



Epreuve collaborative 2023

« Prenez un chewing-gum Emile »

- 1. Après avoir retracé l'évolution du dentifrice à travers les âges, analyser les ingrédients présents dans la composition d'un dentifrice Signal®. Indiquer leurs rôles et les normes associées.**
- 2. Vous faites partie d'un laboratoire d'analyse devant certifier la mise sur le marché de 3 dentifrices différents. Face à l'essor du bio, à l'importance de l'hygiène bucco-dentaire et aux nouvelles normes en vigueur, vous devez déterminer la composition de chaque dentifrice (fluor, tensioactif, colorant, arôme) et valider la certification demandée par le fabricant.**

DOCUMENT 1 Le dentifrice et sa composition

D'après *Techniques de l'ingénieur réf. J2308 V1, M. BOUARFA, 2017.*

Le dentifrice, ou pâte dentifrice, est un produit cosmétique qui permet, par l'action combinée d'un brossage, d'entretenir une bonne hygiène bucco-dentaire. Il a plusieurs actions, parmi lesquelles on retrouve l'élimination de la plaque dentaire, la protection contre les caries, la protection des gencives, ou le maintien d'une haleine agréable.

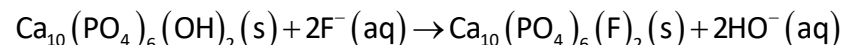


La première référence concernant le dentifrice remonte à l'Antiquité avec l'utilisation de mélanges à base d'agent abrasif tel que la poudre de pierre ponce, d'agent désinfectant comme l'urine, d'arôme à base de feuille de menthe et d'épices, étalé et frotté sur les dents à l'aide de bouts de bois ou de tissu. Au fil des années, les techniques et les formulations ont évolué pour s'adapter aux besoins, le dentifrice se présente actuellement sous plusieurs formes : pâte, gel, liquide ou poudre, et sa composition est régie par des normes strictes.

Les ingrédients essentiels qui composent un dentifrice sont les suivants :

- **L'eau**, présente dans les dentifrices liquides ou gels : elle permet le maintien en solution des différents ingrédients et principes actifs. Elle rentre dans la composition du dentifrice à hauteur de 30 % en masse.
- **Les agents polissants ou abrasifs**, qui permettent l'élimination des matières en surface des dents, de sources bactériennes ou alimentaires à l'origine de la plaque dentaire : Ce sont généralement des poudres minérales de granulométrie fine ($\approx 10 \mu\text{m}$). Combinés aux frottements de la brosse à dent, ils permettent l'usure mécanique des déchets en surface. Ils doivent être choisis judicieusement car ils ne doivent pas abîmer les tissus comme la gencive ou entraîner une usure de l'émail dentaire. Ils sont présents dans des proportions pouvant aller de 20 % à 30 % en masse mais apportent malheureusement un goût fade.
- **Les agents humectants**, qui sont utilisés pour garder le dentifrice fluide et empêcher son durcissement au contact de l'air en maintenant sa teneur en eau. Les agents humectants sont souvent des polyols ou des dérivés du glycérol (Polyéthylène Glycol), ils sont présents de 4 % à 20 % en masse selon le dentifrice.

- **Les agents anti-caries**, empêchant l'usure et le vieillissement des dents. De formule brute $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, l'hydroxyapatite, forme un réseau appelé l'émail donnant sa texture et sa résistance à la dent. L'hydroxyapatite subit des cycles de reminéralisation et déminéralisation au cours du temps, l'interaction du fluorure avec cette espèce chimique va permettre de renforcer le réseau cristallin. Cette transformation est modélisée par la réaction suivante :



Les agents anti-caries sont essentiellement composés de sels fluorés ou de composés pouvant libérer facilement des ions fluorure $\text{F}^-(\text{aq})$. Ils peuvent représenter jusqu'à 4 % en masse du dentifrice.

- **Les agents épaississants**, qui confèrent sa consistance, sa viscosité au dentifrice et facilitent ainsi son utilisation et son conditionnement. Les principaux agents épaississants sont les liants tels que les dérivés cellulosiques comme l'amidon présents jusqu'à 4 % en masse.
- **Les agents moussants**, qui vont faciliter le nettoyage en maintenant en suspension, les débris éliminés, par la formation d'une mousse créée lors du brossage. Les tensioactifs sont des composés amphiphiles sous forme de sels ioniques de sulfate. Pas nécessairement indispensables à l'application, ils peuvent servir à la solubilisation de certains composés. Ils jouent également un rôle dans la perception du produit par le consommateur et sont présents jusqu'à 2 % en masse dans le dentifrice.
- **Les arômes**, qui vont permettre de masquer le goût souvent aigre ou salé de la pâte dentifrice. Ils peuvent être d'origine synthétique ou naturelle et leur proportion est inférieure à 2 % en masse dans le dentifrice.
- **Les colorants**, qui sont des substances principalement destinées à colorer le produit pour un aspect esthétique. Ils sont nommés par un code et leur proportion dans la composition d'un dentifrice ne dépasse pas les 1 % en masse.
- **Autres additifs** : régulateurs de pH, dérivés benzyliques qui assurent le rôle de conservateurs, ... qui peuvent également être retrouvés dans des faibles proportions au sein d'un dentifrice.

Le dentifrice est donc une substance complexe dont chaque ingrédient a un rôle bien défini et dont la composition est contrôlée avec précision puisqu'il intervient à la porte de notre organisme.

DOCUMENT 2 Dentifrice et normes

D'après « ISO-11609-2017 » <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/920ce418-c062-4lba-a884-e34608a56db/iso-11609-2017>

Il convient que les dentifrices ne provoquent pas de réactions indésirables des tissus mous de la cavité buccale lorsqu'ils sont utilisés conformément aux recommandations du fabricant en matière de fréquence et de durée d'utilisation et qu'ils ne causent pas d'effets secondaires connus. [...] Le présent document spécifie des exigences relatives aux propriétés physiques et chimiques des dentifrices.

Concentration en fluorure total

La concentration en fluorure total ne doit pas dépasser une fraction massique de 0,15 %. Pour les enfants, elle ne doit pas excéder 0,10 %.

Abrasivité

L'abrasivité du dentifrice ne doit pas dépasser la limite de 2,5 fois celle du matériau primaire de référence pour la dentine et 4 fois celle du matériau primaire de référence pour l'émail.

Stabilité

Après avoir été soumis à l'un des modes opératoires de vieillissement spécifique ou à l'issue de 30 mois de stockage à température ambiante, le dentifrice ne doit présenter aucun signe de détérioration susceptible de compromettre sa conformité ou d'entraîner des risques toxicologiques. Si une détérioration est décelée, le dentifrice doit porter une étiquette indiquant une date de péremption.

Hydrates de carbone aisément fermentescibles

Le dentifrice ne doit pas contenir d'hydrates de carbone aisément fermentescibles. La conformité à cette exigence doit être établie par l'absence de tels constituants dans la formule complète ou par l'intermédiaire d'essais réalisés en conformité avec des méthodes d'analyse courantes.

Additifs alimentaires (colorants et arômes)

Les additifs doivent être mentionnés sur le packaging et utilisés selon le règlement d'autorisation au Journal officiel de l'UE précisant ses modalités d'emploi.

Produit bio

Un produit est considéré comme bio s'il ne contient aucun produit chimique de synthèse.

DOCUMENT 3 L'évolution du dentifrice

D'après www.pennybio.com

D'après les manuscrits, on retrouve la trace du dentifrice (mélange de sel, de poivre, de feuilles de menthe et de fleurs d'iris) aux alentours du IV^{ème} siècle avant J.-C. Les Egyptiens, puis les Romains, frottent sur leurs dents une poudre pour les blanchir et purifier l'haleine. Au cours du temps et suivant les régions, on a utilisé comme dentifrice des mélanges de plantes (menthe), d'alun, de cendres, d'argile ou des bâtonnets de cannelle, voire des racines. Au début du XIX^{ème} siècle, la brosse à dents était habituellement utilisée avec de l'eau uniquement, mais peu à peu les poudres dentifrices ont gagné en popularité. La plupart étaient faites maison. Les ingrédients les plus courants étaient la craie, la brique pulvérisée et le sel. Il fut recommandé en 1866 d'utiliser du fusain ; beaucoup de poudres dentifrices furent brevetées sur cette base et ont fait plus de mal que de bien. Dès 1900, fut recommandée une pâte à dents faite de bicarbonate de soude, transformée en pâte par l'ajout d'un peu de solution de peroxyde d'hydrogène.

DOCUMENT 4 Etiquette d'un dentifrice

D'après <https://www.signal.be/fr>

Ingrédients :

Calcium carbonate, Aqua, Hydrogenated Starch* Hydrolysate, Hydrated Silica, Sodium Lauryl Sulfate, Sodium Silicate, Sodium Monofluorophosphate, Aroma, Cellulose Gum, Benzyl alcohol, Potassium citrate, Sodium Saccharin, PEG-32, Calcium Glycerophosphate, Limonene, CI 73360

Grâce à sa formule fluorée et riche en calcium, ce dentifrice Signal® aide à protéger vos dents contre les caries dentaires mais aussi contre les effets des attaques bactériennes responsables des caries. La formule contient une association de fluorure de sodium et de monofluorophosphate de sodium (1450 ppm** fluor total) qui aide à protéger les dents contre les caries.

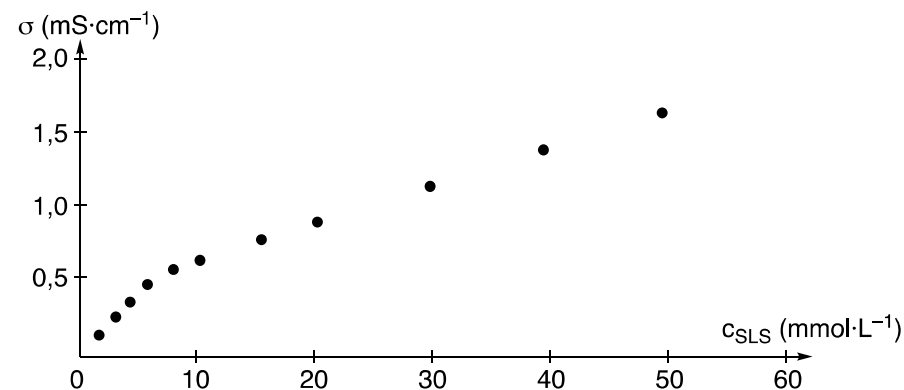
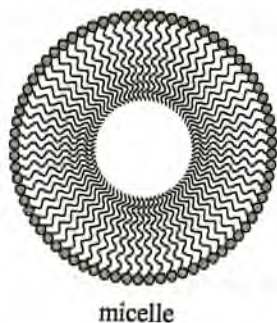
*starch = amidon ; **partie par millions : 1 ppm = 10⁻⁴ % en masse

DOCUMENT 5 Détermination de la CMC d'un tensioactif

D'après Chimie Tout-en-un PCSI, Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, Frédéric Lahitète, Editions Dunod, 2021

Les tensioactifs sont des molécules amphiphiles possédant à la fois une partie hydrophile et une partie hydrophobe. En milieu aqueux, ils peuvent s'organiser spontanément, pour former par exemple des micelles, dans lesquelles les parties hydrophobes tendent à se rassembler et les parties hydrophiles tendent à créer une enveloppe protectrice.

On observe qu'une micelle ne peut se former qu'à partir d'une concentration en quantité de matière minimale en tensioactif : on parle de **concentration micellaire critique** ou CMC (en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$). La valeur de la CMC dépend notamment de la structure du tensioactif. Il est possible de déterminer expérimentalement la CMC par conductimétrie, en mesurant la conductivité d'une solution lors de l'ajout progressif d'un tensioactif. Un ion impliqué dans une micelle étant moins mobile que quand il est libre, sa conductivité ionique molaire limite est plus faible que celle du tensioactif libre. Des mesures expérimentales ont été réalisées pour étudier la CMC du tensioactif : sodium lauryl sulfate (SLS). Les résultats de ces mesures sont portés sur le graphe $\sigma = f(c_{\text{SLS}})$ ci-contre.



Résultats expérimentaux des mesures conductimétriques d'une solution d'eau distillée lors de l'ajout progressif d'un tensioactif nommé sodium lauryl sulfate afin de déterminer sa CMC

Tensioactifs	Structures topologiques	Masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Origine	CMC ($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)
Sodium lauryl sulfate (SLS)	<chem>CCCCCCCCCCCCOS(=O)(=O)[O-].[Na+]</chem>	288,38	Synthétique	A déterminer
Décyl glucoside	<chem>CCCCCCCCCO[C@@H]1O[C@H](O)[C@@H](O)[C@H]1O</chem>	320,42	Végétale	2,2
Cocamidopropyl bétaine (CAPB)	<chem>CCCCCCCCCCCC(=O)NCC[N+](C)(C)C(=O)[O-]</chem>	342,52	Synthétique	4,0
Lauryl glucoside	<chem>CCCCCCCCCCCCO[C@@H]1O[C@H](O)[C@@H](O)[C@H]1O</chem>	348,48	Végétale	$1,9\cdot 10^{-1}$
Cetrimonium chloride (CTAC)	<chem>CCCCCCCCCCCC[N+](C)(C)C.[Cl-]</chem>	320,00	Synthétique	1,3

DOCUMENT 6 Dye* and aroma – UV and IR Spectroscopy

D'après norme ISO 3696 et BTS bioanalyses et contrôles 2012

Complementary color wheel	Dye characteristics					Data																										
<p>A circular color wheel with six segments. Clockwise from the top: O (white), Y (yellow, 580 nm), G (green, 490 nm), B (blue, 430 nm), V (violet, 400 nm), and R (red, 650 nm).</p>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Dye</th> <th>Color</th> <th>ϵ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)</th> <th>M ($g \cdot mol^{-1}$)</th> <th>Daily maximal dose ($mg \cdot kg^{-1}$)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>ponceau 4R</td> <td>red</td> <td>$2,5 \cdot 10^3$</td> <td>604</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>caramel</td> <td>brown</td> <td>$1,7 \cdot 10^4$</td> <td>180</td> <td>no restriction</td> </tr> <tr> <td>tartrazine</td> <td>yellow</td> <td>$2,3 \cdot 10^4$</td> <td>534</td> <td>7,5</td> </tr> <tr> <td>chlorophyl</td> <td>green</td> <td>$1,1 \cdot 10^5$</td> <td>893</td> <td>no restriction</td> </tr> <tr> <td>brilliant blue</td> <td>blue</td> <td>$9,9 \cdot 10^4$</td> <td>793</td> <td>12</td> </tr> </tbody> </table>	Dye	Color	ϵ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	M ($g \cdot mol^{-1}$)	Daily maximal dose ($mg \cdot kg^{-1}$)	ponceau 4R	red	$2,5 \cdot 10^3$	604	0,7	caramel	brown	$1,7 \cdot 10^4$	180	no restriction	tartrazine	yellow	$2,3 \cdot 10^4$	534	7,5	chlorophyl	green	$1,1 \cdot 10^5$	893	no restriction	brilliant blue	blue	$9,9 \cdot 10^4$	793	12	<p>Data</p> <ul style="list-style-type: none"> - Toothpaste weight per use = 3 g; - Number of tooth brushing per day = 2; - Child weight (6 years old) = 21 kg; - Adult weight (20 years old) = 70 kg. <p>Procedure</p> <p>A solution containing 1 g of toothpaste in 100 mL of distilled water is prepared. Then the dye concentration is determined by measuring the absorbance of the previous solution in a cuvette ($l = 1$ cm).</p>
Dye	Color	ϵ ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)	M ($g \cdot mol^{-1}$)	Daily maximal dose ($mg \cdot kg^{-1}$)																												
ponceau 4R	red	$2,5 \cdot 10^3$	604	0,7																												
caramel	brown	$1,7 \cdot 10^4$	180	no restriction																												
tartrazine	yellow	$2,3 \cdot 10^4$	534	7,5																												
chlorophyl	green	$1,1 \cdot 10^5$	893	no restriction																												
brilliant blue	blue	$9,9 \cdot 10^4$	793	12																												

	Toothpaste 1	Toothpaste 2	Toothpaste 3	IR Table																
Dye				<table border="1"> <thead> <tr> <th>Bond</th> <th>Wave number σ (cm^{-1})</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O-H</td> <td>3150-3650</td> </tr> <tr> <td>N-H</td> <td>3100-3500</td> </tr> <tr> <td>C-H alkene</td> <td>3030-3100</td> </tr> <tr> <td>C-H alkane</td> <td>2850-2970</td> </tr> <tr> <td>C=O ester</td> <td>1735-1750</td> </tr> <tr> <td>C=O ketone</td> <td>1700-1740</td> </tr> <tr> <td>C=C alkene</td> <td>1620-1690</td> </tr> </tbody> </table>	Bond	Wave number σ (cm^{-1})	O-H	3150-3650	N-H	3100-3500	C-H alkene	3030-3100	C-H alkane	2850-2970	C=O ester	1735-1750	C=O ketone	1700-1740	C=C alkene	1620-1690
Bond	Wave number σ (cm^{-1})																			
O-H	3150-3650																			
N-H	3100-3500																			
C-H alkene	3030-3100																			
C-H alkane	2850-2970																			
C=O ester	1735-1750																			
C=O ketone	1700-1740																			
C=C alkene	1620-1690																			
Aroma				<p>* dye = colorant</p>																

DOCUMENT 7 Arôme et activité optique

D'après CR de Chimie 2001, 24, 397 et <https://sdb.sdb.aist.go.jp>

Pureté optique des molécules naturelles

Certaines molécules, qualifiées de chirales, ont la propriété d'interagir avec un rayonnement électromagnétique. Celle-ci se manifeste par l'existence d'un pouvoir rotatoire, c'est-à-dire une déviation du plan de polarisation de la lumière polarisée rectilignement, lorsque cette lumière traverse un échantillon.

Les molécules chirales existent sous la forme de plusieurs isomères. La déviation est caractéristique de l'isomère considéré et est quantifiée par la loi de Biot :

$$\alpha = [\alpha] \times \ell \times C$$

- α : angle de déviation, nommé pouvoir rotatoire (°)
- $[\alpha]$: pouvoir rotatoire spécifique ($^{\circ} \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$)
Le pouvoir rotatoire spécifique de deux énantiomères* est opposé :

$$[\alpha^+] = -[\alpha^-]$$

Si $[\alpha] > 0$, on parle de substance dextrogyre notée (+)

Si $[\alpha] < 0$, on parle de substance lévogyre notée (-)

- ℓ : épaisseur de substance active traversée (dm)
- C : concentration totale de la substance dissoute ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

Lorsque la solution contient deux énantiomères, le pouvoir rotatoire du mélange est la somme des pouvoirs rotatoires des constituants :

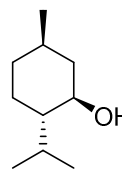
$$\alpha = \sum_i [\alpha]_i \times \ell \times C_i = \left([\alpha^+] \times C^+ + [\alpha^-] \times C^- \right) \times \ell$$

Dans le cas d'un mélange d'énantiomères, l'excès isomérique, noté ee, est donné par la formule :

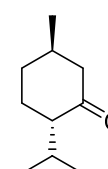
$$ee = 100 \times \frac{|C^+ - C^-|}{C^+ + C^-}$$

En utilisant α , il peut être exprimé en fonction de $[\alpha]$ et de $[\alpha^-]$ (ou $[\alpha^+]$).

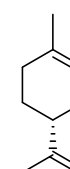
Arômes usuels



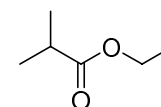
menthol ($[\alpha^-] = -50$)
(naturel : ee > 97%)
menthe



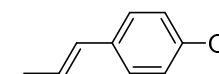
menthone ($[\alpha^-] = -25$)
(naturel : ee > 95%)
menthe



limonène ($[\alpha^+] = +10,6$)
(naturel : ee > 99%)
orange



2-MPE
(non chirale)
fraise



anéthol
(non chirale)
anis

*On appelle énantiomères, deux isomères d'une molécule chirale qui sont images l'un de l'autre par un miroir plan, et non superposables.

DOCUMENT 8 Dosage des ions fluorure

D'après Epreuve du BTS bioanalyses et Contrôles 2016

Préparation d'une gamme étalon

- Transférer des prises de 2, 5, 10, 25 et 50 mL d'une solution étalon à 10 ppm en ions $F^-(aq)$ dans des fioles jaugées de 100 mL, ajouter 50 mL de solution de TISAB* et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillée.
- Mesurer le potentiel E (en mV) de chaque solution à l'aide d'une électrode spécifique aux ions fluorure.

On constate que le tracé du potentiel en fonction du logarithme décimal (log) de la teneur en ions fluorure suit une loi affine : $y = a \cdot x + b$

Volume de la solution étalon à 10 ppm en ions F^- (en mL)	2,0	5,0	10,0	25,0	50,0
Potentiel E (en mV)	116,85	97,09	80,00	56,82	40,49

* Total Ionic Strength Adjustment Buffer = Solution tampon utilisée pour le dosage des ions fluorure.

Mode opératoire adapté de la norme ISO 6356

- Peser un échantillon de $0,2 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ de dentifrice dans un bécher de 250 mL.
- Ajouter 50 mL de TISAB*.
- Faire bouillir pendant 2 minutes sous forte agitation.
- Laisser refroidir à l'air libre puis transvaser dans une fiole jaugée de 100 mL.
- Compléter au trait de jauge avec de l'eau purifiée.
- Mesurer le potentiel E (en mV) de la solution obtenue à l'aide d'une électrode spécifique aux ions fluorure.

DOCUMENT 9 Résultat des analyses sur trois dentifrices

	Dentifrice 1	Dentifrice 2	Dentifrice 3
Certification demandée	Bio	Non Bio	Pour enfants
Source de fluor	Thé	NaF	NaF
Potentiel E mesuré selon ISO 6356 (mV)	79,01	53,20	60,27
CMC ($g \cdot L^{-1}$)	$6,55 \cdot 10^{-2}$	2,08	$7,18 \cdot 10^{-1}$
Pouvoir rotatoire spécifique [α] ($^{\circ} \cdot dm^{-1} \cdot g^{-1} \cdot cm^3$)	- 47,5	- 49	0
Colorant	CI 75 810	CI 74 160	CI 16 255
Absorbance	A = 40,6 à 680 nm	A = 82,4 à 610 nm	A = 0,083 à 500 nm