabilité de la molécule qui gouverne ce processus. Les règles de sélection sont modifiées et l'on a accès ainsi des informations non disponibles en spectroscopie infrarouge [53].

En tant que technique complémentaire, la Spectrométrie Raman offre des avantages dont la préparation minimale de l'échantillon.

Liste des abréviations

Liste d'abréviations

ASTM: American System for Testing Materials

CC : couronne cariée

CCJ : couronne cariée traitée par l'eau de javel avons utilisation

CS : couronne sein

D : dent

DC : dentine cariée

DRX : diffraction des rayons X

DS : dentine sein

ép : épaulement

F : forte intensité

f : faible intensité

FA: fluorapatite

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformer de fourrier

HA : hydroxyapatite

m : intensité moyenne

pH: potentiel hydrogène

RC : racine cariée

RCJ : racine cariée traiter par l'eau de javel avons l'utilisation

RJ : racine traiter par l'eau de javel avons l'utilisation

RS : racine sein

SR : spectroscopie Raman

T.F : très fort

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les protocoles expérimentaux des différentes techniques d'analyse autres que la spectrométrie Raman que nous avons ultérieurement de cette étude.

Notre objectif est la compréhension et puis la mise au point de méthodes d'analyse pour la caractérisation et l'identification des constituants et des éléments présents dans nos matériaux (objets), à savoir les dents. Les approches proposées doivent alors être adaptées à l'étude de ces objets.

Le premier critère est que l'analyse elle-même ne doit pas engendrer d'altérations de l'objet étudié. La seconde est que ces méthodes utilisées doivent être complémentaires pour l'identification de nos matériaux. Certaines nous renseignent sur les éléments présents, d'autres nous donnent la structure des molécules (par le biais des vibrations moléculaires).

Les techniques d'analyse non destructives sont d'une grande importance pour les recherches. Parmi les techniques répondant à ces critères: la spectroscopie Raman(SR). Mais en plus dans notre cas, pour qu'elles soient êtres utilisable " in vivo", le caractère non destructif est fondamental. Ceci n'est possible alors qu'avec la spectroscopie Raman.

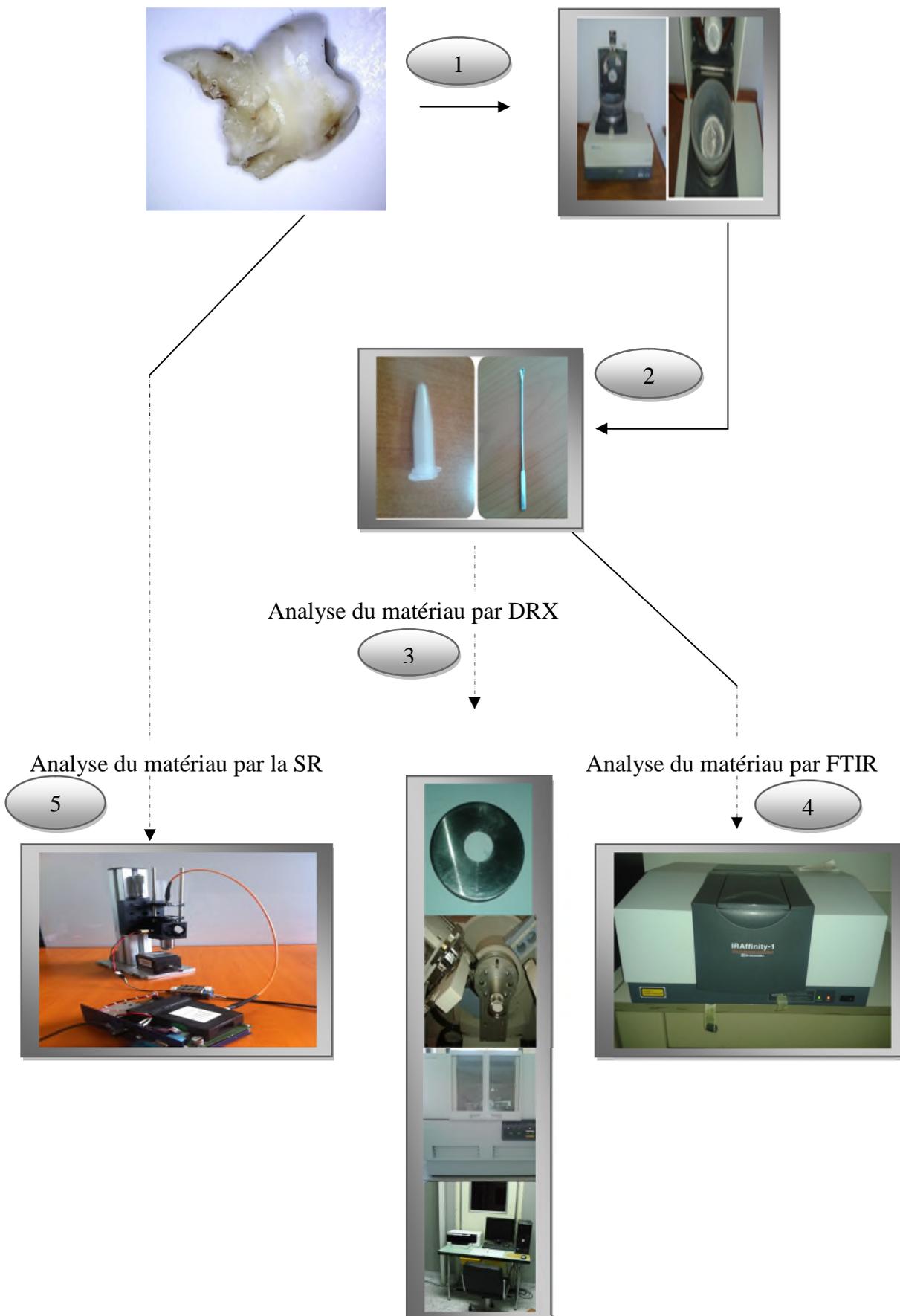
IV.2 Matériaux utilisés

Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'objectif de notre travail est l'étude et le diagnostic de la carie dentaire par différentes méthodes. Le matériau utilisé dans nos analyses et bien évidemment les dents et sont collectées chez des chirurgiens dentaire. Pour effectuer certains de nos analyses on doit d'abord préparer les différents échantillons : bien broyer à l'aide d'un broyeur.

IV.3 Matériels utilisé

- La spatule
- Broyeur
- La DRX (X'Pert PRO/PANalytical)
 - ✓ Porte échantillon
 - ✓ Détecteurs
- La spectrométrie IR (IR affinity-1)
 - ✓ Balance électrique
 - ✓ Compresseur
 - ✓ Détecteurs
- Le spectromètre RAMAN
 - ✓ Les lasers
 - ✓ Les lentilles
 - ✓ Les filtres
 - ✓ Fibre-optique
 - ✓ Porte échantillon
 - ✓ Détecteurs

IV.4 Les étapes et le matériel utilisé pour nos analyses



IV.5 Les techniques de caractérisations utilisées

IV.5.1 La diffraction des rayons X (DRX)

IV.5.1.1 Le but

- Déterminer les phases contenues dans notre matériau
- Déterminer la structure en monocristaux et l'étude et l'analyse qualitative et quantitative des échantillons poly cristallins.
- Obtenir des informations détaillées sur la composition et la structure cristallographique de produits naturels ou synthétisés. L'analyse du profil de raies est une technique de diffraction utilisée pour obtenir des informations microstructurales sur tout le volume analysé.

IV.5.1.2 Rappel du principe

XRD La diffraction de rayons X : est le phénomène de diffusion cohérente et élastique résultant de l'interaction entre les rayons X et la matière organisée, elle est basée sur l'analyse de la position angulaire et de la forme de raie de diffraction.

La méthode générale consiste à bombarder des échantillons avec des rayons X, et à retenir l'intensité de rayon X qui sont diffusé selon l'orientation dans l'espace.

Cette méthode d'analyse permet de caractériser l'arrangement des couches d'atomes au sein des cristaux. Cependant, cette technique ne peut généralement pas d'identifier des composés amorphe.

Les matériaux cristallins sont constitués d'atomes régulièrement agencés dans l'espace. Ils peuvent être considérés comme un ensemble de plans réticulaires contenant une densité plus ou moins importante d'atomes et séparés par une distance inter-réticulaire d' h, k, l caractéristique de chaque minéral ou cristal. h, k et l sont les indices de Miller qui permettent de désigner les plans dans un cristal. L'onde diffractée détectée est le résultat des interférences constructives des ondes diffusées par chaque atome. Les conditions de diffraction sont régies par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{h, k, l} \sin \theta_{h, k, l}$$

Où n : l'ordre de diffraction.

$d_{h, k, l}$: est la distance inter-réticulaire du plan cristallographique correspondant,

$\theta_{h,k,l}$: Angle de diffraction correspondant,

λ : Longueur d'onde du rayonnement X utilise

Pour le premier ordre de diffraction, soit lorsque n égal à 1, la condition de Bragg est réalisée lorsque la longueur d'onde λ du rayonnement incident est de l'ordre de grandeur des distances inter-réticulaires. Les intensités du rayonnement diffracté sont enregistrées en fonction de l'angle $2\theta_{h,k,l}$: il s'agit d'un diffractogramme. Pour une longueur d'onde λ donnée, la position des pics de diffraction dans le diffractogramme est donc à un angle $2\theta_{h,k,l}$ spécifique de la distance inter réticulaire $d_{h,k,l}$. La position et la taille relative des pics de diffraction sont donc caractéristiques d'un composé minéral donné, permettant leur identification. L'analyse XRD, non-destructive et s'effectuant sans contact avec l'œuvre, est donc un outil précieux pour l'identification des pigments composant les couches picturales [54].

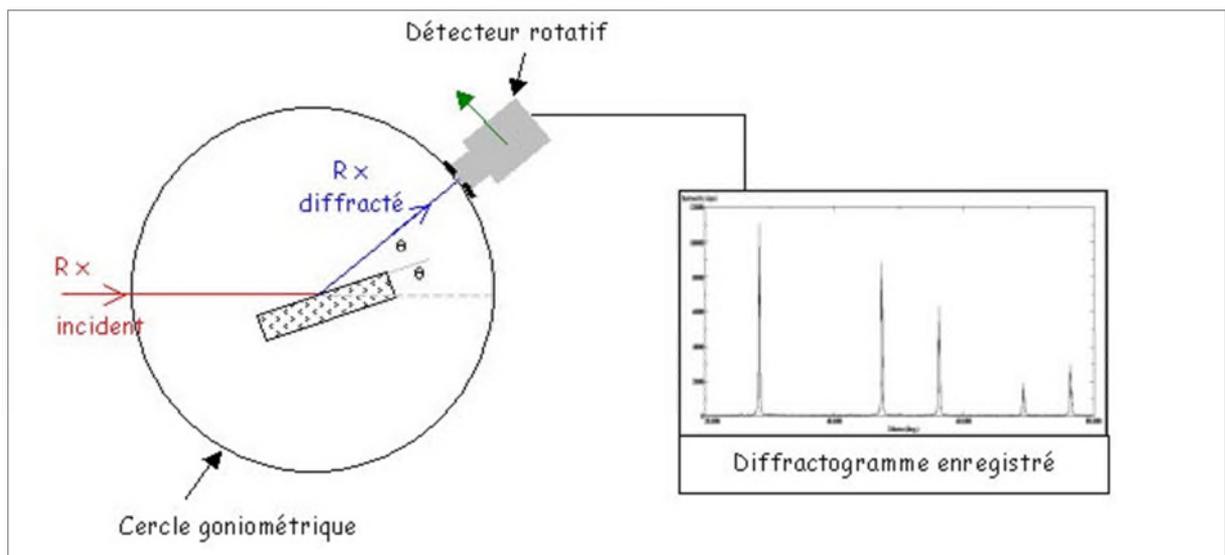


Figure IV.1 : Principe de fonctionnement de diffractogramme du rayon X [55]

IV.5.1.3 Protocole expérimentale

On prépare l'échantillon sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X.

IV.5.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR)

IV.5.2.1 Le but de cette technique d'analyse

- La caractérisation ou l'identification d'un produit inconnu.
- Le suivi d'une purification ou de l'évolution d'une réaction.

IV.5.2.2 rappel du principe

Le rayonnement infrarouge (IR) est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle des micro-ondes. L'analyse FTIR est une technique d'analyse permettant de caractériser les fonctions chimiques de composés organiques, inorganiques, cristallisés ou amorphes. Le principe consiste à exposer l'échantillon à des radiations infrarouges de différentes longueurs d'onde. Les molécules de l'échantillon peuvent absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques qui les constituent. L'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde est mesurée : on obtient alors un spectre caractéristique des différents groupements chimiques présents. La comparaison des spectres avec des composés de référence permet d'identifier certaines substances présentes [56].

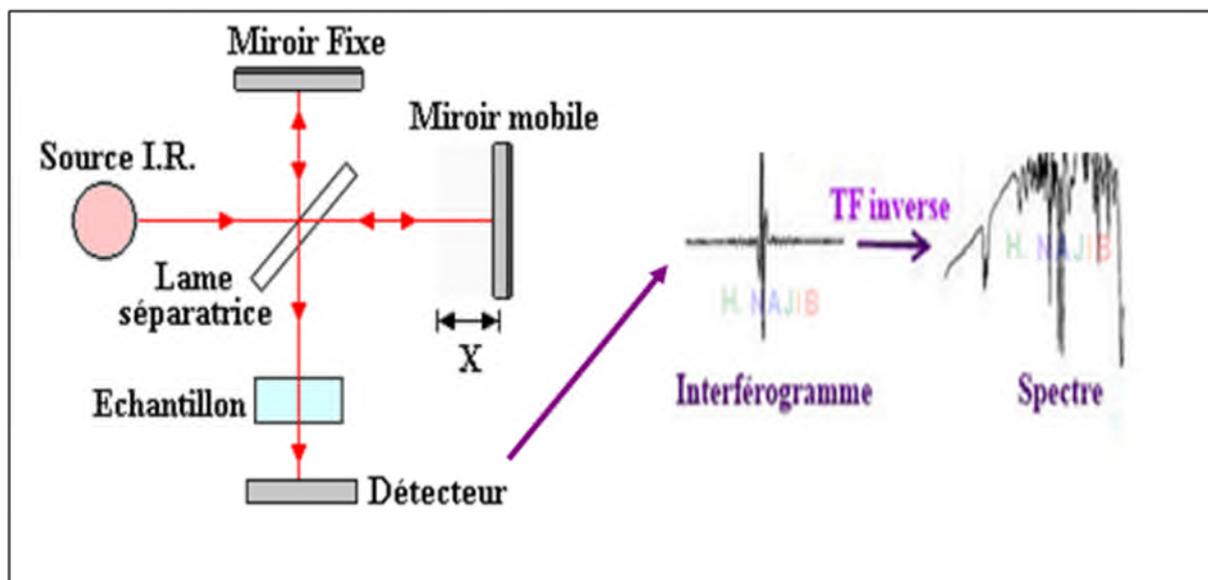


Figure IV.2 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre IR [57]

IV.5.2.3 Protocole expérimental

Le spectromètre utilisé lors de nos caractérisations est un appareil à transformée de Fourier qui réalise une analyse simultanée de toute la bande spectrale à partir de mesures

interférométriques. C'est un interféromètre de Michelson ou d'un type assimilé, relié à un ordinateur spécifique pour obtenir le spectre classique à partir de l'interférogramme fourni par le banc optique.

Les spectromètres infrarouges représentent, en fonction de la longueur d'onde, le rapport en chaque point des intensités transmises avec ou sans échantillon. Ce rapport, appelé transmittance T , peut être remplacé par son pourcentage (% T) ou par l'absorbance $A = \log(1/T)$. Enfin, dans le domaine du moyen infrarouge, il est très fréquent d'exprimer les longueurs d'onde sous forme de nombre d'onde (en cm^{-1}).

L'échantillon à analyser se présente sous forme de poudre. Cette dernière va être broyée en présence de KBr sec dans un mortier en agate pour réaliser un mélange qui est ensuite comprimé pour former une pastille. Les spectres d'absorption infrarouge sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . Ces expériences sont réalisées à laboratoire de génie des procédés.

IV.5.3 la spectroscopie Raman (SR)

Nous avons utilisé le spectromètre Raman réalisé lors de ce stage au sein de l'équipe LuMaNo du laboratoire LPCMC. Puisque nous avons bien détaillé cette technique au **chapitre III**, nous ne présenterons pas cette technique dans cette partie.

Remarque

- La limitation principale de la spectroscopie Raman est que le signal Raman se superpose au signal de fluorescence (émission de photons du niveau électronique excité). Ce phénomène dépend de la longueur d'onde du laser excitant et peut être beaucoup plus intense que la diffusion Raman et donc peut complètement la masquer. Il se produit lorsque l'énergie des photons incidents permet d'atteindre un niveau électronique excité (donc laser de courte longueur d'onde) [58] C'est pour cette raison que nous voulons travailler avec un laser de 650 nm de longueur d'onde.

IV. 6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressées aux différentes techniques d'analyse telle que la DRX, IRTF et SR Pour la caractérisation de la dent.

Le but étant de leur utiliser pour la caractérisation de nos matériaux et pour la détermination de la composition en identifiant les différents éléments chimiques qui les constituent. D'autre part, nous avons décrit le principe et le mode de fonctionnement de ces méthodes.

L'utilisation de ses méthodes et de caractérisation fera l'objet d'étude détaillée aux chapitres suivant.

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus avec plusieurs techniques d'analyse sur nos matériaux, qui sont comparés à des résultats de référence.

V.1 Analyse des échantillons par DRX

V.1.1 Spectre de référence de l'HA

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'HA de référence [59] est reporté sur la (*figure V.1*) ci-dessous :

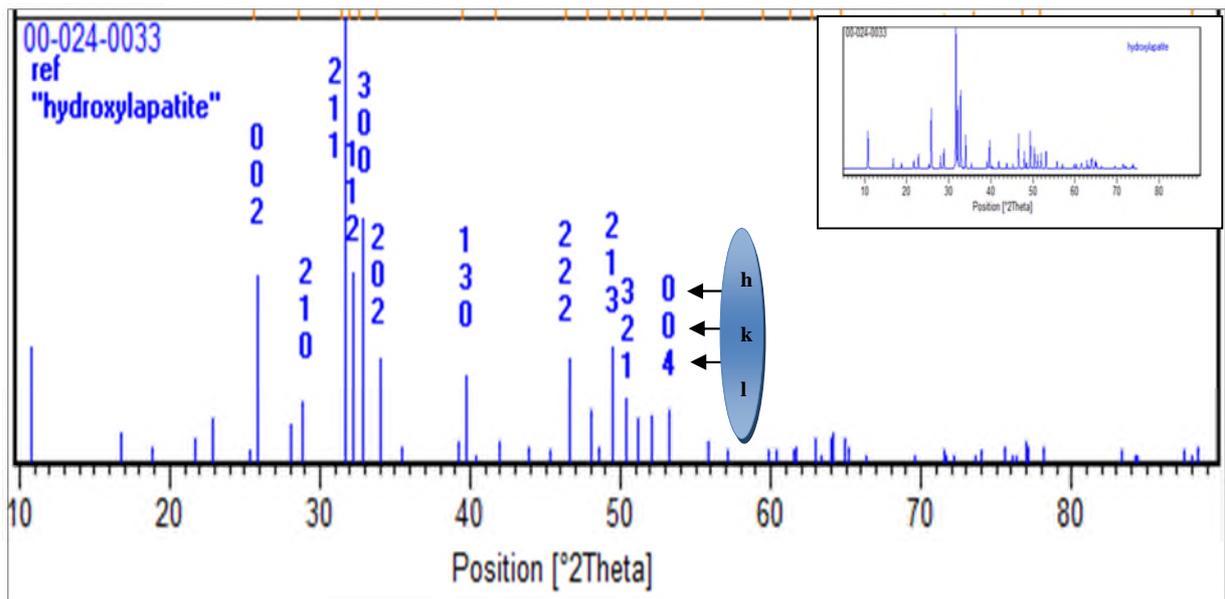


Figure V.1: Diagramme de diffraction des rayons X caractéristique de l'HA de référence [59]

h k l : indices de Miller (*Annexe I*).

Les distances inter réticulaires des 11 principales raies de diffraction sont indiquées dans le (*tableau V.1*) ci-dessous.

Tableau V.1: Distances inter réticulaires des principales raies de diffraction de l'HA [59]

D (théorique) Å°	h	k	l	Position [°2 Theta]
3.44	0	0	2	25.88
3.09	2	1	0	28.90
2.81	2	1	1	31.74
2.78	1	1	2	32.18
2.72	3	0	0	32.86
2.63	2	0	2	34.05
2.26	1	3	0	39.76
1.95	2	2	2	46.66

1.84	2	1	3	49.46
1.81	3	2	1	50.43
1.72	0	0	4	53.20

V.1.2 Résultats obtenus

Après analyse de notre matériau (CS) par la DRX nous avons obtenus le spectre suivant :

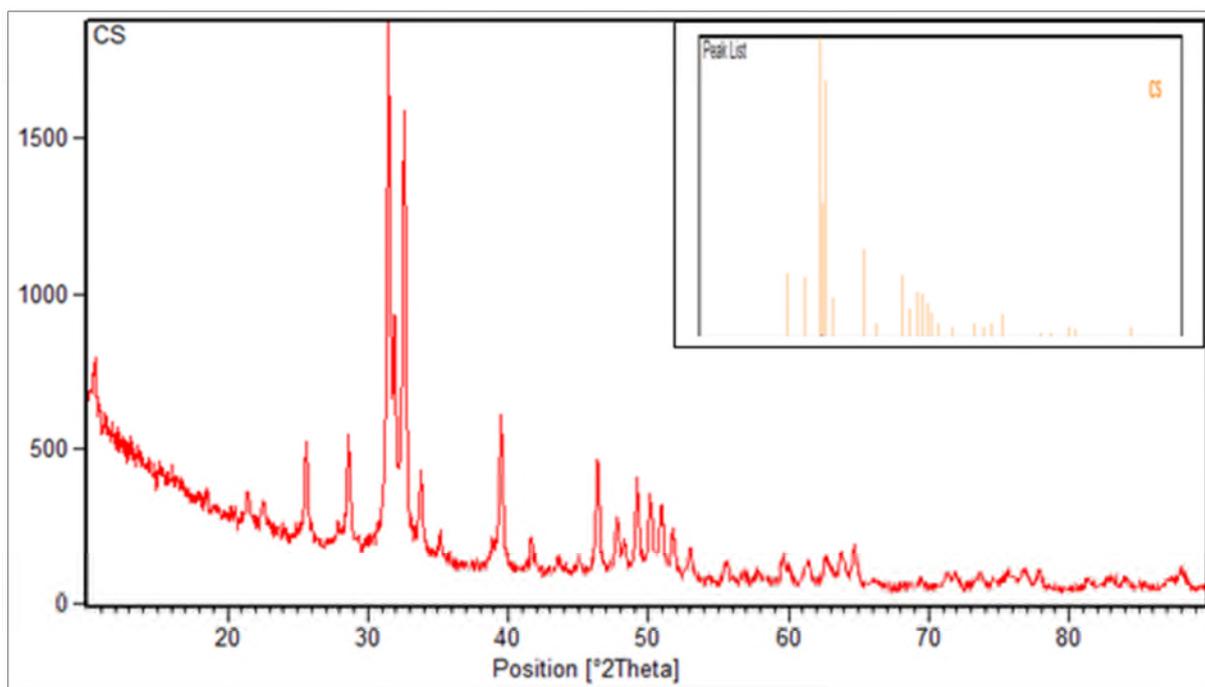


Figure V.2: Diagramme de diffraction des rayons X caractéristique d'une CS obtenus lors de nos analyses

Les distances inter réticulaires des principales raies de diffraction sont indiquées dans le (tableau V.2) ci-dessous.

Tableau V.2: Distances inter réticulaires des principales raies de diffraction de la CS

d (Å)	Position [°2 Theta]
3.47	25.62
3.10	28.73
2.84	31.45
2.79	31.96
2.74	32.61
2.64	33.91

2.27	39.60
1.95	46.46
1.85	49.31
1.82	50.09
1.73	53.07

D'après le diffractogramme de l'HA de référence et les résultats obtenus durant nos analyses on peut dire que les résultats sont presque égaux.

On compare les deux spectres HA de référence et **CS** comme le montre la (*figure V.3*) ci-dessous on peut dire que les deux spectres sont presque identiques. Donc on conclut que la couronne est composée de l'HA on majorité.

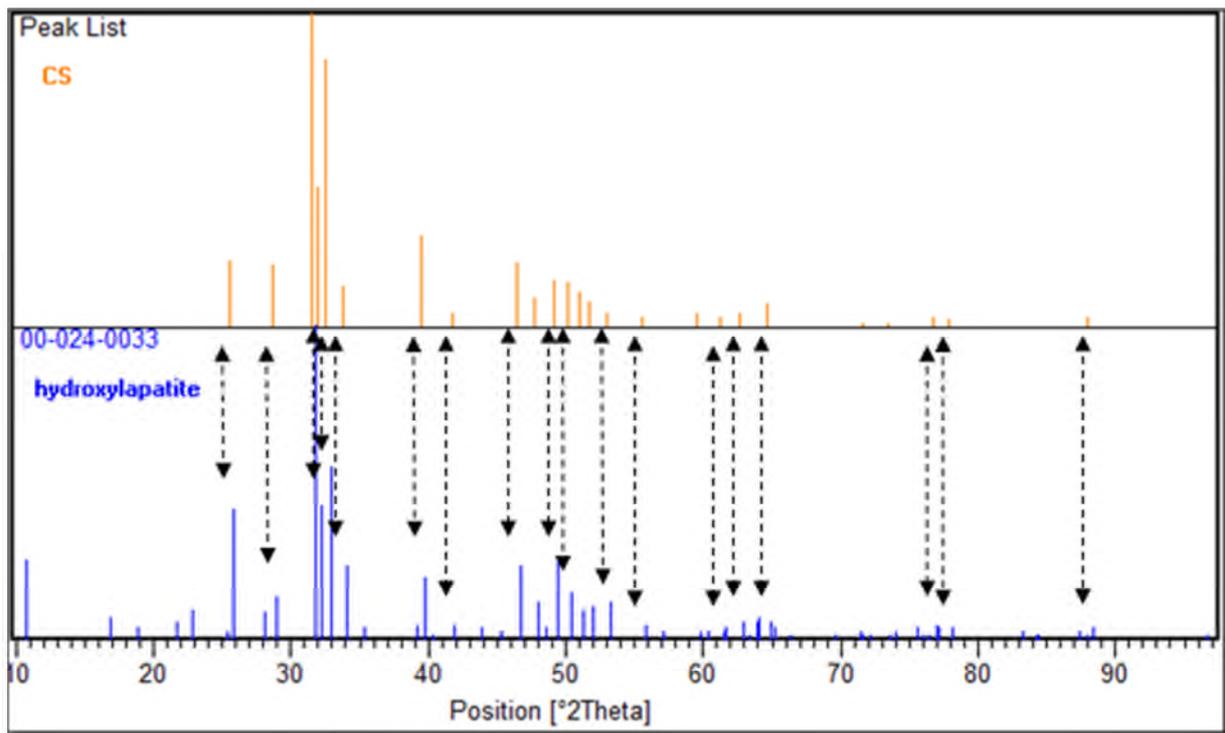


Figure V.3: Comparaison des deux spectres de l'HA de référence et la **CS** obtenu par DRX

Les résultats obtenues par la DRX des autres échantillons (matériaux) tels que **CS**, **CC**, **RS**, **RC** sont représentés sur la (*figure V.4*) ci-dessous

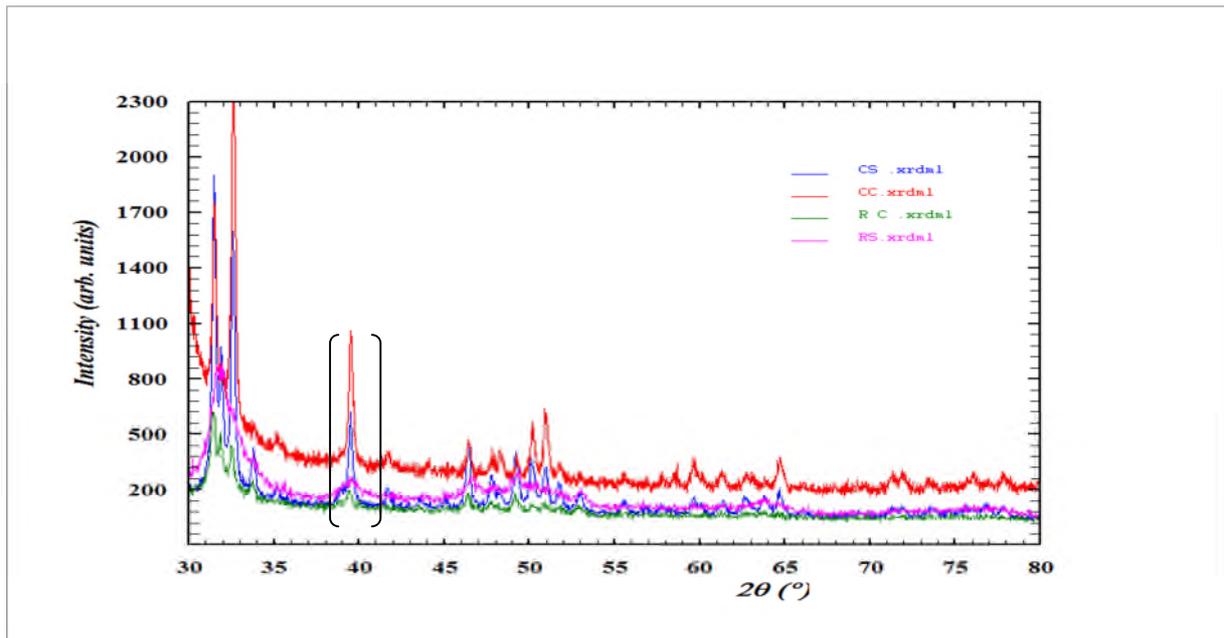


Figure V.4 : Diffractogramme des rayons X des matériaux étudiés (CS, CC, RC, RS)

V.1.3 Discussion des résultats

D'après ce diffractogramme, on observe les mêmes pics qui correspondent à l'HA mais avec différents élargissements, cela est due à des dimensions différentes des tailles des cristaux dans chaque échantillon (voire le *tableau v.3*) ci-dessous. C'est aussi la proportion de l'HA qui change d'un spectre à un autre. Les pics des spectres qui correspondent à la dent cariée sont plus larges. Sachant que la largeur d'un pic est directement liée aux dimensions des cristallites composant le matériau, on en déduit alors que les cristaux de l'HA constituant la dent cariée sont de plus petites dimensions que ceux de la couronne saine, ceci est en concordance avec le fait que le phénomène de la carie dentaire entraîne la dissolution de l'HA et en conséquence, les cristaux de l'HA deviennent plus petits.

Tableau V.3 : Résultats de cristallite des différents spectres par la méthode de Scherrer

L'échantillon	Cristallinité (Å°)
CS	456
CC	385
RS	289
RC	41

Nous nous sommes intéressés à un pic dominant présent dans les 4 diffractogramme (*figure V.4*) et nous avons calculé les dimensions des cristallites par la méthode de Scherrer (*Annexe II*).

Remarque

- Plus les pics sont large plus la dimension des cristaux est petite.

V.2 Analyse des échantillons par la FTIR

V.2.1 Spectre de référence de l'HA

L'absorption du rayonnement IR de l'HA est due en grande partie à la vibration des ions phosphates (PO_4^{3-}) et des ions hydroxydes (OH^-). La (*figure V.5*) ci-dessous montre le spectre d'absorption IR de HA [60]. On note la présence de deux bandes correspondant aux ions OH^- de l'HA (3571 et 632 cm^{-1}) attribués aux fréquences d'élongation O-H et d'autres bandes à (1091 , 1037 , 960 , 601 , 570 cm^{-1}) pour les ions PO_4^{3-} qui sont dans le (*tableau V.4*) [61].

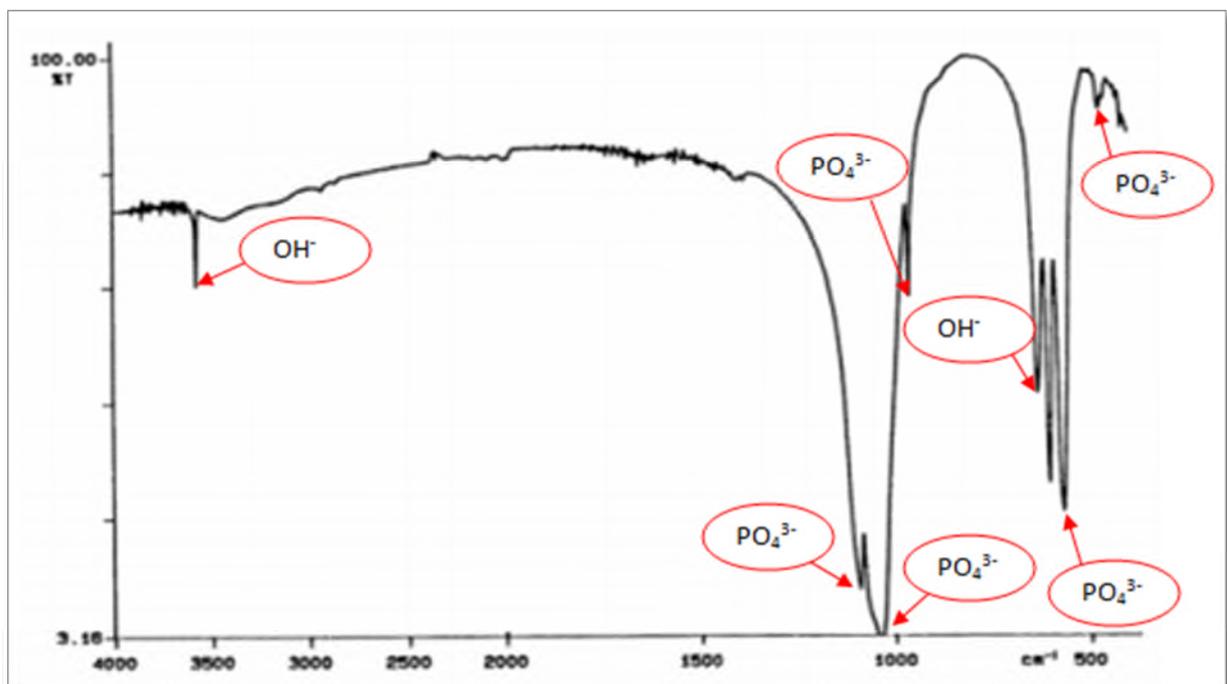
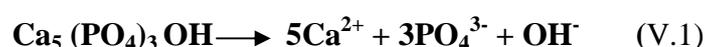


Figure V.5 : Spectre FTIR de l'HA de référence [62].

Tableau V.4 : Position et attribution des bandes FTIR de l'HA de référence [61]

Nombres d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité	Attributions
3571	F	OH ⁻
1091	M	PO ₄ ³⁻
1037	T.F	PO ₄ ³⁻
960	F	PO ₄ ³⁻
632	M	OH ⁻
601	F	PO ₄ ³⁻
570	M	PO ₄ ³⁻

En effet l'HA peut être considéré comme constituée de trois types d'ions, selon cette réaction de dissolution de l'HA :



Les ions OH⁻, Ca²⁺ et PO₄³⁻ dans le réseau cristallin de l'hydroxyapatite, peuvent être substitués par d'autres ions de même charge ou de charge différente. Cette substitution conduit à une modification des propriétés physico-chimiques de l'hydroxyapatite. On distingue deux types de substitution :

- **Substitution cationique :**

Elle consiste à remplacer les ions Ca²⁺ par des cations tels que : Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Sr⁴⁺ et Mn²⁺. Cela désordonne la structure cristalline de l'HA [63].

- **Substitution anionique :**

Elle se fait sur les groupements phosphates ou les groupements hydroxyles. Les substitutions des plus simples et les mieux connues concernent les ions OH⁻, qui peuvent être remplacés par les ions F⁻, Cl⁻ et Br⁻. Les substitutions ioniques jouent sur bioactivité de l'HA (par exemple, la substitution des ions OH⁻ par des ions F⁻ diminue la solubilité de l'HA. Selon le type de traitement les ions OH⁻ et PO₄³⁻ peuvent être substitués par des ions CO₃²⁻ conduisant à la formation d'une apatite carbonatée [63].

V.2.2 Résultats obtenus

Nous commençons par le spectre de la couronne saine (CS) qui correspond exactement au spectre bibliographique [62] comme le montre la (*figure V.6*) ci-dessous :

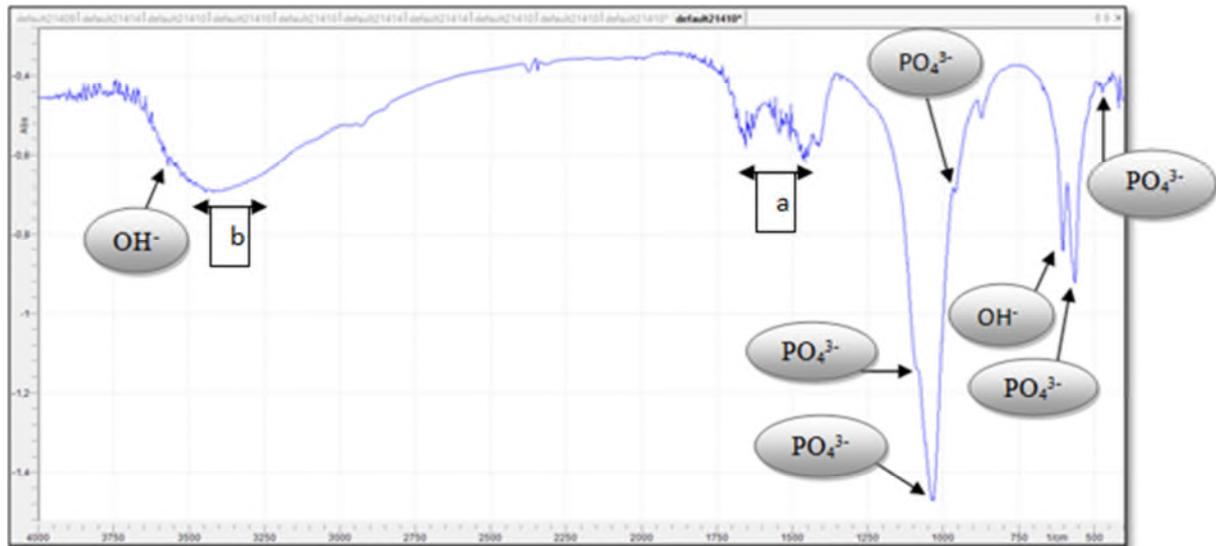


Figure V.6 : Positions et intensités des bandes IR de CS

Mais en plus de ça on observe d'autres pics qui appartiennent dans le domaine allant de 1400 à 1700 cm^{-1} (a) et 3100 jusqu'à 3300 cm^{-1} (b), comme le montre le (tableau V.5).

Tableau V.5 : Positions des bandes IR en cm^{-1} des principaux groupements identifiés dans l'HA [64] [62]

Nombres d'ondes (cm^{-1})	Intensité	Attributions
474	F	$\text{PO}_4^{3-}[\text{r}]$
530-601	F	PO_4^{3-}
633	Ep	OH^-
875	F	HPO_4^{2-}
962	M	PO_4^{3-}
1030	T.F	Matières organique
1086	F	dissolution de l'HAP
1400-1700	M	Acide
1630	F	Déformation des molécules d'eau liée par des ponts H
2800-3100	F	Matières organique (noire)
3100-3300	F	H_2O
3400	F	Vibration d'élongation OH
3570	Ep	OH^-

Le meilleur spectre pour expliquer ces bandes est celui de la CC. Dans ce spectre de la couronne cariée, en plus de l'HA on observe que les bandes entre 1400 et 1700 cm^{-1} sont devenues plus intenses, ceci indiquant une présence plus importante d'acide [64]. Aussi les bandes 2800-3000 cm^{-1} propres à la matière organique carbonée (CH_x) est aussi plus intense,

nous revindrons plus tard sur cette bande qui varie entre $[1400-1700 \text{ cm}^{-1}]$ indiquant la présence d'acide [64].

Remarque

- les bandes dans la **CC** sont plus intenses que la **CS** dans les intervalles $[1400-1700 \text{ cm}^{-1}]$ et $[3100-3300 \text{ cm}^{-1}]$. Ces deux structures $[1400-1700]$ et $[3100-3300]$ ne sont pas observées dans le spectre de référence de l'HA, mais observées dans la dent saine et la dent cariée notons que dans ce dernier cas les bandes sont plus intenses. Ceci est juste du fait que la dent n'est pas de la pure HA et que même dans la couronne il y a d'autres composés, comme l'eau et des acides. Ces derniers deviennent plus importants en présence de carie.

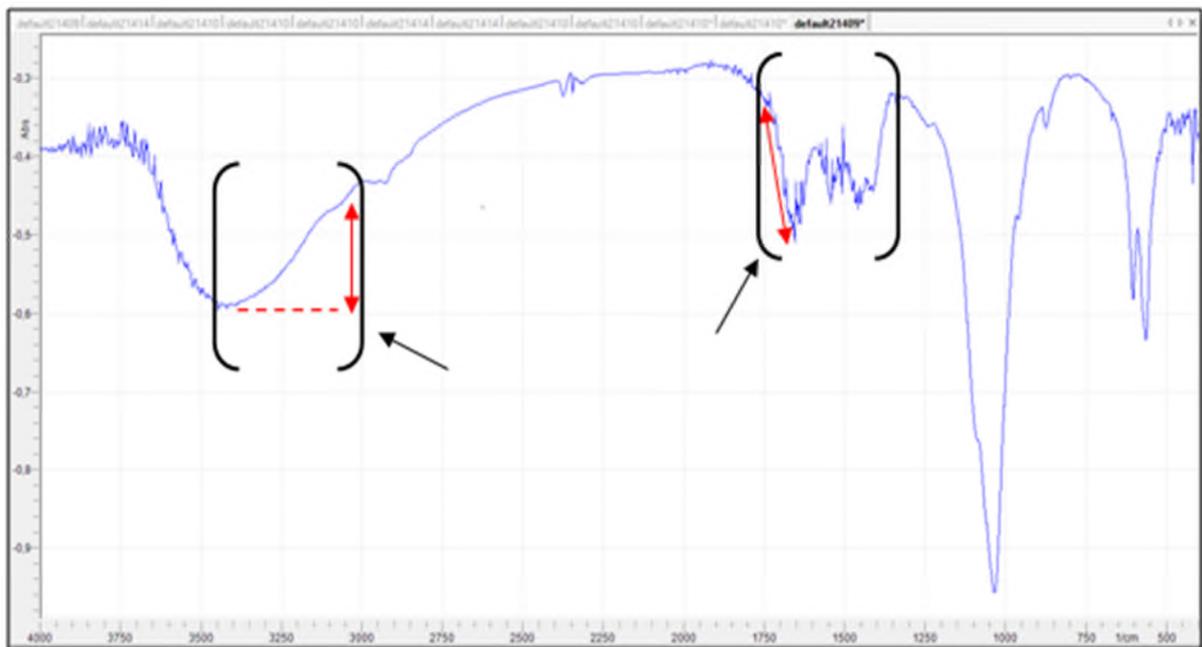


Figure V.7 : Positions et intensités des bandes IR de **CC**

- **Spectre de CS, CC et CCJ**

Représentons les 3 spectres de la couronne que nous avons, à savoir la couronne saine (**CS**), la couronne cariée (**CC**) et la couronne cariée mise dans l'eau de javel (**CCJ**) dans la *(figure V.8)*.

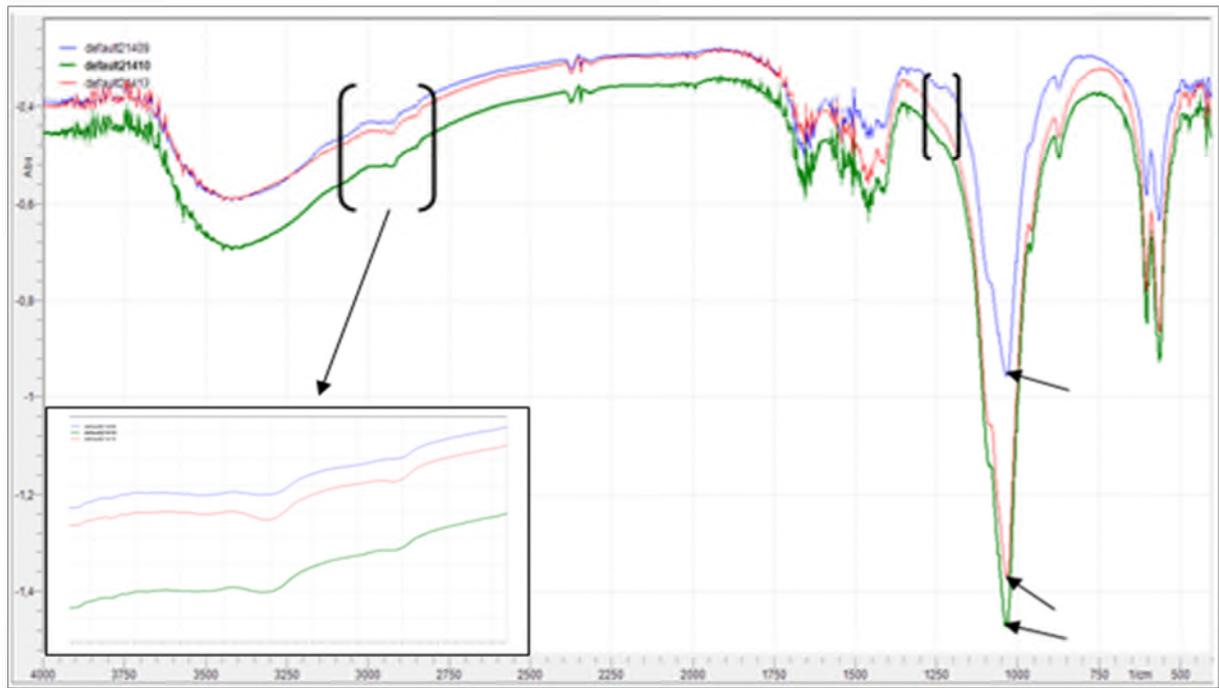


Figure V.8 : Positions et intensités des bandes IR de **CC**, **CS** et **CCJ**

Une structure est observée dans la région $[2800-3000 \text{ cm}^{-1}]$, elle est plus intense dans les cas de **CS** et **CCJ**. Cette large bande est associée aux déformations de liaisons (CH , CH_2 et CH_3) présent est dans la matière organique [65]. on s'attend qu'elles soient plus intenses dans le spectre de la dent cariée, ce qui est le cas justement. Une autre bande situé à $[1230-1280 \text{ cm}^{-1}]$ suit la meme évolution que la précédente, elle est associée au groupements hydrogénophosphates (HPO_4^{2-}) [65].

Par contre dans la région $[1400-1700 \text{ cm}^{-1}]$, on observe des bandes moyennes dans les deux spectres (**CC**, **CCJ**), sauf ce lui de (**CS**) ou elle existent avec une plus faible intensité, cela est due à la présence des acides dans notre HA.

Ainsi, les spectres IR montrent l'incorporation des ions CO_3^{2-} en hydroxyapatite, qui sont dans la région de PO_4^{3-} [66]. (Voire la **figure V.8**).

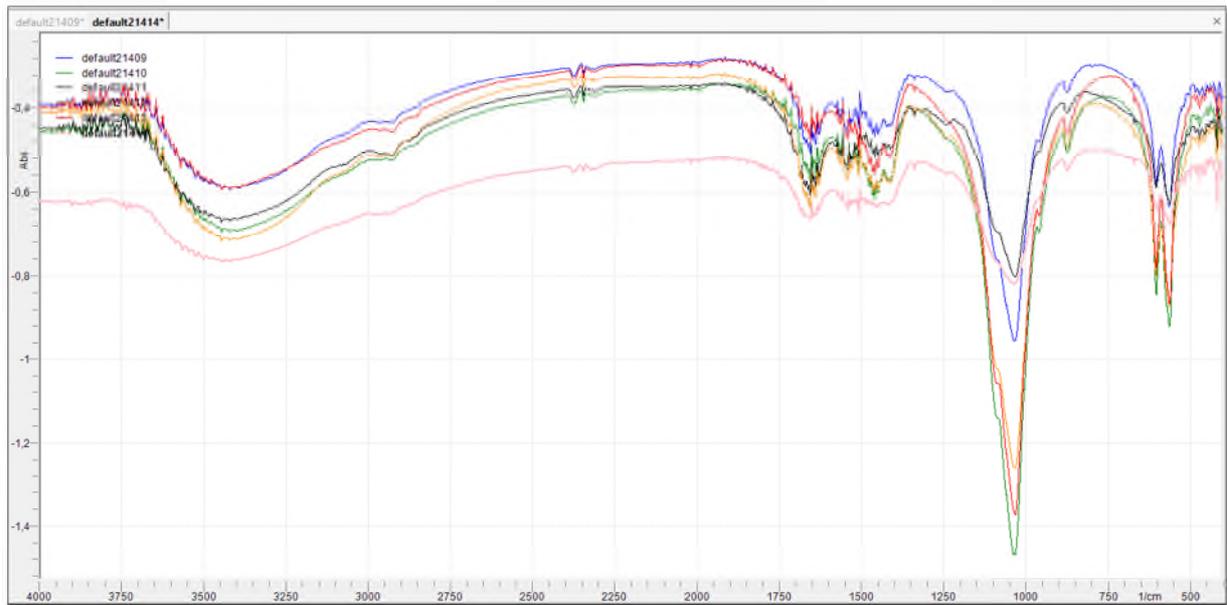


Figure V.9 : Positions et intensités des bandes IR de **CC**, **CS**, **DC**, **D**, **CCJ** et **RJ**

V.2.3 Discussion des résultats

Par cette technique, nous avons mis en évidence les différents groupes présents dans la couronne dans différentes conditions. Les spectres IR sont réalisés dans le domaine allant de 400 à 4000 cm^{-1} .

Les spectres IR montrent que nous avons des bandes supplémentaires dans le cas d'une dent cariée confirmant la présence de composés autre que ceux de la dent saine. La différence d'intensité des bandes est due à la différence de masse des composés du matériau analysé.

On observe des bandes attribuables aux molécules de l'eau vers [3100- 3300 cm^{-1}], des ions hydroxyle OH^- [633 et 3570 cm^{-1}], ainsi que des bandes dues aux vibrations des groupements phosphates PO_4^{3-} (474 cm^{-1} , [530-601 cm^{-1}] et 962 cm^{-1}) caractéristiques d'environnements apatitiques. On observe également une bande de faible intensité à 875 cm^{-1} correspondants à des groupements hydrogénophosphate HPO_4^{2-} , la présence de ces espèces en faible quantité, substituée aux groupements PO_4^{3-} [67]. Cette substitution est due à la modification des propriétés physico-chimiques de l'HA [63].

En plus, il apparaît une bande vers 1630 cm^{-1} associée au groupement carboxyle COO^- des acides fixés à la surface du solide [64].

L'intensité de certaines bandes (exp : 474 cm^{-1} , 633 cm^{-1}) augment dans les spectres **RJ**, **CC** et **DC** alors qu'elles sont plus faibles dans **D** et **CS**. Ceci est un indice de la déminéralisation (dissolution) de l'HA. Cette augmentation d'intensité est corrélée à celle de d'une bande à (1230 cm^{-1} et 2800 cm^{-1}) propre à la matière organique (CH_x), (présente dans **CC**, **D** et **DC** et faible à **CS** et **RJ**, **CCJ**). Ceci s'explique très bien par ceci :

En présence d'une carie, la matière organique s'accumule et pourrie et ainsi commence le processus de dissolution de l'HA [1030 cm^{-1}].

Ceci lie alors les bandes caractéristiques de la matière organique aux bandes d'acides [$1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$] et les produits de dissolution de l'HA [1086 cm^{-1}].

Aussi, la présence de l'eau de javel à tendance à détruire la matière organique [2880 cm^{-1}] et dissocie encore d'avantage l'HA [1086 cm^{-1} augmente et 960 cm^{-1} diminue].

On observe dans d'autre cas des bandes de faibles intensités dans les spectres de **CC**, **D**, **DC** qui ne sont pas observées dans les spectres **CS**, **RJ**, par la, on peut dire qu'elles correspondent à la présence de la matière organique. Exemple : bande à 1230 cm^{-1} .

En conclusion nos spectres IR des différents états des parties de la dent expliquent très bien les mécanismes de la carie dentaire et les processus qui prennent place.

V.3 Analyse des échantillons par SR

V.3.1 Spectre de référence de l'HA

Sur la (*figure V.10*) est représenté, le spectre Raman d'HA de référence [60]. Les bandes qui apparaissent entre 400 et 500 cm^{-1} , entre 550 et 630 cm^{-1} et entre 1000 et 1090 cm^{-1} correspondent respectivement aux modes de vibration $\nu_2\text{ PO}_4^{3-}$, $\nu_4\text{ PO}_4^{3-}$ et $\nu_3\text{ PO}_4^{3-}$ des groupements phosphates apatitiques. Les positions de ces bandes sont reportées dans le (*tableau V.6*). La bande intense à 960 cm^{-1} correspond au mode de vibration ν_1 des ions phosphates. Il ya aussi une bande à $3550\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ attribuable aux hydroxide de l'HA. Cette dernière ne peut être observée avec notre spectromètre Raman, vu que sa plage spectrale n'arrive pas à 3000 cm^{-1} .

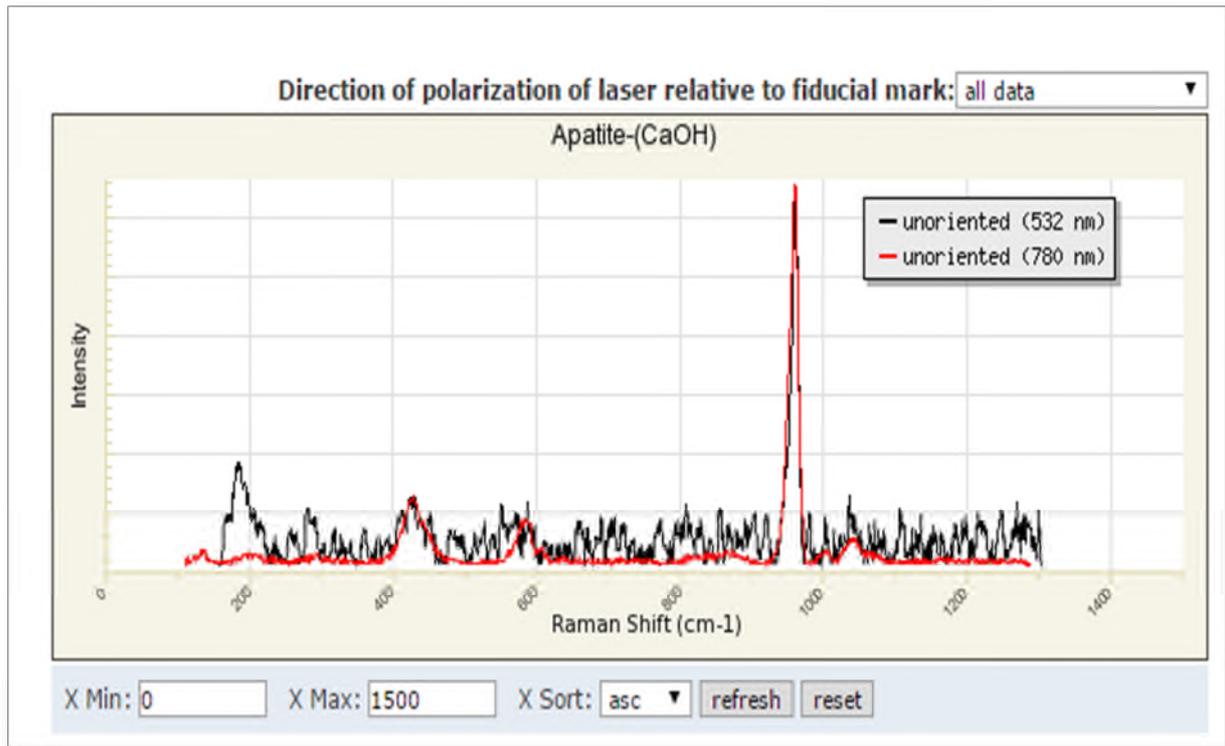


Figure V.10 : Spectre Raman de l'HA de référence [68]

Tableau V.6 : Position et attribution des bandes Raman de l'HA de référence [60]

Position des bandes (cm ⁻¹)	Intensité	Attribution
428	M	$\nu_2\text{PO}_4^{3-}$
444	F	
577	M	$\nu_4\text{PO}_4^{3-}$
589	m	
605	f	
612	f	
960	F	$\nu_1\text{PO}_4^{3-}$
1026	F	$\nu_3\text{PO}_4^{3-}$
1038	ép	
1045	m	
1052	ép	
1060	f	
1074	m	
3572	M	OH^-

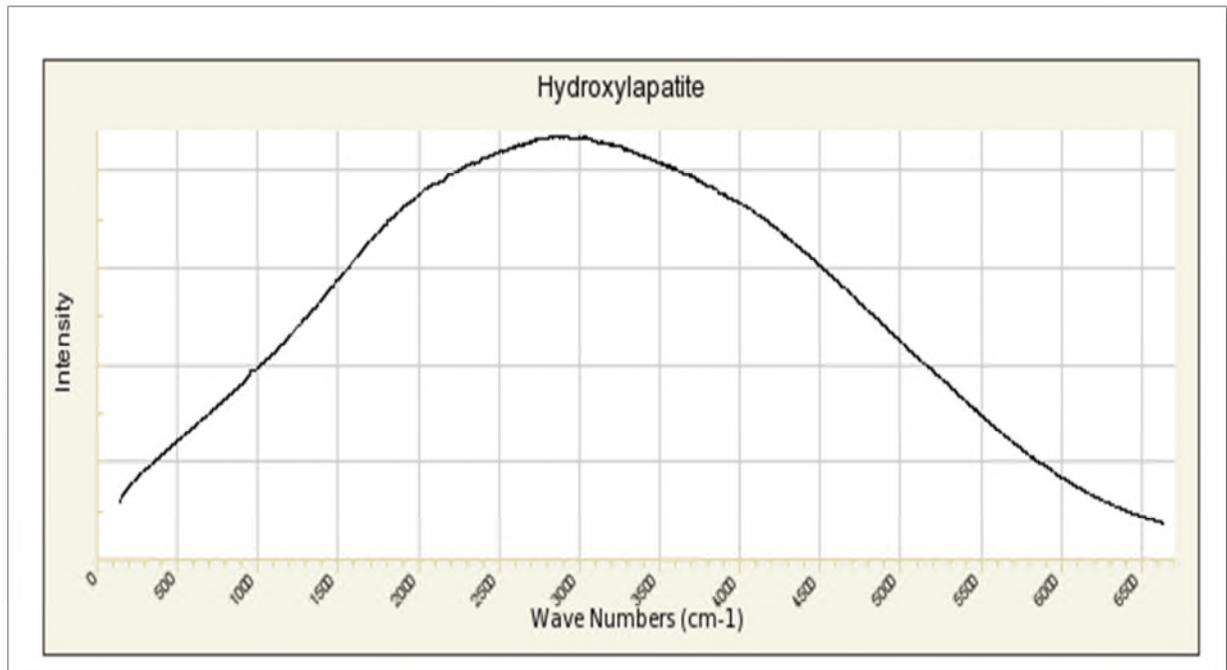


Figure V.11 : la fluorescence de spectre Raman de l'HA [68]

V.3.2 Résultats obtenus

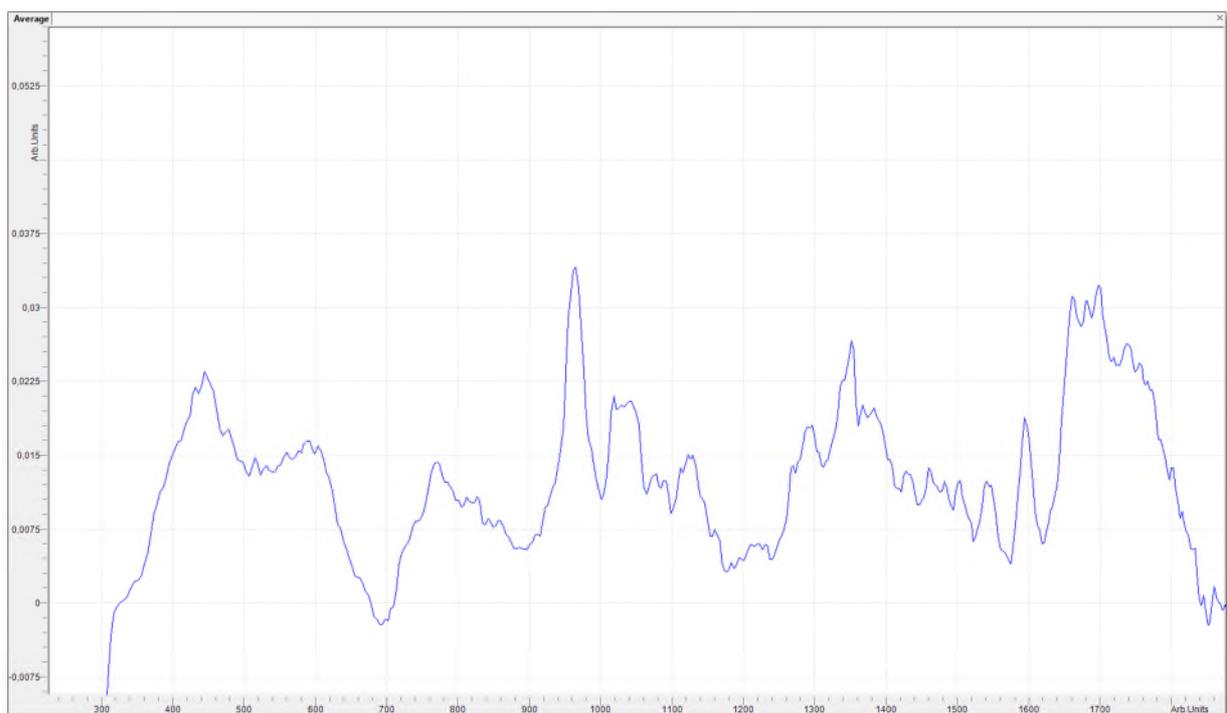


Figure V.12 : Positions et intensités des bandes Raman de CS

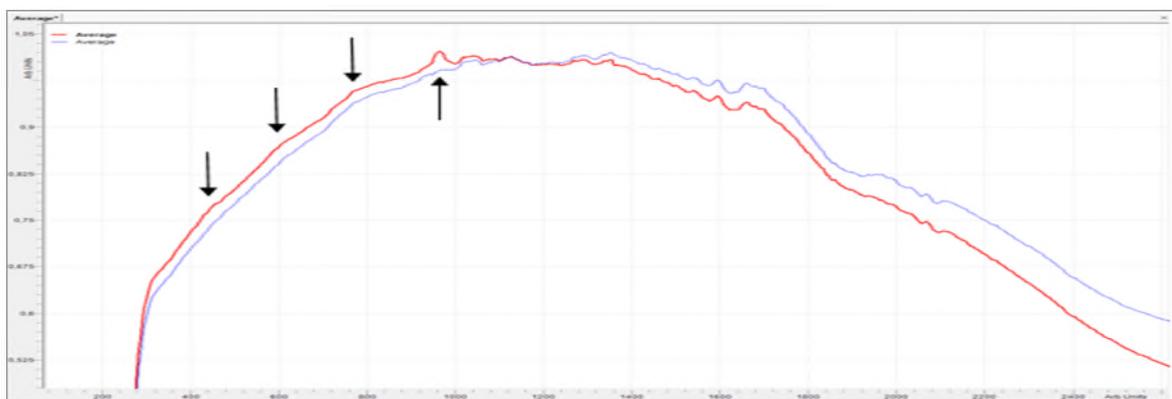
Tableau V.7 : Position et attribution des bandes Raman de notre échantillon

Position des bandes (cm ⁻¹)	Intensité	Attribution
420	ép	$\nu_2\text{PO}_4^{3-}$
442	f	
962	F	$\nu_1\text{PO}_4^{3-}$
1026	f	$\nu_3\text{PO}_4^{3-}$
1038	ép	
1078	f	

Les principales bandes de vibration Raman caractéristiques d'une hydroxyapatite qui sont observées sur notre échantillon de la couronne saine (CS). Elles sont montrées par des flèches sur la (*figure V.13*), ci-dessous. La bande principale, très bien visible, de l'HA à 962 cm⁻¹ est caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison P-O des phosphates. Par contre, cette bande de vibration caractéristique de groupement P-O n'est pas observée sur le spectre de CC.

Notons que tous nos spectres de dents montrent un très fort signal de fluorescence. Ceci est aussi observé et mentionné sur la base de données RUFF de spectres Raman et DRX (voir *figure V.11*). Après traitement, ils ont publié un spectre très bruité de l'HA (*figure V.10*) qui est, comme nous l'avons dit plus haut, est très semblable au notre (qui est aussi très bruité) (voir *figure V.12*) ci-dessus.

Aucune modification significative des bandes de vibration caractéristiques des ions PO_4^{3-} apatitiques n'est observée en comparant le spectre de référence de l'HA (*figure V.10*) et celui de l'échantillon CS (*figure V.12*).

**Figure V.13** : spectre Raman de l'HA dans la CS et la CC

L'allure des deux spectres **CC** et **CS** est presque identique sauf la disparition de la bande caractéristique de l'HA à 962 cm^{-1} qui a disparue dans le cas de **CC** (*figure V.13*). Mais une observation minutieuse de ces deux spectres nous montre que même les petites bandes secondaires de l'HA sont aussi absentes de notre spectre de **CC**.

V.3.3 discussion des résultats

De ce que nous avons discuté plus haut, nous constatons le même signal Raman entre l'HA et **CS**. Le signal Raman de la dent saine est caractérisé par une bande intense à 962 cm^{-1} . Cette bande disparaît dans le cas de la présence d'une carie dû au fait que l'HA est dissoute. La présence d'une fluorescence très intense ne nous permet pas d'avoir de bons spectres.

Remarque :

- Nous avons vu que dans les spectres IR les bandes caractéristiques de PO_4^{3-} sont très intenses, par contre dans le spectre Raman elles sont à peine visibles. Ceci est dû au fait que les deux méthodes sont complémentaires, l'une est plus adaptée aux transitions de molécules ayant un moment dipolaire (IR) alors que l'autre (Raman) est pour les molécules symétriques (transitions dont le moment dipolaire est nul).

La spectroscopie Raman offre de nombreuses possibilités dans l'analyse et l'imagerie des tissus et des matériaux dentaires.

Conclusion

Les résultats obtenus grâce aux techniques d'analyse DRX, IR et Raman suggèrent la présence de particules de phase pure HA. Le degré de cristallinité et la morphologie des poudres obtenues dépendent essentiellement des paramètres de traitement.

Notre étude montre que la carie dentaire est une pathologie qui détruit l'HA. En effet les signatures spectroscopiques liées à l'HA sont toutes présentes dans les dents saines alors qu'elles disparaissent dans les dents cariées et ceci est valable pour toutes les techniques de caractérisation (DRX, IR et Raman).

Aussi, un résultat très important et nouveau est relatif au processus de la dissolution de l'HA. Nous avons montré grâce à la DRX que la taille des cristallites de l'HA diminue avec la carie dans la couronne et dans la racine. Ceci met de la lumière sur le processus de dissolution qui commencerait alors par la diminution de la taille des cristallites.

Nous avons remarqué la corrélation très forte entre la carie dentaire et la présence des éléments organique dans la dent. Ceci est certainement lié au processus de déminéralisation qui commence par la présence de matière organiques et qui grâce à la salive fournit les ions acides qui attaquent l'HA de la dent.

L'hydroxyapatite, malgré la complexité de sa structure, offre de nombreuses possibilités de substitution des ions localisés dans les tunnels. Elle est utilisée comme un milieu pratique pour la rétention d'un grand nombre d'éléments dont en particulier les éléments radioactifs.

Aussi, nous avons conclu qu'avec un laser de longueur d'onde de 532 nm, il est impossible de proposer un moyen de diagnostique efficace de la carie. Par contre l'utilisation d'un laser de 650 nm ou 785 nm serait peut être plus prometteur.

Introduction générale

Conclusion générale

La carie dentaire est une pathologie qui touche tous les êtres humains sans exception. Son étude et la détermination des différents processus biochimique et physico-chimiques sont fondamentales à une bonne lutte contre ce fléau.

Nous avons exposé et expliqué le processus d'apparition et du développement de cette pathologie. En effet, tout se joue autour de la salive et de son interaction avec l'hydroxyapatite et les aliments consommés. Nous avons trouvé que le pH est un facteur fondamental à l'amorce du processus carieux. Si le pH en dessous du point critique qui est de 5,5 la déminéralisation commence, s'il remonte en dessus c'est la reminéralisation. Dans tous les cas, la carie se résume à la dissolution de l'HA à cause des attaques acides où les ions issus de la décomposition des aliments se substituent aux ions de l'HA. Afin de stabiliser l'HA de la dent, il est alors préférable d'incruster des ions de fluor car ils créent des liaisons plus fortes que tous les autres atomes, d'où l'utilisation du fluor dans les dentifrices (mais pas en excès).

Pour mettre évidence ces processus, nous avons collecté des dents saines et cariées que nous avons utilisé dans nos différentes analyses (IR, DRX, Raman).

Nos résultats sont en parfaite concordance avec nos recherches bibliographiques. En effet les signatures caractéristiques de l'HA dans toutes les techniques sont présentes dans les dents saines alors qu'elles sont diminuées ou carrément absentes dans le cas de la présence de caries. Ceci est une preuve et confirmation de la dissolution de l'hydroxyapatite dans la dent.

Notons aussi que nous avons obtenu un résultat tout à fait nouveau, nous avons montré que le processus de dissolution de l'HA passe par la diminution des tailles des cristallites composant l'HA de la dent.

Nous n'avons pas réussi à mettre au point une méthode de diagnostic basée sur la spectrométrie Raman avec un laser plus adapté de 650nm qui nous aurait épargné la présence de la forte fluorescence.

Introduction générale

Le diagnostic précoce et correct d'une lésion dentaire cariée est important pour permettre l'introduction de mesures de prophylaxie et de traitements appropriés. Selon la localisation des modifications cariées de la substance dure de la dent (caries proximales, de surface, de fissures et de racine), le diagnostic et le contrôle de l'évolution sont réalisés à l'aide de différents moyens auxiliaires [1].

La carie dentaire demeure une affection chronique répandue dans divers groupes de la population. Une détection au stade le plus précoce possible pourrait améliorer les soins aux patients, mais les techniques actuelles n'offrent pas une sensibilité et une spécificité suffisantes. Nous discutons ici d'une nouvelle méthode qui est la spectroscopie Raman (SR) qui pourrait être utile à la détection précoce et le suivi des caries [2].

L'étude des surfaces et des phénomènes de surface est très important dans le monde des produits chimiques industriels, des revêtements, des métaux de la chimie de la corrosion, de la chimie des colloïdes et de la catalyse. Notons que la chimie de surfaces est différente de la chimie de matériaux en vrac. Les méthodes analytiques telles que ESCA (spectroscopie électronique pour analyse chimique), la spectroscopie Auger, la microscopie électronique et LEED (faible énergie diffraction d'électrons) sont toutes utiles dans la caractérisation de divers aspects de la structure des surfaces [3].

Nous présentons un nouvel outil d'observation des surfaces, utilisé en recherche fondamentale, la spectroscopie Raman. Cette technique offre de nombreuses possibilités dans l'analyse et l'imagerie des tissus et des matériaux dentaires [2].

La spectroscopie Raman (SR) fournit pour sa part des données biochimiques sur la composition et la cristallinité de la dent et sur sa teneur en matières minérales. Ainsi, le rapport de dépolarisation, qui est établi à partir du pic dominant du phosphate de l'hydroxylapatite dans les dents saines, est toujours inférieur à celui des caries débutantes [2]. Cette différence est attribuable aux variations dans la morphologie ou l'orientation des cristallites de l'émail, qui se produisent durant la déminéralisation par l'acide. La SR peut donc être utilisé pour confirmer des lésions suspectes et éliminer les faux positifs dus à des anomalies non carieuses [2].

La spectroscopie Raman (SR) pourrait offrir une bonne méthode de détection de sensibilité et spécificité élevées, qui améliorera la prise en charge de la carie et les soins aux

patients. Les études se poursuivent en vue de mettre au point des sondes intra-buccales qui permettront de valider les résultats in vivo [2].

Les spectrométries Raman et Infrarouge sont incluses dans le groupe de techniques de surface car les spectres vibratoires enregistrés reflètent si bien les changements chimiques et physiques dans une molécule influencée par son environnement. Ainsi, ils sont extrêmement précieux pour l'étude des espèces adsorbées pour obtenir des informations sur le type et la nature des sites actifs de surface [3].

Dans ce travail nous nous sommes proposé d'étudier la carie dentaire par différentes méthodes à savoir la spectroscopie Raman (SR), infrarouge (IR), diffraction des rayons X (DRX). Nous nous intéresserons plus spécialement à construire un spectromètre Raman dans cet objectif.

Le manuscrit est constitué d'une introduction générale suivie d'une partie théorique qui est constituée de trois chapitres, dans le premier chapitre nous avons parlé sur la dent en générale puis dans le deuxième chapitre on a étudié la carie dentaire, le troisième chapitre comporte la description de la spectroscopie Raman. On y décrit son principe et son fonctionnement et présenterons l'appareil que nous avons construit. Par contre la partie expérimentale est constituée de deux chapitres (IV et V). Le chapitre IV présente les protocoles expérimentaux des différentes techniques d'analyse, le chapitre V présente les résultats obtenus avec plusieurs techniques d'analyse sur nos matériaux qui sont comparés à des résultats de référence. Et enfin le manuscrit est clôturé par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] A. Lussia, M. Schaffnerb, *Diagnostic et traitement de la carie*, Forum Med Suisse, No 8, **2002**.
- [2] Scott C. Howell, Anne D. Haffajee, Tom C. Pagonis et Kevin A. Guze, *Laser Raman Spectroscopy as a Potential Chair-side Microbiological Diagnostic Device*, Journal of Endodontics, Ed. elsevier, Volume 37, Issue 7, 2011.
- [3] Jeanette G. Grasselli, Marcia K. Snavely et Bernard J. Bulkin, *Applications of Raman spectroscopy*, Physics Reports, Ed. elsevier, Volume 65, Issue 4, 1980.
- [4] Encyclopédie Médicale QUILLET, p. 176, Ed. Quillet Aristide, **1965**.
- [5] <http://fr.wikimini.org/wiki/Dent> consulté le 20/03/**2015**.
- [6] Haute Autorité de santé (HAS). Recommandation en santé publique - Stratégies de prévention de la carie dentaire. <http://www.ameli-sante.fr/carie-dentaire/quest-ce-quune-carie.html>, Consulté le 20/03/**2015**.
- [7] Sy Hung Nguyen et Redha Bourouina, *Manuel d'anatomie et de physiologie*, p.260, Ed. Lamarre, **2008**.
- [8] Impact Médecine, *Santé de l'enfant : la prévention*, Ed. Bouquino.
- [9] Jean-Claude Corbeil, *Le Dictionnaire Visuel Définitions - Être humain*, p.55, Ed. Québec Amérique, Volume 4, **2009**.
- [10] Jacques Charon, Frédéric Joachim, Katy Denys, Nicolas Auguste et Olivier Cottencin, *Relation humaine et communication au cabinet dentaire*, Ed Initiative Santé, **2015**.
- [11] Louis Kremp, Collectif, *Puériculture et pédiatrie*, p. 495, Ed. Lamarre, **2007**.
- [12] De Diane Lapointe Modifié par Ruth Nicole et Manon Campagna *le processus carieux*, cour en ligne, <http://slideplayer.fr/slide/1728510/> consulté le 1/04/**2015**.
- [13] Sabrina Rollin et Martinet, *thèse de Doctorat, Développement de nouvelles biocéramiques par consolidation a basse température d'apatites nanocristallines biomimétiques*. Université de limoges, soutenue en **2011**.
- [14] Dominique Muster, *Thérapeutique médicale buccodentaire: moyens et méthodes*, p. 22, Ed. Elsevier Masson, **2004**.

- [15] Etienne piette et Michel goldberg, *La dent normale et pathologique* » p. 107, Ed. De Boeck, **2001**.
- [16] Solène Tadier, thèse de Doctorat, *Etude des propriétés physico-chimiques et biologiques des ciments biomédicaux à base de carbonate de calcium : apport du procédé de co-broyage*. Université de Toulous, soutenue en **2009**.
- [17] publication d'organisation mondiale de la santé, centre des médias santé bucco-dentaire, Aide-mémoire N°318 Avril **2012**.
- [18] Carine Pesenti, thèse de Doctorat, *Création d'un outil informatique permettant le bilan journalier des apports en fluor chez l'enfant à haut risque carieux et évaluation de son utilité en médecine générale*. Université de Nice – Sophia Antipolis, soutenue en **2010**.
- [19] Theodor Leber et Jean Baptist Rottenstein, *Recherches sur la carie dentaire*. p. 11, Ed. Adrien Delahaye, **1868**.
- [20] Cécile Peluchonneau, thèse doctorat, *La carie dentaire : prévention et conseil à l'officine*, Université de Limoges, soutenue en **2011**.
- [21] Cheikh Mohamed et Fadel Kane, thèse de Doctorat, *étude de la qualité des pates dentifrices commercialisées en mauritanie : norme de présentation et teneur en fluorures*, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, soutenue en **2007**.
- [22] Philippe Ecalard et david Lamalle, *100 situations d'urgence chez l'enfant*, p.152, Ed. Lamarre, **2008**.
- [23] Lauralee Sherwood, *Physiologie humaine: A Human Perspective*, p.472, Ed. De Boeck, **2006**.
- [24] Pierre Pirson, Pierre Pirson Alain Bribosia Claude Martin André Tadino,Alain Bribosia,Claude Martin,André Tadino, *Chimie 6e - Manuel: Sciences générales*, p. 97, Ed. De Boeck, **2003**.
- [25] Suzanne Hébert, mémoire : *Étude préliminaire en vue d'effectuer une enquête de santé dentaire chez les enfants de 2 à 5 ans*. Université Laval, **2009**.
- [26] Clive P Page, *Pharmacologie intégrée*, P.283, Ed. De Boeck Supérieur, **1999**.
- [27] Rémi Esclassan, thèse de Doctorat, *Etude des caries dentaires en fonction du sexe au sein d'individus adultes de la population médiévale (ix éme – XVème siècles de vilarnau (pyrenees6 orientales) et synthèse sur l'usure)*, Université de Toulouse, soutenue en **2012**.

- [28] G. J. Mount et W.R. Hume, *Préservation et restauration de la structure dentaire*. P. 10, 11, 13, 14 et 21, Ed. De Boeck Supérieur, 2002.
- [29] Ariel Fenster, *Mode de protection dentaire du fluor*, agence science. Presse, **2011**.
- [30] Alan Stevens et James Lowe, *Histologie humaine*. p. 184, Ed De Boeck, **1997**.
- [31] Evelyne PEYRE et Jean GRANAT, *Préhistoire de l'art dentaire*, Publications Universitaires, Université de paris des cartes **2004**.
- [32] Andrew Brewer et Maria Elvira Correa, *guidelines for dental treatment of patients with inherited bleeding disorders*, Ed. hemophilia, May **2006**.
- [33] Jean-Michel Lecerf, Bernadette Ragot, *Mieux nourrir mon enfant: Concilier plaisir, éducation et santé*. P.51, Ed. Editions de l'Atelier, **2006**.
- [34] Ricketts D, Lamont T, Innes NPT, Kidd E, Clarkson JE, *Techniques de prise en charge des caries dentaires*, **2013**.
- [35] Julie MAINELLA, *L'impact du fluor sur la santé dentaire*, Santé Canada et Société canadienne de pédiatrie, **2012**.
- [36] C. Gobinet, V. Vrabie, O. Piot et M. Manfait, *Preprocessing and source separation methods for Raman spectra analysis of biomedical samples*, IRBM, Ed elseiver , p 13–19 , **2007**.
- [37] Caroline Delhaye, thèse Doctorat, *Spectroscopie Raman et micro fluidique : application à la diffusion Raman exaltée de surface*, Université de Bordeaux I, soutenue en **2009**.
- [38] Jacques Barbillat, Daniel Bougeard, Guy Buntinx, Michel Delhaye, Paul Dhamelincourt et François fillaux, *spectrométrie Raman*, publications CNRS, LASIR-UPR 2631.
- [39] Peter W. Atkins, *Chimie physique*, De book Université, **1999**.
- [40] S. Zaydoun, *spectroscopie de vibration par diffusion Raman*, Cours de Spectroscopie, Licence Sciences de la Matière Chimie, Université Mohamed 5 Agdal Rabat, **2015**.
- [41] <http://bwtek.com/raman-theory-of-raman-scattering> consulté le 07/04/**2015**.
- [42] <http://www.ambafrance-uk.org/Detection-de-stupefiants-par-laser> consulté le 08/04/**2015**.

- [43] Bouyahmed Farida, mémoire, détermination des pourcentages des polymorphes dans des mélanges de CaCO_3 , Université de Bejaia, **2013**.
- [44] <http://forum.mikroskopia.com/topic/11392-microspectroscope/> consulté le 08/04/**2015**.
- [45] H. Tsuda et J. Arends, *Raman Spectroscopy in Dental Research: A Short Review of Recent Studies*, 539-547, ADR November **1997**.
- [46] <http://www.biophyresearch.com/wp-content/uploads/2013/04/Document-technique-Raman-v01.pdf> consulté le 10/04/**2015**.
- [47] Publication du laboratoire LASIR, Université de Lille1, http://lasir.univ-lille1.fr/?page_id=3183 consulté le 05/04/**2015**.
- [48] Spectroscopie Raman, techniques spectroscopique, centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne, <https://www.emse.fr/spip/IMG/pdf/raman.pdf> consulté le 05/04/**2015**.
- [49] Meriem Zenagui, mémoire, *La spectroscopie Raman une technique d'analyse de choix*, Université Abou Bakr Belkaid- tlemcen –D.E.S en physique option rayonnement 2005.
- [50] Mansouri Saber, mémoire, *Etude par spectroscopie Raman des composés $P\text{rMnO}_3$ et $P\text{r}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ monocristaux et couches minces*, Université de Sherbrooke, Québec, Canada, **2008**.
- [51] Actual. Odonto-Stomatol, article, *La spectroscopie confocale Raman en odontologie. De la recherche fondamentale aux applications cliniques*, **2012**.
- [52] <http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/spectroscopie/raman/principes.html> consulté le 09/04/**2015**.
- [53] Guy Collin, cours de chimie théorique, Université du Quebec, **2015**.
- [54] Johan Verstraete, Thèse de Doctorat, *Approche multi-technique et multi-échelle d'étude des propriétés structurales des matériaux hétérogènes : application à un granulat siliceux naturel*, Université de Mulhouse, Soutenue le **2005**.
- [55] Emmanuelle Chassot, *Mise en œuvre de méthodes nucléaires et de diffraction pour l'analyse de la structure de l'hydroxyapatite dopée et des transferts d'éléments métalliques*

à partir de biomatériaux implantés in vivo, High Energy Physics – Experiment, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, French. <tel-00001081>, 2001.

[56] J. Salvant, thèse de Doctorat, *Caractérisation des propriétés physicochimiques des matériaux de peintures employés par Van Gogh : les peintures blanches*, Université de Sorbonne Pierre et Marie Curie, soutenue en **2012**.

[57] Mathias Borella, thèse de Doctorat, *Contrôle de la fonctionnalisation de surface de revêtements obtenus par PECVD à partir d'un composé organosilicié cyclique*, École Nationale Supérieure des Mines de Nancy, **2006**.

[58] Idjouadiene Lynda, Mémoire, *Application des techniques physico-chimique d'archéométrie à l'étude d'objet du patrimoine Algérien*, Université A. MIRA de Bejaïa, **2014**.

[59] base de données on ligne de diffractogramme de DRX, RRUFF.info.

[60] Imane Demnati, thèse de Doctorat, *développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenue par projection plasma à base énergie*, Université de Toulouse, soutenue en **2011**.

[61] Oubagha Noura, mémoire de Magister, *décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique*. Université mouloud Mammeri tizi ouzou, **2011**.

[62] Salhamen Fatima, thèse de Doctorat, *Immobilisation de l'uranium et des terres rares par l'hydroxyapatite et les sulfates de calcium : conditions, quantifications et mécanismes*. Université mohammed v – agdal, soutenue en **2012**.

[63] Zamoumme Ourdia, thèse de Doctorat, *étude de systèmes fixateurs à libération prolongée*. Université mouloud Mammeri tizi ouzou, soutenue en **2013**.

[64] 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)*. El Rhilassi et al, **2014**.

[65] Raymonde Gibert – JOUVE, thèse de Doctorat, *caractérisation du tissu osseux par spectrométrie d'absorption infrarouge*, Universitaire de recherche, soutenue en **1995**.

[66] Fatima-Zohra Mezahi, thèse de Doctorat, *caractérisations physico-chimiques et cinétique de bioactivité des biomatériaux: hydroxyapatite & verre bioactif 52s4 élaboré par fusion et par voie sol-gel*. Université mentouri – Constantine, soutenue en **2009**.

[67] Ouafae Britel, thèse de Doctorat, *modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique, du phosphate tricalcique apatitique et du phosphate de calcium apatitique carbonate*, Université Mohammed v – agdal, soutenue en **2007**.

[68] base de données on ligne de spectre Raman, RRUFF.info.

Chapitre I :
Généralités sur la
dent

Annexe I: la fiche ASTM (American system for testing materials)

Name and formula

Reference code:	00-024-0033
Mineral name:	Hydroxylapatite
PDF index name:	Calcium Phosphate Hydroxide
Empirical formula:	$\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$
Chemical formula:	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63/m
Space group number:	176

a (Å):	9,4320
b (Å):	9,4320
c (Å):	6,8810
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000

Calculated density (g/cm ³):	3,14
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	530,14
Z:	2,00

RIR: -

Status, subfiles and quality

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Inorganic Mineral
Quality:	Calculated (C)

Comments

Deleted by: Deleted by mineral 1980.

References

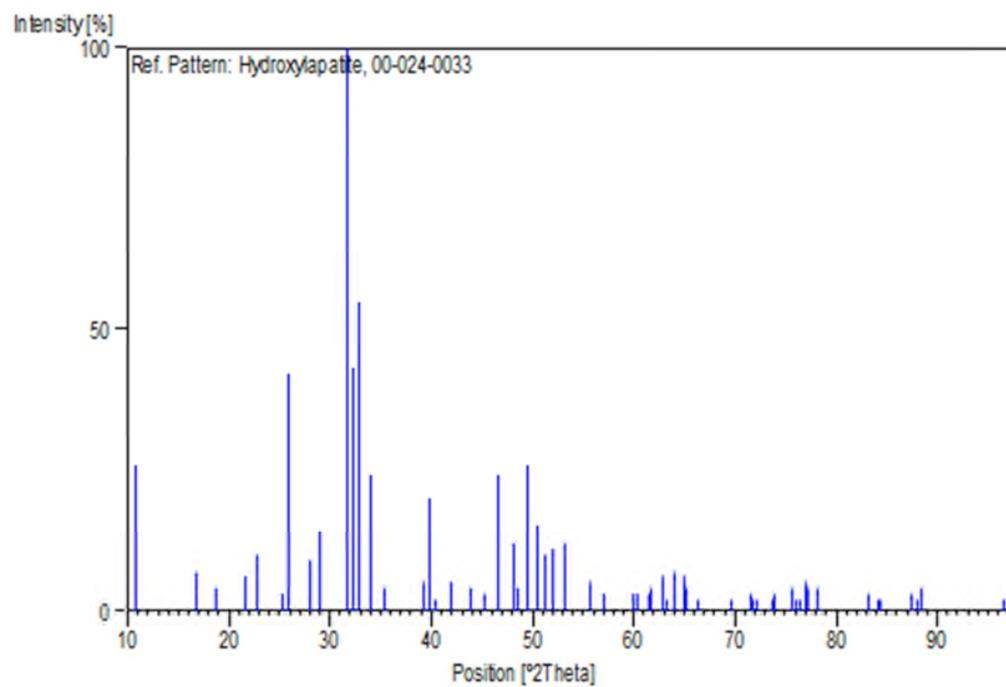
Primary reference:	Smith et al., <i>ICDD Grant-in-Aid</i> , (1973)
Additional pattern:	Posner et al., <i>Acta Crystallogr.</i> , 11 , 308, (1958)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	8,16800	10,823	26,0
2	1	0	1	5,26300	16,832	7,0
3	1	1	0	4,71600	18,801	4,0
4	2	0	0	4,08400	21,744	6,0
5	1	1	1	3,89000	22,842	10,0
6	2	0	1	3,51200	25,340	3,0
7	0	0	2	3,44000	25,879	42,0
8	1	0	2	3,17100	28,118	9,0
9	2	1	0	3,08700	28,899	14,0
10	2	1	1	2,81700	31,739	100,0
11	1	1	2	2,77900	32,185	43,0
12	3	0	0	2,72300	32,865	55,0
13	2	0	2	2,63100	34,049	24,0
14	3	0	1	2,53200	35,423	4,0
15	2	1	2	2,29800	39,170	5,0
16	1	3	0	2,26500	39,765	20,0
17	2	2	1	2,23100	40,397	2,0
18	1	3	1	2,15200	41,948	5,0
19	1	1	3	2,06300	43,849	4,0
20	2	0	3	1,99990	45,308	3,0
21	2	2	2	1,94500	46,662	24,0
22	1	3	2	1,89210	48,047	12,0
23	2	3	0	1,87390	48,544	4,0
24	2	1	3	1,84120	49,463	26,0
25	3	2	1	1,80810	50,431	15,0
26	4	1	0	1,78250	51,208	10,0
27	4	0	2	1,75610	52,035	11,0
28	0	0	4	1,72020	53,205	12,0
29	3	2	2	1,64570	55,818	5,0
30	3	1	3	1,61180	57,098	3,0
31	2	4	0	1,54370	59,867	3,0
32	3	3	1	1,53250	60,350	3,0
33	2	4	1	1,50620	61,517	3,0
34	1	2	4	1,50270	61,676	4,0
35	5	0	2	1,47570	62,932	6,0
36	5	1	0	1,46710	63,343	2,0
37	3	0	4	1,45430	63,966	6,0
38	3	2	3	1,45120	64,119	7,0
39	5	1	1	1,43480	64,942	6,0
40	3	3	2	1,42980	65,197	4,0
41	4	1	3	1,40740	66,367	2,0
42	5	1	2	1,34950	69,613	2,0
43	4	3	1	1,31800	71,528	3,0
44	4	0	4	1,31560	71,678	2,0
45	5	2	0	1,30800	72,160	2,0
46	5	2	1	1,28500	73,662	2,0
47	2	4	3	1,28060	73,957	3,0
48	2	1	5	1,25700	75,586	4,0
49	3	4	2	1,25100	76,012	2,0
50	6	1	0	1,24570	76,394	2,0
51	1	4	4	1,23780	76,971	5,0
52	5	1	3	1,23590	77,111	4,0
53	6	1	1	1,22260	78,108	4,0

54	4	4	1	1,15890	83,316	3,0
55	2	4	4	1,14890	84,206	2,0
56	0	0	6	1,14680	84,396	2,0
57	5	1	4	1,11440	87,454	3,0
58	2	3	5	1,10920	87,969	2,0
59	3	5	2	1,10510	88,380	4,0
60	2	2	6	1,03130	96,649	2,0

Stick Pattern



Annexe II : la formule de Scherrer

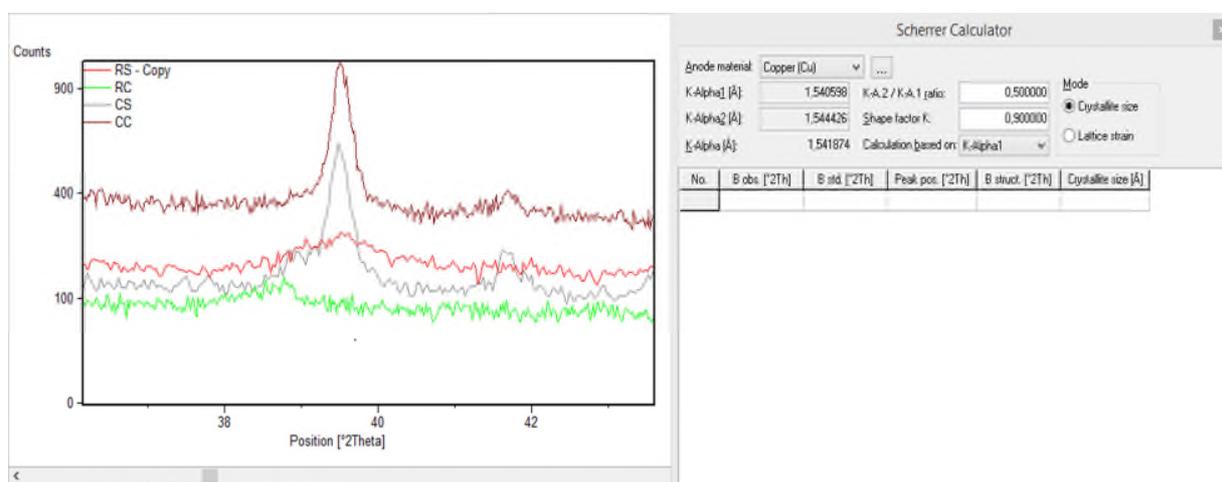
La **formule de Scherrer**, ou **relation de Laue-Scherrer**, est une formule utilisée en diffraction X sur des poudres ou échantillons polycristallins. Elle relie la largeur des pics de diffraction — ou des anneaux de Debye-Scherrer — à la taille des cristallites.

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos \theta$$

λ : longueur d'onde

β : la largeur des pics a mi hauteur

θ : l'angle de diffraction



I.1 La dent

La dent est un organe dur, blanchâtre, généralement composé d'une couronne libre et d'une (ou des) racine(s), implantée(s) dans la cavité buccale et plus particulièrement sur le rebord alvéolaire des maxillaires (structure osseuse). Elle sert à la prise de nourriture et parfois à la mastication ou à la défense (voir *tableau I.1*). On distingue deux types de dents : les dents temporaires ou dents de lait et les dents définitives [4].

Remarque

- Le rôle des dents n'est pas uniquement d'assurer la mastication : en effet, elles soutiennent les tissus que sont les lèvres et les joues et jouent également un rôle important dans l'esthétique du visage. Enfin, elles facilitent la prononciation des sons.

I.2 Structure de la dent

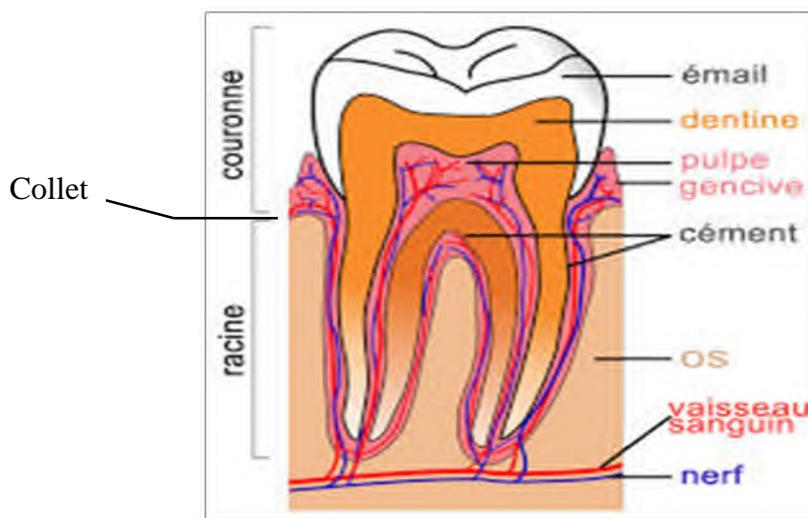


Figure I.1 : Structure de la dent [5]

La dent est composée de deux parties : (*figure I.1*)

- Une partie émergée, appelée la couronne, recouverte d'émail qui forme une coque très dure et protectrice [6].
- Une partie immergée, appelée la ou les racines, incluse dans l'os alvéolaire, lui-même protégé par la gencive [6].

Sans oublier le collet par lequel la couronne s'unit avec la racine [7].

La dent est composée de 4 types de tissus :

- L'émail au niveau périphérique de la couronne, composé de minéraux [6], est le tissu le plus dur du corps humain [8].
- Sous cet émail, se trouve la dentine qui constitue le corps même de la dent : moins dure que l'émail, elle est de couleur jaune et sensible aux acides, au chaud et au froid. La dentine est au centre de la dent, aussi bien au centre de la couronne qu'au centre de la racine [6].
- Le Cément qui recouvre la périphérie de la racine [8].
- La pulpe dentaire, au centre de la dent, est l'élément vivant formé de vaisseaux sanguins et de nerfs [6]. Elle occupe les cavités de la couronne et des racines [8].

I.3 Les différents types de dents

Tableau I.1 : Les différents types de dents [9]

Type de dent	Incisive	Canine	Prémolaire	Molaire
Schéma				
Définition	Dents de devant. Il y en a 4 en haut et 4 en bas. Elles sont munies d'une seule racine.	Elles sont les petites dents pointues sur les côtés. Il y en a 2 en haut et 2 en bas. Elles sont munies d'une seule racine.	Est l'une des huit dents implantées par paire, située entre la canine et la première molaire, est munie d'une seule racine plus souvent deux, et parfois deux soudée en une seule.	Sont les grosses dents du fond. Elles sont plates, munies de plusieurs racines.
Rôle	Sert à couper les aliments	Permet de déchirer les aliments	Permet d'écraser et de broyer les aliments	Permet d'écraser et de broyer les aliments

I.4 La plaque dentaire

La plaque dentaire est un dépôt microbien blanchâtre (c'est pourquoi il n'est pas visible à l'œil nu) qui se dépose régulièrement sur les dents et les prothèses chez chacun d'entre nous [10]. Elle est tenace et adhérente qui ne s'élimine pas par un simple rinçage à l'eau. Elle renferme des éléments naturels de la salive (mucine et albumine), de nombreux micro-organismes de la cavité buccale et un élément nutritif composé de débris alimentaires (hydrates de carbone). Elle se structure en 8 heures et la stratification des couches successives se calcifie en 48 heures pour former le tartre [11].

I.4.1 Effet de la plaque dentaire sur les tissus durs

Le tissu dur est composé principalement du **Calcium** et du **Phosphore**. Ces deux éléments inorganiques sont les plus abondants chez l'humain. Ils sont très importants puisqu'ils sont impliqués dans le processus de déminéralisation (voir partie II carie dentaire) et reminéralisation de l'os, de l'émail, de la dentine et du ciment. Le calcium et le phosphore se combinent pour former hydroxyapatite [12].

I.5 L'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite (HA) est une apatite qui est constitué d'ions Ca^{2+} entourés de deux ions OH^- et un PO_4^{2-} , sa formule chimique s'écrit alors $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, usuellement écrite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [13]. L'hydroxyapatite se présente sous forme cristalline et constitue 96 % à 97 % du poids total d'une dent [14].

On trouve aussi dans la dent 0,4 à 0,8 % de matériel organique et 3,3 à 3,6 d'eau [14]. Elle est la principale composante minérale de l'émail, de la dentine et du ciment [15].

La structure cristallographique de l'hydroxyapatite est représentée sur la (*figure I.2*). L'HA est formée d'un empilement de tétraèdres d'ions phosphate qui constituent deux types de tunnels parallèles à l'axe c : - le premier correspond à l'axe ternaire du cristal. Il est occupé par des ions calcium et son diamètre mesure environ 2 Å. - le second correspond à l'axe sénaire hélicoïdal et est situé au sommet de la maille élémentaire. Les parois de ce tunnel sont constituées d'atomes d'oxygène ou de calcium et il est occupé par les ions hydroxyde. La

taille de ce tunnel est de 3 Å pour l'HA. Les ions qui se trouvent dans les tunnels sont peu liés au reste du réseau qui constitue l'édifice stable, ce qui confère aux apatites des propriétés d'échangeur d'ions et d'accepteur de petites molécules (O₂, H₂O,...).

La maille cristalline, représentée en traits pleins sur la (*figure I.2*), contient deux motifs.

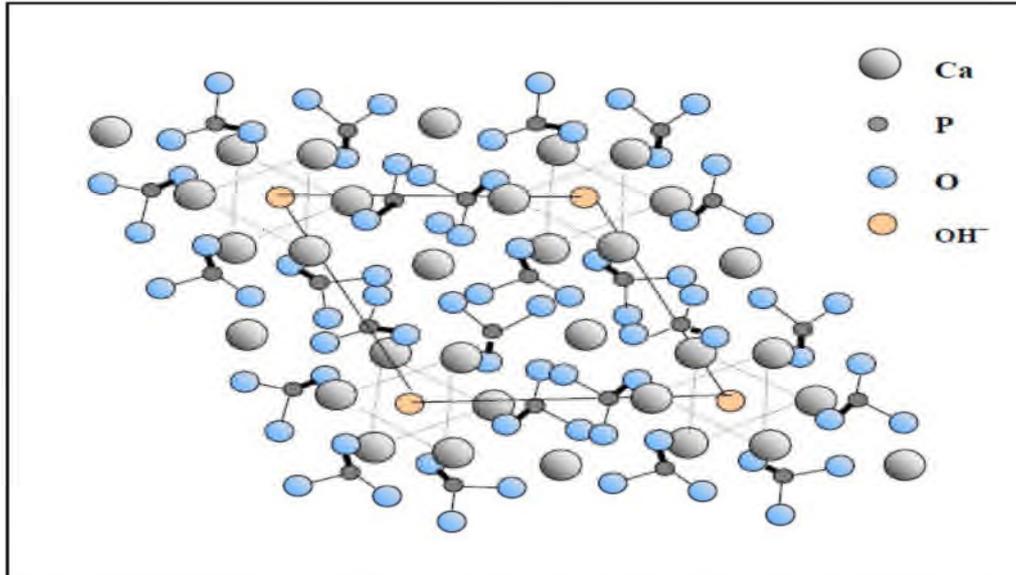


Figure I.2: Projection dans le plan de base (001) de la structure de l'hydroxyapatite [16]

I.6 Les compositions et les propriétés physiques des apatites humaines

Tableau I.2 : composition chimique minérale de divers tissus calcifiés et de l'HA [16]

Constituent	Email	Dentine	Os	HA
Ca (%)	37.6	40.3	36.6	39
P (%)	18.3	18.6	17.1	18.5
CO ₂ (%)	3.0	4.8	4.8	/
Na (%)	0.7	0.1	1.0	/
K (%)	0.05	0.07	0.07	/
Mg (%)	0.2	1.1	0.6	/
Sr (%)	0.03	0.04	0.05	/
Cl (%)	0.4	0.27	0.1	/
F (%)	0.01	0.07	0.1	/
Rapport Ca/P	1.59	1.67	1.65	1.67
Cristallinité	Bonne	Mauvaise	Mauvaise	Bonne

Malgré un rapport Ca/P proche de celui de l'hydroxyapatite phosphocalcique, les tissus calcifiés ont une composition chimique complexe, fluctuante et hétérogène qui limite la caractérisation physico-chimique de ces apatites d'origine biologique et rend la synthèse de leurs analogues délicate ; par conséquent, l'HA stœchiométrique est depuis longtemps un matériau modèle de choix pour l'élaboration de substituts osseux. La synthèse, la caractérisation et l'élaboration de matériaux pour comblement des os à base d'apatites carbonatées, nanocristallines et non-stœchiométriques, analogues au minéral osseux, est plus récent

Conclusion

La santé bucco-dentaire est essentielle pour l'état général de l'individu et de la qualité de sa vie. Elle se caractérise par l'absence de douleurs buccales ou faciales, de cancers buccal ou pharyngé, d'infections ou de lésions buccales, de parodontopathies (affection touchant les gencives), de déchaussements et perte de dents et troubles qui limitent la capacité de mordre, de mâcher, de sourire et de parler d'une personne, et donc son bien-être psychosocial [17].

Ce bien-être psychosocial dû à la dent dépendra donc de l'état de santé de la dent qui lui-même est lié à l'environnement de la dent et de son interaction avec son milieu immédiat.

Acide

Se dit d'une substance chimique pouvant libérer un ion hydrogène (H⁺). Le degré d'acidité est mesuré en unité de pH variant de 0 à 7, où 7 est neutre et 0 très acide. Selon le SIMDUT, une substance appartient à la catégorie des matières corrosives si son pH est égal ou inférieur à 2 en absence de données spécifiques.

Aliment cariogénique

Le potentiel cariogénique des aliments est lié à leur contenu en sucres traditionnels tels que le glucose et le fructose (monosaccharides), le saccharose, le maltose, le lactose (disaccharides), l'amidon (polysaccharide). La potentialité des différents types de glucides varie de façon considérable. Le **saccharose** est considéré comme le plus cariogénique car :

- c'est le plus courant des glucides alimentaires.
- c'est le sucre raffiné obtenu à partir de la canne à sucre ou de la betterave sucrière.
- il est naturellement présent dans la plupart des fruits et légumes et également introduit artificiellement en tant qu'édulcorant dans de nombreux produits alimentaires.
- il est facilement et rapidement fermentescible par les bactéries car son poids moléculaire est faible par rapport aux "sucres lents", tel l'amidon présent dans les pâtes, le riz, pommes de terre qui sont formés par de longues chaînes de glucose et qui ont des poids moléculaires élevés.

Apatite

L'apatite est un nom générique désignant des phosphates hexagonaux de composition assez variable, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})$. Trois espèces sont reconnues, nommées selon l'anion prévalent :

- Chlorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
- Fluorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
- Hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$.

Calcification

Dépôt de carbonate de phosphate (sous forme de sel) de calcium dans les tissus et les organes.

Dystrophie

Anomalie cellulaire ou tissulaire due au mauvais développement ou à la dégénérescence du métabolisme.

In vivo

Expérimentation biologique qui se fait dans l'organisme vivant.

L'amélogenèse

L'amélogenèse est la synthèse, la sécrétion, la minéralisation et la maturation de l'émail par les améloblastes.

Le métabolisme des bactéries

La très petite taille des cellules bactériennes ne leur permet pas de stocker toutes les molécules dont elles auraient besoin.

- Le métabolisme d'une bactérie est l'ensemble des réactions chimiques qui se produisent au niveau de la cellule bactérienne.

Microporeux

Le terme « microporeux » caractérise des éléments constitués de pores de très petite taille. Parmi ceux-ci, il existe des textiles microporeux, des tuyaux microporeux et même des peintures microporeuses.

Os alvéolaire

L'os alvéolaire est l'os qui entoure et maintient la dent sur l'arcade maxillaire, Il se forme et se développe autour des germes dentaires. La dent est reliée à l'os alvéolaire par le ligament alvéolo-dentaire ou des modonte.

Os maxillaire

Le maxillaire est un os pair, médian et symétrique participant au massif facial. On en dénombre deux, de chaque côté de la ligne médiane.

Parodontopathie

On regroupe sous le terme de maladies parodontales les maladies touchant les tissus de soutien des dents. L'ensemble de ces tissus est appelé parodonte. Le parodonte est constitué de quatre tissus: la gencive, l'os alvéolaire, le ligament alvéolo-dentaire et le cément.

pH

Mesure de l'acidité ou de la basicité d'une substance. Le pH est exprimé par une valeur numérique comprise entre 0 et 14.

Chapitre II : La carie dentaire

II.1 Introduction

A chaque fois qu'une personne boit ou mange, il reste sur les dents des aliments (liquides ou solide) contenant des amidons, des sucres en plus de bactéries qui vivent dans la cavité buccale. Ces dernières se combinent au débris alimentaires et forment un acide. Cet acide peut finalement détruire l'émail protecteur recouvrant les dents et entraîner la formation de cavités dénommées "caries dentaires". La carie dentaire est une maladie plurifactorielle due à la déminéralisation de l'émail [18]. Elle attaque une partie du collet des dents mise à nu, dans ce cas elle prend naturellement son origine dans le cément. Nous insisterons surtout sur les altérations que la carie fait subir à l'émail et à la dentine qui sont les tissus les plus importants de la dent [19].

Le fluorure est un agent préventif puissant de caries. Le rôle majeur du fluor s'exerce de façon topique, post-éruptive, par sa présence dans la cavité buccale tout au long de la journée. Il favorise la reminéralisation lors des pertes de substances. Il ralentit la déminéralisation lorsque le pH devient acide. Il inhibe partiellement le métabolisme des bactéries et donc le développement de la plaque dentaire et la production d'acides [19]. Un brossage régulier associé à l'utilisation régulière du fil dentaire contribue à éliminer les restes des particules alimentaires présentes dans la bouche et à réduire le risque de carie dentaire. [8].

II.2 Définition

Étymologiquement, le mot carie provient du latin *caries*, qui signifie pourriture, mais la carie dentaire n'est pas une simple lésion dégradant les tissus minéralisés de la dent mais bien une maladie infectieuse. Elle est d'origine externe et entraîne un ramollissement progressif des tissus durs de la dent, aboutissant à la formation d'une cavité. Sa progression peut être foudroyante et douloureuse [20].

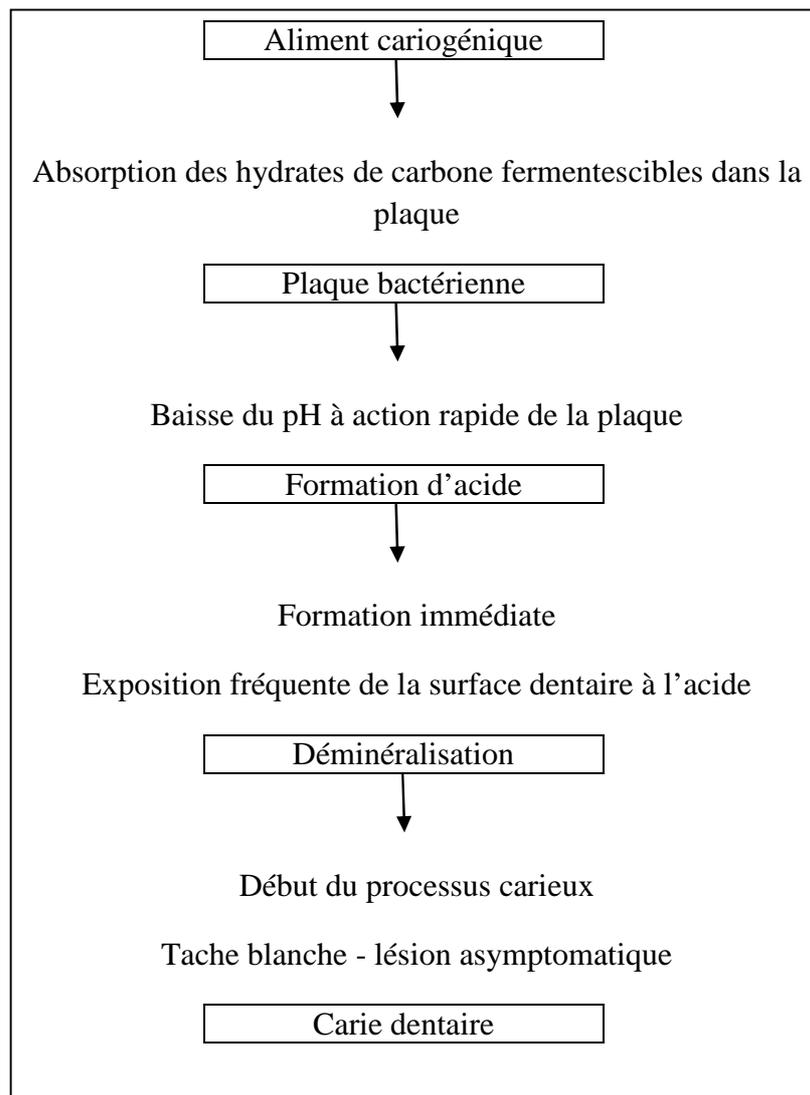
Selon Franck et Coll. : « la carie est avant tout une maladie bactérienne multifactorielle au cours de laquelle des actions diéto-bactériennes contribuent au développement de différents types de lésions carieuses par déminéralisation des tissus par les acides » [21].

II.3 Formation de la carie dentaire

À l'intérieur de la plaque dentaire qui se trouve à la surface dentaire, des changements se produisent. L'acide qui est issu de la plaque bactérienne attaque la dent et provoque ainsi la carie dentaire [20].

Les étapes successives de la carie sont succinctement décrites dans la *figure II.1* :

Figure II.1 : Les étapes de formation de la carie dentaire [20]



II.4 Développement de la carie dentaire

La carie se développe en 4 étapes de plus en plus difficiles à soigner les unes que les autres dépendant aussi de la gravité de l'attaque bactérienne [8].

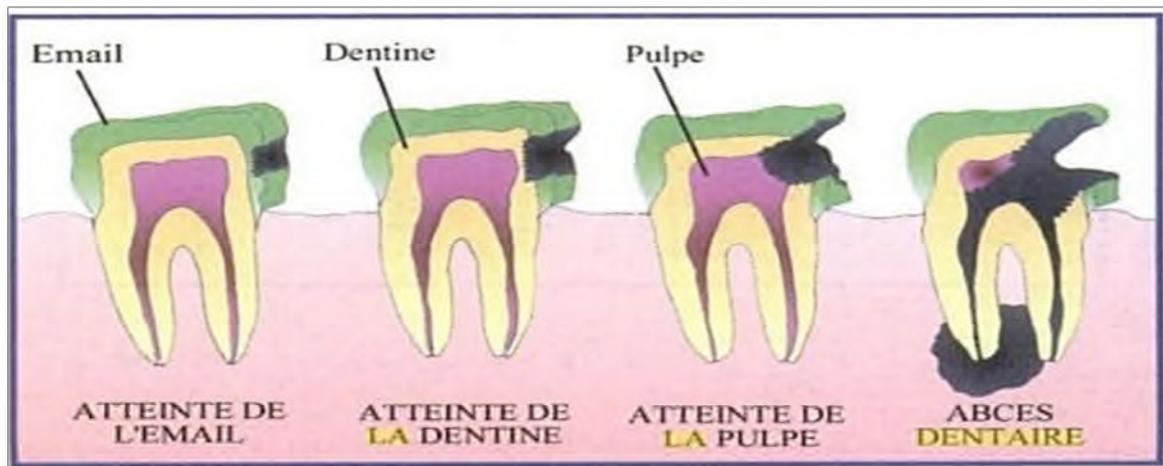


Figure II.2 : Développement de la carie dentaire [22]

- Dans un premier temps, l'émail est attaqué par les acides fabriqués dans la plaque dentaire. Une tache blanchâtre, indolore, apparaît à la surface de la dent [22]. À ce stade, il n'y a pas de sensation de douleur et le soin est plus facile [22].
- La carie s'approfondit via les bâtonnets d'émail et touche la deuxième partie de la dent : la dentine. A Ce stade, la dent est douloureuse, particulièrement sensible aux changements de température, [22] aux sucres et aux acides [8].
- La carie atteint ensuite la pulpe et donc les nerfs, causant de violentes douleurs appelées la *pulpite* [8].
- Enfin, la partie centrale, contenant le nerf, est attaquée [24]. Donc la carie finira par toucher la gencive et l'os sous-jacent : c'est l'abcès dentaire [8].

II.5 Facteur de protection de la carie dentaire

II.5.1 La salive

La salive est le liquide sécrété à l'intérieur de la bouche par les glandes salivaires, c'est le principal système de défense contre les facteurs de virulence des bactéries cariogènes [23]. Son pH varie de 6.8 à 7.2 [24]. Elle est constituée 99.5% d'eau, de protéines et d'électrolytes [23]. Elle protège les dents contre la carie dentaire en agissant de plusieurs façons, elle dilue et élimine les débris alimentaires. Son pouvoir tampon neutralise l'acide produit par les bactéries de la plaque. La salive possède aussi des propriétés antibactériennes grâce aux immunoglobulines sécrétrices, lysozymes, catalases, lactoperoxydases et autres enzymes qu'elle contient [Lagerlof et Oliveby, 1994]. Finalement, sa saturation élevée en ions

(phosphate, calcium et fluor) intervient dans l'équilibre entre la déminéralisation et la reminéralisation de l'émail [25].

L'importance de la salive pour le maintien d'une bonne santé dentaire est clairement démontrée par l'apparition de caries sévères chez les personnes souffrant d'une réduction du flux salivaire [25].

Remarque

- Le facteur de protection exercée par la salive est absent durant la nuit, car la sécrétion salivaire suit un cycle circadien. Après avoir atteint un sommet à la fin de l'après-midi, elle devient extrêmement basse durant le sommeil, ce qui accentue l'importance d'une bonne hygiène buccale avant le coucher [25].
- Chez un adulte, les glandes salivaires produisent chaque jour un litre à un litre et demi de salive pour humidifier les muqueuses de la bouche et faciliter la digestion des aliments. Seule la moitié de cette production quotidienne est secrétée lors des repas [26].

II.6 Etiologie et physiologie du processus carieux

II.6.1 La déminéralisation

Le composant minéral essentiel de l'émail est l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$). Dans un environnement à pH neutre, l'hydroxyapatite est en équilibre avec l'environnement aqueux local qui est saturé en ions de calcium (Ca^{2+}) et du phosphate (PO_4^{3-}). Lorsque le pH décroît, les ions acides réagissent préférentiellement avec les phosphates de la salive et de la plaque jusqu'à ce que soit atteint le pH critique pour la dissolution de l'hydroxyapatite qui est de 5,5. 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 sa structure cristalline : cette réaction correspond à la **déminéralisation** [21].

Dans un site de déminéralisation, les déplacements ioniques se feront en cascade en constituant de nombreux phosphates de calcium, en phase solide ou liquide. Dans tout le cas, l'atteinte d'un équilibre implique que la composition de la solution liquide, et en particulier son pH, est stable, c'est-à-dire que la composition salivaire est stable aussi [27].

II.6.2 La reminéralisation

La surface de la dent peut rester intacte grâce à la reminéralisation qui se produit de préférence à la surface de la dent et qui est induite par des niveaux accrus d'ions de calcium, de phosphate, de fluorures et par le pouvoir tampon des produits salivaires [28]. Le processus de reminéralisation peut être inversé si le pH est neutre et s'il ya suffisamment d'ions Ca^{2+} et de PO_4^{3-} dans l'environnement immédiat.

Deux processus indépendants ont lieu alors :

Soit les produits de dissolution de l'apatite deviennent neutres par tamponnement, soit l'action commune des ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} de la salive inhibe le processus de dissolution, ce qui permet la reconstitution des cristaux d'apatite partiellement dissous. Cette réaction correspond à la reminéralisation. 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 (dans le cas où si des ions fluor 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 [27].

II.6.3 Le cycle de déminéralisation-reminéralisation

Indépendamment de la maturité de l'émail et de la présence d'ions acides à la surface de la dent, la réaction générale du cycle de déminéralisation – reminéralisation peut être symbolisée par le diagramme de la (*figure II.3*).

Le phosphate de la salive et de la plaque commence à diminuer jusqu'à ce que soit atteint le pH critique pour la dissolution de l'hydroxyapatite qui est de l'ordre de 5.5 – 5.2. 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^{2+} et HPO_4^{2-} , formant ainsi la fluoroapatite ou apatite enrichie en fluor. 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^{2+} et HPO_4^{2-} sont conservés dans ce modèle hypothétique, la réaction est inversée et le processus de reminéralisation peut se produire comme le montre la (*figure II.3*) [27].

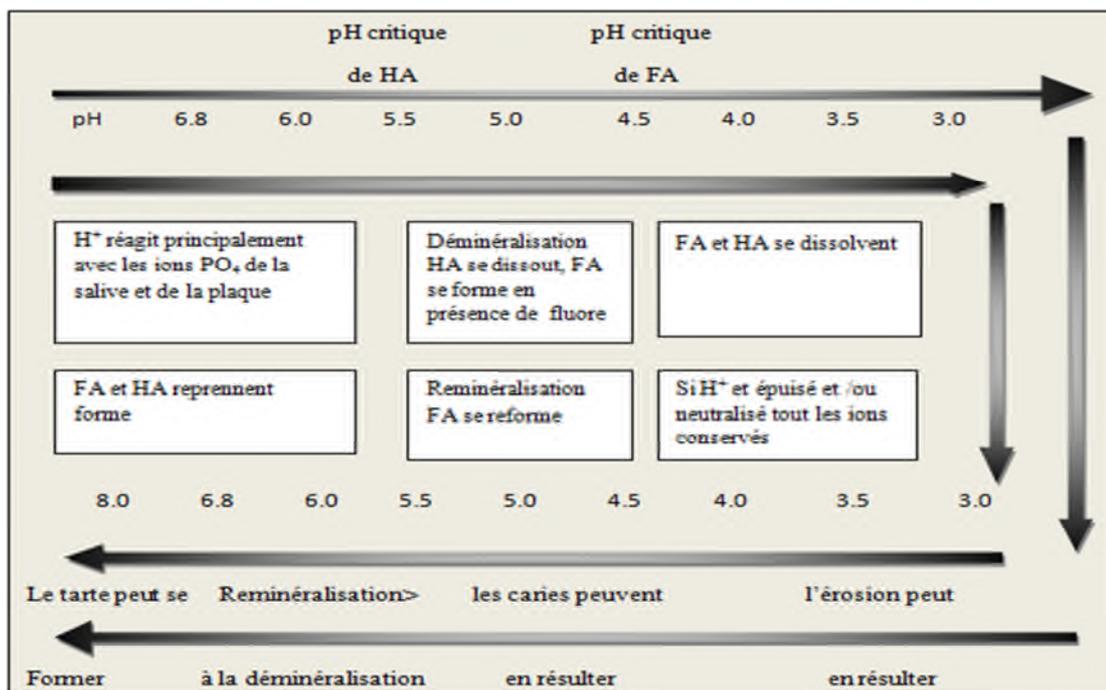


Figure II.3 : Cycle de déminéralisation – reminéralisation en fonction du pH [27]

FA : fluorapatite

HA : hydroxyapatite

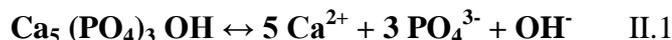
À chaque ingestion alimentaire, il se produit une déminéralisation induite par l'acide sur des zones de la surface de la dent situées en dessous de la plaque dentaire. La perte minérale est réversible lorsque la consommation de sucre est basse, que la consommation locale en fluor est forte et que le pouvoir tampon salivaire est suffisant (en d'autres termes, la reminéralisation se produit). La déminéralisation l'emporte sur la reminéralisation lorsque la consommation de sucre est élevée, que la consommation locale de fluor est faible et que le pouvoir tampon salivaire est insuffisant. Cette situation va induire la carie dentaire [27].

II.7 Les réactions qui se passent à la surface des dents

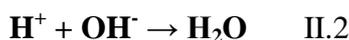
Pour comprendre pourquoi l'apport en fluor est nécessaire à la bonne protection de la dent, il faut tout d'abord examiner et comprendre le mécanisme de formation de la carie dentaire [29].

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'émail dentaire est composé de calcium, de Phosphore, d'Oxygène et d'Hydrogène, qui forment l'hydroxyapatite et dont la formule

chimique est: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ [30]. Cette molécule est en équilibre avec sa forme dissoute comme le montre l'équation suivante :

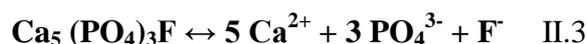


Les bactéries, comme le *Streptococcus mutans*, qui vivent dans notre bouche convertissent les glucides du sucre en acide lactique, source d'ions (H^+) [29]. Ces derniers réagissent avec les ions d'hydroxyde (OH^-) dissous d'après cette réaction bien connue :



Ceci a pour conséquence la diminution de la concentration des ions hydroxyde dans l'équilibre ci-dessus (équation II.1) Pour contrecarrer cette diminution, l'équilibre se déplacera de gauche à droite afin d'accroître la formation d'ions hydroxyde en solution. Le résultat final est la dissolution de l'hydroxyapatite dans l'émail. Si rien n'est fait pour l'arrêter ou inverser ce processus ou si on s'y prend trop tard, on aura la formation de carie [29].

Le mode d'action du fluor dans la prévention des caries peut être expliqué comme suit : les ions de fluor (F^-) ont la même charge et approximativement la même taille que les ions d'hydroxyde (OH^-). Ils sont donc en mesure, dans l'équilibre décrit ci-dessus, de les remplacer; ce qui entraîne la formation à la surface des dents de fluorapatite, ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) et un nouvel équilibre s'installe:



(F^-) étant une base faible par rapport à (OH^-), la fluoroapatite a tendance à moins réagir avec l'acide lactique. En conséquence, l'équilibre ci-dessus est surtout orienté vers la gauche, ce qui réduit les risques de carie [29].

Lorsqu'on boit ou on mange une matière acide le processus chimique suivant se déroule (réaction chimique à la base des caries ou et de la déminéralisation) [28] :

- Réaction de **déminéralisation**

Alimentation → **Sucre** → **Plaque** → **Acide organique**

(Régime alimentaire) (glucides) (bactéries) (pH acide)

Email → **H⁺ (acide organique)** → **Ca²⁺ + PO₄**

(Hydroxyapatite) pH acide (démminéralisation) (l'émail se dissout)



Le (H⁺) correspond à la présence d'acidité dans notre salive, c'est ce qui induit la formation de la carie.

C'est pour cette raison que nous trouvons le fluore dans les dentifrices qui est un oxydant fort, celui-ci va prendre un hydrogène de l'eau pour régénérer le (OH⁻) et inverse cette réaction. Qui devient une réaction de reminéralisation .

La perte minérale est réversible lorsque la consommation de sucre est basse, que la consommation locale en fluor est forte et que le pouvoir tampon salivaire est suffisant (en d'autres termes, la reminéralisation se produit) [29].

- Réaction de **reminéralisation**

Salive et fluide → **Produits azotés** → **Plaque bases organique** → **pH alcalin**

(Protéines acides aminés)

(Bactéries)

Ca²⁺ + PO₄ → **Hydroxyapatite**

de salive et fluide g émail reminéralisé

Le schéma ci-dessous (*figure III.4*) résume et explique comment les différentes réactions chimiques déminéralisation-reminéralisation se passent à la surface de la dent après chaque injection alimentaire.

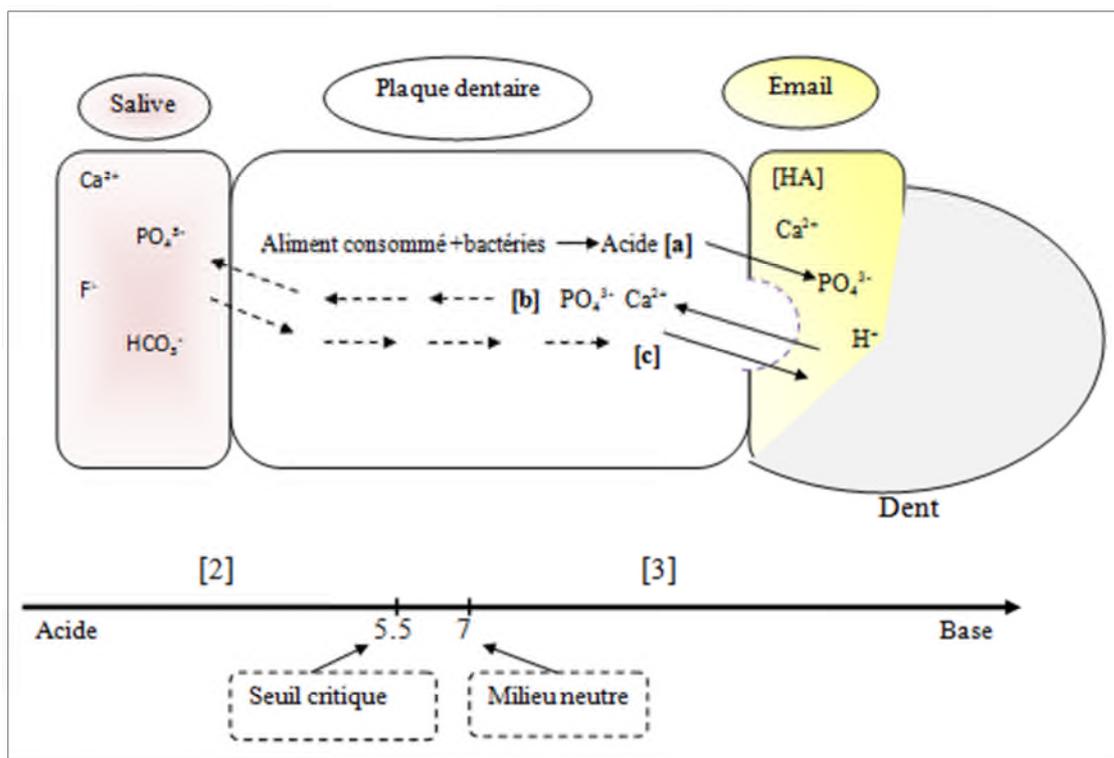


Figure II.4 : Mécanisme de la carie dentaire

[a] la dent est attaquée par les acides dans la plaque et la salive.

[b] calcium et phosphate de l'émail se dissolvent dans le processus de déminéralisation.

[c] fluorure, de phosphate et de calcium ré-entrent dans l'émail dans un processus appelé la reminéralisation.

II.8 Prévention de la carie dentaire

Le premier responsable reconnu de la carie est le sucre, la prévention de la carie passe par une forte diminution des sucreries et par une hygiène bucco-dentaire rigoureuse [31].

Le meilleur moyen de prévenir la carie est d'intégrer le fluor dans le régime alimentaire de base afin de maintenir un taux de fluor dans la cavité buccale tout au long de la journée [32].

II.8.1 Le rôle du fluorure

En théorie, il devrait être possible de contrôler toutes les caries, à condition qu'il y ait suffisamment d'ions de fluorures en contact avec la surface de la dent tout au long de chaque épisode de déminéralisation [28].

Le fluorure aide à prévenir la carie en ralentissant la dégradation de l'émail et en accélérant le processus de reminéralisation. Les nouveaux cristaux d'émail sont plus durs, plus gros et plus résistants aux acides [28].

Cependant, un excès de fluor peut être problématique en provoquant des troubles appelés fluorose dentaire [33].

Les mécanismes d'action des fluorures sont les suivants :

- ralentissement de la déminéralisation,
- accélération de la Reminéralisation,

Conclusion

La carie dentaire est un problème répandu à l'échelle mondiale, elle fait partie des lésions les plus difficiles à diagnostiquer et ceci tout particulièrement au stade le plus précoce. Son traitement peut se révéler onéreux et provoquer des infections, des douleurs et la perte de dents. Une carie dentaire peut être contrôlée grâce à des chirurgiens dentaires qui consistent en un détartrage minutieux des dents, des conseils pour une alimentation saine et l'utilisation de fluorure pour éviter toute aggravation de la carie. En cas de progression d'une carie, la chirurgie dentaire peut être associée à une prise en charge qui consiste à combler et à restaurer la dent dans laquelle les trous, dus à la carie, empêchent tout nettoyage. Les obturations vont améliorer l'apparence de la dent et permettre au patient de la nettoyer [34].

L'utilisation du fluorure prévient la carie dentaire. Il est donc un excellent allié lors des visites périodiques chez le dentiste, parce qu'il protège l'émail des dents des acides qui causent la carie grâce à un effet cariostatique [35].

De par son mécanisme, le processus carieux concerne tous les individus avec des dents. Il concerne donc toute la population mais à des degrés divers [34].

Chapitre III : La spectrométrie Raman

III.1 Introduction

La spectroscopie Raman est une technique spectrométrique dont le principe est la diffusion inélastique de la lumière. En enregistrant la diffusion Raman d'une source laser monochromatique, cette technique est utilisée pour étudier les modes vibrationnels d'un système moléculaire. La lumière interagit avec le système moléculaire, impliquant une augmentation ou une diminution de l'énergie des photons du laser. Ces modifications de l'énergie donnent des informations sur les modes vibrationnels du système et donc implicitement sur sa composition moléculaire. Grâce à la propriété d'unicité des signatures Raman de chaque composante moléculaire, la spectroscopie Raman est une technique puissante d'analyse de la composition moléculaire et de la structure d'un échantillon. La spectroscopie Raman a de nombreuses applications telles que dans le domaine biomédical, agroalimentaire, archéologique...

L'analyse usuelle des spectres Raman est une analyse visuelle par un expert des bandes Raman (forme, position, intensité, largeur...). Cette solution est actuellement dépendante de l'expérience de l'expert et de la complexité de l'échantillon analysé. Elle est améliorée par l'utilisation de méthodes informatiques plus complexes dès que le nombre d'espèces chimiques composant l'échantillon analysé est grand ou que les espèces chimiques d'intérêt sont faiblement concentrées ou que les spectres Raman enregistrés sont déformés par l'instrumentation [36].

Dans ce chapitre nous allons étudier la spectroscopie Raman sous trois aspects : principe, appareillage et utilisation. Nous appliquerons ensuite cette technique au diagnostic de la carie dentaire.

III.2 L'effet Raman

III.2.1 Historique

En 1922 le physicien français Léon Brillouin a mis en évidence la diffusion inélastique de la lumière, puis 1923 l'autrichien Adolf Smekal a confirmé ces résultats. En 1925 Kramers-Heisenberg ont décrit les phénomènes optiques du deuxième ordre et les inclus dans sa théorie. Cependant, tous les résultats précédents restèrent exclusivement dans le domaine du théorique [37].

Il a fallu attendre 1928 pour observer le phénomène expérimentalement, à travers les travaux du physicien indien Chandrasekhar Venkata Raman en Inde (Prix Nobel en 1930) et

ceux du physicien soviétique Mandelstam. Tous ces travaux ont été réalisés sur les liquides, l'analyse des solides a été réalisée pour la première fois par Y. Rocard quelques temps plus tard [38].

3.2.2 Principe

L'effet Raman consiste en l'existence d'un spectre décalé en fréquence dans la lumière diffusée par un échantillon soumis à une illumination monochromatique (par exemple un laser). Une partie de cette lumière est absorbée par l'échantillon et l'autre est diffusée dans toutes les directions avec la même énergie que les rayonnements incidents [39]. C'est la diffusion élastique ou bien la diffusion Rayleigh.

Ces phénomènes ont été bien maîtrisés, mais en 1928 le physicien Indien Raman a remarqué qu'une petite fraction de la lumière diffusée, de l'ordre de $1/10^7$ des photons incidents, présente des longueurs d'ondes différentes de celle de la longueur de l'onde excitatrice. C'est la diffusion inélastique [39].

Ce spectre de très faible intensité est difficile à observer comparé à celui de la lumière diffusée sans changement de fréquence (diffusion Rayleigh). Ce changement de fréquence est lié aux vibrations des édifices atomiques (molécules et autres structures supra-atomiques). Pour cette raison la spectroscopie Raman, comme la spectroscopie infrarouge, permet de caractériser nos échantillons et de faire ainsi des analyses qualitatives et quantitatives [38].

III.2.3 Les types de diffusion

Soit une molécule possédant deux niveaux d'énergie de vibration soumise à une onde électromagnétique de fréquence ν_0 . Suivant la fréquence des photons incidents, on observe plusieurs phénomènes :

- Si le photon incident a la même énergie qu'un niveau de vibration, il y a absorption du photon, principe de la SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.
- Si le photon incident a une énergie très supérieure aux niveaux d'énergie de vibration, on observe un phénomène de DIFFUSION : (Rayleigh, Raman stock et Raman anti-stock)

⇒RAYLEIGH, si le photon incident et le photon diffusé ont la même énergie.

⇒ RAMAN STOCKES, si le photon diffusé est de plus faible énergie. Le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental E_i à l'état excité E_f [40].

On pose : $E_0 + h\nu_m = E_f$ et $E_0 = E_i$

$$h\nu_0 < h\nu_m \text{ tel que } E_f - E_i = h\nu_m - h\nu_0 > 0 \quad [37]$$

⇒ RAMAN ANTI-STOCKES si le photon diffusé est de plus grande énergie. La molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité E_f à l'état fondamental E_i [40].

$$h\nu_0 > h\nu_m \text{ tel que } E_f - E_i = h\nu_m - h\nu_0 < 0 \quad [37]$$

D'une manière plus générale, lors de l'excitation par un photon d'énergie $h\nu$, la molécule transite dans un état virtuel et redescend sur un niveau réel. La relaxation se fait alors selon trois processus comme le montre la (*figure III.1*):

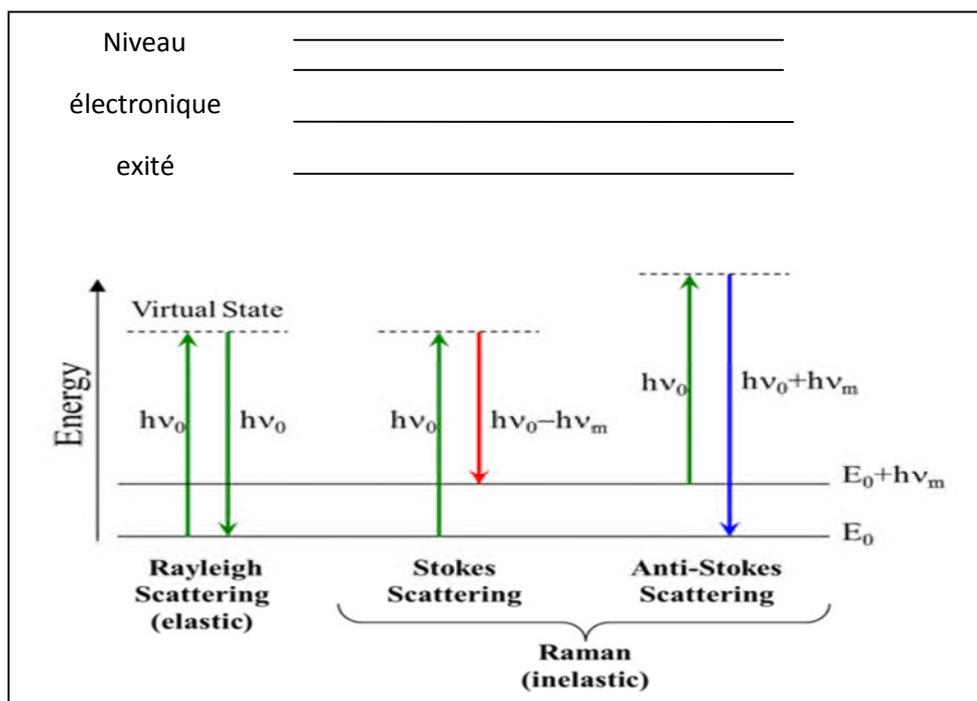


Figure III.1 : Diagramme énergétique issu de la théorie quantique décrivant le processus d'excitation et de désexcitation photonique par la diffusion Raman et Rayleigh [41].

Cela se traduit par des raies de diffusion (*figure III.2*) :

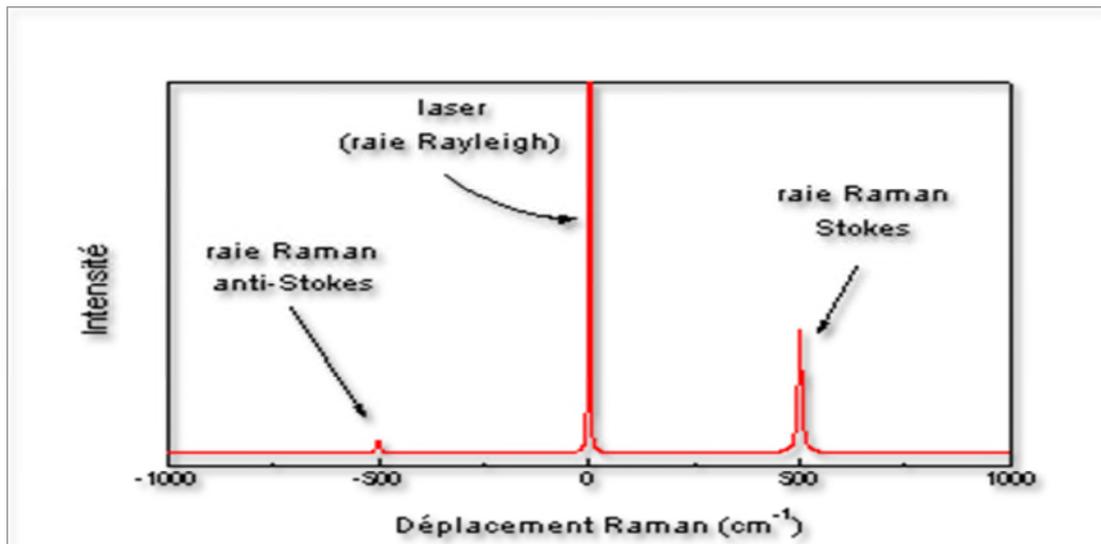


Figure III.2 : Rais de diffusion Raman [42]

Les fréquences des raies Raman, généralement exprimées en nombre d'onde, sont rapportées à la raie excitatrice du laser prise comme origine. Ces valeurs sont reliées aux énergies de vibration de la molécule.

Remarque

- l'intensité des raies Stokes est plus importante (~ d'un facteur 1000) que celles des raies anti-Stokes. Les spectres Raman sont donc généralement étudiés dans la région des raies Stokes [40].

III.2.4 L'effet Raman de résonance

La diffusion Raman de résonance est un cas particulier de l'effet Raman et intervient lorsque la longueur d'onde de la radiation excitatrice est voisine de celle d'une transition électronique de la molécule étudiée. Ce phénomène conduit à une augmentation de l'intensité Raman. Elle se caractérise principalement par une exaltation importante des intensités des raies jusqu'à un facteur 10^6 [38]. L'inconvénient majeur de cette méthode est l'augmentation d'intensité de la fluorescence, qui peut masquer le spectre Raman de la molécule et aussi la photo dégradation de l'échantillon [43].

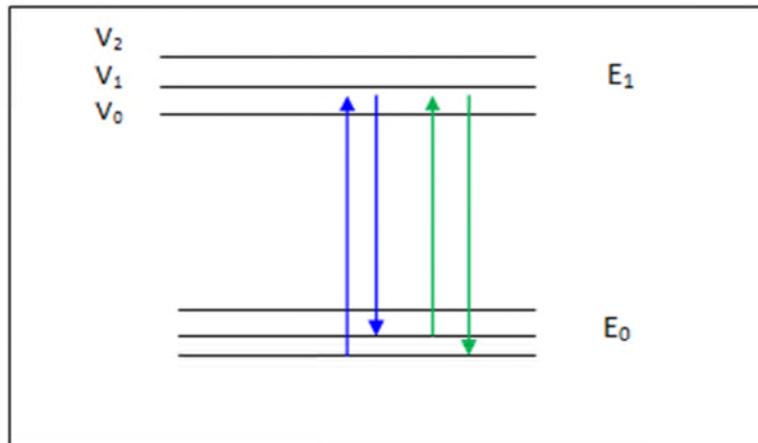


Figure III.3 : Diffusion Raman de résonance (stokes et anti-stokes)

III.3 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive basée sur le principe d'interaction inélastique photons-matière (effet Raman). Elle consiste en l'étude des variations d'énergie entre le photon incident et le photon diffusé.

Ces différences sont proportionnelles aux vibrations et aux rotations des molécules du composé étudié.

III.3.1 Le principe de la méthode

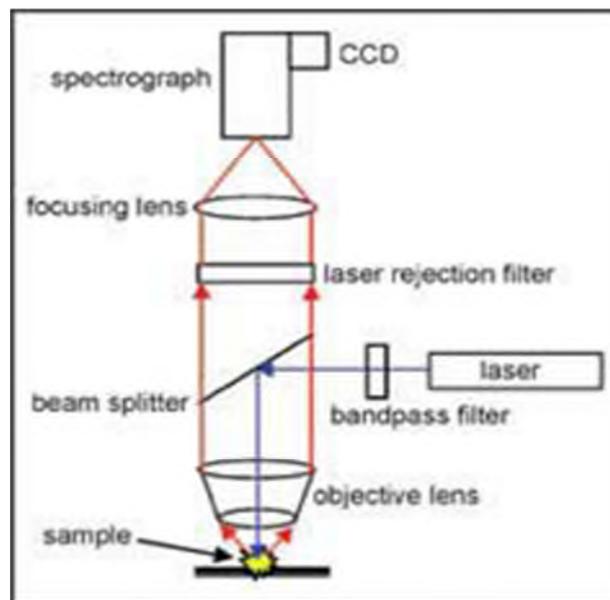


Figure III.4 : Schéma du montage d'un spectromètre Raman [44]

En **spectroscopie Raman**, on explore les niveaux d'énergie des molécules en analysant les fréquences d'un rayonnement diffusé par les molécules [39]. La technique de spectroscopie Raman permet d'obtenir les spectres (vibrationnels) de matériaux en analysant la lumière diffusée provoquée par une excitation laser monochromatique (UV visible ou proche du visible). La méthode possède plusieurs avantages par rapport à l'absorption IR, une préparation simple ou nulle de l'échantillon, facile analyse spectrale de groupe facile et enfin le signal Raman varie de manière linéaire avec les concentrations minérales chimiques. Dans les systèmes de spectromètres de micro-Raman, les échantillons sont placés sous un microscope optique et peuvent être analysés avec une bonne résolution latérale (- 1 mm) [45].

3.3.2 Instrumentation de la spectroscopie Raman

- **Installation de spectroscopie**

Une installation de spectrométrie Raman comprend :

1 - une source laser qui délivre une radiation monochromatique (de fréquence stable et connue) dont le faisceau est focalisée sur l'échantillon à analyser par une optique appropriée.

Les lasers sont utilisés comme sources de radiation dans les spectromètres Raman, cela pour deux raisons :

- ✓ Que les déplacements de fréquences entre le rayonnement dispersé et la radiation fortement monochromatique d'un laser soient les mêmes pour la même vibration moléculaire.
- ✓ Que les intensités des radiations diffractées sont faibles et que l'on a donc besoin de faisceaux incidents intenses, comme ceux produits par un laser [39].

2 – un porte-échantillon

3 - une optique de collection de la lumière diffusée et de couplage avec le dispositif d'analyse spectrale (spectromètre)

4- un système d'analyse spectrale (spectromètre).

5 - un détecteur de rayonnement très sensible [38]. Ce détecteur est un dispositif qui convertit un rayonnement en un courant électrique ou une tension, reconnus par un système de traitement ou d'affichage du signal approprié. Les détecteurs peuvent comporter, soit un seul

élément sensible aux radiations, soit plusieurs petits disposés en réseaux mono- ou bidimensionnels.

De nos jours une camera CCD de haute sensibilité est couplée à un spectrographe. Ce montage nous permet d'avoir la totalité du spectre sans bouger le réseau de diffraction. Ceci optimise le temps d'acquisition est nous libère des pièces mécaniques mobiles.

En choisissant le matériau approprié, les photodiodes peuvent être utilisées pour détecter des radiations dans une large gamme de longueur d'onde [39].

6 - une électronique d'acquisition et de traitement des données spectrales [38].

- **Imagerie spectrale**

Les installations de spectrométrie Raman ne sont plus uniquement limitées à l'obtention de spectres de diffusion mais permettent aussi de dresser des cartes en deux ou trois dimensions, caractéristiques des espèces chimiques présentes dans l'échantillon avec un pouvoir de résolution de l'ordre du micromètre. Grâce aux progrès technologiques de ces dernières années, l'imagerie spectrale a pu s'imposer comme un véritable outil analytique au service des scientifiques au même titre que la microanalyse locale par effet Raman [38].

III.4 Le spectre Raman

Le premier spectre Raman a été réalisé par C.V. Raman le 28 février 1928. Il se présente comme une courbe qui donne le nombre de photons diffusée en fonction des déplacements des fréquences exprimés en cm^{-1} [43].

Le spectre Raman est constitué de deux séries de raies distribuées symétriquement par rapport à la raie Rayleigh, ou en d'autres mots, la raie d'émission du laser utilisé pour la mesure (voire *figure III.2*).

Les spectres Raman sont obtenus en irradiant l'échantillon avec une puissante source de rayonnement visible ou infrarouge monochromatique. Ces sources sont à l'heure actuelle des lasers. La forme du spectre Raman nous renseigne sur la symétrie du composé : plus le pic est fin plus le composé est symétrique [43].

Le nombre d'onde ν est défini par la relation suivante :

$$\nu = 1/\lambda = \nu/c$$

Avec :

$\bar{\nu}$: nombre d'onde (cm^{-1})

λ : longueur d'onde de la radiation (cm)

ν : fréquence de la radiation (Hz)

c : vitesse de la lumière dans le vide

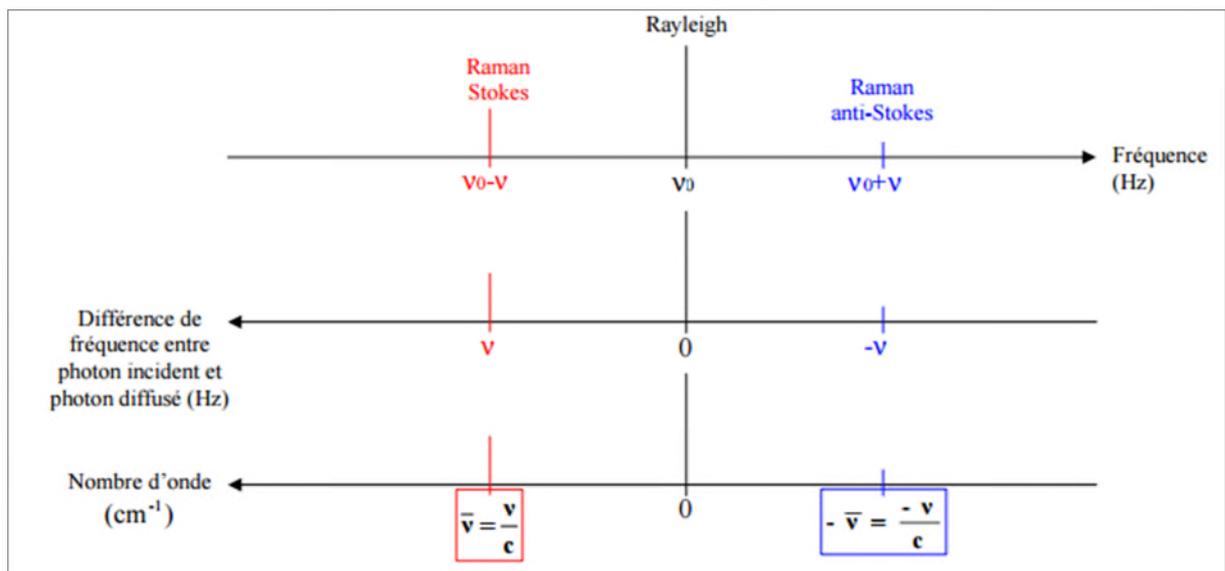


Figure III.5 : Correspondance entre fréquence et nombre d'onde [46]

III.4.1 L'intensité des raies

Départ de la section efficace de diffusion Raman et du nombre de liaisons moléculaires irradiées par le laser.

III.5 Domaines d'applications de la spectroscopie Raman

De nos jours, la spectroscopie Raman est principalement utilisée dans de nombreux domaines tels que le suivi de processus chimiques, les diagnostics médicaux ou la caractérisation des cristaux ... Cette technique de caractérisation est également utilisée dans des conditions assez particulières comme la détection et l'analyse des particules en suspension

dans l'air, les lidars pour le sondage de l'atmosphère, l'étude des objets archéologiques, les analyses *in vivo*...

Application aux Matériaux

- **Céramiques** : possibilité d'analyse des volumes d'échantillons comparables aux dimensions des grains et inclusion dans les matériaux céramique [38].
- **Polymère** : détermination de la structure chimique (C=O, C=C, O-H, C-O, C-C, C-S, ... etc.) [49].
- **Microélectronique** : permettent de déduire la distribution spatiale de nombreuses grandeurs physiques telle que les contraintes et les orientations cristallographique locales, ou encor les concentrations et mobilité des porteurs de charge libres [38].

Application à l'environnement

- caractérisation de polluant ou contaminant [47].

Application à la Biologie

- analyse de calculs urinaires
- microcristaux dans les myxomycètes
- concrétions intracellulaires [48].

Application à la pharmacie et la médecine

- Caractérisation des composés et notamment la répartition des composés actifs dans une préparation [47].
- Identification des constituons des calculs biliaires et rénaux et l'aide dans l'établissement des diagnostics [38].

Application à la géologie

- Analyse et identification des minéraux par micro spectrométrie Raman [47].
- Détermination inclusion solide dans une matrice transparente.
- Analyse de microfossiles [48].

III.6 Les avantages de l'analyse Raman

La spectroscopie Raman est l'une des méthodes d'analyse les plus utilisées notamment dans les laboratoires de recherche. Elle est reconnue pour ses multiples avantages :

- Pas de préparation de l'échantillon avant l'analyse [49].
- Analyse non destructive [49].
- Bonne résolution spatiale meilleure en microscopie (1 à 5 μm suivant la longueur d'onde λ du laser utilisée) [49].
- Le domaine de diffusion Raman est long, variant de 50 à 4000 cm^{-1} sans changement d'instrumentation (analyse aisée des fréquences $< 400 \text{ cm}^{-1}$) [38].
- Possibilité de caractériser des échantillons sous forme gazeuse, solide cristallisé ou amorphe (verres, catalyseurs, semi-conducteurs, matériaux carbonés, composés inorganiques, organométalliques, biologiques, minéraux, polymères...), ou liquides (purs ou en solution) [37].
- L'analyse Raman est favorable aux échantillons purs comme elle est favorable aux mélanges, dans lesquels elle peut identifier les phases et les composés chimiques [38].

III.7 Les inconvénients de l'analyse Raman

- Analyse quantitative doit être faite avec précaution.
- Sensibilité de moins bonne qu'en infrarouge (FT Raman).
- Échantillon d'épaisseur d'au 100 μm .
- Les échantillons fluorescents (même si l'excitation est dans le proche infrarouge) cachent l'effet Raman (le signal Raman est masqué).
- Bibliothèque de spectres encore incomplète [49].

III.8 La spectroscopie Raman et IR

La spectroscopie Raman et infrarouge sont complémentaires et sont essentiellement utilisées pour déterminer les différences d'énergie entre les états vibrationnels des molécules et des solides. Ceci permet d'identifier les composants de l'échantillon analysé [50].

La nature différente des deux processus d'interaction à l'origine de l'effet Raman et de l'infrarouge (absorption, réflexion ou émission) font que certaines vibrations seront seulement actives en infrarouge alors que d'autres seront seulement actives en Raman (règle d'exclusion mutuelle), d'autres le seront pour les deux ou ni l'une ni l'autre. Par conséquent, pour construire une image vibrationnelle complète d'une molécule il faut utiliser les deux techniques. La spectroscopie Raman sera plus efficace pour détecter les changements de polarisation (lors de la vibration) [51].

Comme exemple nous présentons les spectres Raman et infrarouge(IR) de 2,5 dichloroacétophénone de la (*figure III.6*):

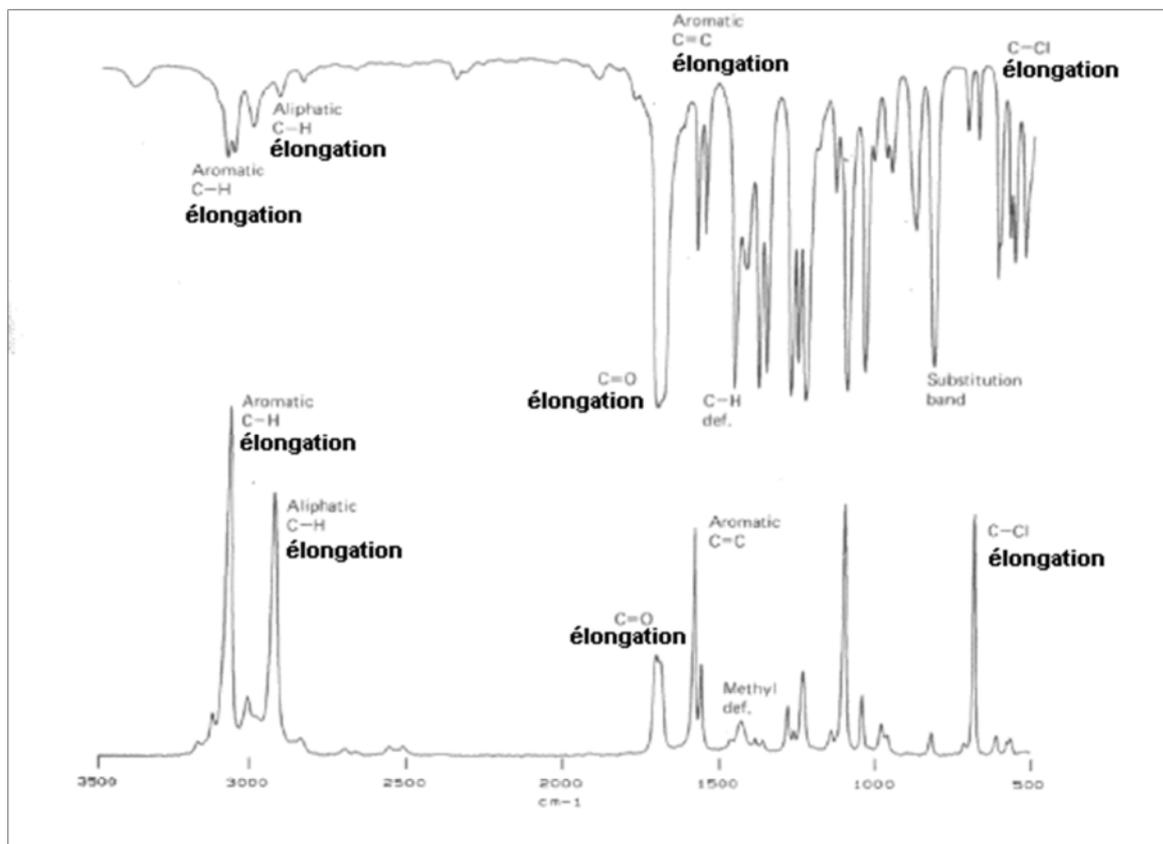


Figure III.6 : Comparaison du Spectre IR en haut et du Spectre Raman en bas du 2,5 dichloroacétophénone [52]

- On observe les mêmes vibrations moléculaires dans les deux spectres, ceci, car nous avons la même molécule, donc, les mêmes niveaux vibrationnels.
- L'intensité de ces bandes moléculaires diffère car elles ne sont pas issues du même effet physique.

- Notons aussi que d'après les équations de la mécanique quantique, la spectroscopie IR est adaptée aux transitions symétriques, alors que la spectrométrie Raman l'est pour les transitions antisymétriques.

En conclusion, les spectres Raman et infrarouge d'une molécule représentent chacun une partie de son historique vibrationnelle, et le seul moyen d'examiner le comportement vibrationnel complet d'une molécule est d'étudier les deux spectres [50].

III.9 Montage de notre spectromètre Raman

Le spectromètre Raman utilisé a été réalisé au sein de l'Equipe LuMaNo du laboratoire PCMC de la faculté des Sciences Exactes. Nous avons participé à son montage. Nous nous sommes occupés du choix des filtres et des optiques et puis de son montage final. Le laser utilisé est de fabrication chinoise et d'une longueur d'onde de 532nm et une puissance maximale de 150 mW. Nous pouvons varier la puissance en variant la tension d'alimentation entre 1,7 et 2.2 Volts.

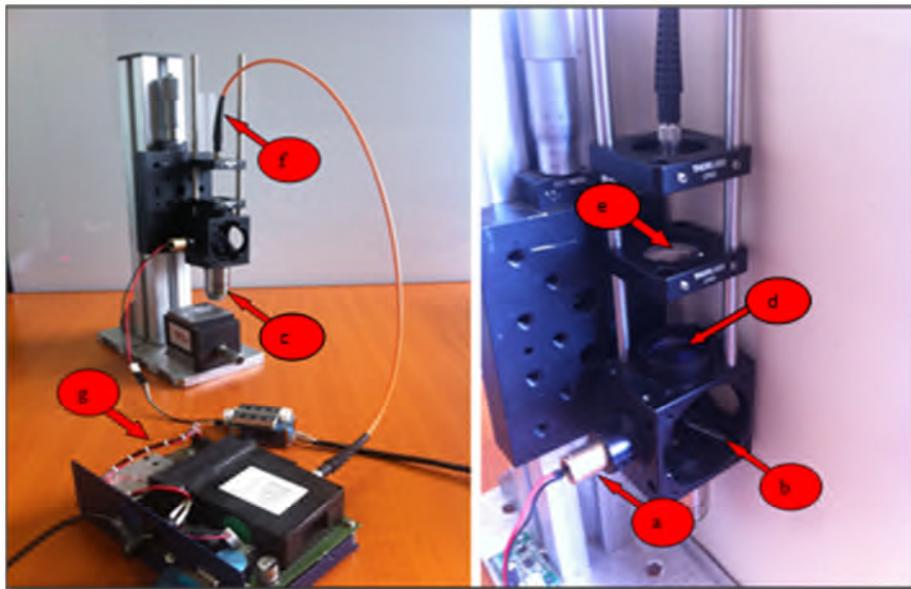


Figure III.7: Montage de notre spectromètre Raman

La (figure III.7) montre notre montage de spectrométrie Raman. Un signal laser est émis par le Laser (a), puis nettoyé par un filtre spécifique qui ne laisse passer que la longueur d'onde dont nous avons besoin 532 nm (figure III.8). Grâce à un miroir dichroïque de 50% de Transmission et 50% de réflexion (b) et un objectif de microscope (c), le laser est collimaté

et focalisé sur l'échantillon à analyser. La lumière diffusée par effet Raman est alors collectée par le même objectif de microscope et repasse par le

miroir dichroïque et ensuite par un filtre Raman (**d**) qui bloque le laser et ne laisse passer que les longueurs d'onde plus élevées, donc le signal Raman (**figure III.9**). Ce signal est collimaté par une lentille convergente (**e**) et focalisé à l'entrée d'une fibre optique (**f**) qui conduit le signal vers le détecteur (spectromètre à barrette CCD) (**g**). Le détecteur enregistre le signal et un spectre est créé. Tout ceci est installé dans une chambre optique dans le noir.

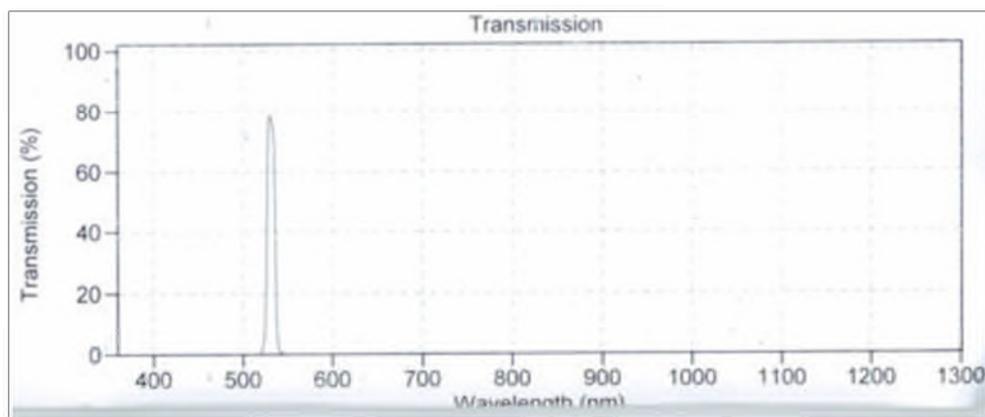


Figure III.8 : Filtre nettoyant ne laissent passer qu'un faisceau étroit à 532 nm

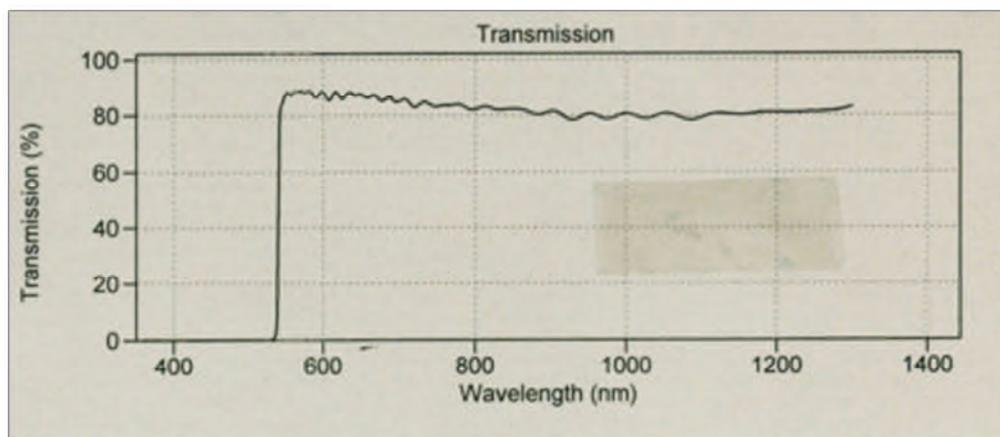


Figure III.9 : Filtre Raman à 540 nm

III.10 Conclusion

On conclut que la spectroscopie Raman est une technique qui a évolué à partir de ce qui était autrefois considéré comme un phénomène de recherche intéressant en un précieux outil d'analyse. Cette technique est surtout utilisée en chimie elle permet de connaître les

structures chimiques et moléculaires d'un échantillon et elle peut être utilisée séparément ou en combinaison avec d'autres techniques pour identifier toutes les particules dans un échantillon. Pour ce faire, on soumet l'échantillon à un rayonnement laser [53].

L'effet Raman, un processus de diffusion de la lumière par les molécules, obéit à des exigences et donc des lois, différentes de celles qui s'appliquent en absorption ou en émission. C'est la variation de polarisabilité de la molécule qui gouverne ce processus. Les règles de sélection sont modifiées et l'on a accès ainsi des informations non disponibles en spectroscopie infrarouge [53].

En tant que technique complémentaire IR, la Spectrométrie Raman offre des avantages dont la préparation minimale de l'échantillon.

Chapitre IV :
Techniques d'analyse

IV.1 Introduction

Dans ce chapitre nous présenterons les protocoles expérimentaux des différentes techniques d'analyse autres que la spectrométrie Raman que nous avons ultérieurement de cette étude.

Notre objectif est la compréhension et puis la mise au point de méthodes d'analyse pour la caractérisation et l'identification des constituants et des éléments présents dans nos matériaux (objets), à savoir les dents. Les approches proposées doivent alors être adaptées à l'étude de ces objets.

Le premier critère est que l'analyse elle-même ne doit pas engendrer d'altérations de l'objet étudié. La seconde est que ces méthodes utilisées doivent être complémentaires pour l'identification de nos matériaux. Certaines nous renseignent sur les éléments présents, d'autres nous donnent la structure des molécules (par le biais des vibrations moléculaires).

Les techniques d'analyse non destructives sont d'une grande importance pour les recherches. Parmi les techniques répondant à ces critères: la spectroscopie Raman(SR). Mais en plus dans notre cas, pour qu'elles soient êtres utilisable " in vivo", le caractère non destructif est fondamental. Ceci n'est possible alors qu'avec la spectroscopie Raman.

IV.2 Matériaux utilisés

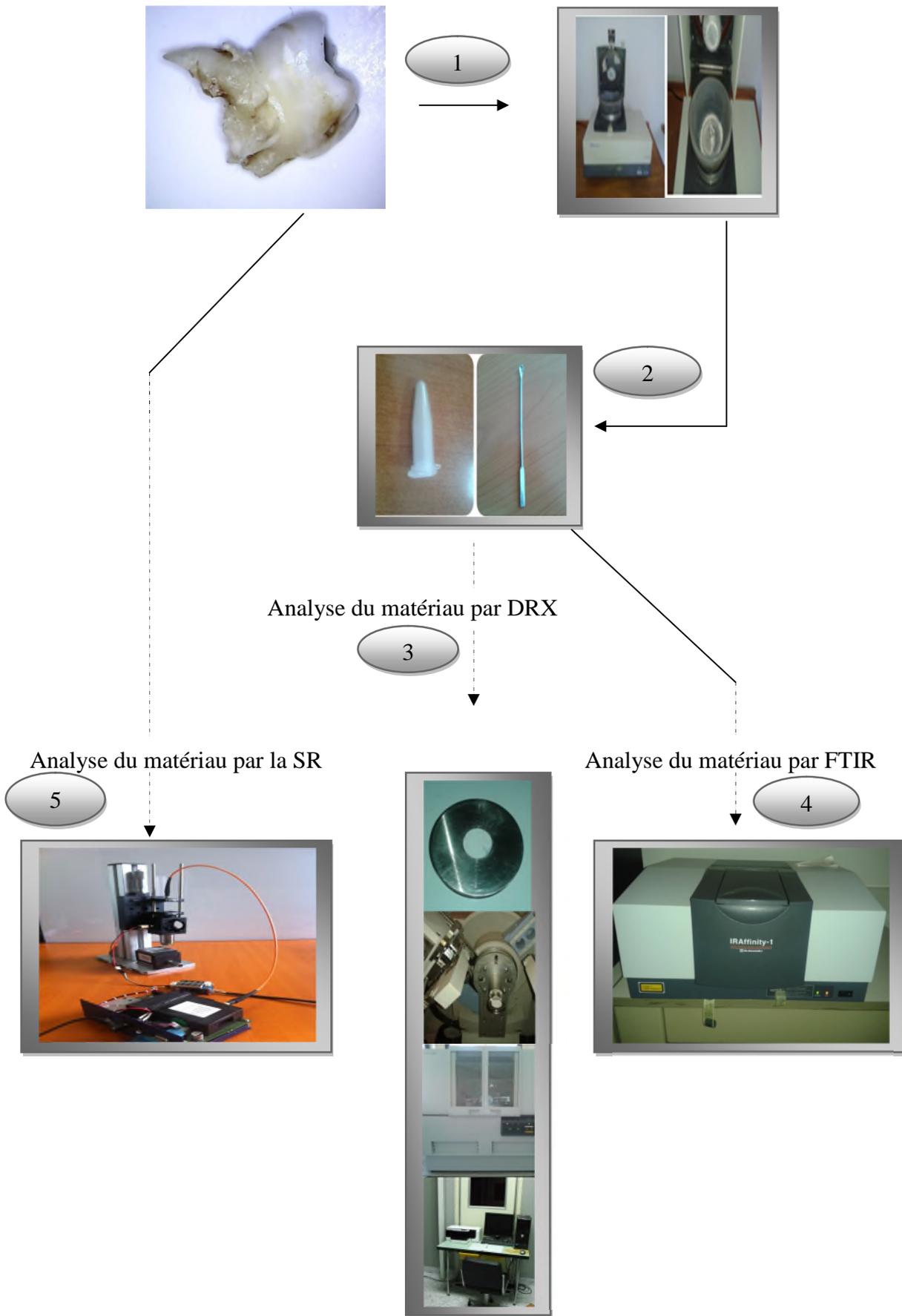
Comme nous l'avons mentionné plus haut, l'objectif de notre travail est l'étude et le diagnostic de la carie dentaire par différentes méthodes. Le matériau utilisé dans nos analyses et bien évidemment les dents et sont collectées chez des chirurgiens dentaire. Pour effectuer certains de nos analyses on doit d'abord préparer les différents échantillons : bien broyer à l'aide d'un broyeur.

IV.3 Matériels utilisé

- La spatule
- Broyeur
- La DRX (X'Pert PRO/PANalytical)
 - ✓ Porte échantillon
 - ✓ Détecteurs
- La spectrométrie IR (IR affinity-1)
 - ✓ Balance électrique
 - ✓ Compresseur
 - ✓ Détecteurs
- Le spectromètre RAMAN
 - ✓ Les lasers
 - ✓ Les lentilles
 - ✓ Les filtres
 - ✓ Fibre-optique
 - ✓ Porte échantillon
 - ✓ Détecteurs

IV.4 Les étapes et le matériel utilisé pour nos analyses

On a pris les dents on les a broyé a l'aide d'un broyeur, puis on a analysé ces poudres avec les différentes techniques d'analyses telque la spectroscopie infrarouge et DRX, mais avec la spectroscopie Raman on à utiliser les dents sont les broyer.



IV.5 Les techniques de caractérisations utilisées

IV.5.1 La diffraction des rayons X (DRX)

IV.5.1.1 Le but

- Déterminer les phases contenues dans notre matériau
- Déterminer la structure en monocristaux et l'étude et l'analyse qualitative et quantitative des échantillons poly cristallins.
- Obtenir des informations détaillées sur la composition et la structure cristallographique de produits naturels ou synthétisés. L'analyse du profil de raies est une technique de diffraction utilisée pour obtenir des informations microstructurales sur tout le volume analysé.

IV.5.1.2 Rappel du principe

XRD La diffraction de rayons X : est le phénomène de diffusion cohérente et élastique résultant de l'interaction entre les rayons X et la matière organisée, elle est basée sur l'analyse de la position angulaire et de la forme de raie de diffraction.

La méthode générale consiste à bombarder des échantillons avec des rayons X, et à retenir l'intensité de rayon X qui sont diffusé selon l'orientation dans l'espace.

Cette méthode d'analyse permet de caractériser l'arrangement des couches d'atomes au sein des cristaux. Cependant, cette technique ne peut généralement pas d'identifier des composés amorphe.

Les matériaux cristallins sont constitués d'atomes régulièrement agencés dans l'espace. Ils peuvent être considérés comme un ensemble de plans réticulaires contenant une densité plus ou moins importante d'atomes et séparés par une distance inter-réticulaire d' h, k, l caractéristique de chaque minéral ou cristal. h, k et l sont les indices de Miller qui permettent de désigner les plans dans un cristal. L'onde diffractée détectée est le résultat des interférences constructives des ondes diffusées par chaque atome. Les conditions de diffraction sont régies par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{h, k, l} \sin \theta_{h, k, l}$$

Où n : l'ordre de diffraction.

$d_{h, k, l}$: est la distance inter-réticulaire du plan cristallographique correspondant,

$\theta_{h,k,l}$: Angle de diffraction correspondant,

λ : Longueur d'onde du rayonnement X utilise

Pour le premier ordre de diffraction, soit lorsque n égal à 1, la condition de Bragg est réalisée lorsque la longueur d'onde λ du rayonnement incident est de l'ordre de grandeur des distances inter-réticulaires. Les intensités du rayonnement diffracté sont enregistrées en fonction de l'angle $2\theta_{h,k,l}$: il s'agit d'un diffractogramme. Pour une longueur d'onde λ donnée, la position des pics de diffraction dans le diffractogramme est donc à un angle $2\theta_{h,k,l}$ spécifique de la distance inter réticulaire $d_{h,k,l}$. La position et la taille relative des pics de diffraction sont donc caractéristiques d'un composé minéral donné, permettant leur identification. L'analyse XRD, non-destructive et s'effectuant sans contact avec l'œuvre, est donc un outil précieux pour l'identification des pigments composant les couches picturales [54].

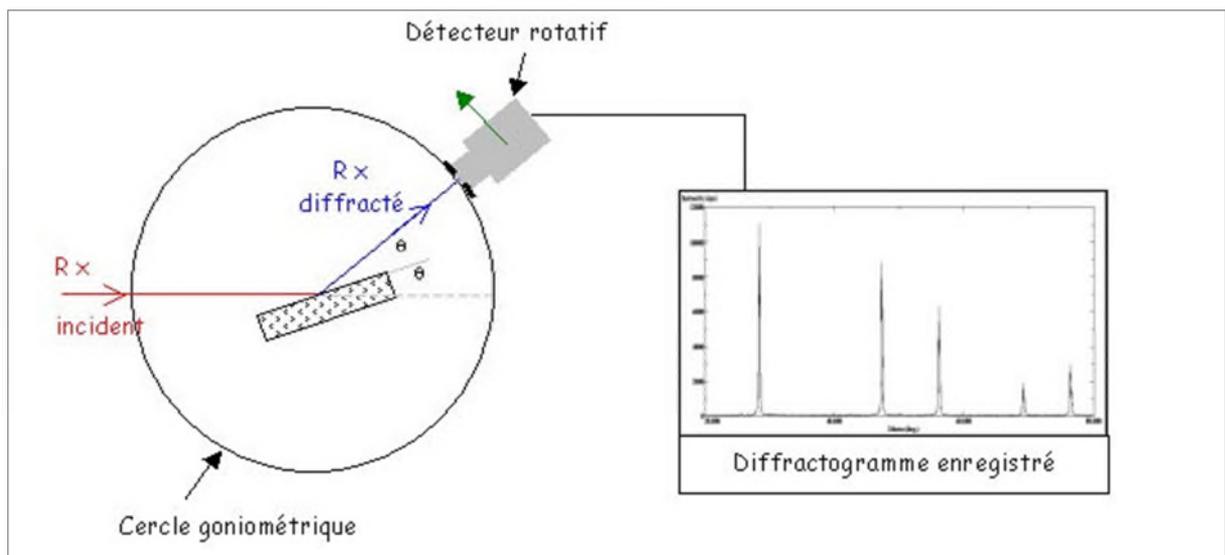


Figure IV.1 : Principe de fonctionnement de diffractogramme du rayon X [55]

IV.5.1.3 Protocole expérimentale

On prépare l'échantillon sous la forme d'une poudre aplanie dans une coupelle, On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X.

IV.5.2 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR)

IV.5.2.1 Le but de cette technique d'analyse

- La caractérisation ou l'identification d'un produit inconnu.
- Le suivi d'une purification ou de l'évolution d'une réaction.

IV.5.2.2 rappel du principe

Le rayonnement infrarouge (IR) est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle des micro-ondes. L'analyse FTIR est une technique d'analyse permettant de caractériser les fonctions chimiques de composés organiques, inorganiques, cristallisés ou amorphes. Le principe consiste à exposer l'échantillon à des radiations infrarouges de différentes longueurs d'onde. Les molécules de l'échantillon peuvent absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques qui les constituent. L'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde est mesurée : on obtient alors un spectre caractéristique des différents groupements chimiques présents. La comparaison des spectres avec des composés de référence permet d'identifier certaines substances présentes [56].

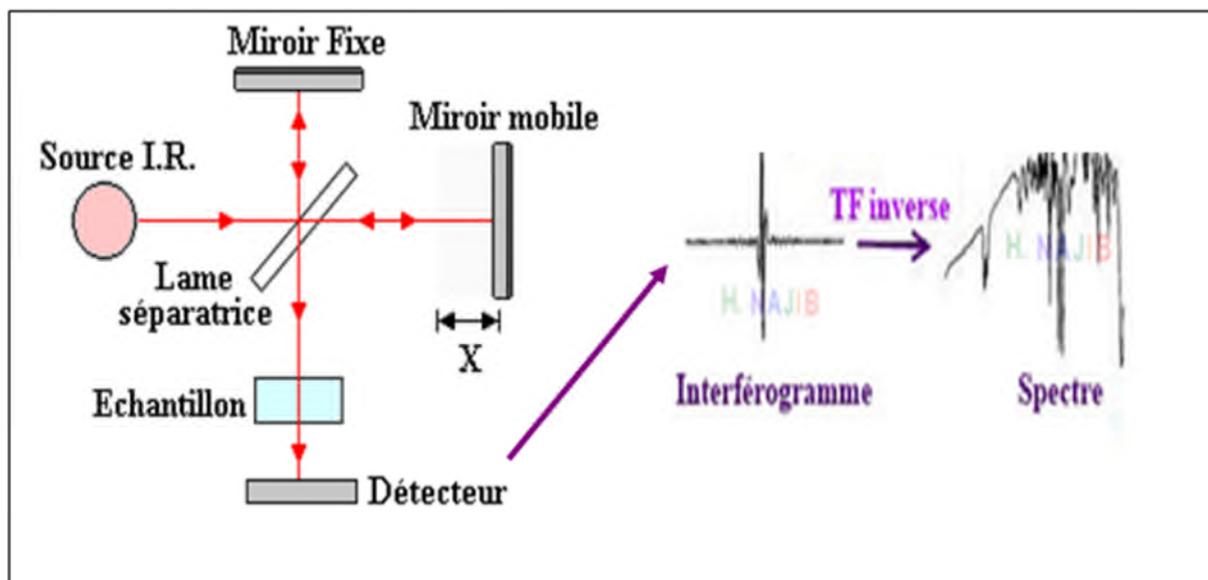


Figure IV.2 : Principe de fonctionnement d'un spectromètre IR [57]

IV.5.2.3 Protocole expérimental

Le spectromètre utilisé lors de nos caractérisations est un appareil à transformée de Fourier qui réalise une analyse simultanée de toute la bande spectrale à partir de mesures

interférométriques. C'est un interféromètre de Michelson ou d'un type assimilé, relié à un ordinateur spécifique pour obtenir le spectre classique à partir de l'interférogramme fourni par le banc optique.

Les spectromètres infrarouges représentent, en fonction de la longueur d'onde, le rapport en chaque point des intensités transmises avec ou sans échantillon. Ce rapport, appelé transmittance T , peut être remplacé par son pourcentage (%T) ou par l'absorbance $A = \log(1/T)$. Enfin, dans le domaine du moyen infrarouge, il est très fréquent d'exprimer les longueurs d'onde sous forme de nombre d'onde (en cm^{-1}).

L'échantillon à analyser se présente sous forme de poudre. Cette dernière va être broyée en présence de KBr sec dans un mortier en agate pour réaliser un mélange qui est ensuite comprimé pour former une pastille. Les spectres d'absorption infrarouge sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier dans la gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . Ces expériences sont réalisées à laboratoire de génie des procédés.

IV.5.3 la spectroscopie Raman (SR)

Nous avons utilisé le spectromètre Raman réalisé lors de ce stage au sein de l'équipe LuMaNo du laboratoire LPCMC. Puisque nous avons bien détaillé cette technique au **chapitre III**, nous ne présenterons pas cette technique dans cette partie.

Remarque

- La limitation principale de la spectroscopie Raman est que le signal Raman se superpose au signal de fluorescence (émission de photons du niveau électronique excité). Ce phénomène dépend de la longueur d'onde du laser excitant et peut être beaucoup plus intense que la diffusion Raman et donc peut complètement la masquer. Il se produit lorsque l'énergie des photons incidents permet d'atteindre un niveau électronique excité (donc laser de courte longueur d'onde) [58] C'est pour cette raison que nous voulons travailler avec un laser de 650 nm de longueur d'onde.

IV. 6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressées aux différentes techniques d'analyse telle que la DRX, IRTF et SR Pour la caractérisation de la dent.

Le but étant de leur utiliser pour la caractérisation de nos matériaux et pour la détermination de la composition en identifiant les différents éléments chimiques qui les constituent. D'autre part, nous avons décrit le principe et le mode de fonctionnement de ces méthodes.

L'utilisation de ses méthodes et de caractérisation fera l'objet d'étude détaillée aux chapitres suivant.

Chapitre V :
Résultats et
discussions

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus avec plusieurs techniques d'analyse sur nos matériaux, qui sont comparés à des résultats de référence.

V.1 Analyse des échantillons par DRX

V.1.1 Spectre de référence de l'HA

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'HA de référence [59] est reporté sur la (figure V.1) :

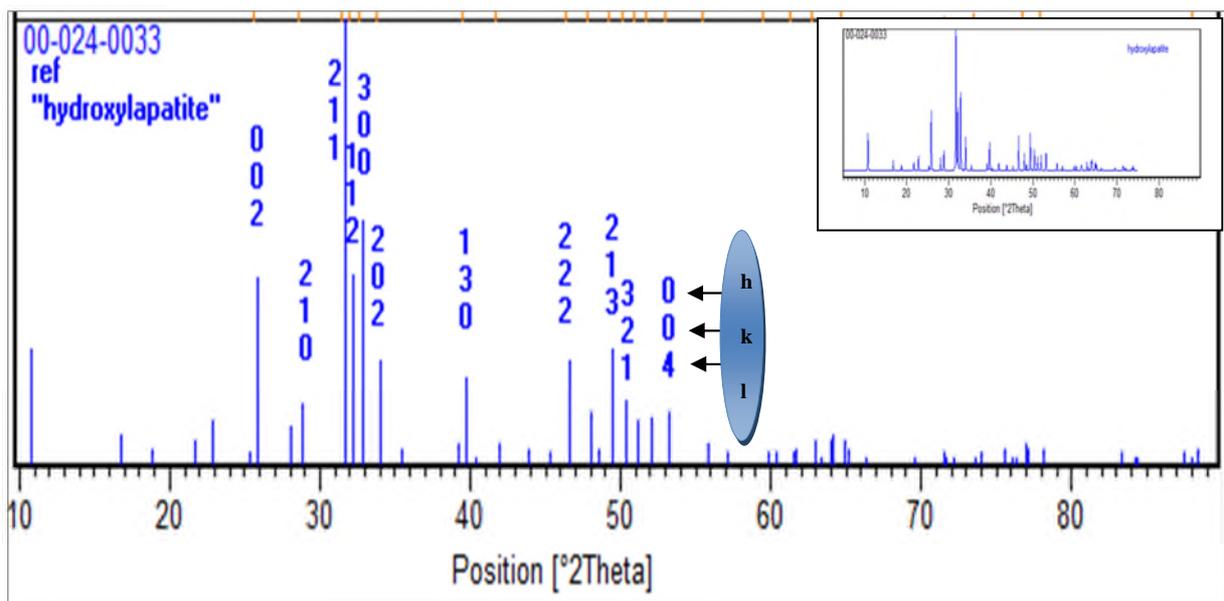


Figure V.1: Diagramme de diffraction des rayons X caractéristique de l'hydroxyapatite (HA) de référence [59]

h k l : indices de Miller (*Annexe I*).

Les distances inter réticulaires des 11 principales raies de diffraction sont indiquées dans le (tableau V.1).

Tableau V.1: Distances inter réticulaires des principales raies de diffraction de l'HA [59]

D (théorique) Å°	h	k	l	Position [°2 Theta]
3.44	0	0	2	25.88
3.09	2	1	0	28.90
2.81	2	1	1	31.74
2.78	1	1	2	32.18
2.72	3	0	0	32.86
2.63	2	0	2	34.05
2.26	1	3	0	39.76

1.95	2	2	2	46.66
1.84	2	1	3	49.46
1.81	3	2	1	50.43
1.72	0	0	4	53.20

V.1.2 Résultats obtenus

Après analyse de notre matériau couronne sein (CS) par la DRX nous avons obtenu le spectre suivant :

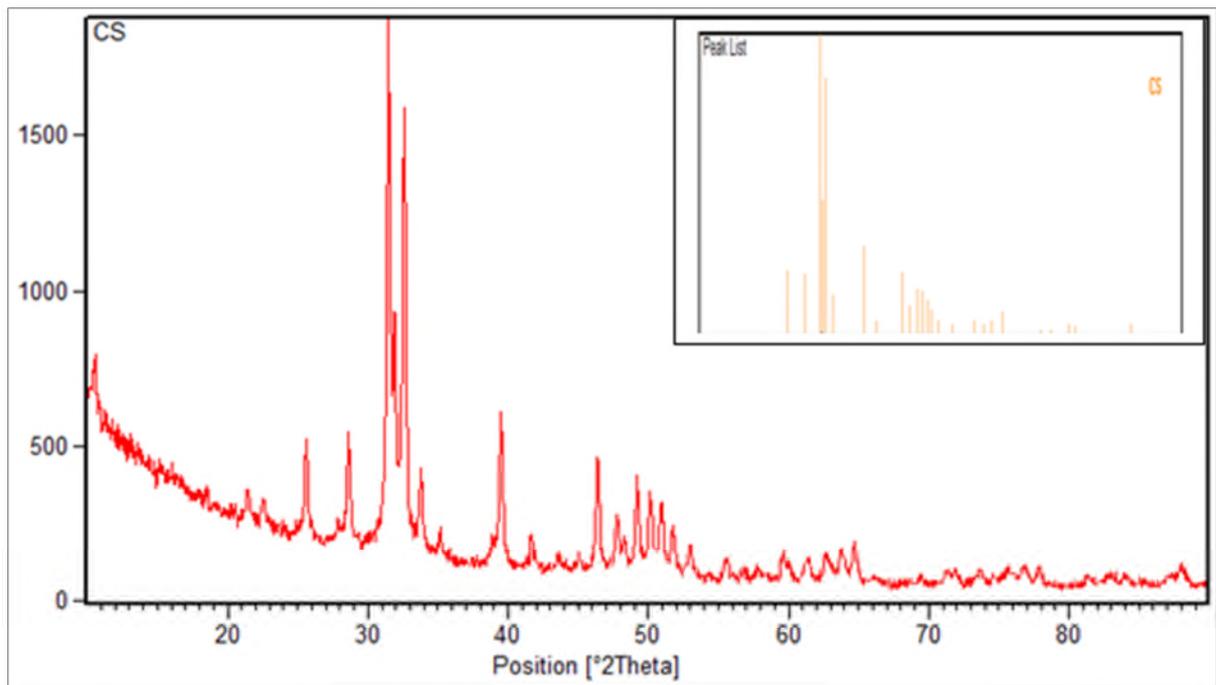


Figure V.2: Diagramme de diffraction des rayons X caractéristique d'une CS obtenus lors de nos analyses

Les distances inter réticulaires des principales raies de diffraction sont indiquées dans le (tableau V.2).

Tableau V.2: Distances inter réticulaires des principales raies de diffraction de la CS

d (Å°)	Position [°2 Theta]
3.47	25.62
3.10	28.73
2.84	31.45
2.79	31.96

2.74	32.61
2.64	33.91
2.27	39.60
1.95	46.46
1.85	49.31
1.82	50.09
1.73	53.07

D'après le diffractogramme de l'HA de référence et les résultats obtenus durant nos analyses on peut dire que les résultats sont presque identiques.

On compare les deux spectres HA de référence et **CS** comme le montre la (*figure V.3*) on peut dire que les deux spectres sont presque identiques. Donc on conclut que la couronne est composée de l'HA on majorité.

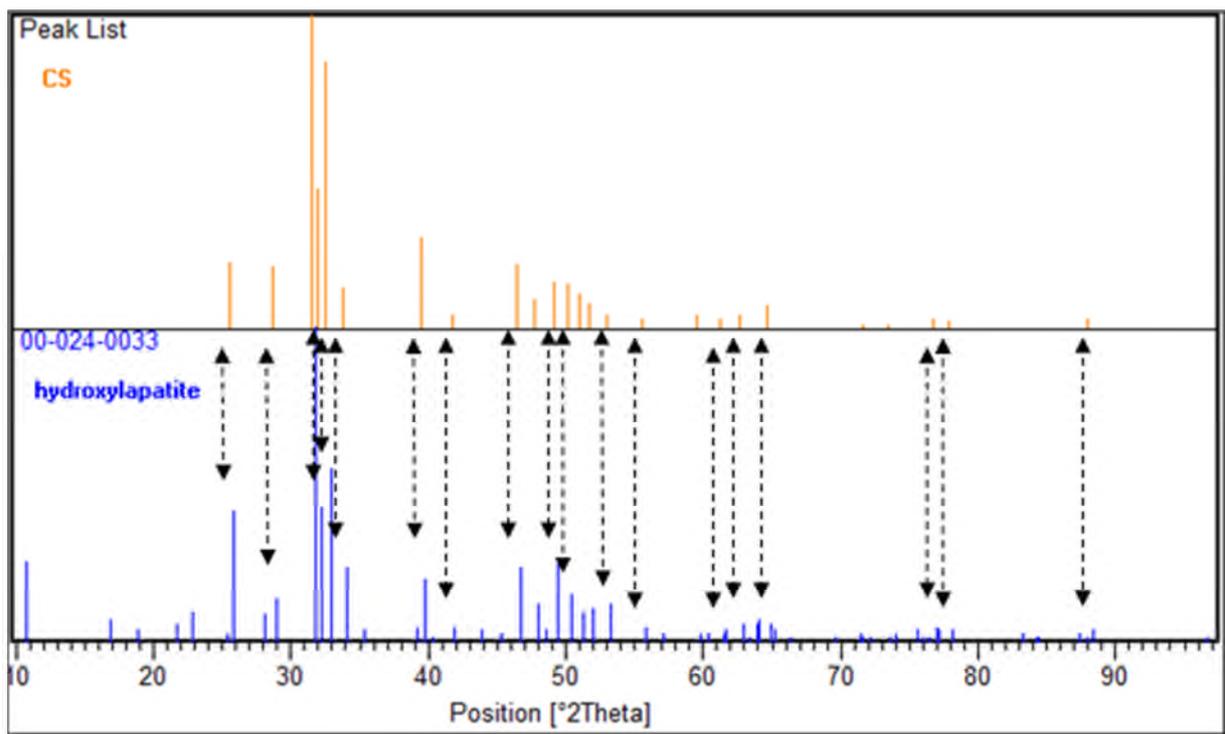


Figure V.3: Comparaison des deux spectres de l'HA de référence et la **CS** obtenu par DRX

Les résultats obtenus par la DRX des autres échantillons (matériaux) tels que couronne sein (CS), couronne carié (CC), racine sein (RS), racine carié (RC) sont représentés sur la (figure V.4).

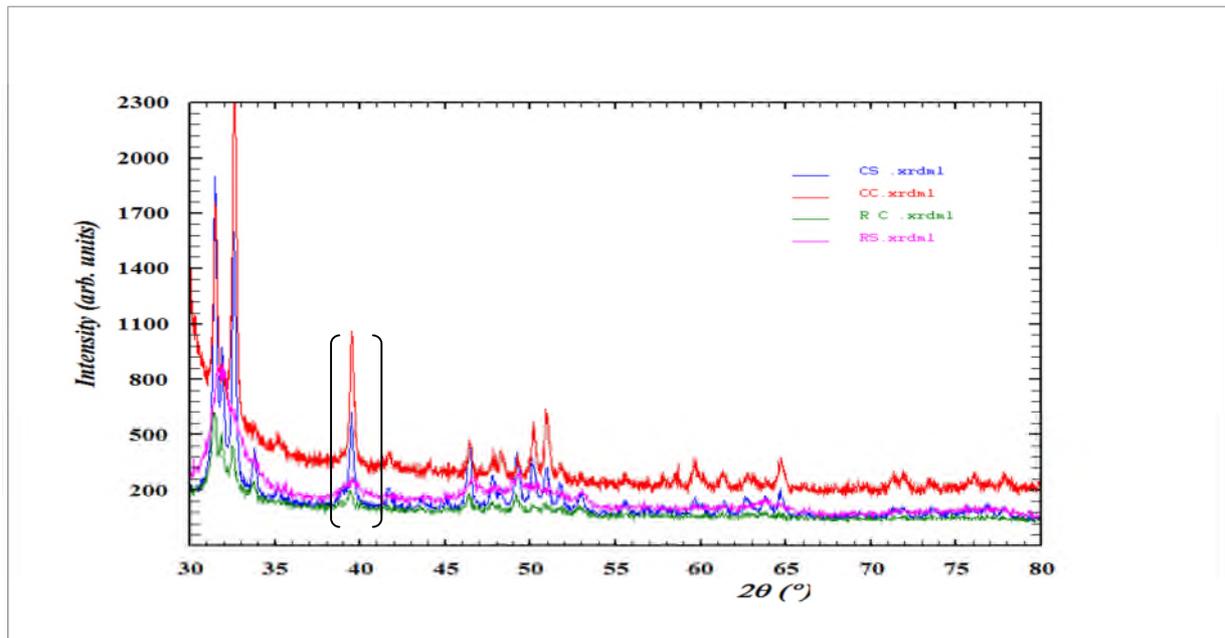


Figure V.4 : Diffractogramme des rayons X des matériaux étudiés (CS, CC, RC, RS)

V.1.3 Discussion des résultats

D'après ce diffractogramme, on observe les mêmes pics qui correspondent à l'HA mais avec différents élargissements, cela est due à des dimensions différentes des tailles des cristaux dans chaque échantillon (voire le **tableau v.3**). C'est aussi la proportion de l'HA qui change d'un spectre à un autre. Les pics des spectres qui correspondent à la dent cariée sont plus larges. Sachant que la largeur d'un pic est directement liée aux dimensions des cristallites composant le matériau, on en déduit alors que les cristaux de l'HA constituant la dent cariée sont de plus petites dimensions que ceux de la couronne saine, ceci est en concordance avec le fait que le phénomène de la carie dentaire entraîne la dissolution de l'HA et en conséquence, les cristaux de l'HA deviennent plus petits.

Tableau V.3 : Résultats de cristallite des différents spectres par la méthode de Scherrer

L'échantillon	Cristallinité (Å°)
CS	456
CC	385

RS	289
RC	41

Nous nous sommes intéressés à un pic dominant présent dans les 4 diffractogramme (*figure V.4*) et nous avons calculé les dimensions des cristallites par la méthode de Scherrer (*Annexe II*).

Remarque

- Plus les pics sont large plus la dimension des cristaux est petite.

V.2 Analyse des échantillons par la FTIR

V.2.1 Spectre de référence de l'HA

L'absorption du rayonnement IR de l'HA est due en grande partie à la vibration des ions phosphates (PO_4^{3-}) et des ions hydroxydes (OH^-). La (*figure V.5*) montre le spectre d'absorption IR de HA [60]. On note la présence de deux bandes correspondant aux ions OH^- de l'HA (3571 et 632 cm^{-1}) attribués aux fréquences d'élongation O-H et d'autres bandes à ($1091, 1037, 960, 601, 570 \text{ cm}^{-1}$) pour les ions PO_4^{3-} qui sont dans le (*tableau V.4*) [61].

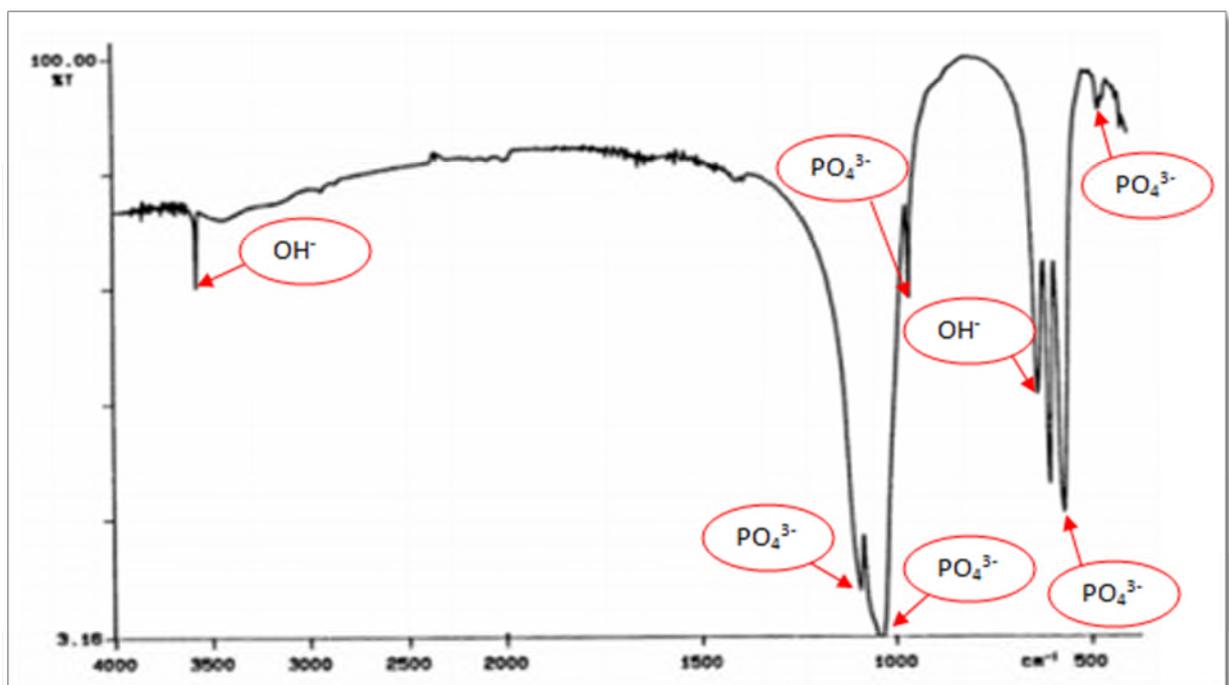
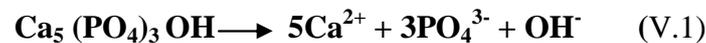


Figure V.5 : Spectre FTIR de l'HA de référence [62].

Tableau V.4 : Position et attribution des bandes FTIR de l'HA de référence [61]

Nombres d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité	Attributions
3571	F	OH ⁻
1091	M	PO ₄ ³⁻
1037	T.F	PO ₄ ³⁻
960	F	PO ₄ ³⁻
632	M	OH ⁻
601	F	PO ₄ ³⁻
570	M	PO ₄ ³⁻

En effet l'HA peut être considéré comme constituée de trois types d'ions, selon cette réaction de dissolution de l'HA :



Les ions OH⁻, Ca²⁺ et PO₄³⁻ dans le réseau cristallin de l'hydroxyapatite, peuvent être substitués par d'autres ions de même charge ou de charge différente. Cette substitution conduit à une modification des propriétés physico-chimiques de l'hydroxyapatite. On distingue deux types de substitution :

- **Substitution cationique :**

Elle consiste à remplacer les ions Ca²⁺ par des cations tels que : Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Sr⁴⁺ et Mn²⁺. Cela désordonne la structure cristalline de l'HA [63].

- **Substitution anionique :**

Elle se fait sur les groupements phosphates ou les groupements hydroxyles. Les substitutions des plus simples et les mieux connues concernent les ions OH⁻, qui peuvent être remplacés par les ions F⁻, Cl⁻ et Br⁻. Les substitutions ioniques jouent sur bioactivité de l'HA (par exemple, la substitution des ions OH⁻ par des ions F⁻ diminue la solubilité de l'HA. Selon le type de traitement les ions OH⁻ et PO₄³⁻ peuvent être substitués par des ions CO₃²⁻ conduisant à la formation d'une apatite carbonatée [63].

V.2.2 Résultats obtenus

Nous commençons par le spectre de la couronne saine (CS) qui correspond exactement au spectre bibliographique [62] comme le montre la (*figure V.6*):

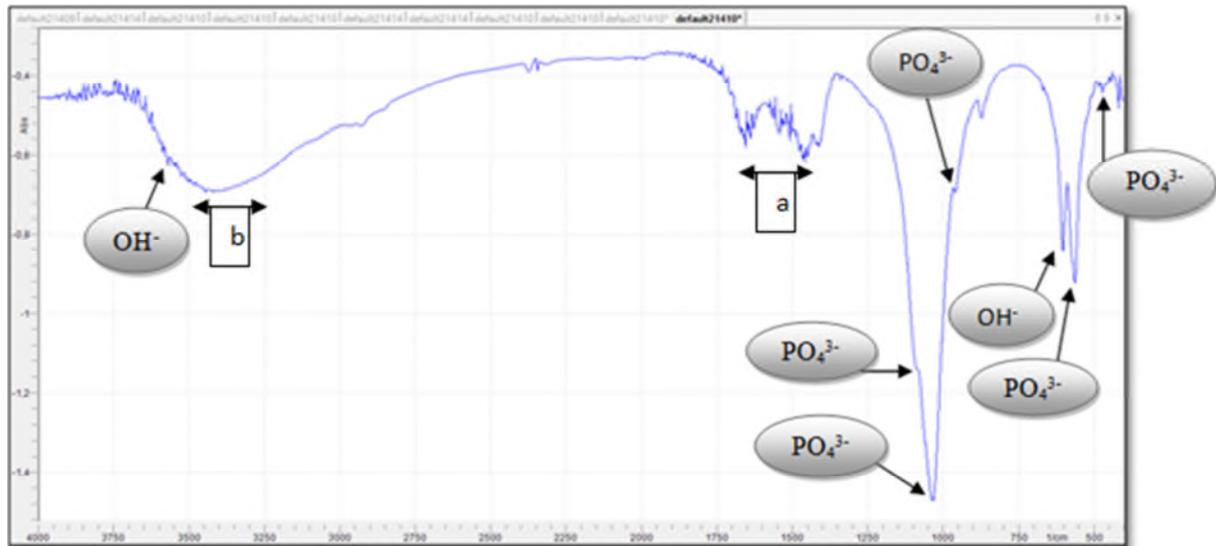


Figure V.6 : Positions et intensités des bandes IR de CS

Mais en plus de ça on observe d'autres pics qui appartiennent dans le domaine allant de 1400 à 1700 cm^{-1} (a) et 3100 jusqu'à 3300 cm^{-1} (b), comme le montre le (tableau V.5).

Tableau V.5 : Positions des bandes IR en cm^{-1} des principaux groupements identifiés dans l'HA [64] [62]

Nombres d'ondes (cm^{-1})	Intensité	Attributions
474	F	$\text{PO}_4^{3-}[\text{r}]$
530-601	F	PO_4^{3-}
633	Ep	OH^-
875	F	HPO_4^{2-}
962	M	PO_4^{3-}
1030	T.F	Matières organique
1086	F	dissolution de l'HAP
1400-1700	M	Acide
1630	F	Déformation des molécules d'eau liée par des ponts H
2800-3100	F	Matières organique (noire)
3100-3300	F	H_2O
3400	F	Vibration d'élongation OH
3570	Ep	OH^-

Le meilleur spectre pour expliquer ces bandes est celui de la CC. Dans ce spectre de la couronne cariée, en plus de l'HA on observe que les bandes entre 1400 et 1700 cm^{-1} sont devenues plus intenses, ceci indiquant une présence plus importante d'acide [64]. Aussi les bandes 2800-3000 cm^{-1} propres à la matière organique carbonée (CH_x) est aussi plus intense,

nous revindrons plus tard sur cette bande qui varie entre $[1400-1700 \text{ cm}^{-1}]$ indiquant la présence d'acide [64].

Remarque

- les bandes dans la **CC** sont plus intenses que la **CS** dans les intervalles $[1400-1700 \text{ cm}^{-1}]$ et $[3100-3300 \text{ cm}^{-1}]$. Ces deux structures $[1400-1700]$ et $[3100-3300]$ ne sont pas observées dans le spectre de référence de l'HA, mais observées dans la dent saine et la dent cariée notons que dans ce dernier cas les bandes sont plus intenses. Ceci est juste du fait que la dent n'est pas de la pure HA et que même dans la couronne il y a d'autres composés, comme l'eau et des acides. Ces derniers deviennent plus importants en présence de carie.

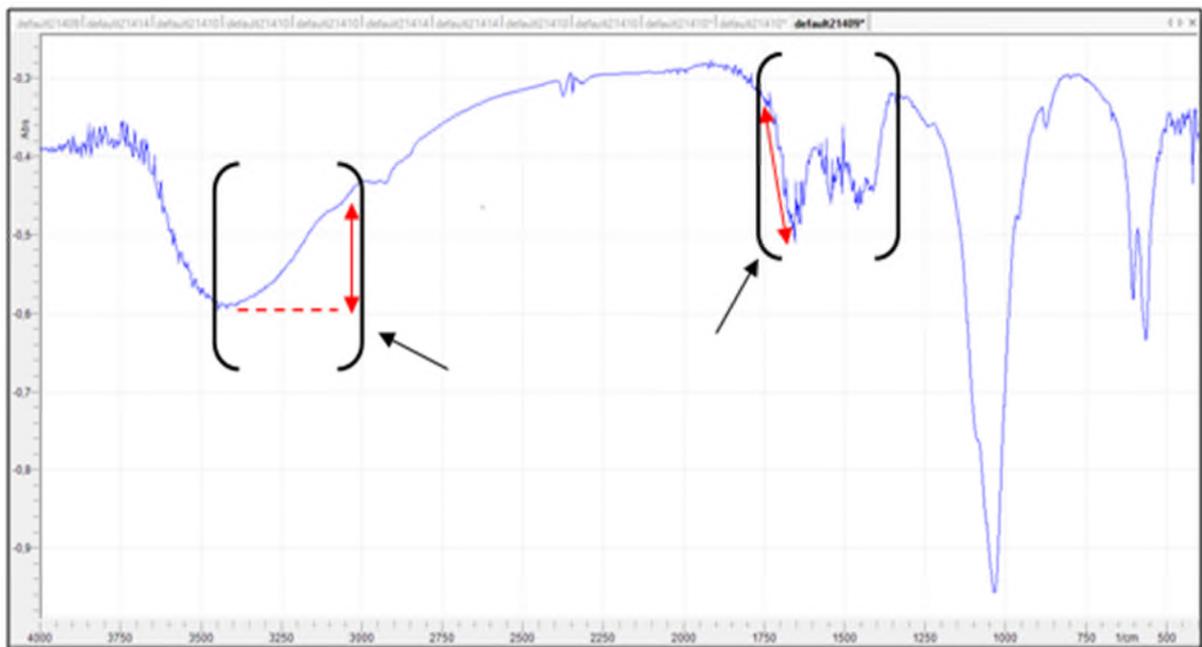


Figure V.7 : Positions et intensités des bandes IR de **CC**

- **Spectre de couronne saine (CS), couronne cariée (CC) et couronne cariée javel (CCJ)**

Représentons les 3 spectres de la couronne que nous avons, à savoir la couronne saine (**CS**), la couronne cariée (**CC**) et la couronne cariée mise dans l'eau de javel (**CCJ**) dans la *(figure V.8)*.

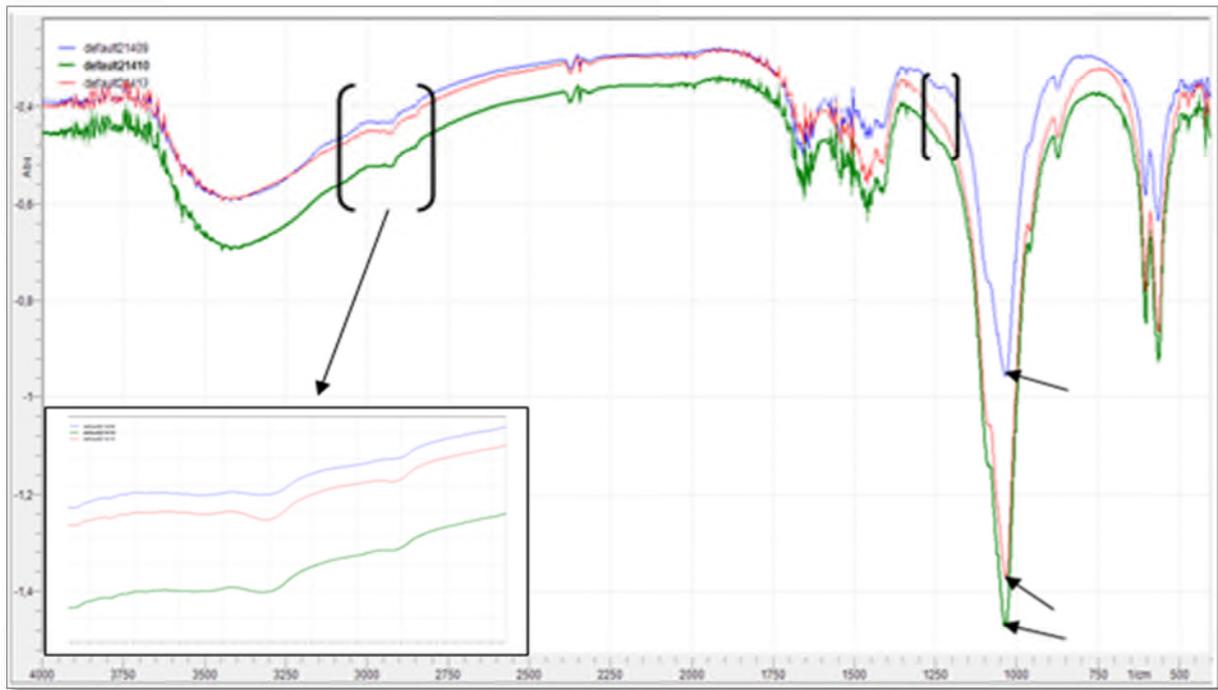


Figure V.8 : Positions et intensités des bandes IR de **CC**, **CS** et **CCJ**

Une structure est observée dans la région $[2800-3000 \text{ cm}^{-1}]$, elle est plus intense dans les cas de **CS** et **CCJ**. Cette large bande est associée aux déformations de liaisons (CH , CH_2 et CH_3) présent est dans la matière organique [65]. on s'attend qu'elles soient plus intenses dans le spectre de la dent cariée, ce qui est le cas justement. Une autre bande situé à $[1230-1280 \text{ cm}^{-1}]$ suit la meme évolution que la précédente, elle est associée au groupements hydrogénophosphates (HPO_4^{2-}) [65].

Par contre dans la région $[1400-1700 \text{ cm}^{-1}]$, on observe des bandes moyennes dans les deux spectres (**CC**, **CCJ**), sauf ce lui de (**CS**) ou elle existent avec une plus faible intensité, cela est due à la présence des acides dans notre HA.

Ainsi, les spectres IR montrent l'incorporation des ions CO_3^{2-} en hydroxyapatite, qui sont dans la région de PO_4^{3-} [66]. (Voire la **figure V.8**).

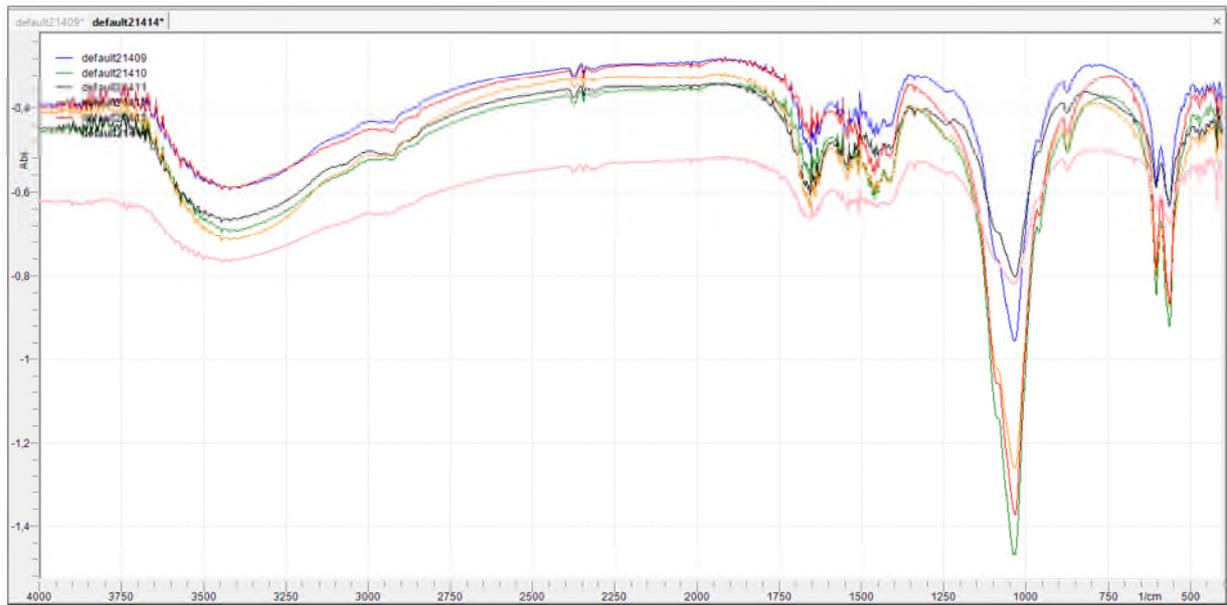


Figure V.9 : Positions et intensités des bandes IR de **CC**, **CS**, **DC**, **D**, **CCJ** et **RJ**

V.2.3 Discussion des résultats

Par cette technique, nous avons mis en évidence les différents groupes présents dans la couronne dans différentes conditions. Les spectres IR sont réalisés dans le domaine allant de 400 à 4000 cm^{-1} .

Les spectres IR montrent que nous avons des bandes supplémentaires dans le cas d'une dent cariée confirmant la présence de composés autre que ceux de la dent saine. La différence d'intensité des bandes est due à la différence de masse des composés du matériau analysé.

On observe des bandes attribuables aux molécules de l'eau vers [3100- 3300 cm^{-1}], des ions hydroxyle OH^- [633 et 3570 cm^{-1}], ainsi que des bandes dues aux vibrations des groupements phosphates PO_4^{3-} (474 cm^{-1} , [530-601 cm^{-1}] et 962 cm^{-1}) caractéristiques d'environnements apatitiques. On observe également une bande de faible intensité à 875 cm^{-1} correspondants à des groupements hydrogénophosphate HPO_4^{2-} , la présence de ces espèces en faible quantité, substituée aux groupements PO_4^{3-} [67]. Cette substitution est due à la modification des propriétés physico-chimiques de l'HA [63].

En plus, il apparaît une bande vers 1630 cm^{-1} associée au groupement carboxyle COO^- des acides fixés à la surface du solide [64].

L'intensité de certaines bandes (exp : 474 cm^{-1} , 633 cm^{-1}) augment dans les spectres **RJ**, **CC** et **DC** alors qu'elles sont plus faibles dans **D** et **CS**. Ceci est un indice de la déminéralisation (dissolution) de l'HA. Cette augmentation d'intensité est corrélée à celle de d'une bande à (1230 cm^{-1} et 2800 cm^{-1}) propre à la matière organique (CH_x), (présente dans **CC**, **D** et **DC** et faible à **CS** et **RJ**, **CCJ**). Ceci s'explique très bien par ceci :

En présence d'une carie, la matière organique s'accumule et pourrie et ainsi commence le processus de dissolution de l'HA [1030 cm^{-1}].

Ceci lie alors les bandes caractéristiques de la matière organique aux bandes d'acides [$1400\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$] et les produits de dissolution de l'HA [1086 cm^{-1}].

Aussi, la présence de l'eau de javel à tendance à détruire la matière organique [2880 cm^{-1}] et dissocie encore d'avantage l'HA [1086 cm^{-1} augmente et 960 cm^{-1} diminue].

On observe dans d'autre cas des bandes de faibles intensités dans les spectres de **CC**, **D**, **DC** qui ne sont pas observées dans les spectres **CS**, **RJ**, par la, on peut dire qu'elles correspondent à la présence de la matière organique. Exemple : bande à 1230 cm^{-1} .

En conclusion nos spectres IR des différents états des parties de la dent expliquent très bien les mécanismes de la carie dentaire et les processus qui prennent place.

V.3 Analyse des échantillons par SR

V.3.1 Spectre de référence de l'HA

Sur la (*figure V.10*) est représenté, le spectre Raman d'HA de référence [60]. Les bandes qui apparaissent entre 400 et 500 cm^{-1} , entre 550 et 630 cm^{-1} et entre 1000 et 1090 cm^{-1} correspondent respectivement aux modes de vibration $\nu_2\text{ PO}_4^{3-}$, $\nu_4\text{ PO}_4^{3-}$ et $\nu_3\text{ PO}_4^{3-}$ des groupements phosphates apatitiques. Les positions de ces bandes sont reportées dans le (*tableau V.6*). La bande intense à 960 cm^{-1} correspond au mode de vibration ν_1 des ions phosphates. Il ya aussi une bande à $3550\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ attribuable aux hydroxide de l'HA. Cette dernière ne peut être observée avec notre spectromètre Raman, vu que sa plage spectrale n'arrive pas à 3000 cm^{-1} .

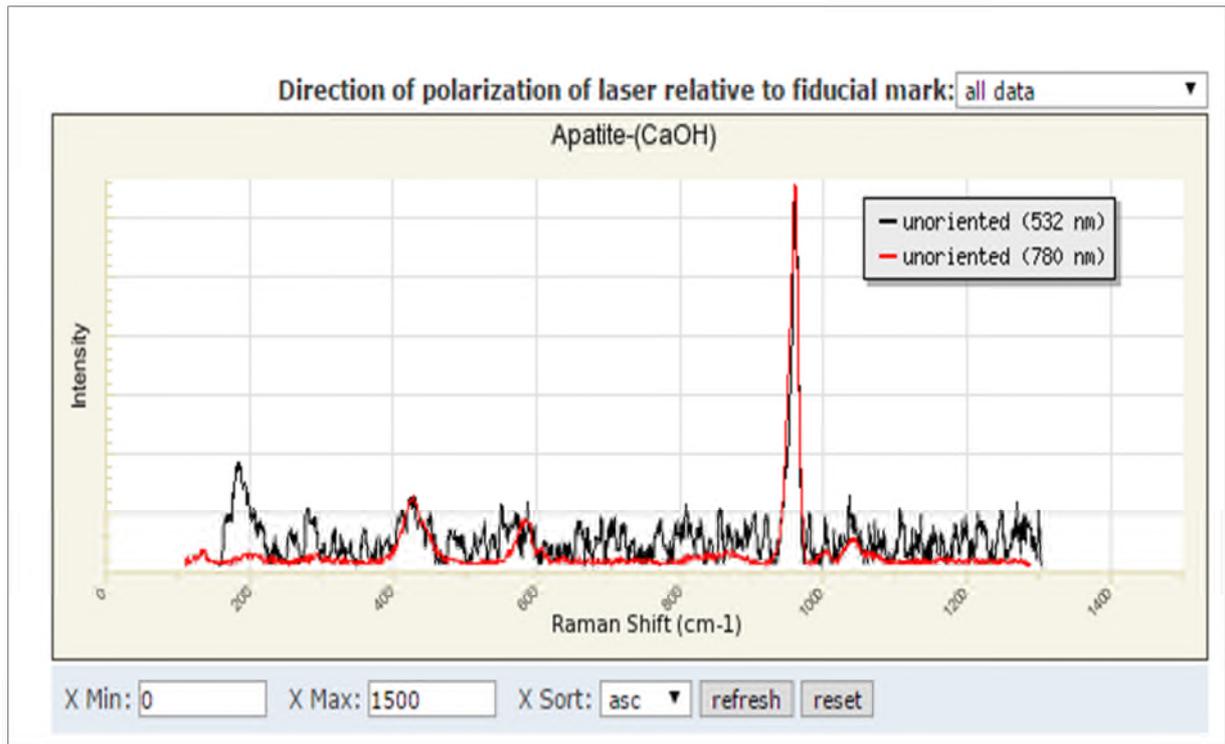


Figure V.10 : Spectre Raman de l'HA de référence [68]

Tableau V.6 : Position et attribution des bandes Raman de l'HA de référence [60]

Position des bandes (cm ⁻¹)	Intensité	Attribution
428	M	v ₂ PO ₄ ³⁻
444	F	
577	M	v ₄ PO ₄ ³⁻
589	m	
605	f	
612	f	
960	F	v ₁ PO ₄ ³⁻
1026	F	v ₃ PO ₄ ³⁻
1038	ép	
1045	m	
1052	ép	
1060	f	
1074	m	
3572	M	OH ⁻

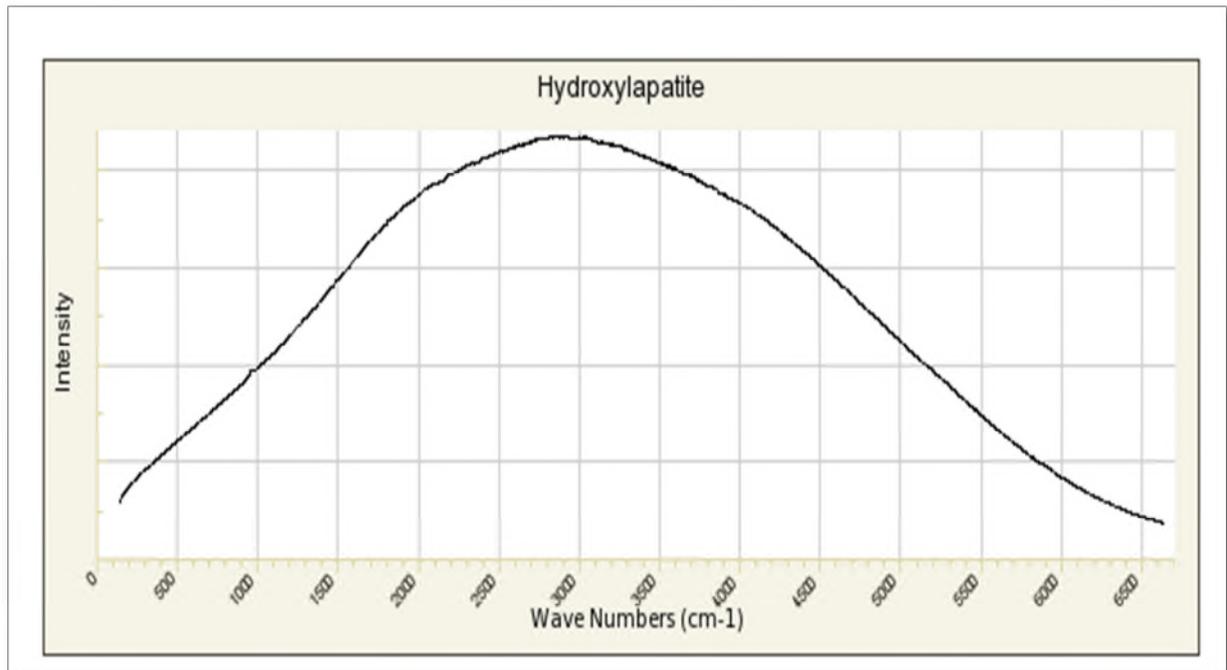


Figure V.11 : la fluorescence de spectre Raman de l'HA [68]

V.3.2 Résultats obtenus

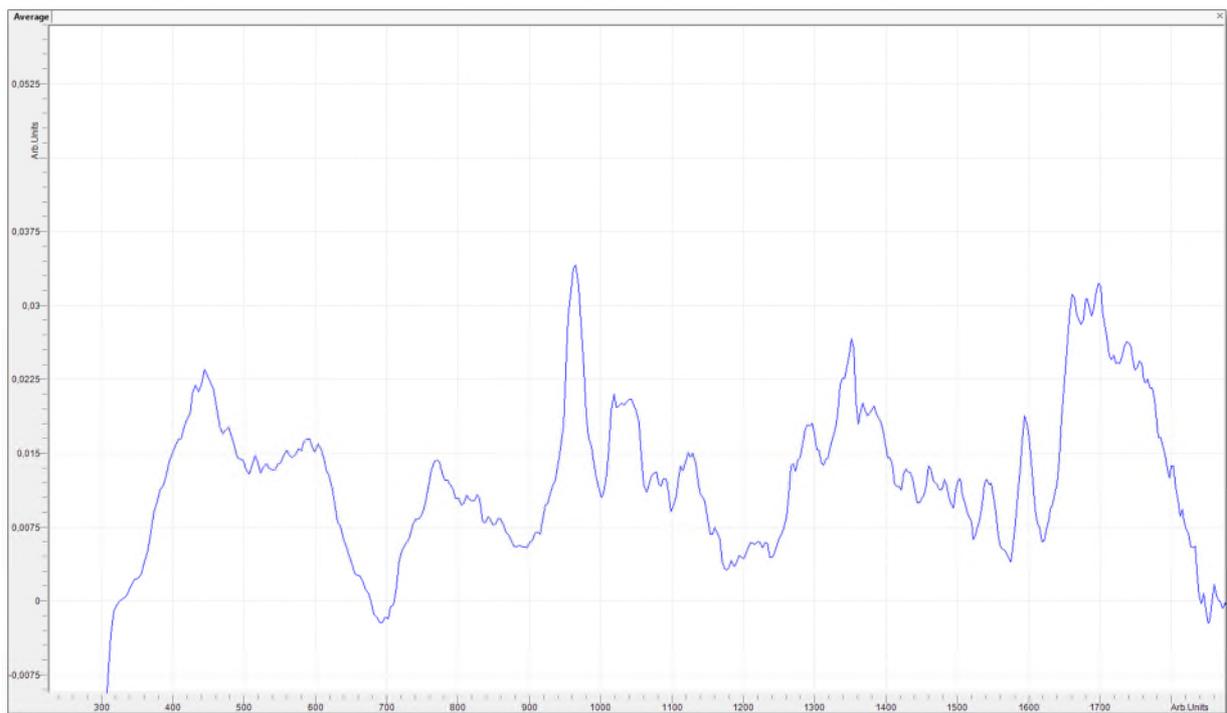


Figure V.12 : Positions et intensités des bandes Raman de CS

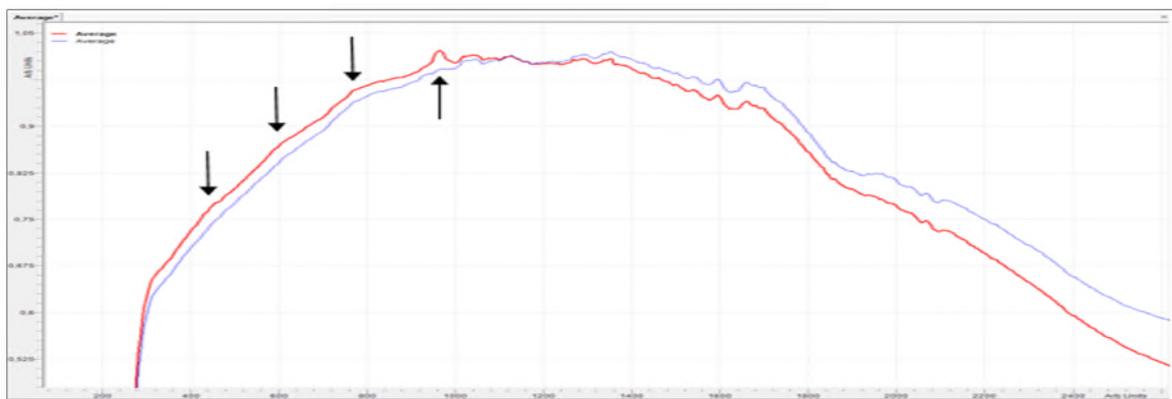
Tableau V.7 : Position et attribution des bandes Raman de notre échantillon

Position des bandes (cm ⁻¹)	Intensité	Attribution
420	ép	v ₂ PO ₄ ³⁻
442	f	
962	F	v ₁ PO ₄ ³⁻
1026	f	v ₃ PO ₄ ³⁻
1038	ép	
1078	f	

Les principales bandes de vibration Raman caractéristiques d'une hydroxyapatite qui sont observées sur notre échantillon de la couronne saine (CS). Elles sont montrées par des flèches sur la (*figure V.13*). La bande principale, très bien visible, de l'HA à 962 cm⁻¹ est caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison P-O des phosphates. Par contre, cette bande de vibration caractéristique de groupement P-O n'est pas observée sur le spectre de CC.

Notons que tous nos spectres de dents montrent un très fort signal de fluorescence. Ceci est aussi observé et mentionné sur la base de données RUFF de spectres Raman et DRX (voir *figure V.11*). Après traitement, ils ont publié un spectre très bruité de l'HA (*figure V.10*) qui est, comme nous l'avons dit plus haut, est très semblable au notre (qui est aussi très bruité) (voir *figure V.12*).

Aucune modification significative des bandes de vibration caractéristiques des ions PO₄³⁻ apatitiques n'est observée en comparant le spectre de référence de l'HA (*figure V.10*) et celui de l'échantillon CS (*figure V.12*).

**Figure V.13** : spectre Raman de l'HA dans la CS et la CC

L'allure des deux spectres **CC** et **CS** est presque identique sauf la disparition de la bande caractéristique de l'HA à 962 cm^{-1} qui a disparue dans le cas de **CC** (*figure V.13*). Mais une observation minutieuse de ces deux spectres nous montre que même les petites bandes secondaires de l'HA sont aussi absentes de notre spectre de **CC**.

V.3.3 discussion des résultats

De ce que nous avons discuté plus haut, nous constatons le même signal Raman entre l'HA et **CS**. Le signal Raman de la dent saine est caractérisé par une bande intense à 962 cm^{-1} . Cette bande disparaît dans le cas de la présence d'une carie dû au fait que l'HA est dissoute. La présence d'une fluorescence très intense ne nous permet pas d'avoir de bons spectres.

Remarque :

- Nous avons vu que dans les spectres IR les bandes caractéristiques de PO_4^{3-} sont très intenses, par contre dans le spectre Raman elles sont à peine visibles. Ceci est dû au fait que les deux méthodes sont complémentaires, l'une est plus adaptée aux transitions de molécules ayant un moment dipolaire (IR) alors que l'autre (Raman) est pour les molécules symétriques (transitions dont le moment dipolaire est nul).

La spectroscopie Raman offre de nombreuses possibilités dans l'analyse et l'imagerie des tissus et des matériaux dentaires.

Conclusion

Les résultats obtenus grâce aux techniques d'analyse DRX, IR et Raman suggèrent la présence de particules de phase pure HA. Le degré de cristallinité et la morphologie des poudres obtenues dépendent essentiellement des paramètres de traitement.

Notre étude montre que la carie dentaire est une pathologie qui détruit l'HA. En effet les signatures spectroscopiques liées à l'HA sont toutes présentes dans les dents saines alors qu'elles disparaissent dans les dents cariées et ceci est valable pour toutes les techniques de caractérisation (DRX, IR et Raman).

Aussi, un résultat très important et nouveau est relatif au processus de la dissolution de l'HA. Nous avons montré grâce à la DRX que la taille des cristallites de l'HA diminue avec la carie dans la couronne et dans la racine. Ceci met de la lumière sur le processus de dissolution qui commencerait alors par la diminution de la taille des cristallites.

Nous avons remarqué la corrélation très forte entre la carie dentaire et la présence des éléments organique dans la dent. Ceci est certainement lié au processus de déminéralisation qui commence par la présence de matière organiques et qui grâce à la salive fournit les ions acides qui attaquent l'HA de la dent.

L'hydroxyapatite, malgré la complexité de sa structure, offre de nombreuses possibilités de substitution des ions localisés dans les tunnels. Elle est utilisée comme un milieu pratique pour la rétention d'un grand nombre d'éléments dont en particulier les éléments radioactifs.

Aussi, nous avons conclu qu'avec un laser de longueur d'onde de 532 nm, il est impossible de proposer un moyen de diagnostique efficace de la carie. Par contre l'utilisation d'un laser de 650 nm ou 785 nm serait peut être plus prometteur.

Conclusion générale

Conclusion générale

La carie dentaire est une pathologie qui touche tous les êtres humains sans exception. Son étude et la détermination des différents processus biochimique et physico-chimiques sont fondamentales à une bonne lutte contre ce fléau.

Nous avons exposé et expliqué le processus d'apparition et du développement de cette pathologie. En effet, tout se joue autour de la salive et de son interaction avec l'hydroxyapatite et les aliments consommés. Nous avons trouvé que le pH est un facteur fondamental à l'amorce du processus carieux. Si le pH en dessous du point critique qui est de 5,5 la déminéralisation commence, s'il remonte en dessus c'est la reminéralisation. Dans tous les cas, la carie se résume à la dissolution de l'HA à cause des attaques acides où les ions issus de la décomposition des aliments se substituent aux ions de l'HA. Afin de stabiliser l'HA de la dent, il est alors préférable d'incruster des ions de fluor car ils créent des liaisons plus fortes que tous les autres atomes, d'où l'utilisation du fluor dans les dentifrices (mais pas en excès).

Pour mettre évidence ces processus, nous avons collecté des dents saines et cariées que nous avons utilisé dans nos différentes analyses (IR, DRX, Raman).

Nos résultats sont en parfaite concordance avec nos recherches bibliographiques. En effet les signatures caractéristiques de l'HA dans toutes les techniques sont présentes dans les dents saines alors qu'elles sont diminuées ou carrément absentes dans le cas de la présence de caries. Ceci est une preuve et confirmation de la dissolution e l'hydroxyapatite dans la dent.

Notons aussi que nous avons obtenu un résultat tout à fait nouveau, nous avons montré que le processus de dissolution de l'HA passe par la diminution des tailles des cristallites composant l'HA de la dent.

Nous n'avons pas réussi à mettre au point une méthode de diagnostique basée sur la spectrométrie Raman avec un laser plus adapté de 650nm qui nous aurait épargné la présence de la forte fluorescence.

Références

bibliographie

Références bibliographiques

- [1] A. Lussia, M. Schaffnerb, *Diagnostic et traitement de la carie*, Forum Med Suisse, No 8, **2002**.
- [2] Scott C. Howell, Anne D. Haffajee, Tom C. Pagonis et Kevin A. Guze, *Laser Raman Spectroscopy as a Potential Chair-side Microbiological Diagnostic Device*, Journal of Endodontics, Volume 37, Issue 7, 2011.
- [3] Jeanette G. Grasselli, Marcia K. Snavely et Bernard J. Bulkin, *Applications of Raman spectroscopy*, Physics Reports, Volume 65, Issue 4, 1980.
- [4] Encyclopédie Médicale QUILLET, p. 176, Ed. Quillet Aristide, **1965**.
- [5] <http://fr.wikimini.org/wiki/Dent> consulté le 20/03/**2015**.
- [6] Haute Autorité de santé (HAS). Recommandation en santé publique - Stratégies de prévention de la carie dentaire. <http://www.ameli-sante.fr/carie-dentaire/quest-ce-quune-carie.html>, Consulté le 20/03/**2015**.
- [7] Sy Hung Nguyen et Redha Bourouina, *Manuel d'anatomie et de physiologie*, p.260, Ed. Lamarre, **2008**.
- [8] Impact Médecine, *Santé de l'enfant : la prévention*, Ed. Bouquino.
- [9] Jean-Claude Corbeil, *Le Dictionnaire Visuel Définitions - Être humain*, p.55, Ed. Québec Amérique, Volume 4, **2009**.
- [10] Jacques Charon, Frédéric Joachim, Katy Denys, Nicolas Auguste et Olivier Cottencin, *Relation humaine et communication au cabinet dentaire*, Ed Initiative Santé, **2015**.
- [11] Louis Kremp, Collectif, *Puériculture et pédiatrie*, p. 495, Ed. Lamarre, **2007**.
- [12] De Diane Lapointe Modifié par Ruth Nicole et Manon Campagna *le processus carieux*, cour en ligne, <http://slideplayer.fr/slide/1728510/> consulté le 1/04/**2015**.
- [13] Sabrina Rollin et Martinet, *Développement de nouvelles biocéramiques par consolidation a basse température d'apatites nanocristallines biomimétiques*. Université de limoges, **2011**.
Thèse de Doctorat.
- [14] Dominique Muster, *Thérapeutique médicale buccodentaire: moyens et méthodes*, p. 22, Ed. Elsevier Masson, **2004**.

- [15] Etienne piette et Michel goldberg, *La dent normale et pathologique* » p. 107, Ed. De Boeck, **2001**.
- [16] Soléne Tadier, *Etude des propriétés physico-chimiques et biologiques des ciments biomédicaux à base de carbonate de calcium : apport du procédé de Co-broyage*. Université de Toulouse, **2009**. Thèse de Doctorat.
- [17] publication d'organisation mondiale de la santé, centre des médias santé bucco-dentaire, Aide-mémoire N°318 Avril **2012**.
- [18] Carine Pesenti, *Création d'un outil informatique permettant le bilan journalier des apports en fluor chez l'enfant à haut risque carieux et évaluation de son utilité en médecine générale*. Université de Nice – Sophia Antipolis, **2010**. Thèse de Doctorat.
- [19] Theodor Leber et Jean Baptist Rottenstein, *Recherches sur la carie dentaire*. p. 11, Ed. Adrien Delahaye, **1868**.
- [20] Cécile Peluchonneau, *La carie dentaire : prévention et conseil à l'officine*. Thèse doctorat, Université de Limoges, **2011**.
- [21] Cheikh Mohamed et Fadel Kane, *étude de la qualité des pates dentifrices commercialisées en mauritanie : norme de présentation et teneur en fluorures*. Thèse de Doctorat, Université Cheikh Anta Diop de Dakar, **2007**.
- [22] Philippe Ecalard et david Lamalle, *100 situations d'urgence chez l'enfant*, p.152, Ed. Lamarre, **2008**.
- [23] Lauralee Sherwood, *Physiologie humaine: A Human Perspective*, p.472, Ed. De Boeck, **2006**.
- [24] Pierre Pirson, Pierre Pirson Alain Bribosia Claude Martin André Tadino, Alain Bribosia, Claude Martin, André Tadino, *Chimie 6e - Manuel: Sciences générales*, p. 97, Ed. De Boeck, **2003**.
- [25] Suzanne Hébert, mémoire : *Étude préliminaire en vue d'effectuer une enquête de santé dentaire chez les enfants de 2 à 5 ans*. Université Laval, **2009**.
- [26] Clive P Page, *Pharmacologie intégrée*, P.283, Ed. De Boeck Supérieur, **1999**.
- [27] Rémi Esclassan, *Etude des caries dentaires en fonction du sexe au sein d'individus adultes de la population médiévale (ix éme – XVème siècles de vilarnau (pyrenees6 orientales) et synthèse sur l'usure)*. Université de Toulouse, **2012**. Thèse de Doctorat.

- [28] G. J. Mount et W.R. Hume, *Préservation et restauration de la structure dentaire*. P. 10, 11, 13, 14 et 21, Ed. De Boeck Supérieur, 2002.
- [29] Ariel Fenster, *Mode de protection dentaire du fluor*, agence science. Presse, **2011**.
- [30] Alan Stevens et James Lowe, *Histologie humaine*. p. 184, Ed De Boeck, **1997**.
- [31] Evelyne PEYRE et Jean GRANAT, *Préhistoire de l'art dentaire*, Publications Universitaires, Université de paris des cartes **2004**.
- [32] Andrew Brewer et Maria Elvira Correa, *guidelines for dental treatment of patients with inherited bleeding disorders*, Ed. hemophilia, May **2006**.
- [33] Jean-Michel Lecerf, Bernadette Ragot, *Mieux nourrir mon enfant: Concilier plaisir, éducation et santé*. P.51, Ed. Editions de l'Atelier, **2006**.
- [34] Ricketts D, Lamont T, Innes NPT, Kidd E, Clarkson JE, *Techniques de prise en charge des caries dentaires*, **2013**.
- [35] Julie MAINELLA, *L'impact du fluor sur la santé dentaire*, Santé Canada et Société canadienne de pédiatrie, **2012**.
- [36] C. Gobinet, V. Vrabie, O. Piot et M. Manfait, *Preprocessing and source separation methods for Raman spectra analysis of biomedical samples*, IRBM, Ed elseiver , p 13–19 , **2007**.
- [37] Caroline Delhaye *Spectroscopie Raman et micro fluïdique : application à la diffusion Raman exaltée de surface*. Université de Bordeaux I, **2009**. Thèse Doctorat.
- [38] Jacques Barbillat, Daniel Bougeard, Guy Buntinx, Michel Delhaye, Paul Dhamelincourt et François fillaux, *spectrométrie Raman*, publications CNRS, LASIR-UPR 2631.
- [39] Peter W. Atkins, *Chimie physique*, De book Université, **1999**.
- [40] S. Zaydoun, *spectroscopie de vibration par diffusion Raman*, Cours de Spectroscopie, Licence Sciences de la Matière Chimie, Université Mohamed 5 Agdal Rabat, **2015**.
- [41] <http://bwtek.com/raman-theory-of-raman-scattering> consulté le 07/04/**2015**.
- [42] <http://www.ambafrance-uk.org/Detection-de-stupefiants-par-laser> consulté le 08/04/**2015**.

- [43] Bouyahmed Farida, détermination des pourcentages des polymorphes dans des mélanges de CaCO_3 , Université de Bejaia, **2013**. Mémoire de Master.
- [44] <http://forum.mikroskopia.com/topic/11392-microspectroscope/> consulté le 08/04/**2015**.
- [45] H. Tsuda et J. Arends, *Raman Spectroscopy in Dental Research: A Short Review of Recent Studies*, 539-547, ADR November **1997**.
- [46] <http://www.biophyresearch.com/wp-content/uploads/2013/04/Document-technique-Raman-v01.pdf> consulté le 10/04/**2015**.
- [47] Publication du laboratoire LASIR, Université de Lille1, http://lasir.univ-lille1.fr/?page_id=3183 consulté le 05/04/**2015**.
- [48] Spectroscopie Raman, techniques spectroscopique, centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne, <https://www.emse.fr/spip/IMG/pdf/raman.pdf> consulté le 05/04/**2015**.
- [49] Meriem Zenagui, *La spectroscopie Raman une technique d'analyse de choix*. Université Abou Bakr Belkaid- tlemcen –D.E.S en physique option rayonnement **2005**. Mémoire de Master.
- [50] Mansouri Saber, *Etude par spectroscopie Raman des composés PrMnO_3 et $\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ monocristaux et couches minces*. Université de Sherbrooke, Québec, Canada, **2008**. Mémoire de Master.
- [51] Actual. Odonto-Stomatol, article, *La spectroscopie confocale Raman en odontologie. De la recherche fondamentale aux applications cliniques*, **2012**.
- [52] <http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/spectroscopie/raman/principes.html> consulté le 09/04/**2015**.
- [53] Guy Collin, cours de chimie théorique, Université du Quebec, **2015**.
- [54] Johan Verstraete, *Approche multi-technique et multi-échelle d'étude des propriétés structurales des matériaux hétérogènes : application à un granulat siliceux naturel*. Université de Mulhouse, **2005**. Thèse de Doctorat.
- [55] Emmanuelle Chassot, *Mise en œuvre de méthodes nucléaires et de diffraction pour l'analyse de la structure de l'hydroxyapatite dopée et des transferts d'éléments métalliques*

à partir de biomatériaux implantés in vivo, High Energy Physics – Experiment, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, French. <tel-00001081>, 2001.

[56] J. Salvant, *Caractérisation des propriétés physicochimiques des matériaux de peintures employés par Van Gogh : les peintures blanches*. Université de Sorbonne Pierre et Marie Curie, **2012**. Thèse de Doctorat.

[57] Mathias Borella, *Contrôle de la fonctionnalisation de surface de revêtements obtenus par PECVD à partir d'un composé organosilicié cyclique*. École Nationale Supérieure des Mines de Nancy, **2006**. Thèse de Doctorat.

[58] Idjouadiene Lynda, *Application des techniques physico-chimique d'archéométrie à l'étude d'objet du patrimoine Algérien*. Université A. MIRA de Bejaïa, **2014**. Mémoire de Master.

[59] base de données on ligne de diffractogramme de DRX, RRUFF.info.

[60] Imane Demnati, *développement et caractérisation de revêtements bioactifs d'apatite obtenue par projection plasma à base énergie*. Université de Toulouse, **2011**. Thèse de Doctorat.

[61] Oubagha Noura, *décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique*. Université mouloud Mammeri tizi ousou, **2011**. Mémoire de Magister.

[62] Salhamen Fatima, *Immobilisation de l'uranium et des terres rares par l'hydroxyapatite et les sulfates de calcium : conditions, quantifications et mécanismes*. Université mohammed v – agdal, **2012**. Thèse de Doctorat.

[63] Zamoumme Ourdia, *étude de systèmes fixateurs à libération prolongée*. Université mouloud Mammeri tizi ousou, **2013**. Thèse de Doctorat.

[64] 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)*. El Rhilassi et al, **2014**.

[65] Raymonde Gibert – JOUVE, *caractérisation du tissu osseux par spectrométrie d'absorption infrarouge*, Universitaire de recherche, **1995**. Thèse de Doctorat.

- [66] Fatima-Zohra Mezahi, *caractérisations physico-chimiques et cinétique de bioactivité des biomatériaux: hydroxyapatite & verre bioactif 52s4 élaboré par fusion et par voie sol-gel*. Université mentouri – Constantine, **2009**. Thèse de Doctorat.
- [67] Ouafae Britel, *modélisation et optimisation par la méthodologie des plans d'expériences de la synthèse : de l'hydroxyapatite phosphocalcique, du phosphate tricalcique apatitique et du phosphate de calcium apatitique carbonate*. Université Mohammed v – agdal, **2007**.
- [68] base de données on ligne de spectre Raman, RRUFF.info. Thèse de Doctorat.

Annexes

Annexe I: la fiche ASTM (American system for testing materials)

Name and formula

Reference code:	00-024-0033
Mineral name:	Hydroxylapatite
PDF index name:	Calcium Phosphate Hydroxide
Empirical formula:	$\text{Ca}_5\text{HO}_{13}\text{P}_3$
Chemical formula:	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Hexagonal
Space group:	P63/m
Space group number:	176
a (Å):	9,4320
b (Å):	9,4320
c (Å):	6,8810
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	120,0000
Calculated density (g/cm ³):	3,14
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	530,14
Z:	2,00
RIR:	-

Status, subfiles and quality

Status:	Marked as deleted by ICDD
Subfiles:	Inorganic Mineral
Quality:	Calculated (C)

Comments

Deleted by: Deleted by mineral 1980.

References

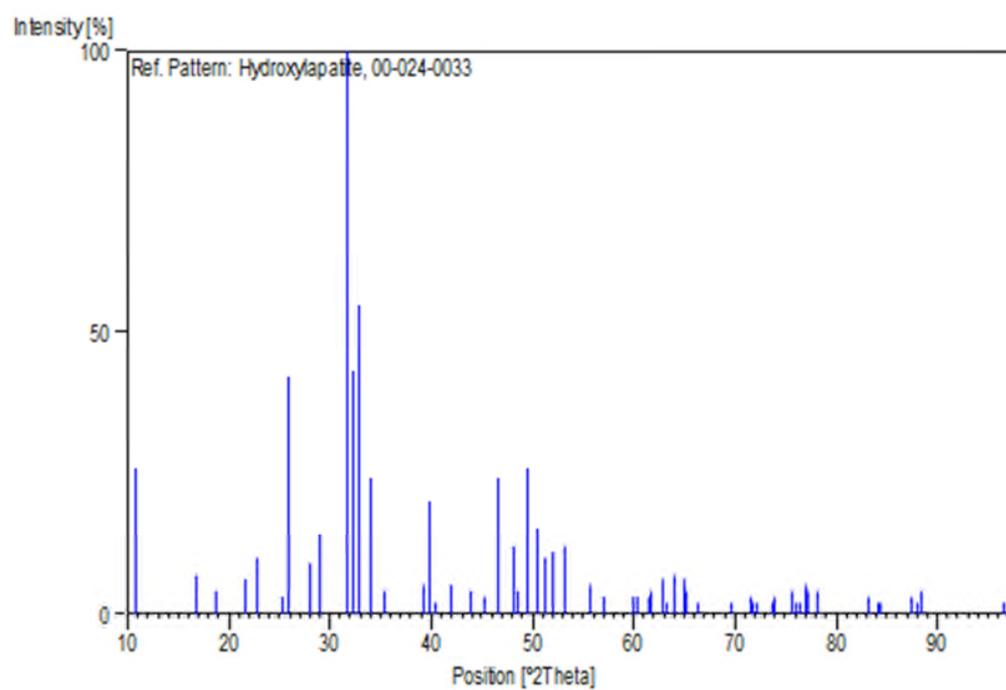
Primary reference:	Smith et al., <i>ICDD Grant-in-Aid</i> , (1973)
Additional pattern:	Posner et al., <i>Acta Crystallogr.</i> , 11 , 308, (1958)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	8,16800	10,823	26,0
2	1	0	1	5,26300	16,832	7,0
3	1	1	0	4,71600	18,801	4,0
4	2	0	0	4,08400	21,744	6,0
5	1	1	1	3,89000	22,842	10,0
6	2	0	1	3,51200	25,340	3,0
7	0	0	2	3,44000	25,879	42,0
8	1	0	2	3,17100	28,118	9,0
9	2	1	0	3,08700	28,899	14,0
10	2	1	1	2,81700	31,739	100,0
11	1	1	2	2,77900	32,185	43,0
12	3	0	0	2,72300	32,865	55,0
13	2	0	2	2,63100	34,049	24,0
14	3	0	1	2,53200	35,423	4,0
15	2	1	2	2,29800	39,170	5,0
16	1	3	0	2,26500	39,765	20,0
17	2	2	1	2,23100	40,397	2,0
18	1	3	1	2,15200	41,948	5,0
19	1	1	3	2,06300	43,849	4,0
20	2	0	3	1,99990	45,308	3,0
21	2	2	2	1,94500	46,662	24,0
22	1	3	2	1,89210	48,047	12,0
23	2	3	0	1,87390	48,544	4,0
24	2	1	3	1,84120	49,463	26,0
25	3	2	1	1,80810	50,431	15,0
26	4	1	0	1,78250	51,208	10,0
27	4	0	2	1,75610	52,035	11,0
28	0	0	4	1,72020	53,205	12,0
29	3	2	2	1,64570	55,818	5,0
30	3	1	3	1,61180	57,098	3,0
31	2	4	0	1,54370	59,867	3,0
32	3	3	1	1,53250	60,350	3,0
33	2	4	1	1,50620	61,517	3,0
34	1	2	4	1,50270	61,676	4,0
35	5	0	2	1,47570	62,932	6,0
36	5	1	0	1,46710	63,343	2,0
37	3	0	4	1,45430	63,966	6,0
38	3	2	3	1,45120	64,119	7,0
39	5	1	1	1,43480	64,942	6,0
40	3	3	2	1,42980	65,197	4,0
41	4	1	3	1,40740	66,367	2,0
42	5	1	2	1,34950	69,613	2,0
43	4	3	1	1,31800	71,528	3,0
44	4	0	4	1,31560	71,678	2,0
45	5	2	0	1,30800	72,160	2,0
46	5	2	1	1,28500	73,662	2,0
47	2	4	3	1,28060	73,957	3,0
48	2	1	5	1,25700	75,586	4,0
49	3	4	2	1,25100	76,012	2,0
50	6	1	0	1,24570	76,394	2,0
51	1	4	4	1,23780	76,971	5,0
52	5	1	3	1,23590	77,111	4,0
53	6	1	1	1,22260	78,108	4,0

54	4	4	1	1,15890	83,316	3,0
55	2	4	4	1,14890	84,206	2,0
56	0	0	6	1,14680	84,396	2,0
57	5	1	4	1,11440	87,454	3,0
58	2	3	5	1,10920	87,969	2,0
59	3	5	2	1,10510	88,380	4,0
60	2	2	6	1,03130	96,649	2,0

Stick Pattern



Annexe II : la formule de Scherrer

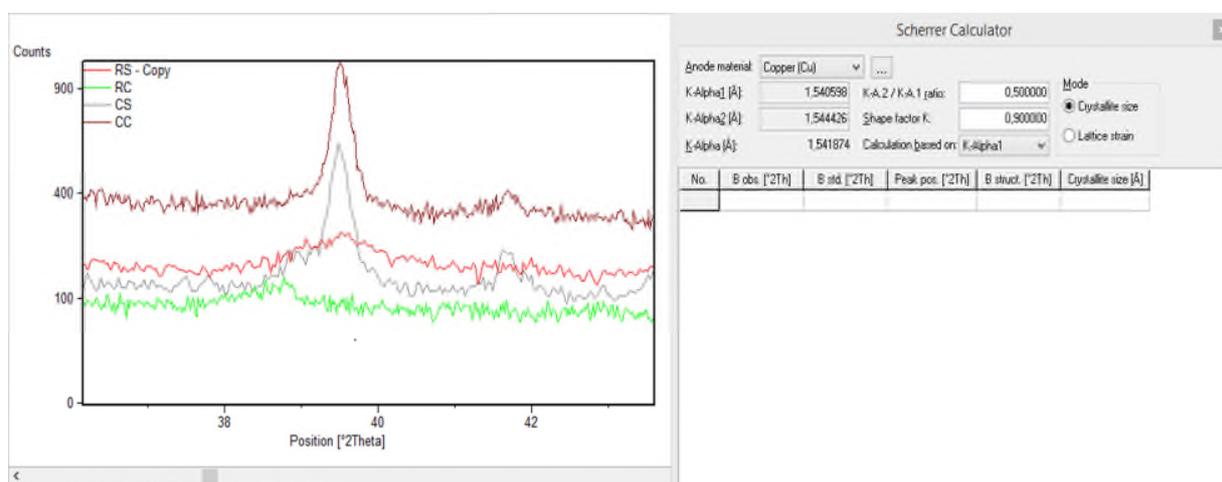
La **formule de Scherrer**, ou **relation de Laue-Scherrer**, est une formule utilisée en diffraction X sur des poudres ou échantillons polycristallins. Elle relie la largeur des pics de diffraction — ou des anneaux de Debye-Scherrer — à la taille des cristallites.

$$D = 0.9 \lambda / \beta \cos\theta$$

λ : longueur d'onde

β : la largeur des pics a mi hauteur

θ : l'angle de diffraction



Glossaire

Acide

Se dit d'une substance chimique pouvant libérer un ion hydrogène (H⁺). Le degré d'acidité est mesuré en unité de pH variant de 0 à 7, où 7 est neutre et 0 très acide. Selon le SIMDUT, une substance appartient à la catégorie des matières corrosives si son pH est égal ou inférieur à 2 en absence de données spécifiques.

Aliment cariogénique

Le potentiel cariogénique des aliments est lié à leur contenu en sucres traditionnels tels que le glucose et le fructose (monosaccharides), le saccharose, le maltose, le lactose (disaccharides), l'amidon (polysaccharide). La potentialité des différents types de glucides varie de façon considérable. Le **saccharose** est considéré comme le plus cariogénique car :

- c'est le plus courant des glucides alimentaires.
- c'est le sucre raffiné obtenu à partir de la canne à sucre ou de la betterave sucrière.
- il est naturellement présent dans la plupart des fruits et légumes et également introduit artificielle-ment en tant qu'édulcorant dans de nombreux produits alimentaires.
- il est facilement et rapidement fermentescible par les bactéries car son poids moléculaire est faible par rapport aux "sucres lents", tel l'amidon présent dans les pâtes, le riz, pommes de terre qui sont formés par de longues chaînes de glucose et qui ont des poids moléculaires élevés.

Apatite

L'apatite est un nom générique désignant des phosphates hexagonaux de composition assez variable, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{Cl},\text{F})$. Trois espèces sont reconnues, nommées selon l'anion prévalent :

- Chlorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
- Fluorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
- Hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$.

Calcification

Dépôt de carbonate de phosphate (sous forme de sel) de calcium dans les tissus et les organes.

Dystrophie

Anomalie cellulaire ou tissulaire due au mauvais développement ou à la dégénérescence du métabolisme.

Étiologie

Est l'étude des causes et des facteurs d'une maladie, ce terme est aussi utilisé dans le domaine de la psychiatrie et de la psychologie pour l'étude des causes des maladies mentales. L'étiologie définit l'origine d'une pathologie en fonction des manifestations sémiologiques.

In vivo

Expérimentation biologique qui se fait dans l'organisme vivant.

L'amélogénèse

L'amélogénèse est la synthèse, la sécrétion, la minéralisation et la maturation de l'émail par les améloblastes.

Le métabolisme des bactéries

La très petite taille des cellules bactériennes ne leur permet pas de stocker toutes les molécules dont elles auraient besoin.

- Le métabolisme d'une bactérie est l'ensemble des réactions chimiques qui se produisent au niveau de la cellule bactérienne.

Microporeux

Le terme « microporeux » caractérise des éléments constitués de pores de très petite taille. Parmi ceux-ci, il existe des textiles microporeux, des tuyaux microporeux et même des peintures microporeuses.

Os alvéolaire

L'os alvéolaire est l'os qui entoure et maintient la dent sur l'arcade maxillaire, Il se forme et se développe autour des germes dentaires. La dent est reliée à l'os alvéolaire par le ligament alvéolo-dentaire ou des modonte.

Os maxillaire

Le maxillaire est un os pair, médian et symétrique participant au massif facial. On en dénombre deux, de chaque côté de la ligne médiane.

Parodontopathie

On regroupe sous le terme de maladies parodontales les maladies touchant les tissus de soutien des dents. L'ensemble de ces tissus est appelé parodonte. Le parodonte est constitué de quatre tissus: la gencive, l'os alvéolaire, le ligament alvéolo-dentaire et le ciment.

pH

Mesure de l'acidité ou de la basicité d'une substance. Le pH est exprimé par une valeur numérique comprise entre 0 et 14.

Tamponnement

(Chirurgie) Arrêt d'une hémorragie par compression de la zone concernée.

Topique

Est une revue de la psychanalyse, fondée par Piera Aulagnier en 1969.