HAL open science

L'électrogalvanisme buccal : une histoire de pile

Alexis Payen

▶ To cite this version:

Alexis Payen. L'électrogalvanisme buccal : une histoire de pile. Sciences du Vivant [q-bio]. 2018. dumas-01961799

HAL Id: dumas-01961799

https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01961799v1

Submitted on 20 Dec 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

UNIVERSITÉ PARIS DESCARTES

MEMBRE DE
USPC
Université Sorbonne Paris Cité

AVERTISSEMENT

Cette thèse d'exercice est le fruit d'un travail approuvé par le jury de soutenance et réalisé dans le but d'obtenir le diplôme d'État de docteur en chirurgie dentaire. Ce document est mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt toute poursuite pénale.

Code de la Propriété Intellectuelle. Articles L 122.4

Code de la Propriété Intellectuelle. Articles L 335.2 - L 335.10

BY NC ND

MEMBRE DE

USPC
Université Sorbonne
Paris Cité

UNIVERSITÉ PARIS DESCARTES

FACULTÉ DE CHIRURGIE DENTAIRE

Année 2018 **N° 062**

THÈSE

POUR LE DIPLÔME D'ÉTAT DE DOCTEUR EN CHIRURGIE DENTAIRE

Présentée et soutenue publiquement le : 11 juillet 2018

Par

Alexis PAYEN

L'électrogalvanisme buccal : une histoire de pile

Dirigée par M. le Docteur Louis Toussaint

JURY

Mme le Professeur Marysette Folliguet	Président
Mme le Professeur Tchilalo Boukpessi	Assesseur
M. le Docteur Denis Bouter	Assesseur
M. le Docteur Louis Toussaint	Assesseur

CC BY NC ND

Tableau des enseignants de la Faculté

DÉPARTEMENTS	DISCIPLINES	PROFESSEURS DES UNIVERSITÉS	MAÎTRES DE CONFÉRENCES
1. DÉVELOPPEMENT, CROISSANCE ET PRÉVENTION	ODONTOLOGIE PÉDIATRIQUE	Mme DAVIT-BÉAL Mme VITAL	M. COURSON Mme DURSUN Mme JEGAT Mme SMAIL-FAUGERON Mme VANDERZWALM
	ORTHOPÉDIE DENTO-FACIALE		Mme BENAHMED M. DUNGLAS Mme KAMOUN-GOLDRAT Mme LE NORCY
	PRÉVENTION, ÉPIDEMIOLOGIE, ÉCONOMIE DE LA SANTÉ ET ODONTOLOGIE LÉGALE	Mme FOLLIGUET	Mme GERMA M. PIRNAY M. TAVERNIER
2. CHIRURGIE ORALE, PARODONTOLOGIE, BIOLOGIE ORALE	PARODONTOLOGIE	Mme COLOMBIER Mme GOSSET	M. BIOSSE DUPLAN M. GUEZ
	CHIRURGIE ORALE	M. MAMAN Mme RADOI	Mme EJEIL M. GAULTIER M. HADIDA M. MOREAU M. NGUYEN
	BIOLOGIE ORALE	Mme CHAUSSAIN M. GOGLY Mme SÉGUIER Mme POLIARD M. ROCHEFORT (PU associé)	M. ARRETO Mme BARDET (MCF) Mme CHARDIN Mme CHERIFI (MCU associée) M. FERRE M. LE MAY
3. RÉHABILITATION ORALE	DENTISTERIE RESTAURATRICE ENDODONTIE	Mme BOUKPESSI Mme CHEMLA	Mme BERÈS (MCU associée) Mme BESNAULT M. BONTE Mme COLLIGNON (MCU associée) M. DECUP Mme GAUCHER
	PROTHÈSES	M. POSTAIRE	M. CHEYLAN M. DAAS M. DOT M. EID Mme FOUILLOUX-PATEY Mme GORIN M. RENAULT M. RIGNON-BRET M. TIRLET M. TRAMBA Mme WULFMAN
	FONCTION-DYSFONCTION, IMAGERIE, BIOMATÉRIAUX		M. ATTAL Mme BENBELAID Mme BENOÎT A LA GUILLAUME (MCF) M. BOUTER M. CHARRIER M. CHERRUAU M. FLEITER Mme FRON CHABOUIS Mme MANGIONE (MCU associée) M. SALMON Mme TILOTTA
	PROFESSEURS ÉMÉRITES	M. BÉRENHOLC Mme BRION M. LASFARGUES M. LAUTROU M. LEVY	M. PELLAT M. PIERRISNARD M. SAFFAR Mme WOLIKOW

Mise à jour le 18 décembre 2017

Remerciements

À Mme le Professeur Marysette Folliguet

Docteur en Chirurgie dentaire

Spécialiste qualifiée en Médecine bucco-dentaire

Docteur en Sciences odontologiques

Doctorat d'État en Odontologie

Professeur des Universités, Faculté de Chirurgie dentaire Paris Descartes

Praticien Hospitalier, Assistance Publique-Hôpitaux de Paris

Vice-Doyen de la Faculté de Chirurgie dentaire Paris Descartes

Chef de Service de l'hôpital Louis Mourier

Chevalier de l'ordre national de la Légion d'honneur

Officier de l'ordre des palmes académiques

Vous me faites l'honneur de présider ce jury. Merci de m'avoir inculqué cette rigueur dans mon exercice, et pour ces années de formation à vos côtés, Veuillez trouver ici l'expression de mon profond respect.

À Mme le Professeur Tchilalo Boukpessi

Docteur en Chirurgie dentaire

Docteur de l'Université Paris Descartes

Docteur en Sciences odontologiques

Habilitée à Diriger des Recherches

Professeur des Universités, Faculté de Chirurgie dentaire Paris Descartes

Praticien Hospitalier, Assistance Publique-Hôpitaux de Paris

Merci de me faire l'honneur de participer à ce jury de thèse. Veuillez trouver içi l'expression de mes remerciements les plus sincères.

À M. le Docteur Denis Bouter

Docteur en Chirurgie dentaire

Docteur de l'Université Paris Descartes

Maître de Conférences des Universités, Faculté de Chirurgie dentaire Paris Descartes

Praticien Hospitalier, Assistance Publique-Hôpitaux de Paris

Merci de me faire l'honneur de participer à ce jury. Veuillez trouver içi l'expression de ma sincère gratitude et de mon respect

À M. le Docteur Louis Toussaint

Docteur en Chirurgie dentaire

Assistant Hospitalo-Universitaire, Faculté de Chirurgie dentaire Paris Descartes

Pour avoir accepté de diriger cette thèse. Vos conseils et votre écoute attentive m'ont permis de mener à bien ce travail. Merci pour votre disponibilité et votre accompagnement tout au long de mes études. Merci de m'avoir donné cette affinité pour votre discipline. Vous avez toute ma reconnaissance et mon admiration.

Remerciements

À Pierre Condamine, qui m'a permis de réaliser une partie de cette thèse. Merci pour le temps précieux que vous m'avez accordé et pour toutes les explications particulièrement claires que vous nous avez fournies.

À mes parents, pour leur bienveillance et leur soutien sans faille tout au long de mes études. Merci de m'avoir donné le goût des études médicales et de m'avoir toujours mis dans les meilleures conditions possibles.
A papa, pour m'avoir donné le sens du travail et la volonté de réussir quelques soient les obstacles.
A maman, pour m'avoir toujours soutenu et entouré lors de ces années.

À ma sœur, pour m'avoir supporté tout au long de ces années !

À mes grands-parents, pour leur soutien de tout les instants. Merci mamie pour ces déjeuners sur le pouce et ton écoute attentive. Merci papi de m'avoir fourni un cadre propice au travail.

À Pierre-antoine C, Nicolas , Hugo,

À Alice, Pauline, Adeline, Kevin, Pierre, Laure, Maxime M., Maxime A, Pierre-antoine R

Aux potes de médecine,

À Justine, Notre couple a grandi en même temps que ces études. Merci pour ton soutien et ton amour de chaque instant. De très belles choses nous attendent dans les mois à venir.

Table des matières

INTRODUCTION **3**

1 : L'ELECTROGALVANISME, UNE HISTOIRE DE PILE **4**

1.1. La corrosion 4
1.1.1 Définition *4*
1.1.2 L'environnement *4*
1.1.3 Les matériaux métalliques *6*

1.2. Les différentes formes de corrosion 6
1.2.1 Corrosion chimique *6*
1.2.2 Corrosion électrochimique *6*
1.2.3 Corrosion bactérienne *15*

1.3 Principes physico-chimiques 16
1.3.1 Généralités *16*
1.3.2 Corrosion électrochimique *16*
1.3.3. Phénomène de pile *16*

1.4 Méthodes d'évaluation 23
1.4.1 Evaluation qualitative *23*
1.4.2 Evaluation quantitative *23*

2 : LES DIFFERENTS MATERIAUX IMPLIQUES DANS L'ELECTROGALVANISME **27**

2.1 Les alliages précieux ou nobles 27
2.1.1 Composition 27
2.1.2 Propriétés chimiques et électrochimiques *28*
2.1.3 Propriétés biologiques *29*

2.2 Les alliages non précieux ou passivables 29
2.2.1. Alliages Ni-Cr *29*
2.2.2. Alliages Co-Cr *30*
2.2.3. Le titane *30*

2.3 Les alliages « actifs » : L'amalgame 31
2.3.1. Composition *31*
2.3.2. Produits de corrosion *33*

3 : LES MANIFESTATIONS CLINIQUES DE L'ELECTROGALVANISME **39**

3.1 Action directe des courants électriques 39
3.1.1. Choc électrique pulpaire *39*
3.1.2. Altération du goût *39*
3.1.3. Gingivites, glossites et altération de la langue *39*
3.1.4. Troubles salivaires *40*
3.1.5. Action au niveau de la cathode et de l'anode *40*

3.2 Réactions immunitaires suite à la libération d'ions métalliques par corrosion 40
3.2.1. Pigmentation des muqueuses 40
3.2.2. Lésions blanches 41

3.3 Allergies 42
3.3.1. Allergie de type IV 43
3.3.2. Patch test 43
3.3.3. Test LTT-MELISA 45
3.3.4. Analyse d'urine 47

4 : CAS CLINIQUE 50

4.1. Présentation 50

4.2. Observation clinique et diagnostic 50

4.3. Tests 50
4.3.1. Analyse d'allergie aux composites via LTT-MELISA 51
4.3.2. Analyse d'allergie aux métaux via LTT-MELISA 51
4.3.3. Analyse d'urine après injection d'un chélateur 53

4.4 Prise en charge thérapeutique 54

4.5 Tests de laboratoire 56
4.5.1. Préparation des échantillons 56
4.5.2. Analyses à la microsonde électronique 58
4.5.3. Résultats 59

CONCLUSION 66

BIBLIOGRAPHIE 67

TABLE DES FIGURES 70

TABLE DES TABLEAUX 72

Introduction

Un métal est défini physiquement comme un matériau possédant des liaisons atomiques métalliques, c'est-à-dire que les différents atomes échangent plus d'un électron pour rester soudés. Les métaux purs ayant la plupart du temps des caractéristiques mécaniques relativement faibles, on fabrique des alliages métalliques par combinaison d'un élément métallique avec un ou plusieurs métaux par fusion.
Les matériaux métalliques sont depuis longtemps utilisés en dentisterie. A titre d'exemple, l'amalgame a longtemps été l'un des matériaux d'obturation les plus utilisés dans le monde.
Au fur et à mesure du temps, le recul clinique nous a permis d'établir que l'utilisation de ces matériaux pouvaient avoir différentes répercussions :

- Physique : augmentation du risque de fracture de la dent
- Biologique : libération de mercure, nécessité d'un séparateur à amalgame
- Electrochimique : phénomène de corrosion et d'électrogalvanisme buccal

L'électrogalvanisme buccal, souvent décrit comme des sensations de champ électrique ou de goût métallique en bouche, est un phénomène électrochimique régulièrement observé chez nos patients. En effet, les alliages métalliques utilisés dans les matériaux dentaires sont souvent incriminés dans ce phénomène et constituent une demande de plus en plus fréquente de nos patients qui souhaitent remplacer leurs anciennes restaurations.
Le mot électrogalvanisme buccal « regroupe l'ensemble des phénomènes d'ionisation qui vont se produire en bouche à la suite de la mise en place d'obturations dentaires ou prothèses métalliques »[1], et qui vont mettre en jeu des phénomènes de corrosion.

La première partie de cette thèse détaillera les paramètres physiques et chimiques de l'électrogalvanisme buccal, et les moyens de diagnostic.
La seconde partie portera sur les différents matériaux impliqués dans ce phénomène.
La troisième partie détaillera les différents effets de l'électrogalvanisme.
Enfin, nous aborderons dans la quatrième et dernière partie un cas clinique avec des analyses réalisées en laboratoire sur une dent extraite.

[1] Guyonnet, Esclassan, et Gregoire, « Électrogalvanisme buccal ».

1 : L'électrogalvanisme, une histoire de pile

1.1. La corrosion

1.1.1 Définition

La corrosion est une réaction chimique ou électrochimique entre un matériau, généralement un métal, et son environnement qui entraîne une dégradation du matériau et de ses propriétés[2].

Fléau dans de nombreux secteurs industriels, la dentisterie est aussi confrontée à la corrosion avec l'utilisation de nombreux alliages métalliques utilisés dans divers domaines thérapeutiques que nous détaillerons plus tard (odontologie restauratrice, orthodontie…).

Trois grands types de corrosion sont décrits :

- La corrosion chimique
- La corrosion électrochimique, encore appelée corrosion aqueuse, ou humide
- La corrosion bactérienne

L'environnement joue un rôle important dans chacun de ces trois types. Nous parlerons ensuite essentiellement de la corrosion électrochimique qui est la principale responsable du phénomène d'électrogalvanisme buccal[3].

1.1.2 L'environnement

Au sein de la cavité buccale, les matériaux métalliques vont donc interagir avec leur environnement.
Celui-ci est majoritairement constitué par le fluide oral, addition des salives provenant des différentes glandes (glandes salivaires parotidienne, sous mandibulaire et sublinguale, glandes salivaires mineures), et du fluide gingival.
Par raccourci, le fluide oral est plus communément appelé « salive ».

[2] Grosgogeat et Colon, *La Corrosion*.
[3] Epaillard et Decup, *Corrosion : répercussions sur les tissus dentaires et incidences sur le traitement*.

La salive permet notamment d'hydrater et de lubrifier les structures orales, de faciliter la phase orale de déglutition en formant un bol glissant, de contribuer à la perception gustative, de prévenir la déminéralisation de dents, et de réguler la flore microbienne[4].

La sécrétion salivaire fournit entre 600 et 1500mL/24h.

Le pH moyen de la salive est de 6, et sa composition est très variable. La salive possède un pouvoir tampon lui permettant de résister aux variations de pH, via 3 systèmes :

- Le système acide carbonique/bicarbonate
- Le système phosphate
- Le système protéinate

Ces trois systèmes peuvent jouer un rôle important dans les phénomènes de corrosion.

En effet, il a été montré d'une part que les variations de pH d'une solution constituent un facteur influençant les risques de corrosion et d'électrogalvanisme buccal[5] et d'autre part que l'effet du pH sur la corrosion des matériaux et alliages dentaires était dépendant de leurs compositions[6].

Tableau 1 : Dissolution des ions selon les matériaux

Matériaux composant l'échantillon	Dissolution des ions
Titane	Modérée
Etain & Cuivre	Maximale
Métaux précieux	Augmente avec le % de métal précieux
Cobalt & Molybdène	Permet la diminution de la corrosion

Source : Bayramoğlu et al., « The effect of pH on the corrosion of dental metal alloys », 2000

D'après l'article de Bayramoğlu, la dissolution des ions est présente dans chaque échantillon testé, mais varie en intensité selon le type de matériau. Ainsi, l'addition d'étain et de cuivre au sein d'un alliage entraine une augmentation du taux de dissolution de l'alliage, tandis que l'ajout de cobalt et de molybdène permet d'augmenter la résistance à la corrosion.

D'autres électrolytes peuvent également interagir avec les matériaux métalliques :

[4] Pellat, « Cours ecosystème buccal, salive et flore ».
[5] Bayramoğlu et al., « The effect of pH on the corrosion of dental metal alloys ».
[6] Bayramoğlu et al.

- le sang, qui peut être présent au niveau des zones inflammatoire ou traumatiques
- les fluides extracellulaires, par l'intermédiaire des canalicules dentinaires qui débouchent dans la pulpe, elle-même en relation avec le milieu extra-cellulaire par les vaisseaux sanguins

1.1.3 Les matériaux métalliques

Ces matériaux peuvent prendre différentes formes : obturation directe (amalgame), obturation indirecte (couronne métallique), implant (titane), brackets d'orthodontie, fil de contention etc…

1.2. Les différentes formes de corrosion

1.2.1 Corrosion chimique

Elle est également appelée corrosion sèche, ou encore corrosion non aqueuse. Elle se déroule en présence d'une atmosphère sèche, à température élevée. Son rôle est donc très limité en bouche.
A haute température, certaines substances chimiques ne posant normalement aucun problème chimique peuvent devenir corrosives.
Ce type de corrosion ne fait pas intervenir d'électrolyte ou de courant électrique.

D. Landolt nous propose comme exemples d'oxydants responsables de la corrosion sèche[7] : l'oxygène gazeux, la vapeur d'eau, l'anhydride carbonique CO2 ou encore les composés du soufre (S_2, SO_2, SO_4^{2-}).

Dans ce type de corrosion, il y a formation d'une pellicule d'oxyde à la surface des métaux.
Cette pellicule va influencer l'évolution de la corrosion, soit en ayant un rôle protecteur visant à stopper cette corrosion, soit en permettant sa poursuite.

Ces pellicules peuvent être épaisses et visibles à l'œil nu, minces et visibles à l'œil nu (faible valeur protectrice), ou minces et invisibles (haute valeur protectrice, cas du chrome et de ses alliages).

1.2.2 Corrosion électrochimique

Elle est également appelée corrosion humide, ou encore corrosion aqueuse. Elle se déroule à température ambiante.

[7] Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*.

Lorsqu'un métal ou un alliage métallique est au contact de l'humidité, il y a présence d'une corrosion d'origine électrochimique.
C'est ce type de corrosion qui se produit en bouche lors d'interaction entre les restaurations en métal ou en alliages métalliques, et l'environnement, constitué par la salive majoritairement.
Elle est la principale responsable du phénomène d'électrogalvanisme buccal.

Huit formes de corrosion ont été décrites par Fontana[8] :

Tableau 2 : Les 8 formes de corrosion selon Fontana

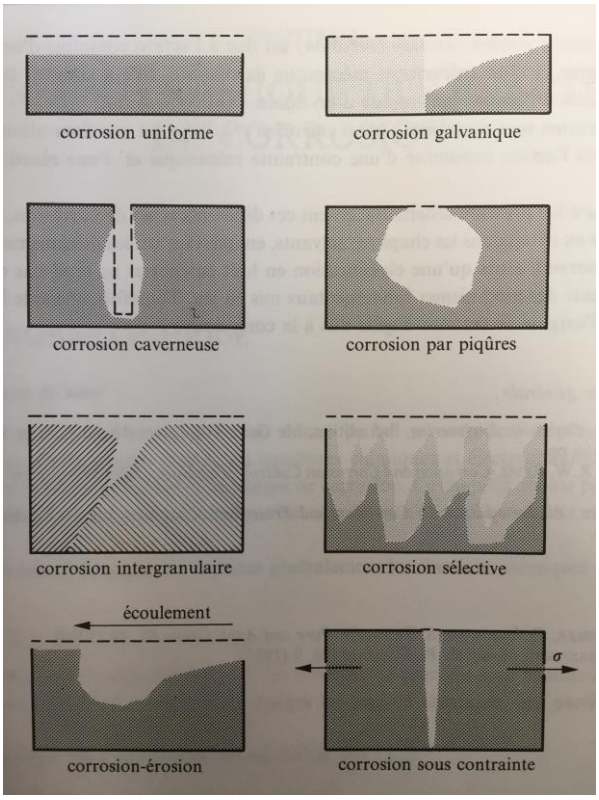
Corrosion uniforme *Uniform or general attack*	**Corrosion galvanique** *Galvanic or two-metal corrosion*
Corrosion par crevasse ou caverneuse *Crevice corrosion*	**Corrosion par piqures** *Pitting*
Corrosion intergranulaire *Intergranular corrosion*	**Corrosion sélective** *Selective leaching*
Corrosion – érosion *Erosion corrosion*	**Corrosion sous contrainte** *Stress corrosion*

Source : Fontana, *Corrosion engineering*, 1987

Chaque forme peut être différenciée visuellement. Dans la plupart des cas, l'observation à l'œil nu de l'état de surface peut suffire à faire la différence, mais il est parfois nécessaire d'utiliser un microscope ou des aides-optiques.
L'observation avant le nettoyage de la surface est particulièrement importante.

[8] Fontana, *Corrosion engineering*.

Figure 1 : Schéma des différentes formes de corrosion



Source : Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, 1993

Le comportement d'un matériau face à la corrosion dépend de plusieurs facteurs[9] :

- Composition chimique et microstructurale du métal (éléments d'addition, différentes phases, taille des grains, impuretés)
- Composition chimique de l'environnement
- Paramètres physiques (température, débit salivaire)
- Sollicitations mécaniques (contraintes)

1.2.2.1. Corrosion galvanique

Selon Dieter Landolt, la corrosion galvanique est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie alors[10].

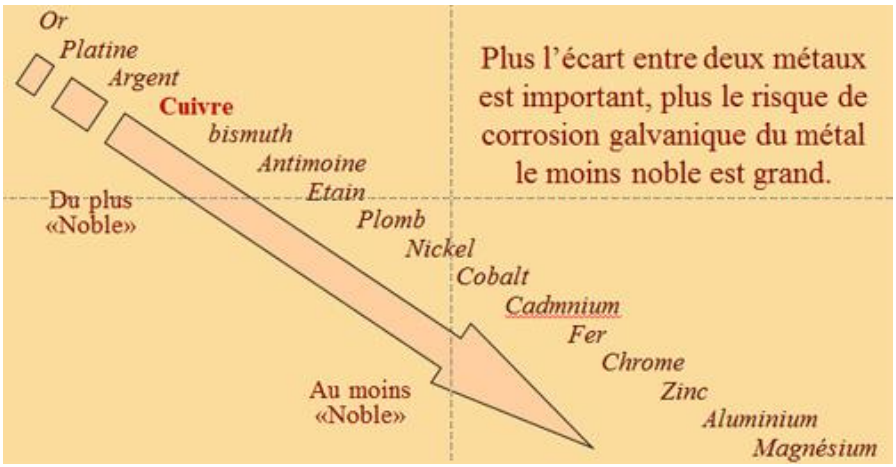
Il existe toujours une différence de potentiel entre deux métaux différents placés dans un électrolyte. Si ces métaux sont placés en contact (ou « électriquement connectés »), cette différence de potentiel engendre un flux d'électrons entre ces deux métaux.

[9] Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*.
[10] Landolt.

La corrosion du métal le moins résistant est généralement accru, et l'attaque du métal le plus résistant diminuée, comparativement au comportement de ces deux métaux lorsqu'ils ne sont pas en contact.
Le métal le moins résistant à la corrosion constitue l'anode (pôle -) tandis que le métal le plus résistant à la corrosion constitue la cathode (pôle +).
Habituellement, le métal constituant la cathode ne se corrode que très peu, voir pas du tout.
Cette forme de corrosion faisant intervenir un courant électrique, ainsi que deux métaux différents est donc appelée corrosion galvanique[9].

D'autre part, lors d'un couplage, plus les métaux présents sont éloignés sur l'échelle galvanique, plus les phénomènes de corrosion sont amplifiés.

Figure 2 : Échelle galvanique



Source : Gramme unité construction, « Échelle galvanique », 2005

Enfin, le rapport entre les surfaces de l'anode et de la cathode joue également un rôle majeur : en effet, il a été démontré qu'en présence d'une situation avec une cathode de plus grande taille que l'anode, la destruction de cette dernière est augmentée[11].
Ainsi, plus l'anode est de petite taille, plus la vitesse de dissolution est élevée

<u>On a donc :</u>

- Une réaction d'oxydation → réaction anodique, pole -, avec perte d'électrons
- Une réaction de réduction → réaction cathodique, pole +, avec gain d'électrons

[11] Holland, « Galvanic currents between gold and amalgam ».

Supposons que l'on plonge un métal M dans un électrolyte, des ions Mn+ passent en solution selon une réaction du type : M $\rightarrow$ Mn+ + ne-

Cependant, cette réaction s'arrête rapidement car le métal se charge en électrons e- et la solution en ions Mn+. Il se forme donc à l'interface métal-solution une double couche (appelée couche compacte, et couche diffuse de Gouy) constituée de deux couches de signes contraires.

Le passage des ions Mn+ dans la solution est limité dans le temps, car pour quitter le métal, ces ions doivent vaincre la répulsion des ions qui sont déjà dans la solution, et l'attraction des électrons en excès qui chargent négativement le métal.

Il se crée donc un potentiel électrique entre le métal et la solution, appelé potentiel d'électrode.

A partir de ce potentiel d'électrode, on peut déterminer le potentiel d'équilibre ainsi que le potentiel de corrosion.

- <u>Le potentiel d'équilibre :</u>

Calculable à l'aide de la relation de Nerst, il correspond au potentiel que prend un métal par rapport à la solution de l'un de ses sels

$$E = E0 + RT/nF \log (Ox)/(Red)$$

- <u>Le potentiel de corrosion :</u>

C'est le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte donné.
Il dépend de plusieurs facteurs, notamment la température et la concentration du réactif, mais également de l'ensemble des conditions expérimentales[12].

Il n'est pas possible de mesurer directement ce potentiel d'électrode (c'est-à-dire le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte) car cette mesure implique l'utilisation d'une sonde métallique, qui à son tour introduit une double couche, et donc un potentiel inconnu. Il est donc mesuré en valeur relative par rapport à une référence constituée en général par une électrode au calomel saturé ECS. Ce potentiel est donc souvent indiqué E_{ECS} (en volts).

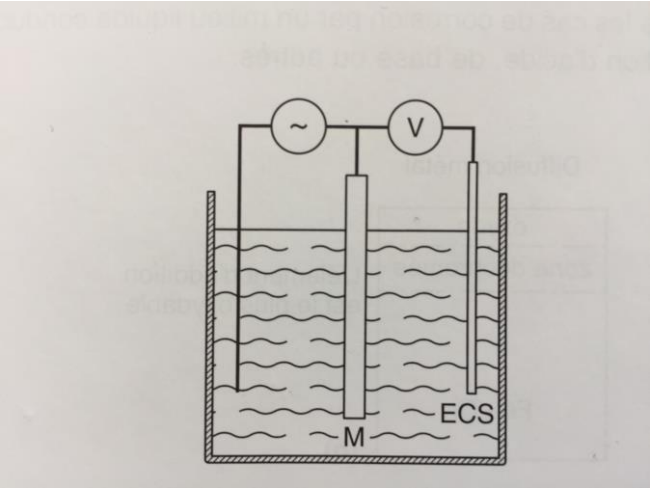
Expérimentalement, on réalise donc une pile constituée de deux demi-piles :

[12] Grosgogeat et Colon, *La Corrosion*.

- métal/solution
- métal/électrode de référence

On mesurera alors la différence de potentiel de la pile formée pour en déduire le potentiel du métal par rapport à la solution donnée.

Figure 3 : Schéma d'une pile constituée de 2 demi-piles



Source : Colombié et al, *Matériaux métalliques: propriétés, mise en forme et applications industrielles des métaux et alliages*, 2012

1.2.2.2. Corrosion uniforme

La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface[8] du métal ou de l'alliage métallique. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides.

La corrosion uniforme est la forme la plus commune la moins dangereuse, et peut avoir lieu en bouche.

La réaction électrochimique se déroule sur toute la surface du métal ou de l'alliage métallique, c'est-à-dire que l'on ne peut différencier macroscopiquement les zones cathodiques des zones anodiques.

Le métal peut alors devenir plus fin, voir casser.

Des solutions pour prévenir la corrosion uniforme, voir la réduire, ont été trouvées[13] :

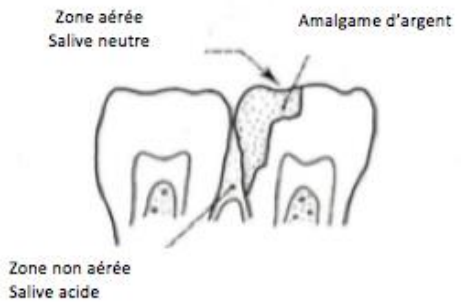
- Choix correct des matériaux, avec une éventuelle pellicule de protection
- Ajout d'inhibiteurs de corrosion
- Protection cathodique

[13] Fontana, *Corrosion engineering*.

1.2.2.3. Corrosion par crevasse ou caverneuse

La corrosion caverneuse est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique[14].
Elle ressemble aux phénomènes d'aération différentielle décrits par Evans.
Les parties métalliques les moins accessibles à l'oxygène sont donc attaquées.

Figure 4 : Schéma d'une corrosion par crevasse



Source : Burdairon, *Abrégé de biomatériaux dentaires*, 1990

D'après l'illustration de Gérald Burdairon, la corrosion débute aux limites entre l'amalgame, et la dent. Localement, le pH de l'électrolyte salivaire et la concentration en oxygène dissous diminuent, permettant ainsi la propagation de la crevasse

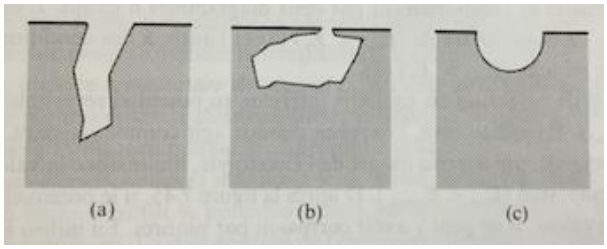
1.2.2.4. Corrosion par piqures

La corrosion par piqures est produite par certains anions sur les métaux recouverts par un mince film d'oxyde. Elle nécessite donc la présence d'anions particuliers, en général les ions Cl-, Br- et I-, ainsi que d'un oxydant.
Cliniquement, elle se manifeste par de petites cavités ou piqures, dont les caractéristiques (notamment la forme et le diamètre) varient selon les conditions environnementales, et qui mesurent environ une dizaine de micromètres :

- (a) Piqûre profonde
- (b) Piqûre occluse
- (c) Piqûre hémisphérique

[14] Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*.

Figure 5 : Manifestations cliniques de la corrosion par piqûres

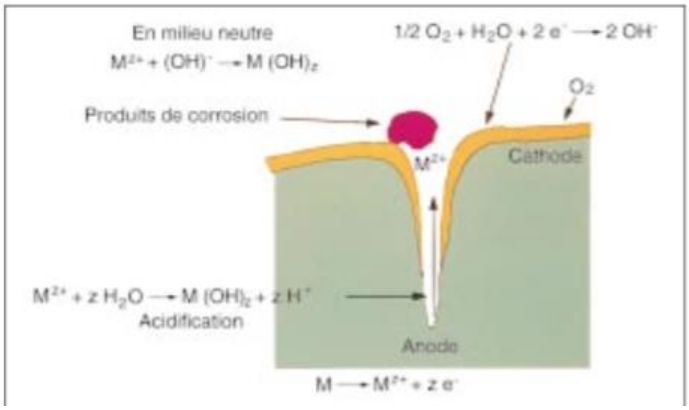


Source : Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, 1993

Ce phénomène particulier de corrosion se produit lorsque le potentiel de corrosion est supérieur à un potentiel de piqûre E_b qui limite le domaine de passivité du métal du côté anodique (c'est-à-dire au fond de la piqûre).

Dans cette situation, il y a formation d'une pile de corrosion entre la surface extérieure de la pièce qui constitue la cathode, et qui reste passive, et le fond de la piqûre, qui constitue l'anode.

Figure 6 : Corrosion par piqûres

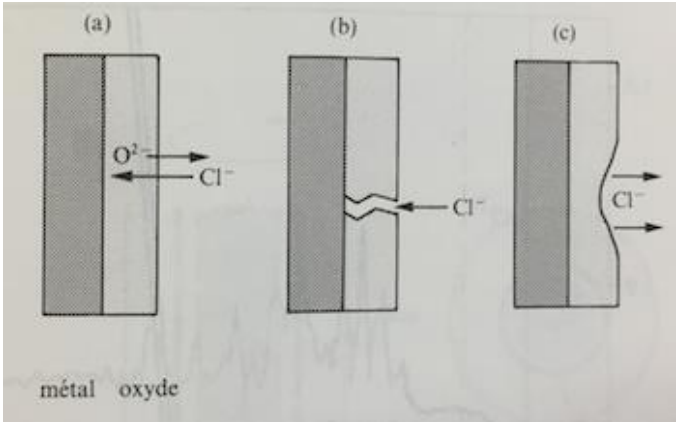


Source : Toumelin-Chemla, « Propriétés électrochimiques des alliages métalliques utilisés en odontologie », 1998

L'étude du mécanisme de dépassivation anodique induite par des anions agressifs a permis d'établir trois types de mécanismes pouvant expliquer ce type de corrosion:

- (a) Pénétration des anions dans le film par échange de place avec 02-
- (b) Pénétration de l'électrolyte à la surface métallique par défauts du film
- (c) Dissolution du film stimulée par l'adsorption d'anions

Figure 7 : Mécanismes pouvant expliquer le phénomène de corrosion par piqûres



Source : Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, 1993

1.2.2.5. Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire est généralement due à la précipitation d'une phase ou à la formation préférentielle d'un produit de corrosion aux joints de grains.
Les caractéristiques mécaniques du métal étant altérées (les fissures produites affaiblissent le métal), ce type de corrosion est particulièrement dangereux.
Elle est peu fréquente en odontologie.

1.2.2.6. Corrosion sélective

La corrosion sélective est l'oxydation d'un composant d'un alliage. Cette réaction chimique conduit à la formation d'une structure métallique poreuse[15].
L'exemple le plus commun de corrosion sélective en métallurgie est le retrait du zinc des alliages en cuivre, ou dézinguage.

1.2.2.7. Corrosion – érosion

D'après Dieter Landolt, la corrosion-érosion est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.

[15] Landolt.

G. Fontana précise que cinq solutions ont été trouvées pour diminuer les attaques par corrosion-érosion[16]:

- Utilisation de matériaux plus adaptés
- Amélioration du design et de l'architecture des pièces
- Prise en compte de l'environnement et de la température notamment
- Application d'un revêtement
- Protection cathodique

La présence en bouche de ce type de corrosion n'est que peu décrite dans la littérature.

1.2.2.8. Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte, ou stress-corrosion cracking (SCC), correspond à des fêlures causées par la présence simultanée d'une tension mécanique, et d'une réaction électrochimique de corrosion.
Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide. La protection cathodique est un bon moyen de protection contre ce phénomène de corrosion sous contrainte.

Les trois formes de corrosion principalement présentes dans le milieu buccal sont la corrosion par crevasse, la corrosion par piqûre dûe à l'aération différentielle, et la corrosion galvanique. Cependant, les différentes formes de corrosion peuvent intervenir simultanément.

1.2.3 Corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne correspond à l'ensemble des phénomènes de corrosion où les bactéries, agissant directement ou par l'intermédiaire des substances provenant de leur métabolisme, jouent un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement[17].
Ce type de corrosion peut être réalisé dans un environnement aérobie (bactéries sulfo-oxydantes qui utilisent donc le souffre ou les sulfures comme donneurs d'électrons, bactéries ferro-oxydantes), ou un environnement anaérobie (bactéries sulfurogènes ou sulfato-réductrices)[18].
Certaines bactéries sulfato-réductrices sont retrouvées en bouche (notamment au niveau des poches parodontales) : *Desulfovibrio (desulfuricans, fairfieldensis), Desulfotomaculum nigrifican*[19]
Ce type de corrosion peut intervenir dans la destruction de certains matériaux métalliques.

[16] Fontana, *Corrosion engineering*.
[17] Chantereau et Bouffard, *Corrosion bactérienne*.
[18] Marchal, « Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer ».
[19] Mystkowska, « Biocorrosion of dental alloys due to Desulfotomaculum nigrificans bacteria ».

1.3 Principes physico-chimiques

1.3.1 Généralités

Hormis quelques métaux précieux, il existe une réaction exothermique entre les métaux et l'oxygène de l'air : tout métal doit s'oxyder au contact de l'air.
Ainsi, tous les métaux utilisés en dentisterie sont censés subir un phénomène de corrosion.

1.3.2 Corrosion électrochimique

La corrosion électrochimique, ou corrosion humide se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité :

- soit dans le métal ou l'alliage métallique
- soit dans le milieu

En présence d'humidité, un métal va subir une corrosion de type électrochimique.
A l'interface entre le métal et la solution vont se dérouler des réactions électrochimiques correspondant à des réactions d'oxydo-réductions, avec transfert d'ions.

Deux types de réactions se produisent :

- **<u>Une réaction d'oxydation :</u>**

$M \rightarrow Mz^{+} + ze^{-}$ = réaction anodique
Perte d'électrons, dissociation du métal

- **<u>Une réaction de réduction :</u>**

$Ox + ze^{-} \rightarrow Red$ = réaction cathodique
Gain d'électrons

Il y a alors formation d'une pile et passage d'un courant.
L'oxydation se fait alors à l'anode, la réduction à la cathode. Il y a donc transfert d'électrons de l'anode à la cathode

1.3.3. Phénomène de pile

Il y a création d'une pile en bouche lors de 2 situations [20]:

[20] Guyonnet, Esclassan, et Gregoire, « Électrogalvanisme buccal ».

- « Deux métaux différents ayant une liaison électrique entre eux, plongés dans un même électrolyte, créant un couplage galvanique »
- « Deux parties d'une même pièce métallique se trouvent en contact avec un électrolyte qui présente une différence de concentration, pH ou teneur en oxygène entre les deux zones de contact »

  → Situation similaire lorsque la concentration en oxygène est différente dans la solution : cas des zones occluses. On parle alors de pile à aération différentielle.

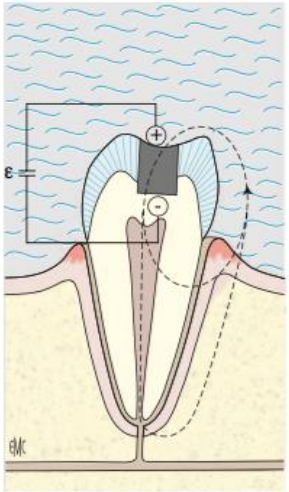
Plusieurs types de piles peuvent être rencontrés en bouche[21] :

1.3.3.1. Pile avec une électrode simple

Il s'agit ici d'une reconstruction par un métal ou un alliage métallique avec deux surfaces :

- l'une en contact avec la salive
- l'autre en contact avec les fluides extra-cellulaires

Figure 8 : Schéma d'une électrode simple



Source : Guyonnet , Esclassan et Gregoire. « Electrogalvanisme buccal », 2008

La différence de potentiel dans ce type de pile est faible.

Les courants qui en résultent sont donc faibles et ne provoquent que peu de symptomatologie chez les patients.

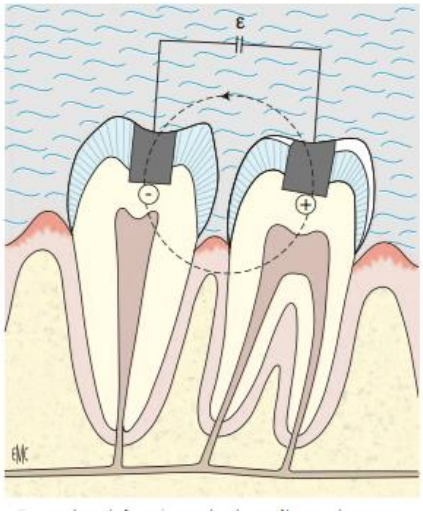
1.3.3.2. Pile avec deux électrodes séparées

Il s'agit ici de deux reconstructions en métal ou en alliages métalliques séparées en permanence.

[21] Mumford, « Electrolytic action in the mouth and its relationship to pain ».

Il existe alors une différence de potentiel avec la salive, et une différence de potentiel avec le fluide extra-cellulaire, qui sont semblables en intensité.

Figure 9 : Schéma de deux électrodes constamment séparées



Source : Guyonnet , Esclassan et Gregoire. « Electrogalvanisme buccal », 2008

J.M. Mumford et ses collaborateurs posent cependant la question de l'étanchéité de la barrière électrique que constitue les tissus gingivaux dans ce type de situation.
Ils évoquent la possibilité que ce type de « piles » ne constituent pas en soi un circuit fermé.

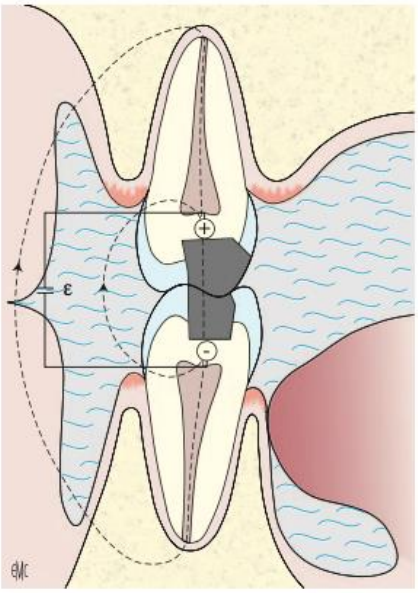
Les courants qui résultent de ce types de situations sont faibles, et ne provoquent également que peu de symptomatologie chez les patients

1.3.3.3. Pile avec deux électrodes en contact intermittent

D'après J.M. Mumford, c'est le groupe où la symptomatologie apparaît le plus souvent chez les patients.
Une des électrodes doit être un amalgame. L'autre électrode doit être constitué par un autre amalgame, une prothèse métallique ou un instrument en métal utilisé par le praticien (sonde, précelle etc)

Il s'agit du cas ou deux obturations en métal ou en alliages métalliques, l'une au maxillaire, l'autre à la mandibule, rentrent en contact de manière transitoire lors des mouvements mandibulaires ayant lieu lors de la mastication.

Figure 10 : Schéma de deux restaurations dentaires entrant en contact par intermittence



Source : Guyonnet , Esclassan et Gregoire. « Electrogalvanisme buccal », 2008

Le trajet du courant peut prendre plusieurs directions : l'une uniquement via les fluides extra-cellulaires, l'autre en partie via les fluides extra-cellulaires et en partie via la salive.

Le patient peut ressentir une vive douleur lorsque les 2 métaux rentrent en contact en occlusion. Cette douleur dure environ 1 seconde, que ce soit si le patient ouvre la bouche et supprime le contact entre les 2 métaux, ou que le contact persiste.
Si jamais le contact entre les 2 métaux est supprimé, ou s'il réapparait, la douleur réapparait en moins intense, et au fur et mesure que le processus est répété, la douleur diminue puis disparaît après quelques temps.

Si jamais deux amalgames constituent les électrodes, la douleur apparaît sur une seule des deux dents.

Quand les deux métaux ou alliages métalliques rentrent en contact, il y a création d'un circuit électrique fermé, et circulation d'un courant électrique.
La valeur de ce courant électrique peut être déduit via la loi d'Ohm, qui met en relation la valeur d'une résistance (en ohms), le courant qui la traverse (en ampère), et la tension entre ses bornes (en volt)

$$\boxed{U = R \times I}$$

tension (en volts) — Résistance (en ohms) — Intensité (en ampères)

Au sein de ce circuit :

- La force électromotrice est de 500 millivolts
- La résistance est de 1 megaohm à 10 000 ohms

Par conséquent, la valeur du courant électrique correspondant est de 0,5 à 50 micro-ampères.

Mumford et ses collaborateurs suggèrent que le plus élevé de ces courants peut produire une douleur soudaine tandis que le plus faible de ces courants ne peut provoquer de symptomatologie chez le patient.

Si les deux métaux ou alliages métalliques restent en contact, le courant diminue rapidement par polarisation, et la douleur cesse.
Si les deux métaux ou alliages métalliques sont séparés, les forces électromotrices augmentent de nouveau et une nouvelle douleur apparaît alors. Ce processus peut se reproduire plusieurs fois, mais la force électromotrice va chuter progressivement jusqu'à atteindre une valeur ne pouvant entrainer de symptomatologie, et donc de douleur chez le patient.
L'hypothèse que la douleur est plus présente avec de nouvelles obturations qu'avec des anciennes peut être expliquée par la diminution des forces électromotrices durant les premiers jours après que les obturations aient été mises en place.
Ainsi, 4 cas peuvent être décrits en fonction de la nature de l'électrode, du passage du courant, et de la douleur ressentie.

A/ Cas où la seconde électrode est constituée par un métal autre qu'une obturation

- Un circuit ne produisant pas de douleur (le trajet du courant n'atteint pas les tissus nerveux) :

Figure 11 : Schéma d'un circuit ne produisant pas de douleur

Fig 7.

Source : Mumford, « Electrolytic action in the mouth and its relationship to pain », 1957

- <u>Un circuit produisant une douleur :</u>

Figure 12 : Schéma d'un circuit produisant une douleur

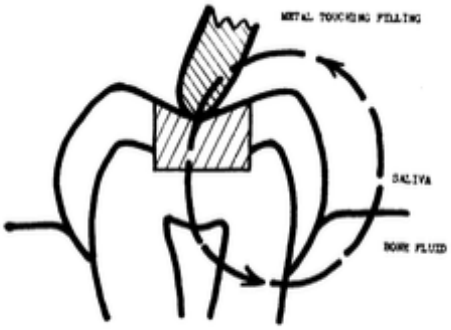


Fig. 6.

Source : Mumford, « Electrolytic action in the mouth and its relationship to pain », 1957

<u>B/ Cas ou la seconde électrode est constituée par une obturation en métal ou en alliage métallique</u>

Le circuit électrique peut alors passer, soit à travers les deux dents, soit à travers une seule.
Dans ce dernier cas, la douleur n'apparaitra par conséquent que sur une seule dent.
Dans cette situation, la douleur est plus à même d'apparaître sur la dent avec le moins de résistance, mais le seuil nerveux est également à prendre en compte.

- <u>Circuit où le courant passe à travers les deux dents (produisant une douleur):</u>

Figure 13 : Schéma d'un circuit produisant une douleur (passage à travers les deux dents)

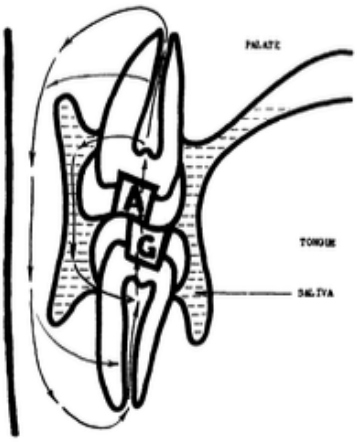


Fig. 8.

Source : Mumford, « Electrolytic action in the mouth and its relationship to pain », 1957

- <u>Circuit où le courant ne passe qu'à travers une seule dent (produisant une douleur):</u>

Figure 14 : Schéma d'un circuit produisant une douleur (passage à travers une seule dent)

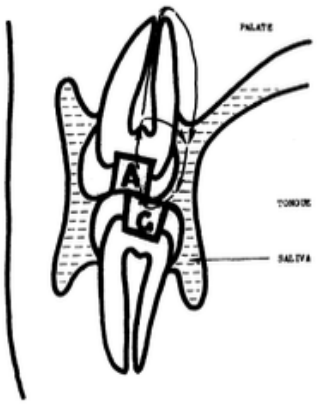


Fig. 9.

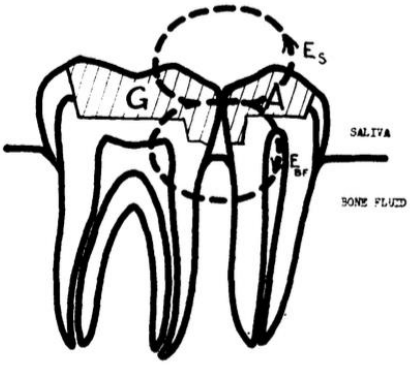
Source : Mumford, « Electrolytic action in the mouth and its relationship to pain », 1957

Dans ces deux cas, le courant passe le long des tubules dentinaires et non à travers, puisque la résistance est dix-huit fois plus faible à cet endroit.

1.3.3.4. Pile avec deux électrodes en contact permanent

Cette situation se produit lorsque deux électrodes sont en contact continu, par exemple à travers les faces proximales de deux restaurations métalliques.

Figure 15 : Schéma de deux électrodes en contact permanent



Source : Mumford, « Electrolytic action in the mouth and its relationship to pain », 1957

Le trajet du courant peut alors prendre deux directions, à travers la salive, ou à travers les fluides extra-cellulaires.

Le courant dont le trajet passe à travers les fluides salivaires n'atteint pas les tissus nerveux et n'engendre donc pas de douleur.

A l'inverse, le courant dont le trajet passe à travers les fluides extra-cellulaires peut causer deux sortes de douleurs.

En effet, lorsque les électrodes entrent en contact une première fois, un courant circule entrainant l'apparition d'une douleur soudaine et aigue. Grâce au phénomène de polarisation, le courant va chuter rapidement pour atteindre un niveau stable. C'est le premier type de douleur.

Cependant, malgré sa faible intensité, ce courant stable va continuer de circuler grâce au contact permanent entre les deux électrodes, et peut provoquer des dommages à la pulpe, se traduisant plutôt par des douleurs « sourdes ». C'est le second type de douleur.

1.4 Méthodes d'évaluation

1.4.1 Evaluation qualitative

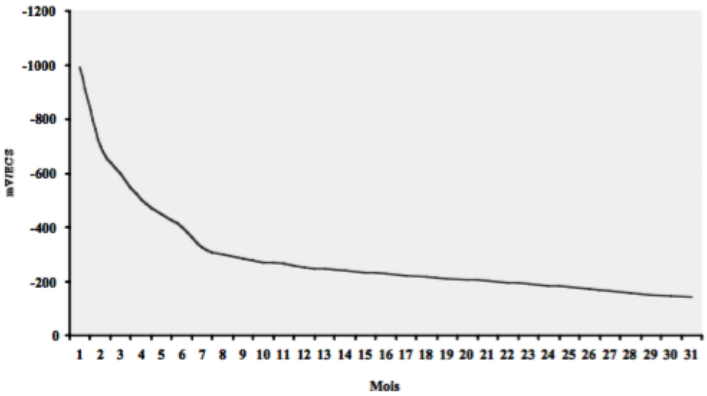
On peut évaluer de manière qualitative le comportement des pièces métalliques en bouche.

La corrosion peut se traduire cliniquement par des ternissements, des colorations, ou des détériorations.

1.4.2 Evaluation quantitative

On peut réaliser une évaluation quantitative à l'aide d'un millivoltmètre adapté.

Figure 16 : Exemple de l'évolution du potentiel d'un amalgame (mesure avec une électrode de référence au contact d'une solution de chlorure de sodium)



Source : Debard, *L'électrogalvanisme buccal*, 1998

On place l'électrode de mesure sur la restauration métallique à évaluer, et l'électrode de référence (généralement au calomel saturé) au contact d'une solution de chlorure de sodium (sérum physiologique).

On observe alors l'évolution des potentiels des amalgames, initialement très négatifs vers des valeurs plus positives. Cette courbe est asymptotique vers une valeur nulle, et plus ou moins lente selon l'amalgame en question.

Elle traduit l'adaptation progressive de la restauration à son environnement buccal, et l'éventuelle présence de phénomènes électrochimiques responsables d'un couplage galvanique entre diverses pièces prothétiques présentes en bouche[22].

Dans le cas d'un patient présentant une forte différence de potentiel avec une intensité élevée pour une dent donnée, on pourra penser qu'il existe un passage d'ions métalliques dans le milieu extra-cellulaire.

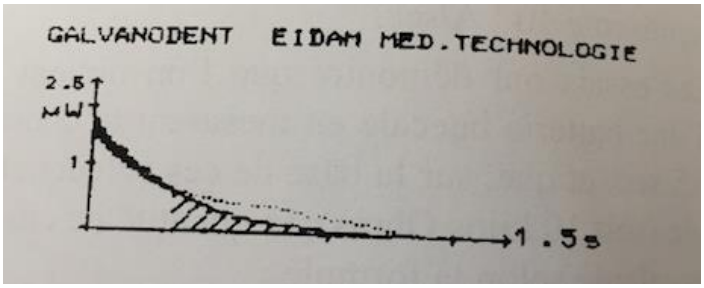
D'autres auteurs ont souhaité intégrer la quantité de charge électrique[23], c'est-à-dire la quantité d'ions déplacés par seconde, en faisant donc intervenir la notion de temps.
A l'aide de la formule $W = RI^2T$ (avec W la puissance, R la résistance, I l'intensité et T la tension), on peut ainsi obtenir des graphiques avec la puissance que dégage l'électrode en ordonnée (en µW).

La quantité de charge est calculée par la formule :

$$Q = \int^{0} 1{,}5\ I(T)\ DT$$

[22] Toumelin-Chemla et Rouelle, « Contributions des méthodes électrochimiques dans l'analyse des phénomènes de corrosion ».
[23] Debard, *L'électrogalvanisme buccal*.

Figure 17 : Graphique 1

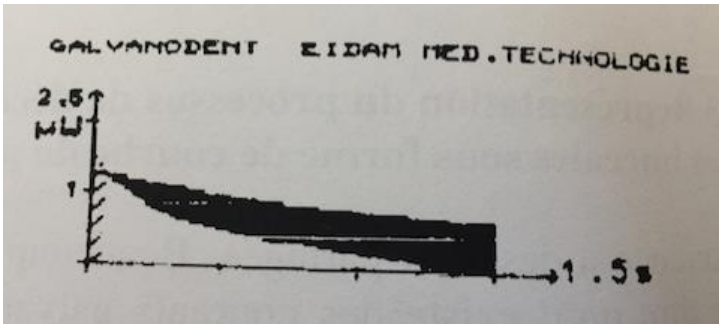


Source : Debard, *L'électrogalvanisme buccal*, 1998

La ligne en pointillé est la courbe de référence. Les valeurs supérieures aux valeurs limites sont schématisées par la zone marquée en noir, les valeurs inférieures par la zone hachurée.

Sur ce premier exemple, la tension est de 130mV et la charge de 7,20µAs.
Pendant les premières 0,3 secondes, les valeurs sont légèrement au-dessus des normes (partie noire).
Par la suite, les valeurs sont très vite en dessous de la moyenne (zone hachurée), ce qui montre l'épuisement de la pile.

Figure 18 : Graphique 2



Source : Debard, *L'électrogalvanisme buccal*, 1998

Sur ce second exemple, on observe que la tension est sensiblement la même, mais la quantité de charge est double par rapport au graphique précédent (13,91 µAs).

Alors que pour le premier exemple, la pile se décharge rapidement, la pile du second exemple est presque aussi forte qu'au début de la mesure.
Cela implique que, pour l'amalgame de ce patient là, il y a un apport continuel de courant non physiologique pouvant provoquer différents symptômes chez ce patient.

Ces données sont à corréler bien évidemment avec les susceptibilités personnelles de chaque patient, notamment son environnement ainsi que divers facteurs interdépendants (hygiène, alimentation, hétérogénéité des matériaux des restaurations etc)

Enfin, certains praticiens s'accordent pour dire qu'il existe des courants galvaniques intra-buccaux, mais tous ne s'accordent pas à dire qu'ils provoquent des pathologies.

2 : Les différents matériaux impliqués dans l'électrogalvanisme

Au fil du temps, les chirurgiens-dentistes ont eu la possibilité d'utiliser différents matériaux métalliques en fonction des situations cliniques rencontrées chez leurs patients. Leur utilisation intervient dans une large palette de discipline :

- l'odontologie conservatrice avec les restaurations coronaires
- l'endodontie avec les obturations à l'aide de cône d'argent ou les techniques bague de cuivre
- la prothèse, fixée ou amovible
- l'ODF avec les différentes brackets et fils de contention
- l'implantologie, avec notamment les différents types de titane
- la parodontologie, avec les contentions

Les biomatériaux métalliques utilisés en odontologie sont le plus souvent constitués d'un mélange de métaux formant un « alliage », à l'exception du titane qui est dit « pur ». On parle alors d'alliage métallique.
On distingue les alliages nobles, les alliages passivables, et les alliages corrodables tels que les amalgames dentaires.

2.1 Les alliages précieux ou nobles

2.1.1 Composition

La catégorie des alliages nobles est représentée par les alliages d'or. Les alliages d'or sont les plus anciens matériaux métalliques utilisés en odontologie conservatrice en tant que biomatériaux de restaurations coronaires (inlays-onlays), en prothèse fixée (couronnes, bridges) et en prothèse amovible (châssis métalliques).
Dans ce type d'alliage, l'or est utilisé à des concentrations plus ou moins élevées, associé à d'autres éléments du groupe platine (platine, palladium, osmium, rhodium, iridium et ruthénium)

L'association ADA (American Dental Association) classe les alliages dentaires en 3 catégories[24] :

Tableau 3 : Classification des alliages dentaires

Alliages très nobles	Taux de métaux nobles supérieur ou égal à **60%** du poids + un minimum de **40%** d'or
Alliages nobles	Taux de métaux noble supérieur ou égal à **25%** du poids, sans précision pour l'or
Alliages à prédominance de métaux « de base » Métal non précieux	Alliage non précieux, comprenant un taux strictement inférieur à **25%** du poids de métaux nobles

Source : Council on dental materials, instruments, and equipments, « Revised ANSI/ADA specification no. 5 for dental casting alloys », 1989

Leur caractéristique principale est de bénéficier d'une stabilité thermodynamique élevée.

Les constituants principaux sont l'or (Au), le platine (Pt), le palladium (Pd), l'argent (Ag) et le cuivre (Cu). Ces deux derniers éléments diminuent la résistante de l'alliage à la corrosion.

Les constituants mineurs sont le rhuténium (Rh), l'iridium (Ir), le gallium (Ga), l'indium (In), l'étain (Sn), et le zinc (Zn).

Les propriétés physiques et mécaniques de ce type d'alliage sont variables en fonction de la composition et des traitements subis lors de la mise en œuvre. L'ajout d'or dans les différents alliages permet, entre autre, d'améliorer leur résistance à la corrosion, et leur ductilité[25].

2.1.2 Propriétés chimiques et électrochimiques

D'après la règle de Tammann, la corrodabilité des alliages d'or augmente par paliers lorsque la teneur en or diminue. Les paliers 2/8, 3/8 et 4/8 de proportions atomiques induisent de brusques variations de propriétés.

La corrosion chimique peut également se produire au cours de la mise en œuvre des alliages. L'ajout d'argent, de palladium, de cuivre ou de zinc peut induire une corrosion au niveau des joints de grains de l'alliage par fragilisation.

[24] « Revised ANSI/ADA specification No. 5 for dental casting alloys. council on dental materials, Instruments, and equipment ».

[25] Cheylan et Archien, "Biocompatibilité des métaux, alliages et céramiques dentaires" .

2.1.3 Propriétés biologiques

Les alliages précieux sont très bien tolérés en bouche du fait de leur exceptionnelle stabilité thermodynamique. Les additions d'éléments mineurs destinées à faire varier les propriétés des alliages peuvent faire varier la résistance à la corrosion de l'alliage.

Toutefois, pour éviter les phénomènes liés à la corrosion électrochimique et pouvant aboutir à l'électrogalvanisme buccal (goût métallique, picotement de la langue), il est recommandé de réaliser un traitement d'homogénéisation de l'alliage noble avant sa mise en bouche : Burdairon recommande un maintien de l'alliage à 700° pendant 15 minutes, suivi d'une trempe à l'eau (permettant d'éviter un refroidissement lent entrainant un grossissement du grain[26].

Lorsqu'un patient présente une restauration faite à l'aide d'un alliage précieux (par exemple un inlay en or), il est important de garder une certaine homogénéité dans les métaux utilisés par la suite. Par exemple, on évitera l'introduction de restauration à base d'amalgame.

2.2 Les alliages non précieux ou passivables

Malgré divers problèmes (biocompatibilité, susceptibilité à la corrosion plus élevée, difficulté à travailler le métal), les alliages non précieux ont progressivement remplacé les alliages précieux et semi-précieux, du fait notamment, d'un avantage économique, de meilleures propriétés mécaniques, de bonnes performances cliniques et de la résistance de la liaison céramique-métal.

Les alliages passivables sont constitués des alliages Ni-Cr (nickel et chrome) principalement utilisés pour les prothèses fixées (fixe ou plurale, inlay-core…), et des alliages Co-Cr (cobalt et chrome) ainsi que du titane.

2.2.1. Alliages Ni-Cr

Ils sont essentiellement composés de nickel pour 60 à 80% et de chrome pour 10 à 25% comme éléments de base. Certains comportent également du fer (10 à 12%). D'autres éléments d'addition peuvent parfois être ajoutés : aluminium, carbone, bore, silicium.

Les alliages nickel-chrome possèdent de très bonnes propriétés mécaniques : leur module d'élasticité élevé leur permet d'avoir une rigidité élevée et d'augmenter la longueur des travées des bridges[27].

Les alliages nickel-chrome sont plutôt résistants à la corrosion électrochimique grâce notamment à l'apport en chrome à partir d'une teneur de 13%.

---

[26] Burdairon, *Abrégé de biomatériaux dentaires*.
[27] Burdairon.

2.2.2. Alliages Co-Cr

Ce sont des alliages composés principalement de cobalt. Ils peuvent être soit ternaires, chrome-cobalt-molybdène (alliage classique), soit quaternaires, chrome-cobalt-nickel-molybdène (alliage récent). Différents éléments peuvent également être rajoutés en faible quantité pour modifier les propriétés.[20]

Leurs propriétés mécaniques sont particulièrement bonnes, avec notamment des modules d'élasticité, une limite élastique et une résistance à la rupture parmi les plus élevés de tous les alliages utilisés en odontologie.

La corrosion chimique peut entrainer la formation de carbures qui précipitent aux joints de grains appauvrissant en chrome les régions voisines, les rendant ainsi sensibles à la corrosion intergranulaire. Ce phénomène reste cependant modéré.
La résistance à la corrosion électrochimique de ce type d'alliage est plutôt bonne.

2.2.3. Le titane

Le titane utilisé en odontologie peut être soit « commercialement pur » (Ti-cp), soit allié.
Le Ti-cp possède des éléments incorporés comme le carbone, l'oxygène, le fer, l'hydrogène. En fonction du taux d'incorporation de l'oxygène, différents grades de 1 à 4 (0,12% à 0,35%) sont distingués.

Sur le point de vue électrochimique, le titane possède un potentiel standard E° négatif (- 1,64 V/ENH), lui prodiguant donc une tendance à l'oxydation. Il peut cependant se protéger par la formation d'une couche d'oxyde, ou film de passivation, d'une épaisseur de 10 à 20 nm. C'est cette propriété qui lui permet une bonne hémocompatibilité et une utilisation massive dans le domaine de l'implantologie[28].

Le titane résiste donc généralement bien à la corrosion localisée au sein des milieux chlorurés comme la salive, mais est en revanche beaucoup plus sensible en présence d'ions F-. En effet, ces ions peuvent perméabiliser la couche protectrice et l'effet est aggravé en présence d'un milieu au pH acide[29].

---

[28] Toumelin-Chemla et Rouelle, « Contributions des méthodes électrochimiques dans l'analyse des phénomènes de corrosion ».
[29] Toumelin-Chemla, Rouelle, et Burdairon, « Corrosive properties of fluoride-containing odontologic gels against titanium ».

2.3 Les alliages « actifs » : L'amalgame

D'après Colon & Besnault, les amalgames dentaires sont les matériaux d'obturation des dents permanentes les plus anciens. Ils existent depuis plus de 100 ans[30].

L'amalgame possède comme principales qualités un coût relatif, une manipulation aisée et un comportement dans le temps ayant fait ses preuves.

2.3.1. Composition

L'amalgame correspond à la combinaison d'une poudre d'alliage métallique (base d'argent, associée à de l'étain et du cuivre), avec un métal liquide à la température ambiante, le mercure.

Parfois, certains éléments mineurs comme le zinc[31], le palladium, ou l'indium[32] peuvent être ajoutés.

La réaction de prise des amalgames est constituée de 3 étapes :

- L'imprégnation : Les atomes de mercure diffusent dans l'alliage, et les atomes d'étain et d'argent diffusent dans le mercure
- L'amalgamation : Il y a une réaction chimique entre les différents constituants, aboutissant à l'apparition d'une structure cristalline avec différentes phases
- La cristallisation : Il y a durcissement de l'amalgame

Figure 19 : Réaction de prise

Source : Jacquot, « Les amalgames », 2011

La phase γ_1 établit la liaison Hg-Ag, la phase γ_2 établit la liaison Sn-Hg, la phase γ établit la liaison Ag-Sn. L'apparition de ces différentes phases dépend de la composition initiale de la poudre d'alliage. C'est pourquoi les différentes phases varient entre les différents types d'amalgames.

Quatre types de poudres d'alliages ont été définis en fonction de la proportion des différents constituants chimiques[33] :

Tableau 4 : Composition des différentes formes de poudres

[30] Colon, Mesgouez-Menez, et Pradelle-Plasse, « Amalgames dentaires ».
[31] Johnson et Paffenbarger, « The role of zinc in dental amalgams ».
[32] Johnson et Powell, « Effect of admixed Indium on properties of a dispersed-phase high-copper dental amalgam ».
[33] Powers, *Craig's restorative dental materials*.

Source : Craig, *Restorative dental materials*, 1993

	Alliage	Forme des particules	Eléments en poids (%)					
			Ag	***Sn***	***Cu***	***Zn***	***In***	***Pd***
Faible teneur en Cu	Conventionnel	Limaille	63-70	26-28	2-5	0-2	0	0
Haute teneur en Cu	Mixte (phase dispersée)	Limaille	40-70	26-30	2-30	0-2	0	0
		Sphérique	40-65	0-30	20-40	0	0	0-1
	Composition unique	Sphérique	40-60	22-30	13-30	0	0	0-1

En 1980, Stoian et Meyer ont quant à eux établi une classification structurelle et chronologique des amalgames[34]:

2.3.1.1. Classe I

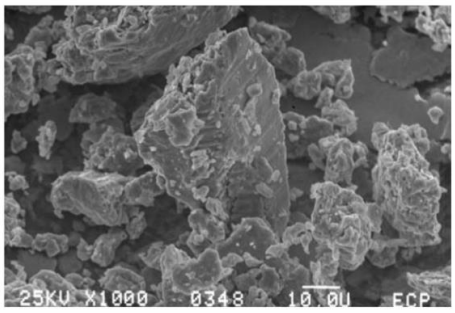
Ce sont des amalgames à faible teneur en cuivre, dits conventionnels, avec de la poudre de type limaille, constituée de particules sous forme de copeaux.

Ces copeaux sont des particules usinées mécaniquement par des fraises, à l'état de surface irrégulier et à la géométrie non contrôlée.

Cette caractéristique nécessite donc une quantité plus importante de mercure pour la réaction d'amalgamation.

Ce sont des amalgames quaternaires : ils contiennent de l'argent, de l'étain, du cuivre, et du zinc.

Figure 20 : Particules sous forme de copeaux avec un état de surface très irrégulier



Source : Colon, Mesgouez-Menez et Pradelle-Plasse, «Amalgames dentaires», 2008

[34] Stoian et Meyer, « Scanning electron microscope ultrastructural study of 15 alloys for amalgams ».

2.3.1.2. Classe II

On les appelle les amalgames « conventionnels modifiés », puisque le zinc a été retiré afin de diminuer la corrosion notamment.
Ce sont des amalgames ternaires (argent, étain, cuivre) avec des alliages composés de particules sphériques. Ces particules résultent d'un procédé d'atomisation réalisé en milieu inerte (comme l'azote), et possèdent un état de surface régulier et une géométrie contrôlée, nécessitant une quantité de mercure plus faible lors du procédé d'amalgamation.

2.3.1.3. Classe III

Ce sont des amalgames à haute teneur en cuivre, à phases dispersées (biphase), crées afin de diminuer les dislocations au sein du matériau.
Ils correspondent à un mélange d'une poudre conventionnelle avec un alliage sphérique eutectique Ag-Cu (d'ou leur « haute teneur en cuivre »). Ces particules eutectiques sont alors dispersées dans le matériau et bloquent la propagation des dislocations.
Ces poudres sont hétérogènes car elles associent des particules d'une poudre conventionnelle sous forme de copeaux à des particules sphériques constituées de l'Ag-Cu.
Ce sont des amalgames ternaires, présentant une résistance à la corrosion plus élevée.

2.3.1.4. Classe IV

Ce sont des amalgames à haute teneur en cuivre, à précipitation de phase (uniphase) : « High cooper single composition » (HCSC).
Il a été proposé à partir de 1974 un alliage sous forme de poudre homogène avec une haute teneur en cuivre[35].
La poudre d'alliage est composée d'un seul type de particules à composition ternaire Ag-Sn-Cu.
La résistance à la corrosion est améliorée pour ce type d'amalgame.
Aujourd'hui, la grande majorité des amalgames encore utilisés sont des amalgames HCSC.

Les propriétés et les qualités des amalgames dépendent des différentes phases constitutives de l'amalgame, donc du type d'alliage utilisé.

2.3.2. Produits de corrosion

L'ensemble des restaurations métalliques peut donc subir un phénomène de corrosion.

[35] Malhotra et Asgar, « Microstructure of dental amalgams containing high and low copper contents ».

La catégorie des amalgames subit la corrosion la plus forte, composée à la fois de la corrosion intrinsèque, libérant des produits de corrosion, et du galvanisme buccal. A l'inverse, les alliages non précieux ne subissent que le phénomène de galvanisme buccal et les alliages nobles ne se corrodent que très peu à l'aide du phénomène de passivation.
Nous aborderons dans cette partie les produits de corrosion libérés par la corrosion intrinsèque de l'amalgame

2.3.2.1. Pénétration dans la dentine

Les amalgames n'ayant pas de potentiel d'adhésion chimique aux parois de la cavité, il en résulte un « micro-gap » entre l'amalgame et les parois de la dent. Ce micro-gap facilite le transport des fluides, ions, molécules et mêmes bactéries et toxines[36].

La différence de coefficient d'expansion thermique de l'amalgame et des structures dentinaires va induire des changements de température intra-oraux conduisant à l'ouverture/fermeture de percolations permettant le transport de molécules à l'interface amalgame-dent[37][38].

Lors de la dépose d'un amalgame, chez un patient présentant un phénomène d'électrogalvanisme par exemple, l'opérateur observe généralement une couche brunâtre de dentine colorée. On sait actuellement cette coloration provient du passage des produits de corrosion de l'amalgame au sein de la dentine

Figure 21 : Coloration verte d'une dent après dépose d'un amalgame sous champ opératoire

Source : Docteur Toussaint, 2017

[36] Ben-Amar et Cardash, « The fluid-filled gap under amalgam and resin composite restorations ».
[37] Jodaikin, « Experimental microleakage around ageing dental amalgam restorations ».
[38] Kidd, « Microleakage ».

Au fil des années, de nombreuses études ont tenté de déterminer, à l'aide de différents moyens techniques, les composants métalliques ayant pénétré cette dentine corrodée située sous l'amalgame.

Tableau 5 : Liste chronologique des publications sur les composants des amalgames retrouvés dans la dentine colorée située sous les restaurations à base d'amalgame

Authors	Year of publication	Metals in dentine		Analytical methods
		Substantial	Traces	
Massler and Barber	1953	Sn, Zn, Cu, Ag, Hg		Spectrographic analysis
Söremark et al.	1968	Sn, Zn, Hg		Thermal neutron activation + gamma-ray spectrometric analysis
Wei and Ingram	1969	Sn	Ag, Hg	Electron microprobe
Mateer and Reitz	1972	Sn		Electron microprobe
Kurosaki and Fusayama	1973	Sn, Zn		Electron microprobe
Van der linden and Van anken	1973	Sn, Zn		Electron microprobe
Halse	1975	Sn, Zn		Electron microprobe
Hals and Halse	1975	Sn, Zn		Electron microprobe
Harnirattisai et al.	2007	Sn	Zn, Cu	Energy dispersive spectroscopy

Source : Scholtanus, Ozcan et Huysmans, « Penetration of amalgam constituents into dentine », 2009

Cette couche de dentine colorée est donc composée dans tous les cas d'étain, associé parfois à du zinc. D'autres traces de composants métalliques diverses peuvent parfois être retrouvées.

Dans leur étude, Kurosaki et Fusayama[39] ont montré que l'étain et le zinc étaient capables de pénétrer dans la dentine molle, mais jamais la dentine saine, et que les 2 métaux étaient systématiquement retrouvés ensemble, jamais l'un sans l'autre.

Van der linden[40] a lui montré qu'une zone radio-opaque était souvent visible radiographiquement sous les amalgames. La teneur en Ca étant faible, cette couche ne constitue donc pas une hyperminéralisation.

En réalité, Rudolphy[41] a montré à l'aide d'un détecteur de carie (« carie disclosing dye) que l'étain et le zinc ont pris la place du calcium au sein de cette dentine qui est en fait déminéralisée de manière irréversible.

2.3.2.2. Zone marginale

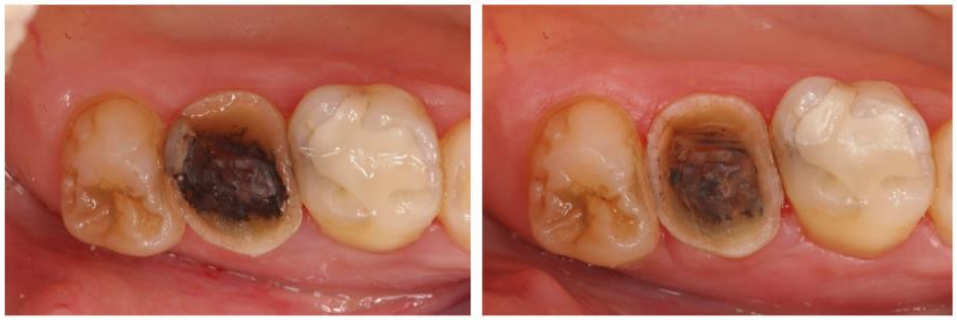
Une couche granuleuse noire, faiblement adhérente à la dentine sous-jacente, est fréquemment observée à la jonction restauration-dent lors de la dépose d'un amalgame.

Différentes études ont montré que l'étain était retrouvé de manière permanente au niveau de cette zone marginale, ainsi que du zinc.

Du cuivre a également été retrouvé au niveau des joints bordant des amalgames à haute teneur en cuivre, mais également des amalgames à faible teneur en cuivre.

Du Ca et du P ont aussi été retrouvés, provenant de la salive (qui pénètre la zone marginale) et de la dentine sous-jacente[42].

Figure 22 : Dentine colorée après l'éviction d'un amalgame avant (gauche) et après (droite) la procédure d'excavation



Source : Scholtanus, Ozcan et Huysmans, « Penetration of amalgam constituents into dentine », 2009

[39] Kurosaki et Fusayama, « Penetration of elements from amalgam into dentin ».
[40] Van der linden et Van aken, « The origin of localized increased radiopacity in the dentin ».
[41] Rudolphy, Van amerongen, et Ten cate, « Radiopacities in dentin under amalgam restorations ».
[42] Scholtanus, Ozcan, et Huysmans, « Penetration of amalgam constituents into dentin ».

2.3.2.3. Origines des produits de corrosion

La corrosion des amalgames est un phénomène qui ne se limite pas aux surfaces externes ou à la jonction dent-amalgame. Ce phénomène destructeur affecte également l'intérieur de la restauration métallique, en progressant des interfaces de l'amalgame vers le centre de la restauration dans le but de détruire la phase γ_2[43].

La phase γ_2 est la phase la plus faible mécaniquement, et celle qui se corrode le plus facilement dans les amalgames conventionnels. Elle est donc attaquée préférentiellement, entrainant une oxydation de l'étain. Les protons H^+ libérés par cette oxydation vont favoriser la diminution du pH, et donc favoriser la corrosion par crevasse. Des débris d'étain vont migrer au niveau de l'interface pour former des dépôts.

Amalgames conventionnels

Au sein des amalgames dits conventionnels, les produits de corrosion correspondent à des sels d'étain : oxyde d'étain, sulfure d'étain, chlorure d'étai, oxychlorure d'étain, hydroxyde d'étain et hydroxychlorure d'étain.[32] Du calcium a également été retrouvé dans les produits de corrosion.

Le mercure Hg libéré, provenant de la phase γ_2, reste sous forme moléculaire au contraire de l'étain. Il n'est donc pas dissous dans l'environnement électrolytique, mais diffuse, notamment au sein de la phase γ_3, dans le but de réagir avec les phases γ_1 et γ_2.
Ce phénomène entraine une expansion du mercure et favorise l'instabilité de la zone marginale.

La phase γ_2 étant à la fois la phase constituée majoritairement d'étain (Sn_8Hg) et la phase la plus touchée par la corrosion, il est donc logique de retrouver l'étain comme le métal le plus fréquemment retrouvé au sein des produits de corrosion des amalgames conventionnels.

Amalgames à haute teneur en cuivre

Les amalgames à haute teneur en cuivre ne contiennent peu ou pas de phase γ_2. Elle est remplacée par une phase n' contenant du cuivre et de l'étain : Cu_6Sn_5[44]. Le processus de corrosion ne libérant pas de mercure, il y a donc une réduction du risque d'instabilité ou de fracture de la zone marginale.

---

[43] Mateer et Reitz, « Corrosion of amalgam restorations ».

[44] Burdairon, *Abrégé de biomatériaux dentaires*.

Dans ce type d'amalgame, c'est donc la phase n' qui est la plus sensible à la corrosion. L'oxydation de l'étain entraine la formation de produits de corrosion relativement insolubles, mais en quantité moindre par rapport aux amalgames conventionnels. L'oxydation du cuivre entraine une désintégration de la phase n' et la libération de produits de corrosion cuivrés dans l'environnement électrolytique[45].

L'étain, le zinc, et le cuivre sont donc les principaux éléments qui interviennent dans le processus de corrosion de l'amalgame et qui peuvent pénétrer la dentine. Les produits contenant de l'étain sont plutôt insolubles. Ils peuvent pénétrer dans la zone marginale et précipiter.
Le zinc se dissout facilement et migre facilement au sein de l'environnement.
Le cuivre est retrouvé sous forme de complexes solubles (chlorure ou sulfure).

[45] McTigue et al., « The in Vivo Corrosion of dispersalloy ».

3 : Les manifestations cliniques de l'électrogalvanisme

Les effets de l'électrogalvanisme buccal proviennent principalement de deux facteurs :

- L'action directe de courants électriques apparaissant au niveau de la cavité buccale
- Les réactions immunitaires des différents tissus présents au sein de la cavité buccale suite à la libération d'ions métalliques via des phénomènes de corrosion

3.1 Action directe des courants électriques

3.1.1. Choc électrique pulpaire

Le complexe pulpo-dentinaire va réagir et provoquer une sensation de décharge électrique.
Cette symptomatologie peut être soit immédiate et aigue, soit plus tardive après la mise en place de la restauration directe ou de la pièce prothétique.
Cette douleur diminue la plupart du temps jusqu'à ne plus être perceptible par le patient, grâce au phénomène de passivation. A l'inverse, la douleur peut parfois perdurer et diffuser au sein de la cavité buccale lorsque le phénomène de passivation ne fonctionne pas correctement[46].
Ce type de douleur intervient lorsque deux métaux de potentiels différents entrent en contact, de manière permanente ou intermittente, soit directement, soit par l'intermédiaire des tissus mous.

3.1.2. Altération du goût

Des modifications des sensations gustatives peuvent apparaître, comme une dysgueusie ou une sensation de goût métallique en bouche.
Une dysgueusie correspondant à des sensations gustatives altérées.
Une sensation de goût métallique, survenant juste après la mise en place d'une pièce métallique en bouche peut également survenir. C'est un des symptômes les plus décrits par les patients d'après certaines études (56% des patients)[47].

3.1.3. Gingivites, glossites et altération de la langue

Des sensations de brûlures et de douleurs peuvent également survenir au niveau la langue.

[46] Guyonnet, Esclassan, et Gregoire, « Électrogalvanisme buccal ».
[47] Garhammer et al., « Patients with local adverse effects from dental alloys ».

La localisation des lésions au niveau de la langue permet d'en déduire les dents porteuses de reconstitutions métalliques et qui entrent en contact avec ces zones inflammatoires.
Des gingivites peuvent également être observées.

3.1.4. Troubles salivaires

Une modification du pH salivaire peut survenir, entraînant alors une hypersalivation afin de faire revenir le pH intrabuccal à une valeur plus équilibrée. Cet excès salivaire peut en partie expliquer l'apparition de perlèches chez certains patients présentent un phénomène d'électrogalvanisme buccal, ainsi qu'une hypertrophie des glandes salivaires (essentiellement sous-maxillaire et sub-linguale).
C'est parfois le phénomène inverse qui se produit, avec une hyposalivation.

3.1.5. Action au niveau de la cathode et de l'anode

La zone constituant l'anode étant plus acide, on peut observer une déminéralisation des tissus calcifiés. Cette déminéralisation peut favoriser l'apparition de lésions carieuses dues à la plaque dentaire.
La zone constituant la cathode peut subir une brûlure chimique. En effet, la libération d'ions OH- au niveau de la cathode entraîne une alcalinisation, la valeur du pH de la zone pouvant parfois approcher celle de la soude (13,2.)[48].

3.2 Réactions immunitaires suite à la libération d'ions métalliques par corrosion

Comme vu précédemment, la libération d'ions par certains types de restaurations métalliques peut entraîner une réponse des tissus environnants[49].
Les ions libérés par corrosion peuvent être soit éliminés via le sang, soit stockés dans les différents tissus de la cavité buccale, entraînant alors une réaction de ceux ci.

3.2.1. Pigmentation des muqueuses

Le relargage d'ions argent Ag^+ entraine parfois l'apparition d'une pigmentation bleu noirâtre indélébile de la muqueuse adjacente.
Ces pigmentations sont généralement indolores.

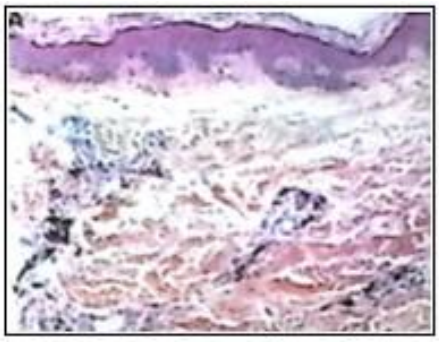
[48] Burdairon, *Abrégé de biomatériaux dentaires*.
[49] Schmalz et Garhammer, « Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues ».

Figure 23 : Pigmentation bleu noirâtre en regard d'une reconstruction prothétique métallique

Source : Guyonnet , Esclassan et Gregoire. « Electrogalvanisme buccal », 2008

Ces pigments se localisent dans le tissu conjonctif et non dans l'épithélium qui lui, se desquame, ce qui qui confère à ces pigments un caractère permanent.

Figure 24 : Coupe d'un tatouage métallique au niveau du tissu conjonctif



Source : Séguier, Méthodologie diagnostique face à une lésion pigmentée de la muqueuse buccale, 2016

3.2.2. Lésions blanches

Des lésions blanches comme des lichens plans ou des leucoplasies peuvent apparaître lors de contact avec certains types de restaurations métalliques.

Le terme de lésion blanche électrogalvanique a été proposé par Jolan Banoczy[50].
Le lichen plan est une maladie inflammatoire d'origine auto-immune, d'étiologie inconnue, retrouvée plus fréquemment chez les femmes à partir de 40-50 ans. Le site de prédilection concerne la face muqueuse jugale postérieure.

[50] Bánóczy et al., « Clinical and histologic studies on electrogalvanically induced oral white lesions ».

Trois phases cliniques sont décrites :

- La phase initiale, correspond à de petites lésions blanches ponctiformes se réunissant progressivement pour former des plages. Il n'a pas de signes fonctionnels
  Histologiquement, on note un infiltrat lymphocytaire dense, principalement des LT $CD8^+$ cytotoxiques
- La phase d'état alterne des phases d'activité avec un érythème bulleux symptomatique et des phases de repos ou l'on retrouve des lésions kératosiques érythémateuses qui régressent mais ne disparaissent jamais.
- La phase tardive correspondant à une phase scléro-atrophique : il y a une perte de souplesse et d'élasticité de la muqueuse, le lichen plan devient blanc.

Le traitement d'un lichen plan, lorsqu'il est asymptomatique, consiste en premier lieu à faire un bilan complet des restaurations présentes en bouche pouvant entraîner une action mécanique, et notamment les amalgames.
Lorsque le lichen plan devient symptomatique, une application locale de corticoïdes en bain de bouche peut être décidée.

La leucoplasie a pour définition une lésion d'aspect blanchâtre qui ne disparaît pas au grattage et qui ne correspond à aucun autre diagnostic que la kératose tabagique ou la kératose idiopathique.
Dans le cas de kératose traumatique, on retrouve un facteur irritant local chronique (qui peut donc être un amalgame) et la lésion est observée en regard de ce facteur irritant.
La suppression du facteur irritant conduit généralement à la disparition de la lésion.

3.3 Allergies

Les réactions allergiques les plus fréquentes sont celles dues au nickel, au chrome et au cobalt[51].
Les alliages non précieux ont progressivement remplacés les alliages précieux et semi-précieux dans le domaine de l'odontologie prothétique pour des raisons économiques et mécaniques. Ils sont intrinsèquement non allergènes, mais relarguent des allergènes lors de leur dégradation mécanique, chimique ou électrochimique[52].

[51] Mjör et Christensen, « Assessment of local side effects of casting alloys ».
[52] Beaufils, Pierron, et Millet, « L'allergie aux alliages dentaires non précieux ».

3.3.1. Allergie de type IV

Les réactions allergiques aux alliages dentaires sont de type IV.

C'est une réaction exclusivement cellulaire, il n'y a pas d'anticorps produit. La réaction est retardée avec apparition des symptômes dans les 2 à 3 jours.

Le tableau clinique correspond à des lésions localisées et au contact (pas d'œdème de quincke ni de choc anaphylactique).

Les tests cliniques consistent en des tests type patch, avec une lecture à 48h

Le mécanisme est constitué de 2 phases :

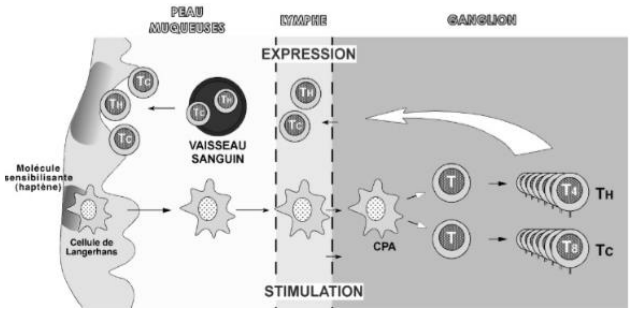
- Une phase de sensibilisation
- Une phase de stimulation

Un allergène va être libéré au contact de la peau ou d'une muqueuse. De petite taille, il diffusera à travers l'épithélium. Il rencontrera des cellules intra-épithéliales type Langerhans (CPA).

Ces cellules vont détecter les modifications des molécules du soi par les haptènes et vont migrer vers les organes lymphoïdes secondaires. Elles activeront des LT qui se différencieront en LTh et LTc.

Ces lymphocytes sensibilisés vont quitter les organes lymphatiques secondaires pour rejoindre la lymphe puis le sang. Elles migrent au site présentant la molécule sensibilisante.

Figure 25 : Schéma du mécanisme d'une allergie de type IV

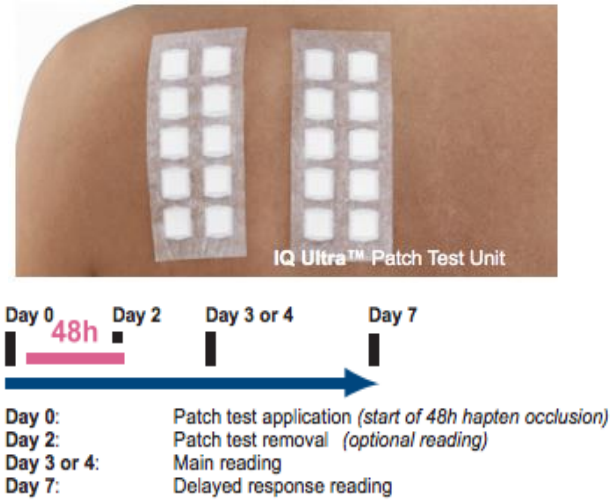


Source : Chardin, Les réactions d'hypersensibilité, 2015

3.3.2. Patch test

Le patch test, ou test épicutané (TEC) est le test d'hypersensibilité utilisé le plus souvent. Ce patch est constitué de plusieurs allergènes dilués, chacun situé dans une pastille recouverte d'un film isolant. Le patch est par la suite appliqué en cutané.

Figure 26 : Application cutanée d'un IQ Ultra™ Patch Test Unit et protocole de lecture

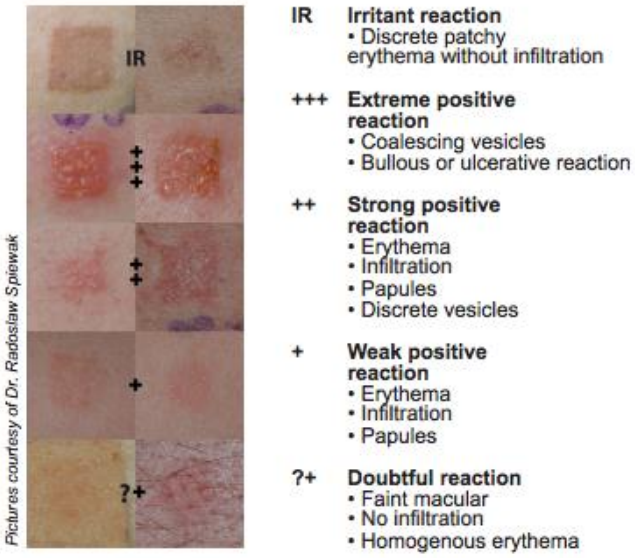


Source : Chemotechnique diagnostics, « Patch test products & reference manual », 2017

Les bandes sont appliquées sur la peau pendant 48h, puis retirées. L'interprétation a alors lieu à partir de 48 ou 72h après leur application.

En fonction de la positivité à un allergène particulier, on peut observer des vésicules, un œdème, un érythème ou une petite lésion d'eczéma. On quantifie les lésions par des croix : +/++/+++

Figure 27 : Exemples de lecture d'un patch-test



Source : Chemotechnique diagnostics, « Patch test products & reference manual », 2017

Il existe selon les fabricants des batteries déjà préparés avec une trentaine de substances couramment utilisés dans le domaine de l'odontologie.

Cependant, les résultats ne sont pas toujours fiables, avec la présence de faux positifs et de faux négatifs, et les banques de tests ne contiennent pas toujours l'allergène responsable.

Figure 28 : Exemples des molécules testées dans le domaine dentaire sur un test-patch (DS-1000)

	Compound	Conc.	Veh. %(w/w)	Art. No.
	Dental Screening			**DS-1000**
1.	Methyl methacrylate ⊘	2.0	pet	M-013
2.	Triethylene glycol dimethacrylate	2.0	pet	T-018
3.	Urethane dimethacrylate ⊘	2.0	pet	U-004
4.	Ethylene glycol dimethacrylate ⊘	2.0	pet	E-007
5.	Bisphenol A glycerolate dimethacrylate (BIS-GMA)	2.0	pet	H-013
6.	N,N-dimethyl-4-toluidine ⊘	5.0	pet	D-016
7.	BENZOPHENONE-3	10.0	pet	H-014C
8.	1,4-Butanediol dimethacrylate ⊘	2.0	pet	B-017
9.	Bisphenol A dimethacrylate (BIS-MA) ⊘	2.0	pet	M-007
10.	Potassium dichromate*	0.5	pet	P-014A
11.	Mercury ⊘	0.5	pet	M-005
12.	Cobalt(II)chloride hexahydrate*	1.0	pet	C-017A
13.	2-Hydroxyethyl methacrylate ⊘	2.0	pet	H-010
14.	Gold(I)sodium thiosulfate dihydrate	2.0	pet	G-005B
15.	Nickel(II)sulfate hexahydrate*	5.0	pet	N-002A
16.	EUGENOL ⊘	2.0	pet	E-016
17.	COLOPHONIUM*	20.0	pet	C-020
18.	N-Ethyl-p-toluenesulfonamide	0.1	pet	E-015
19.	FORMALDEHYDE* ⊘	2.0	aq	F-002B
20.	4-Tolyldiethanolamine	2.0	pet	T-011
21.	Copper(II)sulfate pentahydrate	2.0	pet	C-022
22.	Methylhydroquinone	1.0	pet	M-025
23.	Palladium(II)chloride	2.0	pet	P-001
24.	Aluminium(III)chloride hexahydrate	2.0	pet	A-022
25.	BORNANEDIONE	1.0	pet	C-026
26.	DIMETHYLAMINOETHYL METHACRYLATE ⊘	0.2	pet	D-045
27.	1,6-Hexanediol diacrylate	0.1	pet	H-004
28.	DROMETRIZOLE	1.0	pet	H-016
29.	Tetrahydrofurfuryl methacrylate ⊘	2.0	pet	T-027
30.	Tin	50.0	pet	T-008
31.	Sodium tetrachloropalladate(II) hydrate	3.0	pet	S-017

Revised January 2014

* Also present in European Baseline Series

43

Source : Chemotechnique diagnostics, « Patch test products & reference manual », 2017

3.3.3. Test LTT-MELISA

Le test LTT-MELISA signifie « Lymphocyte transformation testing » et « Memory Lymphocyte Immuno Stimulation Assay ». Il fut décrit par Stejskal pour la première fois en 1997[53].

Le test MELISA est un test sanguin dérivé du « test de transformation lymphoblastique ».

Il permet d'évaluer une réaction allergique de type IV à des allergènes de bas poids moléculaires, et notamment certains composants métalliques.

Le test MELISA ne mesure cependant pas la quantité de métaux présents chez les individus, mais plutôt si le patient présente une hypersensibilité à ceux-ci : elle est quantifiée à l'aide d'un index de stimulation (SI).

[53] Stejskal et al., « MELISA-an in vitro tool for the study of metal allergy ».

Une valeur au-dessus de 3 de l'index de stimulation indique une positivité : le patient possède de nombreux récepteurs pour le métal testé et développe une intolérance à ce métal.
Une valeur comprise entre 2 et 3 de l'index de stimulation indique que les récepteurs sont présents, mais que le patient se trouve soit dans une phase allergique ascendante, soit dans une phase descendante suite à un traitement en cours.

Figure 29 : Détection des allergies de type IV sur 29 métaux

Source : MELISA Foundation, « Allergens tested », 2018

Le test MELISA est basé sur une détection des récepteurs antigéniques présents sur la membrane extérieure des lymphocytes T.
Lorsqu'un antigène est détecté, les lymphocytes T qui présentent les récepteurs de cet antigène vont entrer en action et induire des réactions au sein de l'organisme.
Lorsque l'on expose des individus à des antigènes de haut poids moléculaire, on note la présence d'une réponse immunitaire chez l'ensemble des individus.
Lorsque l'on expose des individus à des antigènes de faible poids moléculaire, seuls les individus possédant les récepteurs pour cet antigène, donc allergiques, vont réagir lors d'une nouvelle présentation antigénique. C'est ce cas qui ce produit pour les métaux lourds. En se combinant avec une structure de faible poids moléculaire, ils vont créer des haptènes reconnus comme tels.

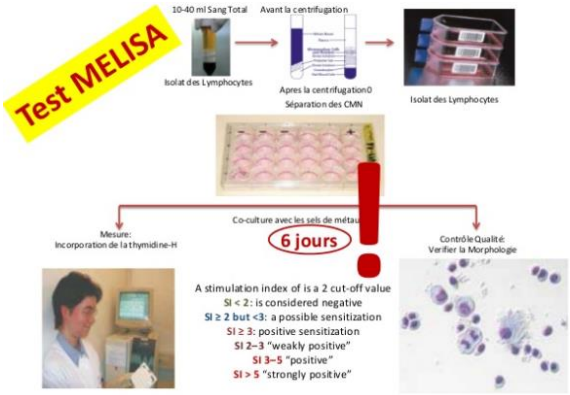
Le test MELISA va donc consister à prélever les lymphocytes mémoires par prélèvement sanguin, et à les activer par leur mise en culture in vitro. On ajoute par la suite les métaux à tester dans cette culture cellulaire. Les antigènes que constituent ces métaux vont entraîner la transformation des lymphocytes mémoires en lymphoblastes en cas de présence chez l'individu des récepteurs du métal en question.

On sait que la prolifération lymphocytaire n'est possible que lorsqu'il y a réplication du matériel génétique des lymphocytes.

Stejskal a donc proposé de mesurer la réplication de l'ADN des lymphocytes T en ajoutant au sein de la culture cellulaire de la thymidine tritiée. Celle ci va donc s'ajouter au sein de l'ADN des lymphoblastes néoformés.

La radioactivité est mesurée avant et après l'ajout de la base pyrimidique tritiée au sein de la culture cellulaire.

Figure 30 : Protocole du test MELISA



Source : Kerboua, « Les réponses immunes en implantologie dentaire », 2016

Les avantages du test LTT-MELISA sont multiples : résultats quantifiables, sensibilité importante, test fait sur le sang et non sur la peau, n'induisant pas d'hypersensibilité. En outre, il permet l'analyse de plusieurs métaux à différentes concentrations.

L'inconvénient principal est constitué par la présence de faux positifs.

3.3.4. Analyse d'urine

Les tests d'analyse d'urine permettent d'évaluer la clairance rénale, de surveiller l'efficacité du traitement par chélation et d'individualiser le traitement en fonction des caractéristiques propres de chaque patient.

3.3.4.1. Analyse d'urine sans chélateur

Une analyse d'urine simple avant utilisation de chélateur (c'est-à-dire une urine de base) permet d'obtenir des résultats qui traduisent des niveaux élevés à un instant t, et non une intoxication chronique.

En effet, les métaux lourds ne séjournent pas longuement dans le sang. Afin d'éviter leur toxicité, le corps les stocke dans les tissus où ils restent piégés en se fixant à diverses protéines. Par conséquent le

taux sanguin en métaux lourds se normalise rapidement en quelques jours alors que l'organisme peut être intoxiqué de façon importante.

Des niveaux élevés de molécules retrouvées dans ce type d'urine représentent une intoxication immédiate (environnement, suppléments nutritionnels, fumeurs etc)

Une analyse d'urine de ce type mettant en évidence des taux élevés de métaux lourds atteste donc d'une intoxication immédiate.

3.3.4.2. Analyse d'urine avec chélateur

Une analyse d'urine par provocation fait quant à elle appel à des chélateurs. La chélation est le procédé par lequel une substance organique (l'agent chélateur) se lie à des minéraux ou des métaux ionisés. Le complexe qui en résulte étant stable, inactif et non soluble, il peut facilement être éliminé par voie urinaire.

Le chélateur se lie donc aux métaux lourds afin de les transporter dans les urines. Il est alors possible d'analyser les urines afin de connaître le taux des différents métaux lourds présents dans les urines.

Tableau 6 : Chélation des métaux et des éléments nutritionnels

Agent chélateur	Rapport important	Faible rapport
EDTA *Acide éthylène diamine tétra acétique*	Zn, Fe	Cu
DMPS *Acide 2,3 dimercapto 1 propanesulfonique*	Cu, Zn	Se
DMSA *acide dimercaptosuccinique*	Se	Cu, Zn

Source : Auteur, d'après Laboratoire Microtrace (Allemagne), « Conférence scientifique sur la toxicologie des métaux lourds », 2013

En fonction de l'agent de chélation injecté (par perfusion, par voie orale etc…), on pourra procéder à l'analyse des urines après des périodes différentes selon le chélateur utilisé[54] :

- DMPS : 1 à 2h après l'injection
- EDTA : 1g/h + 45min après la fin de la perfusion
- DMSA (oral) : 4h après la prise orale

[54] Micro trace minerals laboratoire, « Conférence scientifique sur la toxicologie des métaux lourds ».

Nous avons donc à notre disposition différentes méthodes d'analyse à mettre en relation avec le coût financier et le degré de sensibilité des patients. De plus, l'analyse clinique, les symptômes du patient et les tests complémentaires nous permettent d'évaluer l'intensité du phénomène.

4 : Cas clinique

4.1. Présentation

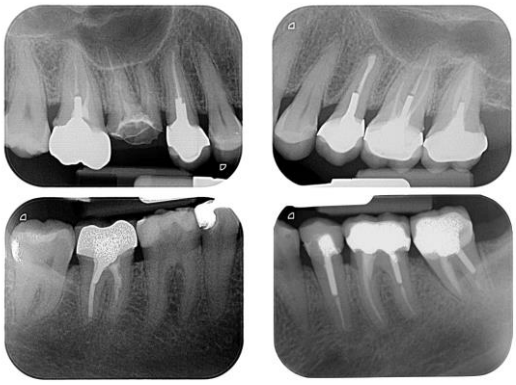
Mme Q., 56 ans, sans antécédents médico-chirurgicaux, se présente en consultation pour des sensations de champs électriques en bouche et de maux de tête.

Suite à de nombreux diagnostics chez plusieurs chirurgiens-dentistes souvent différents et peu précis, la patiente a décidé d'aller effectuer des examens complémentaires pour déterminer l'origine de ces phénomènes.

4.2. Observation clinique et diagnostic

Les examens cliniques révèlent la présence de nombreuses restaurations prothétiques et l'absence de lésions infectieuses d'origine carieuse ou parodontale, rendant difficile le diagnostic précis des douleurs rapportées.

Figure 31 : Radiographies pré-opératoires



Source : Docteur Toussaint, 2017

4.3. Tests

La patiente a notamment réalisé 2 types de tests :

- Analyse d'intoxication aux métaux obtenue par une injection de DMSa suivie d'une analyse d'urine
- Analyse d'allergies aux métaux et composites dentaires par test LTT-MELISA

4.3.1. Analyse d'allergie aux composites via LTT-MELISA

D'après les analyses réalisées le 09/07/2014 sur 9 molécules, la patiente présente un index de stimulation SI et donc un degré d'allergie élevé pour 2 molécules.
La patiente présente un index de stimulation entre 20 et 30 pour le Bis-GMA, et de 9,6 pour la camphoroquinone II.
Le Bis-GMA est un type de monomère constituant la matrice du composite.
La camphoroquinone est un initiateur de photopolymérisation.

Par conséquent, la composition des composites éventuellement utilisés pour traiter cette patiente devra faire l'objet d'une attention particulière.
La patiente a notamment eu l'occasion de réaliser des tests chez un dentiste pour repérer quels types de composites lui conviendraient le mieux.

4.3.2. Analyse d'allergie aux métaux via LTT-MELISA

Les analyses du 09/07/2014 sur 26 molécules ont montré des index de stimulations particulièrement élevés pour 14 échantillons, et relativement positifs pour 2 autres échantillons. Les résultats sont négatifs pour les 10 autres allergènes testés.

Tableau 7 : Test LTT-MELISA chez la patiente Q.D.

Substance	Index de stimulation SI
Baryum	97,8 (I), 65,5 (II)
Nickel	88,9 (I), 26,9 (II), 12,3 (III)
Plomb	29,3 (I), 52,4 (II)
Arsenic	6,9 (I), 42,2 (II)
Titane (dioxyde de titane)	41,8 (I), 17,5 (II), 13,2 (III)
Argent	24,3 (I), 10,8 (II), 3,8 (III)
Poudre de zirconium	23,8 (I), 8,4 (II)
Fer	14,4 (I), 20,2 (II)
Zinc	17,5 (I), 4,7 (II)
Mercure inorganique	16,6 (I), 4,9 (II)
Cuivre	2,1 (I), 15,7 (II), 4,0 (III)
Béryllium	14,2 (I), 8,3 (II)
Etain	9,2 (I), 13,7 (II)
Cadmium	10,4 (I), 13,3 (II)
Aluminium	II (4,0)

Source : Docteur Toussaint, d'après Laboratoire MGD (Suisse), 2014

Le nickel et le plomb sont parfois retrouvés dans la composition des anciens amalgames et restaurations dentaires. L'argent, le zinc, le cuivre, l'étain et le mercure peuvent également être retrouvés dans la composition des amalgames.

Le titane est retrouvé dans la composition des implants dentaires.
La poudre de zirconium peut quant à elle être retrouvée dans la composition de certaines couronnes en céramique.

Il est a noter que d'après le laboratoire MGD qui a réalisé ces tests chez cette patiente, les personnes pourvues d'amalgames et pour lesquels un test MELISA s'est révélé positif pour le mercure ont vu une nette amélioration de leur état de santé une fois les amalgames remplacés par des substances à base de céramique.

Les thérapeutiques engagées sur cette patiente devront donc prendre en compte ces données :

- le retrait des amalgames présents en bouche paraît recommandé
- un choix judicieux devra être fait au niveau des céramiques utiliséesrr
- les implants devront être évités

4.3.3. Analyse d'urine après injection d'un chélateur

Des analyses d'urine ont été effectuées après injection d'un chélateur à base d'EDTA concernant 28 molécules, afin de détecter une intoxication ou une carence.

Tableau 8 : Analyses après injection d'un chélateur chez la patiente Q.D.

Molécule	Valeur urine de base	Valeur
Cuivre	< 60,00	72,80
Vanadium	< 1,40	3,81
Calcium	55,00 à 240,00	510,27
Magnésium	12,00 – 150,00	345,88
Zinc	0,07 – 7,00	22,73
Arsenic	< 15,00	42,73
Mercure	< 1,00	6,18
Plomb	< 5,00	37,45

Source : Docteur Toussaint, d'après Laboratoire MGD (Suisse), 2014

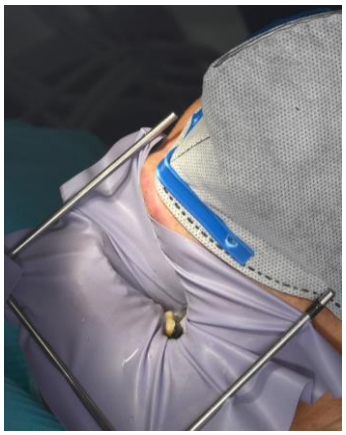
D'après le laboratoire LGD, le taux de calcium élevé peut indiquer un hyperparathyroïdisme se manifestant par une mauvaise distribution du calcium à partir des os à travers les tissus mous. Les maladies du parodonte peuvent être une des manifestations de ce processus.
Les résultats de ce test montrent des taux élevés pour ces 8 molécules.

4.4 Prise en charge thérapeutique

Après examen clinique minutieux, il a été décidé de déposer les restaurations en bouche présentant des métaux afin de les remplacer par des restaurations inertes électriquement.

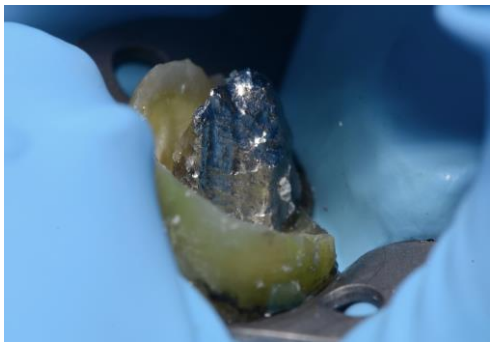
Le protocole pour chaque réintervention va consister, sous champ opératoire, à déposer ces matériaux, avec aspiration et port d'un masque protecteur évitant toute inhalation.

Figure 32 : Port d'un masque protecteur lors de la dépose des restaurations métalliques sous digue



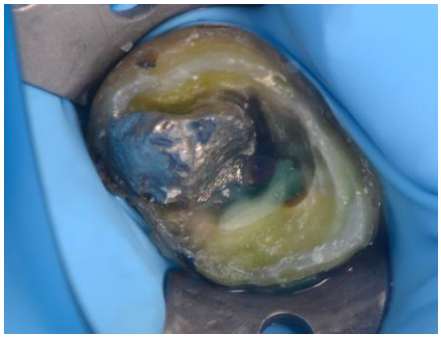
Source : Docteur Toussaint, 2017

Figure 33 : Dépose des restaurations métalliques sous digue



Source : Docteur Toussaint, 2017

Figure 34 : Colorations verdâtres lors de la dépose de certaines restaurations métalliques au niveau de la dent et des matériaux d'assemblage



Source : Docteur Toussaint

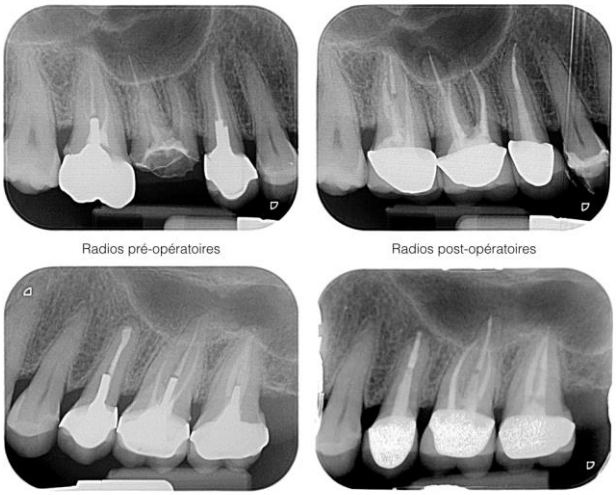
Après retraitement endodontique sous microscope, les dents nécessitant un ancrage radiculaire seront reconstituées à l'aide de tenons fibrés (RMIPP, reconstitution corono-radiculaire par matériau inséré en phase plastique) et les restaurations définitives seront réalisées avec des matériaux compatibles avec le terrain de la patiente.

Figure 35 : Mise en place d'une RMIPP

Source : Docteur Toussaint, 2017

Les restaurations prothétiques définitives seront constituées d'une armature en zircone stratifée avec de la céramique cosmétique Katana®(Kuraray®). Lorsque cela est possible, des restaurations collées avec du composite compatible ont été utilisées.

Figure 36 : Radiographies pré et post-opératoires



Source : Docteur Toussaint, 2017

4.5 Tests de laboratoire

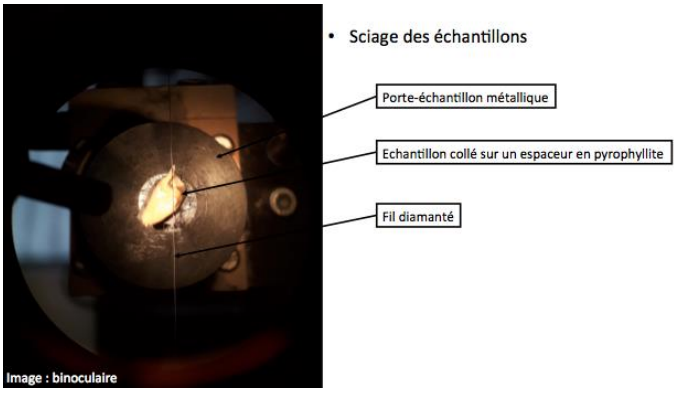
La présence d'une fêlure décelée lors du retraitement radiculaire a nécessité d'extraire la dent 17 de Mme Q.

Cette dent, porteuse d'un amalgame volumineux, a été envoyée au Bayerisches Geoinstitut pour diverses analyses afin de déterminer si certains des constituants métalliques avaient, oui ou non, migré au sein des tissus dentinaires.

4.5.1. Préparation des échantillons

Les échantillons ont d'abord été coupés à l'aide d'une scie à fil diamanté, puis placés durant une semaine dans un dessicateur sous vide afin d'éliminer toute présence d'eau sans causer de choc thermique.

Figure 37 : Sciage des échantillons



Source : Condamine, Bayerisches Geoinstitut, 2018

On a ensuite procédé à une mise en résine des échantillons dans une résine acrylique (SpeciFast de Struers), puis à un polissage à l'aide de papier SiC (papier de verre). Une granulométrie décroissante est utilisée, d'une taille de grains moyenne de 60 µm à 5 µm. Le polissage final est effectué sur un tapis en tissu imprégné de poudres de diamant de granulométrie décroissantes (3 µm, 1 µm et 0,25 µm).

Il est à noter que les échantillons les plus fragiles sont imprégnés sous vide avec une goutte de résine Epoxy (SpeciFix de Struers).

Après polissage, la qualité de la surface des charges est systématiquement vérifiée par microscopie optique en réflexion.

Les échantillons sont ensuite métallisés : la surface est recouverte d'une fine pellicule de carbone de (12 nm d'épaisseur) afin de la rendre conductrice. Cela permet d'analyser les charges à la microsonde électronique (Jeol JXA-8200).

Six types d'échantillons sont alors distingués.

Nom de l'échantillon	Description
LT 1 et LT 2	Analysé en vue d'obtenir les proportions d'éléments métalliques présents de base dans l'amalgame
LT 3 et LT 4	Particulièrement affectée par ces migrations de métaux, causant de nombreuses taches brunes. Echantillon de dent principalement utilisé pour les analyses
LT 5 et LT 6	Peu affecté par ces migrations de métaux. A servi de « blanc » analytique pour effectuer des analyses de dents « saines »

Figure 38 : Vue à la loupe binoculaire des six échantillons

Source : Condamine, Bayerisches Geoinstitut, 2018

4.5.2. Analyses à la microsonde électronique

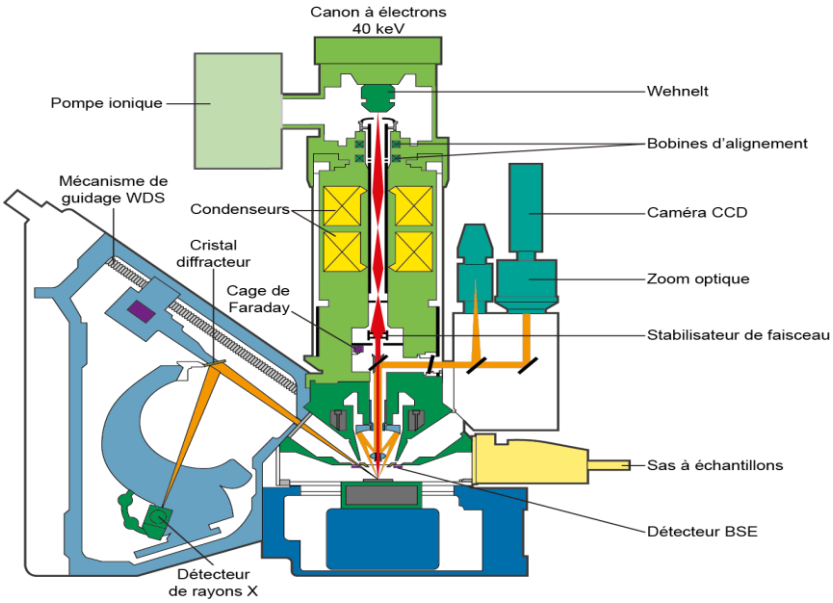
La microsonde électronique permet d'analyser les rayons X produits par interaction entre un faisceau d'électrons incident et les éléments constituant le matériau à analyser.

Le spectre de rayons X contient des raies ou pics caractéristiques des éléments en présence, correspondant à des transitions électroniques. L'analyse de l'intensité des pics va permettre une quantification des constituants. Le faisceau d'électrons excite un faible volume (poire d'excitation d'environ 1 µm^3 dans le cas d'un faisceau focalisé), ce qui permet d'analyser des matériaux d'une taille inférieure à 5 µm.

La microsonde électronique est un outil répandu car elle permet une analyse in-situ d'un grand nombre d'éléments (de numéro atomique > 3) avec une erreur relative de l'ordre de 1 % et des limites de détection pouvant atteindre la dizaine de ppm.

De plus, c'est une technique non-destructive ne nécessitant qu'un simple poli de l'échantillon et permettant des analyses ponctuelles d'une résolution spatiale de 1 µm.

Figure 39 : Schéma simplifié d'une microsonde électronique



Source : Condamine, Bayerisches Geoinstitut, 2018

Les différents métaux étudiés ont été analysés à l'aide d'une microsonde électronique de type Jeol JXA 8200 au Bayerisches Geoinstitut (Bayreuth, Allemagne).

Une tension accélératrice de 15 kV et un courant de 15 nA ont été utilisés. Le temps de comptage sur chaque élément est de 10 s et le faisceau focalisé.

Les standards suivants ont été utilisés comme calibrants :

- Cr : chrome métallique pur (Cr)
- Ni : nickel métallique pur (Ni)
- Co : cobalt métallique pur (Co)
- Analyses complémentaires de Si, Al, Fe, Mg, Ca, et Na

Les limites de détection avec les conditions analytiques de la situation sont :

- Cr : 200 ppm
- Ni : 200 ppm
- Co : 200 ppm

4.5.3. Résultats

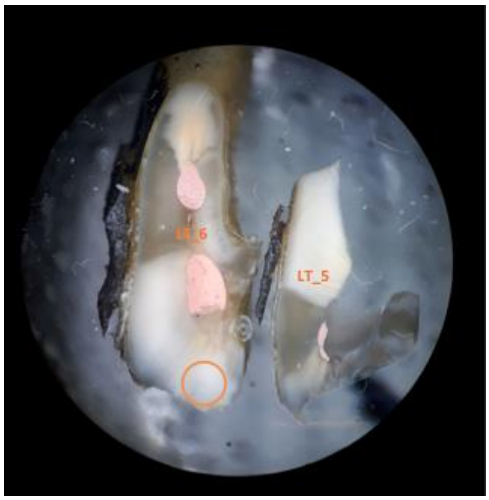
Les résultats présentés içi sont le fruit de deux séances d'analyses distinctes. Le temps de comptage est de 30 secondes par élément lors de la première séance, alors qu'il est de 60 secondes par éléments lors de la seconde séance. Ceci permet d'abaisser les limites de détection.

Les limites de détection sont donc de 200ppm pour le chrome et le nickel lors de la première séance d'analyse et de 50 ppm pour le chrome et 150 ppm pour le nickel lors de la seconde séance.

4.4.4.1. Dent saine

Afin de vérifier l'absence de métaux au sein d'une dent physiologiquement normale, des analyses ont tout d'abord été réalisées sur une dent saine, içi au sein des échantillons LT5 et LT6. Les analyses ont été ciblées au niveau du cercle orange, sur une surface qui semble relativement saine.

Figure 40 : Vue à la loupe binoculaire des échantillons LT5 et LT6



Source : Condamine, Bayerisches Geoinstitut, 2018

Malgré un temps de comptage très élevé (30 s par élément) aboutissant à des limites de détection très basses (200 ppm), les concentrations des métaux Co, Ni et Cr sont systématiquement sous la limite de détection.

Tableau 9 : Concentration des métaux au sein des échantillons LT5 et LT6

	Teneur (%)
Co	< lim. det.
Ni	< lim. det.
Cr	< lim. det.

Source : Condamine, Bayerisches Geoinstitut, 2018

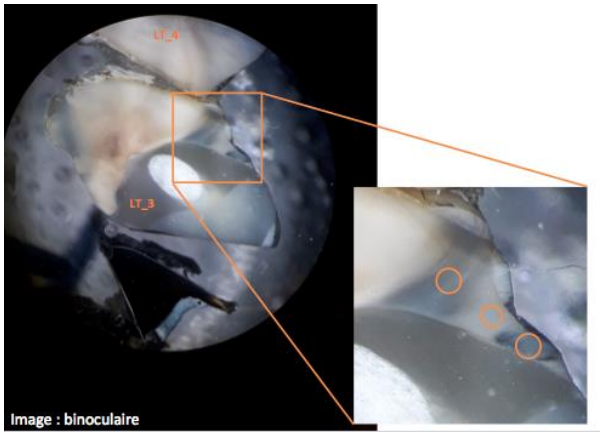
De tels métaux sont donc, soit absents dans une dent saine, soit en très faibles concentrations.

Des analyses avec des outils plus performants, permettant d'atteindre des limites de détection plus basses, seraient nécessaires pour obtenir des mesures encore plus précises.

4.4.4.2. Dent atteinte : échantillon LT3

Des analyses ont ensuite été réalisées au niveau des échantillons numéro 3 et 4, correspondant à la dent particulièrement touchée par la migration de métaux, et possédant de nombreuses tâches brunâtres. Pour plus d'objectivité, les valeurs sont présentées selon les teneurs maximales mesurées et non les moyennes. Concernant l'échantillon 3, 75 analyses ont étés réalisées.

Figure 41 : Vue à la loupe binoculaire de l'échantillon LT3



Source : Condamine, Bayerisches Geoinstitut, 2018

Figure 42 : Vue à la loupe binoculaire de l'échantillon LT3

Source : Condamine, Bayerisches Geoinstitut, 2018

Lors de la première séance, 18 analyses ont été réalisées, donnant les résultats suivants :

Tableau 10 : Teneurs des métaux au sein de l'échantillon LT3 lors de la première séance d'analyse

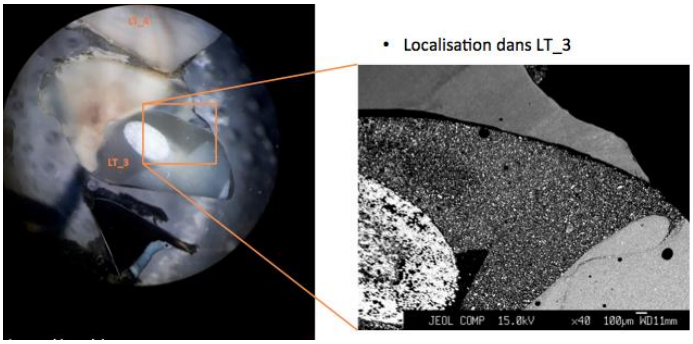
	Teneur Ni minimale (ppm)	**Teneur Ni maximale (ppm)**
Zone A	260	3400
Zone B	< lim. det.	< lim. det.
Zone C	280	800

Source : Condamine, Bayerisches Geoinstitut, 2018

Le nickel est présent en quantité très variable, même en déplaçant les mesures de quelques microns. Le chrome est situé en dessous de sa limite de détection. Il peut cependant être présent en très faible quantité (< 200 ppm).

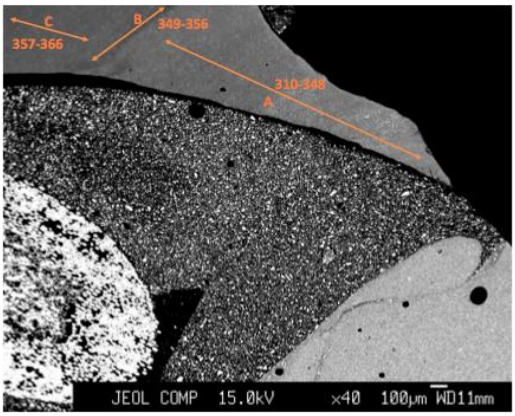
Lors de la seconde séance, 57 analyses ont été effectuées aléatoirement de part et d'autres des flèches orange.

Figure 43 : Vue à la loupe binoculaire et imagerie en électrons rétrodiffusés de l'échantillon LT3



Source : Condamine, Bayerisches Geoinstitut, 2018

Figure 44 : Schématisation des zones ciblées sur l'imagerie en électrons rétrodiffusés de l'échantillon LT3



Source : Condamine, Bayerisches Geoinstitut, 2018

Tableau 11 : Teneurs maximales des métaux au sein de l'échantillon LT3 lors de la seconde séance d'analyse

Nickel	Zone A	Zone B	Zone C
Max (ppm)	14520	1920	600
Nombre de points	39	8	10

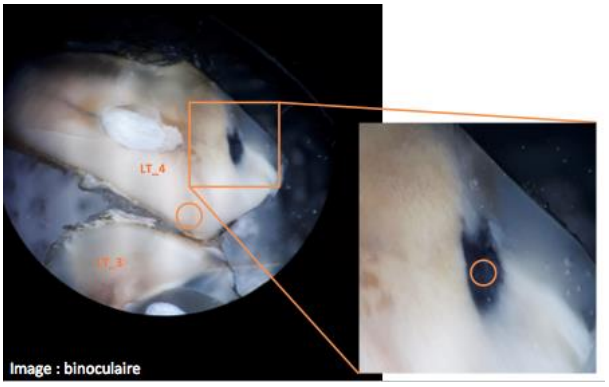
Source : Condamine, Bayerisches Geoinstitut, 2018

On note que malgré la diminution de la limite de détection, aucune teneur en chrome n'est décelée.

4.4.4.3. Dent atteinte : échantillon LT4

Concernant l'échantillon numéro 4, 50 analyses (11 lors de la première, 39 lors de la seconde) ont été réalisées au total. La première séance d'analyse donne les résultats suivants :

Figure 45 : Vue à la loupe binoculaire de l'échantillon LT4



Source : Condamine, Bayerisches Geoinstitut, 2018

Tableau 12 : Teneurs des métaux au sein de l'échantillon LT4 lors de la première séance d'analyse

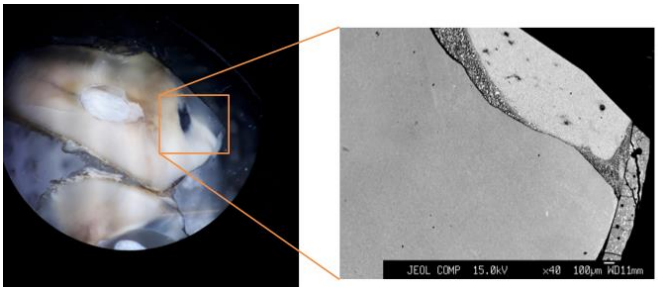
	Teneur Ni minimale (ppm)	Teneur Ni Tmaximale (ppm)
Zone brune	870	4690
Zone éloignée	< lim. Det.	350

Source : Condamine, Bayerisches Geoinstitut, 2018

En se basant seulement sur la première séance, les analyses montrent que cet échantillon présente les plus fortes concentrations. A la loupe binoculaire, c'est ce qui semblait le plus évident à l'opérateur compte-tenu de l'intensité de la tâche brune par comparaison à l'échantillon numéro 3. Il est à noter que la teneur en nickel atteint presque 0,5%.
Il n'y a toujours pas de chrome retrouvé.

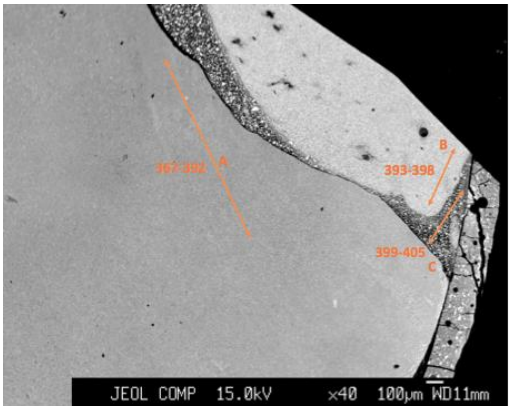
La seconde séance d'analyses, effectuée dans la zone triangulaire orange, donne les résultats suivants :

Figure 46 : Vue à la loupe binoculaire et imagerie en électrons rétrodiffusés de l'échantillon LT4



Source : Condamine, Bayerisches Geoinstitut, 2018

Figure 47 : Schématisation des zones ciblées sur l'imagerie en électrons rétrodiffusés de l'échantillon



LT4

Source : Condamine, Bayerisches Geoinstitut, 2018

Tableau 13 : Teneurs maximales des métaux au sein de l'échantillon LT4 lors de la seconde séance d'analyse

Nickel	Zone A	Zone B	Zone C
Max (ppm)	8980	210	< lim. det.
Nombre de points	26	6	7

Source : Condamine, Bayerisches Geoinstitut, 2018

Résultats et ouverture

La première séance d'analyse permet d'établir qu'il existe donc bien des gradients de concentrations de métaux entre les zones « saines » et les zones affectées.

Malgré la présence de chrome dans l'alliage de l'amalgame, celui-ci n'est pas retrouvé dans les zones affectées. L'augmentation du temps de comptage lors de la seconde séance ne permet pas d'obtenir plus d'informations (analyses sous la limite de détection de 50 ppm). Plusieurs hypothèses peuvent être établies pour expliquer ce phénomène :

- Soit les limites de détection sont trop hautes (200 ppm), et dans ce cas, si le chrome est présent, c'est en très faible quantité
- Soit le chrome est beaucoup moins mobile (voire immobile) que le nickel, ou les vitesses de diffusion sont beaucoup plus faibles

Les teneurs maximales en nickel sont bien supérieures à celles retrouvées lors de la première séance d'analyse. La difficulté principale de cette étude a été de localiser les zones apparaissant les plus affectées à la loupe binoculaire.

Tableau 14 : Teneurs maximales en nickel retrouvées dans les échantillons LT3 et LT4 lors des deux séances d'analyses

Teneurs maximales	LT 3	LT 4
Analyse n°1	3400 ppm	4960 ppm
Analyse n°2	14520 ppm	8980 ppm

Source : Condamine, Bayerisches Geoinstitut, 2018

Pour obtenir des résultats plus précis et approfondir ces analyses, l'utilisation de la spectrométrie de masse à plasma induit couplée à l'ablation laser permettrait d'avoir des limites de détection plus basses que microsonde électronique. Des résultats encore plus précis pourraient ainsi être obtenus.

Conclusion

Chez un patient pour qui le diagnostic d'électrogalvanisme buccal n'est pas avéré, une thérapeutique préventive devra être adoptée.

Le but est d'uniformiser au maximum les matériaux prothétiques au sein de la cavité buccale.

Il faut éviter les associations entre les amalgames et les métaux précieux car ils sont susceptibles de générer les courants galvaniques les plus importants.

D'autre part, il faut prendre en compte la loi des aires relatives, en évitant de placer de volumineuses restaurations en métaux précieux à coté de petites restaurations à l'amalgame. Si l'on veut utiliser des métaux précieux, on remplacera alors les amalgames présents en bouche par des restaurations en céramique ou composite.

Si le diagnostic d'électrogalvanisme buccal est avéré, les restaurations métalliques seront déposées et remplacées par des résines type provisoire, ou des ciments verre-ionomères.

Une fois les symptômes disparus, des restaurations définitives pourront être réalisées en privilégiant au maximum des matériaux inertes électriquement : restaurations directes en composite, inlay, onlay.

Bibliographie

Bánóczy, J., B. Roed-Petersen, J. J. Pindborg, et J. Inovay. « Clinical and histologic studies on electrogalvanically induced oral white lesions ». *Oral surgery, oral medicine, and oral pathology* 48, n° 4 (1979): 319- 23.

Bayramoğlu, G., T. Alemdaroğlu, S. Kedici, et A. A. Aksüt. « The effect of pH on the corrosion of dental metal alloys ». *Journal of oral rehabilitation* 27, n° 7 (2000): 563- 75.

Beaufils, S. , Pierron P., et Millet P. « L'allergie aux alliages dentaires non précieux : données de la littérature et solutions actuelles ». *Actualités Odonto-Stomatologiques*, n° 275(2016): 5. https://doi.org/10.1051/aos/2016025.

Ben-Amar, A., et H. S. Cardash. « The fluid-filled gap under amalgam and resin composite restorations ». *American journal of dentistry* 4, n° 5 (1991): 226- 30.

Burdairon, G. *Abrégé de biomatériaux dentaires*. Paris: Masson, 1990.

Chantereau, J., et A.-M. Bouffard. *Corrosion bactérienne: bactéries de la corrosion*. 2e éd. Paris: Technique et documentation, 1980.

Cheylan, J.-M., et C. Archien. « Biocompatibilité des métaux, alliages et céramiques dentaires ». *Réalités cliniques* 16, n° 2 (2005): 169- 86.

Colon, P., C. Mesgouez-Menez, et N. Pradelle-Plasse. « Amalgames dentaires ». *EMC. Médecine buccale*. [23-065-M-10], Paris : Elsevier Masson, 2008.

Council on dental materials, instruments, and equipments. « Revised ANSI/ADA specification no. 5 for dental casting alloys. » *Journal of the american dental association* 118, n° 3 (1989): 379.

Debard, S. *L'électrogalvanisme buccal*. Mont-la-Ville: D.H.T.M., 1998.

Epaillard, A. « Corrosion : répercussions sur les tissus dentaires et incidences sur le traitement ». Thèse d'exercice : Chirurgie-dentaire, Paris 5, 2011.

Fontana, M.-G. *Corrosion engineering*. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1986.

Garhammer, P., G. Schmalz, K. A. Hiller, T. Reitinger, et W. Stolz. « Patients with local adverse effects from dental alloys: frequency, complaints, symptoms, allergy ». *Clinical oral investigations* 5, n° 4 (2001): 240- 49.

Grosgogeat, B., et P. Colon. « La Corrosion ». Université médicale virtuelle francophone, 2010. http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap6/site/html/cours.pdf.
Guyonnet, J.-J., R. Esclassan, et G. Gregoire. « Électrogalvanisme buccal ». *http://www.em-premium.com.frodon.univ-paris5.fr/data/traites/mb/28-53450/*, 23 décembre 2016.

Holland, R. I. « Galvanic currents between gold and amalgam ». *Scandinavian journal of dental*

research 88, nº 3 (1980): 269- 72.

Jodaikin, A. « Experimental microleakage around ageing dental amalgam restorations: a review ». *Journal of oral rehabilitation* 8, nº 6 (1981): 517- 26.

Johnson, G. H., et L. V. Powell. « Effect of admixed indium on properties of a dispersed-phase high-copper dental amalgam ». *Dental materials* 8, nº 6 (1992): 366- 69.

Johnson, L. B., et G. C. Paffenbarger. « The role of zinc in dental amalgams ». *Journal of dental research* 59, nº 8 (1980): 1412- 19. https://doi.org/10.1177/00220345800590081001.

Kidd, E. A. « Microleakage: a review ». *Journal of dentistry* 4, nº 5 (1976): 199- 206.

Kurosaki, N., et T. Fusayama. « Penetration of elements from amalgam into dentin ». *Journal of dental research* 52, nº 2 (1973): 309- 17. https://doi.org/10.1177/00220345730520022001.

Landolt, D. *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*. Réimpr. corr. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2003.

Malhotra, M. L., et K. Asgar. « Microstructure of dental amalgams containing high and low copper contents ». *Journal of dental research* 56, nº 12 (1977): 1481- 87. https://doi.org/10.1177/00220345770560121001.

Marchal, R. « Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer ». *Oil & gas science and technology* 54, nº 5 (1999): 649- 59. https://doi.org/10.2516/ogst:1999054.

Mateer, R. S., et C. D. Reitz. « Corrosion of amalgam restorations ». *Journal of dental research* 49, nº 2 (1970): 399- 407. https://doi.org/10.1177/00220345700490023401.

McTigue, D., C. Brice, C. R. Nanda, et N. K. Sarkar. « The in vivo corrosion of dispersalloy ». *Journal of oral rehabilitation* 11, nº 4 (1984): 351- 59.

Micro trace minerals laboratoire. « Conférence scientifique sur la toxicologie des métaux lourds », 2013. https://microtrace.fr/fileadmin/uploads/pdf/Fr/presentations/2013-10-26_Conference_Scientifique_Sur_La_Toxicologie_des_Metaux_Lourds.pdf.

Mjör, I. A., et G. J. Christensen. « Assessment of local side effects of casting alloys ». *Quintessence international* 24, nº 5 (1993): 343- 51.

Mumford, J. M. « Electrolytic action in the mouth and its relationship to pain ». *Journal of dental research* 36, nº 4 (1957): 632- 40.

Mystkowska, J. « Biocorrosion of dental alloys due to Desulfotomaculum nigrificans bacteria ». *Acta of bioengineering and biomechanics* 18, nº 4 (2016): 87- 96.

Pellat, B. « Cours ecosystème buccal, salive et flore », 2013.

Powers, J.-M. *Craig's restorative dental materials*. St. Louis: Elsevier/Mosby, 2012.

Rudolphy, M. P., J. P. Van amerongen, et J. M. Ten cate. « Radiopacities in dentin under amalgam restorations ». *Caries research* 28, nº 4 (1994): 240- 45.

Schmalz, G., et P. Garhammer. « Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues ». *Dental materials* 18, n° 5 (2002): 396- 406.

Scholtanus, J.-D., M. Ozcan, et M.-C. Huysmans. « Penetration of amalgam constituents into dentin ». *Journal of dentistry* 37, n° 5 (2009): 366- 73. https://doi.org/10.1016/j.jdent.2009.01.009.

Stejskal, V. D., K. Cederbrant, A. Lindvall, et M. Forsbeck. « MELISA-an in vitro tool for the study of metal allergy ». *Toxicology in vitro: an international journal published in association with bibra* 8, n° 5 (1994): 991- 1000.

Stoian, M., et J.-M. Meyer. « Scanning electron microscope ultrastructural study of 15 alloys for amalgams ». *Schweizerische Monatsschrift Fur Zahnheilkunde* 90, n° 8 (1980): 733- 47.

Toumelin-Chemla, F., et F. Rouelle. « Contributions des méthodes électrochimiques dans l'analyse des phénomènes de corrosion », Journal of new materials for electrochemical systems 9, (2006): 239-248

Toumelin-Chemla, F., F. Rouelle, et G. Burdairon. « Corrosive properties of fluoride-containing odontologic gels against titanium ». *Journal of dentistry* 24, n° 1- 2 (1996): 109- 15.

Van der linden, L. W., et J. Van aken. « The origin of localized increased radiopacity in the dentin ». *Oral surgery, oral medicine, and oral pathology* 35, n° 6 (1973): 862- 71.

Table des figures

Figure 1 : Schéma des différentes formes de corrosion....8
Figure 2 : Échelle galvanique....9
Figure 3 : Schéma d'une pile constituée de 2 demi-piles....11
Figure 4 : Schéma d'une corrosion par crevasse....12
Figure 5 : Manifestations cliniques de la corrosion par piqûres....13
Figure 6 : Corrosion par piqûres....13
Figure 7 : Mécanismes pouvant expliquer le phénomène de corrosion par piqûres....14
Figure 8 : Schéma d'une électrode simple....17
Figure 9 : Schéma de deux électrodes constamment séparées....18
Figure 10 : Schéma de deux restaurations dentaires entrant en contact par intermittence....19
Figure 11 : Schéma d'un circuit ne produisant pas de douleur....20
Figure 12 : Schéma d'un circuit produisant une douleur....21
Figure 13 : Schéma d'un circuit produisant une douleur (passage à travers les deux dents)....21
Figure 14 : Schéma d'un circuit produisant une douleur (passage à travers une seule dent)....22
Figure 15 : Schéma de deux électrodes en contact permanent....22
Figure 16 : Exemple de l'évolution du potentiel d'un amalgame (mesure avec une électrode de référence au contact d'une solution de chlorure de sodium)....23
Figure 17 : Graphique 1....25
Figure 18 : Graphique 2....25
Figure 19 : Réaction de prise....31
Figure 20 : Particules sous forme de copeaux avec un état de surface très irrégulier....32
Figure 21 : Coloration verte d'une dent après dépose d'un amalgame sous champ opératoire....34
Figure 22 : Dentine colorée après l'éviction d'un amalgame avant (gauche) et après (droite) la procédure d'excavation....36
Figure 23 : Pigmentation bleu noirâtre en regard d'une reconstruction prothétique métallique....41
Figure 24 : Coupe d'un tatouage métallique au niveau du tissu conjonctif....41
Figure 25 : Schéma du mécanisme d'une allergie de type IV....43
Figure 26 : Application cutanée d'un IQ Ultra™ Patch Test Unit et protocole de lecture....44
Figure 27 : Exemples de lecture d'un patch-test....44
Figure 28 : Exemples des molécules testées dans le domaine dentaire sur un test-patch (DS-1000)....45
Figure 29 : Détection des allergies de type IV sur 29 métaux....46
Figure 30 : Protocole du test MELISA....47
Figure 31 : Radiographies pré-opératoires....50
Figure 32 : Port d'un masque protecteur lors de la dépose des restaurations métalliques sous digue....54
Figure 33 : Dépose des restaurations métalliques sous digue....54
Figure 34 : Colorations verdâtres lors de la dépose de certaines restaurations métalliques au niveau de la dent et des matériaux d'assemblage....54
Figure 35 : Mise en place d'une RMIPP....55
Figure 36 : Radiographies pré et post-opératoires....55
Figure 37 : Sciage des échantillons....56
Figure 38 : Vue à la loupe binoculaire des six échantillons....57
Figure 39 : Schéma simplifié d'une microsonde électronique....58
Figure 40 : Vue à la loupe binoculaire des échantillons LT5 et LT6....59
Figure 41 : Vue à la loupe binoculaire de l'échantillon LT3....60

Figure 42 : Vue à la loupe binoculaire de l'échantillon LT3 61
Figure 43 : Vue à la loupe binoculaire et imagerie en électrons rétrodiffusés de l'échantillon LT3 62
Figure 44 : Schématisation des zones ciblées sur l'imagerie en électrons rétrodiffusés de l'échantillon LT3 62
Figure 45 : Vue à la loupe binoculaire de l'échantillon LT4 63
Source : Condamine, Bayerisches Geoinstitut, 2018 63
Figure 46 : Vue à la loupe binoculaire et imagerie en électrons rétrodiffusés de l'échantillon LT4 63
Source : Condamine, Bayerisches Geoinstitut, 2018 63
Figure 47 : Schématisation des zones ciblées sur l'imagerie en électrons rétrodiffusés de l'échantillon LT4 64

Table des tableaux

Tableau 1 : Dissolution des ions selon les matériaux 5
Tableau 2 : Les 8 formes de corrosion selon Fontana 7
Tableau 3 : Classification des alliages dentaires 28
Tableau 4 : Composition des différentes formes de poudres 31
Tableau 5 : Liste chronologique des publications sur les composants des amalgames retrouvés dans la dentine colorée située sous les restaurations à base d'amalgame 35
Tableau 6 : Chélation des métaux et des éléments nutritionnels 48
Tableau 7 : Test LTT-MELISA chez la patiente Q.D. 52
Tableau 8 : Analyses après injection d'un chélateur chez la patiente Q.D. 53
Tableau 9 : Concentration des métaux au sein des échantillons LT5 et LT6 60
Tableau 10 : Teneurs des métaux au sein de l'échantillon LT3 lors de la première séance d'analyse 61
Tableau 11 : Teneurs maximales des métaux au sein de l'échantillon LT3 lors de la seconde séance d'analyse 62
Tableau 12 : Teneurs des métaux au sein de l'échantillon LT4 lors de la première séance d'analyse 63
Tableau 13 : Teneurs maximales des métaux au sein de l'échantillon LT4 lors de la seconde séance d'analyse 64
Tableau 14 : Teneurs maximales en nickel retrouvées dans les échantillons LT3 et LT4 lors des deux séances d'analyses 65

Vu, le Directeur de thèse

Docteur Louis TOUSSAINT

Vu, le Doyen de la Faculté de Chirurgie dentaire de l'Université Paris Descartes

Professeur Louis MAMAN

Vu, le Président de l'Université Paris Descartes
Professeur Frédéric DARDEL

Pour le Président et par délégation,

Le Doyen Louis MAMAN

L’électrogalvanisme buccal : une histoire de pile

Résumé :

L’électrogalvanisme buccal, souvent décrit comme des sensations de champ électrique ou de goût métallique en bouche, est un phénomène électrochimique régulièrement observé chez nos patients.En effet, les alliages métalliques utilisés dans les matériaux dentaires sont souvent incriminés dans ce phénomène et constituent une demande de plus en plus fréquente de nos patients qui souhaitent remplacer leurs anciennes restaurations.

Le mot électrogalvanisme buccal « regroupe l’ensemble des phénomènes d’ionisation qui vont se produire en bouche à la suite de la mise en place d’obturations dentaires ou prothèses métalliques », et qui vont mettre en jeu des phénomènes de corrosion.

La première partie de cette thèse détaillera les paramètres physiques et chimiques de l’électrogalvanisme buccal, et les moyens de diagnostic.

La seconde partie portera sur les différents matériaux impliqués dans ce phénomène.

La troisième partie détaillera les différents effets de l’électrogalvanisme.

Enfin, nous aborderons dans la quatrième et dernière partie un cas clinique avec des analyses réalisées en laboratoire sur une dent extraite.

Discipline :

Odontologie conservatrice

Mots clés fMesh et Rameau :

Électrogalvanisme buccal -- Dissertations universitaires ; Matériaux dentaires -- effets indésirables -- Dissertations universitaires ; Corrosion -- Thèses et écrits académiques; Amalgames dentaires -- Thèses et écrits académiques

Université Paris Descartes

Faculté de Chirurgie dentaire

1, rue Maurice Arnoux

92120 Montrouge