

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Publique

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT
SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ABOU BEKR BELKAID
FACULTÉ DE MÉDECINE
DR. B. BENZERDJEB - TLEMCEM



وزارة التعليم العالي
والبحث العلمي
جامعة أبو بكر بلقايد
كلية الطب
د.ب.بن زرجب - تلمسان

DÉPARTEMENT DE PHARMACIE

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDE POUR
L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTEUR EN PHARMACIE

THÈME :

COLORANTS AZOÏQUES :
SYNTHÈSE ET ÉTUDE DE STABILITÉ

Présenté par :
TIOURSI Feryel
BERRANDOU Salima

Soutenu le 14-10-2021

Le jury :

Président :

Pr. BENSALD Okkacha

Professeur en chimie. Université de Tlemcen

Membres :

Dr BENGHANEM Soumia

Maitre assistante en chimie thérapeutique. Université de Tlemcen

Dr BEGHADADI Sara EM.

Maitre assistante en chimie thérapeutique. Université de Tlemcen.

Dr. GUENDOOUZ Souhila

Maitre assistante en pharmacie galénique. Université de Tlemcen.

Encadrante :

Dr. LOUZIM Habiba

Maitre assistante en chimie thérapeutique. Université de Tlemcen.

Année universitaire 2020-2021

Remerciements

Nous remercions ALLAH le tout puissant, qui nous a donné la foi, la force et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Nous tenons à remercier notre encadrante Madame LOUZIM Habiba, maitre assistante en chimie thérapeutique, pour son disponibilité, son soutien, son dynamisme et son encouragement prodigué tout au long de ce travail et pour ses qualités humaines que nous avons pu découvrir au cours du temps.

Nous adressons nos sincères remerciements à Monsieur BENSAID Okkacha, professeur en chimie, pour avoir accepté de présider ce jury.

Toutes nos gratitudes vont à Madame BENGHANEM Soumia, Madame BEGHDADI Sara. E.M, maitres assistantes en chimie thérapeutique et Madame GUENDOUZ Souhila, maitre assistante en pharmacie galénique, d'avoir pris le temps de juger et examiner ce travail.

Nous souhaitons remercier tous les membres du laboratoire de la chimie thérapeutique du département de pharmacie de la faculté de médecine-Tlemcen, pour l'esprit de coopération dont ils ont toujours fait preuve.

Sans oublier tous ceux qui ont aidé de près ou de loin dans la réalisation de ce modeste travail ainsi qu'à tout le collectif des enseignants qui ont contribué à notre formation.

A vous tous, merci...



Dédicaces (1)

Louange à Dieu tout puissant, qui m'a permis de voir ce jour tant attendu,

*A mes chers parents, **papa Mohammed** et **mama Atika** dont le mérite et les sacrifices m'ont permis de vivre ce jour, qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune dédicace ne pourra exprimer la profondeur de mes sentiments...*

*A mes chers frères, prunelle de mes yeux, **Salaheddine**, **Yasser** et mon petit gâté **Rachad**, à qui je souhaite un avenir radieux plein de réussite...*

*A mes chers oncles **Ali** et **Omar** et toute la famille **TIOURSI**, à mes aimables **Manel** et **Djawed** et ma princesse **Rimes**...*

*A ma copine d'enfance, mon accompagnante de cursus ma chère **Salima**, à ma bestie de tous les jours **Loudjaina** et ma ravissante **Imene**, à mes adorables **Fatima**, **Romaïssa**, **Chaimaa**, **Imene**, **Ikram** et **Sarah** ; La plus précieuse chose que l'université m'a offerte, avec qui j'ai passé les plus beaux souvenirs... Avec toute mon affection et mon amour je leur dédie ce modeste travail.*

*Je tiens à remercier chaleureusement, **tous mes proches** qui m'ont supporté, et tous ceux qui, de près ou de loin, m'ont apporté leurs sollicitudes pour accomplir ce travail.*

*Beaucoup d'amour, **TIOURSI Ferial***

Dédicaces (2)

Louange à Dieu tout puissant, qui m'a permis de voir ce jour tant attendu,

Je dédie ce travail marquant de ma vie à la mémoire de mes deux chers grands parents « **Ahmed** et **Zineb** » disparus trop tôt.

A ceux qui m'ont permis d'en arriver là, mes chers parents « **BERRANDOU Mustapha** » et « **LABLACK Latifa** ». Je vous appelle toujours mes soldats invisibles. Votre amour a fait de moi ce que je suis aujourd'hui. Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que vous avez déployés pour mon éducation et ma réussite. Aucun mot ne saurait exprimer l'amour, l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Votre soutien et Douaa sont la lumière de mon chemin

A mes très chères sœurs « **Rim** et **Sihem** », qui ont su me hisser vers le haut pour atteindre mon objectif. Aucune dédicace ne saurait exprimer ma gratitude de vous avoir comme sœurs.

A mes chers frères « **Oussama** et **Abdelmadjid** » pour leur réconfort dans les moments de doutes et de découragement. Pour toute l'ambiance dont vous m'avez entouré. Aucune dédicace ne pourra exprimer la profondeur de mes sentiments.

A mon binôme, ma collègue et mon amie d'enfance « **Feriel** » avec qui j'ai travaillé dur pour arriver là où nous sommes en ce moment.

A mes très chères amies : **Teyma**, **Imene**, **Romaïssa**, **Chaïmaa**, **Hanat**, **Sarah** et **Ikram**, mes partenaires en crime avec qui j'ai passé mes meilleures six années à rassembler les plus beaux souvenirs. Je ne peux exprimer à travers ses lignes tous mes sentiments d'amour et de tendresse envers vous, qu'Allah vous protège tous.

BERRANDOU Salima

" Réussir : c'est d'aller d'échec en échec sans perdre son enthousiasme "

Winston Churchill

Table des matières

| | |
|---|-----|
| Table des matières | V |
| Liste des tableaux | IX |
| Liste des figures | X |
| Liste des abréviations | XII |
| Préambule | 1 |
| Introduction générale | 2 |
| PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE | 4 |
| CHAPITRE I : Additifs | 5 |
| I.1. Généralités | 5 |
| I.2. Historique | 5 |
| I.3. Définitions | 6 |
| I.3.1. Définition de l'additif | 6 |
| I.3.2. Définition de l'auxiliaire technologique | 6 |
| I.4. Origine | 7 |
| I.4.1. Additifs alimentaires naturels | 7 |
| I.4.2. Additifs alimentaires hémi-synthétiques | 7 |
| I.4.3. Additifs alimentaires synthétiques | 7 |
| I.5. Aspect réglementaire | 7 |
| I.5.1. Législation | 7 |
| I.5.2. Dénomination des additifs | 8 |
| I.6. Effets des additifs sur la santé | 9 |
| I.6.1. Effets positifs | 9 |
| I.6.2. Effets négatifs | 9 |
| CHAPITRE II : Colorants | 12 |
| II.1. Historique | 12 |
| II.2. Généralités sur la couleur | 12 |
| II.2.1. Couleur et sa perception | 12 |
| II.2.2. Relation entre couleur et constitution chimique | 13 |
| A. Découverte des groupements chromophores | 13 |
| B. Chromophore et auxochrome | 14 |
| II.2.3. Absorbance | 16 |
| II.3. Définitions | 18 |

| | |
|---|-----------|
| II.3.1. Définition d'un colorant | 18 |
| II.3.2. Définition d'un pigment | 18 |
| II.3.3. Définition d'une teinture | 18 |
| II.4. Classification des colorants | 18 |
| II.4.1. Classification selon l'origine | 18 |
| II.4.2. Classification tinctoriale | 21 |
| II.4.3. Classification selon leur structure chimique | 23 |
| II.5. Applications et utilités des colorants | 26 |
| CHAPITRE III : Colorants azoïques | 29 |
| III.1. Généralités | 29 |
| III.1.1. Historique | 29 |
| III.1.2. Propriétés physico-chimiques générales | 29 |
| III.1.3. Réactions de formation d'un azo-composé | 30 |
| A. Diazotation des amines | 30 |
| B. Copulation | 33 |
| C. Autres méthodes de formation des composés azoïques | 41 |
| III.1.4. Principales familles de colorants azoïques | 42 |
| A. Colorants mono-azoïques | 42 |
| B. Colorants diazoïques | 44 |
| C. Colorants poly-azoïques | 45 |
| III.1.5. Réactivité des colorants azoïques | 46 |
| A. Photo-isomérisation | 46 |
| B. Tautomérie | 48 |
| III.2. Etude de quelques colorants azoïques | 51 |
| III.2.1. Jaune du soudan | 51 |
| III.2.2. 1,3-diphényltriazène | 52 |
| III.2.3. Hélianthine (Le méthyl orange) | 54 |
| III.3. Utilités | 55 |
| III.4. Toxicité | 57 |
| PARTIE II : ETUDE EXPERIMENTALE | 62 |
| CHAPITRE I : Matériels, réactifs et méthodes | 63 |
| I.1. Synthèses chimiques et caractérisation | 64 |
| I.1.1. Matériel et appareils utilisés | 65 |
| I.1.2. Réactifs | 65 |
| I.1.3. Méthodes | 66 |

| | |
|---|----|
| A. Hélianthine | 66 |
| B. Jaune de Soudan | 70 |
| C. 1,3-diphényltriazène | 72 |
| I.1.4. Caractérisation | 74 |
| A. Caractères organoleptiques | 74 |
| B. Tests de solubilité | 74 |
| C. Détermination du point de fusion | 74 |
| D. Spectre UV-visible et longueur d'absorption maximale..... | 74 |
| I.2. Etude de stabilité | 75 |
| I.2.1. Matériel..... | 75 |
| I.2.2. Réactifs | 75 |
| I.2.3. Principe de la méthode | 75 |
| I.2.4. Mode opératoire | 76 |
| I.2.5. Paramètres étudiés..... | 77 |
| A. pH | 77 |
| B. Température | 78 |
| C. Action de la lumière (photolyse) | 79 |
| D. Oxydabilité | 79 |
| E. Réactivité vis-à-vis l'eau froide et l'eau chaude | 79 |
| CHAPITRE II : Résultats | 80 |
| II.1. Synthèses | 81 |
| II.1.1. Réactions chimiques..... | 81 |
| II.1.2. Rendements | 81 |
| II.1.3. Caractères organoleptiques..... | 81 |
| II.1.4. Tests des solubilité | 82 |
| II.1.5. Points de fusion..... | 82 |
| II.1.6. Longueur d'onde d'absorption maximale UV-visible..... | 83 |
| II.2. Etude de stabilité | 84 |
| II.2.1. Détermination du maximum d'absorbance du colorant | 84 |
| II.2.2. Préparation des dilutions | 85 |
| II.2.3. Résultats | 85 |
| A. Hélianthine | 85 |
| a. pH | 85 |
| b. Température | 86 |

| | |
|--|-----|
| c. Lumière | 87 |
| d. Oxydabilité | 87 |
| e. Réactivité eau chaude/froide..... | 88 |
| B. Jaune de Soudan | 89 |
| a. pH | 89 |
| b. Température..... | 91 |
| c. Lumière : | 91 |
| d. Oxydabilité : | 92 |
| e. Réactivité eau chaude/froide : | 92 |
| C. 1,3-diphényltriazène | 93 |
| a. pH | 93 |
| b. Température..... | 94 |
| c. Lumière | 95 |
| d. Oxydabilité | 95 |
| e. Réactivité eau chaude/froide..... | 96 |
| CHAPITRE III : Discussion | 97 |
| III.1. Synthèse et identification | 98 |
| III.2. Etude de stabilité | 103 |
| Conclusion | 125 |
| Annexes | 126 |
| BIBLIOGRAPHIE | 134 |
| Résumé | 144 |
| Abstract | 145 |
| ملخص | 146 |

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau I: Principaux groupes chromophores et auxotrophes classés par intensité croissante..... | 14 |
| Tableau II: Classification des colorants selon leur structure chimique | 25 |
| Tableau III: Répertoire de quelques colorants alimentaires(69) | 27 |
| Tableau IV: Répertoire de quelques colorants à usage cosmétologique..... | 28 |
| Tableau V: Molécules à synthétiser et leurs substrats | 64 |
| Tableau VI: Réactifs communs aux trois synthèses..... | 65 |
| Tableau VII: Réactifs spécifiques à chaque synthèse..... | 65 |
| Tableau VIII: Réactifs utilisés dans l'étude de stabilité..... | 75 |
| Tableau IX: Rendements réactionnels..... | 81 |
| Tableau X: Caractères organoleptiques des trois colorants obtenus..... | 81 |
| Tableau XI: Solubilité des trois colorants dans différents solvants | 82 |
| Tableau XII: Points de fusion des trois colorants synthétisés | 83 |
| Tableau XIII: longueurs d'ondes d'absorption maximale des trois colorants synthétisés..... | 83 |
| Tableau XIV: Valeurs d'absorbance de l'hélianthine..... | 84 |
| Tableau XV: Valeurs d'absorbance du Jaune de Soudan. | 84 |
| Tableau XVI: Valeurs d'absorbance du 1,3-diphényltriazène..... | 84 |
| Tableau XVII: Influence du pH sur l'absorbance de l'hélianthine en fonction du temps. | 85 |
| Tableau XVIII: Action de la température sur l'absorbance de l'hélianthine en fonction du temps. .. | 86 |
| Tableau XIX: Action de la lumière sur l'absorbance de l'hélianthine en fonction du temps..... | 87 |
| Tableau XX: Variation de l'absorbance de l'hélianthine sous l'action des oxydants (air/H ₂ O ₂) en fonction du temps. | 87 |
| Tableau XXI: Variation de l'absorbance de l'hélianthine sous l'action de l'eau froide et l'eau chaude en fonction du temps. | 88 |
| Tableau XXII: Influence du pH sur l'absorbance du Sudan I en fonction du temps. | 89 |
| Tableau XXIII: Action de la température sur l'absorbance du Sudan I en fonction du temps. | 91 |
| Tableau XXIV: Action de la lumière sur l'absorbance du Sudan I en fonction du temps. | 91 |
| Tableau XXV: Variation de l'absorbance du Sudan I sous l'action des oxydants (air/H ₂ O ₂) en fonction du temps. | 92 |
| Tableau XXVI: Variation de l'absorbance du Sudan I sous l'action de l'eau froide et l'eau chaude en fonction du temps | 92 |
| Tableau XXVII: Influence du pH sur l'absorbance du 1,3-diphényltriazène en fonction du temps. .. | 93 |
| Tableau XXVIII: Action de la température sur l'absorbance du 1,3-diphényltriazène en fonction du temps..... | 94 |
| Tableau XXIX: Action de la lumière sur l'absorbance du 1,3-diphényltriazène en fonction du temps. | 95 |
| Tableau XXX: Variation de l'absorbance du 1,3-diphényltriazène sous l'action des oxydants (air/H ₂ O ₂) en fonction du temps..... | 95 |
| Tableau XXXI: Variation de l'absorbance du 1,3-diphényltriazène sous l'action de l'eau froide et l'eau chaude en fonction du temps..... | 96 |
| Tableau XXXII: Points de fusion des trois colorants synthétisés..... | 100 |
| Tableau XXXIII: Longueurs d'onde d'absorption maximale des trois colorants synthétisés comparées à celles des colorants purs..... | 101 |
| Tableau XXXIV: Classification des additifs | 126 |
| Tableau XXXV: Fiches techniques de l'hélianthine, jaune de Soudan et 1,3-diphényltriazène..... | 129 |
| Tableau XXXVI: Couleurs du spectre VISIBLE (154)..... | 133 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure 1: Minium de plomb(55) Figure 2:Ocre rose (56) Figure 3: Oxyde de fer rouge (57) | 18 |
| Figure 4: Cochenille (58) | 19 |
| Figure 5:Rouge cochenille /Acide carminique / carmin (E120) (59) | 19 |
| Figure 6: Garance (Rubia tinctorium) (61) | 20 |
| Figure 7: Squelette du rouge congo (64) | 21 |
| Figure 8: Squelette du violet cristal | 21 |
| Figure 9: Mode de teinture du rouge para (66) | 22 |
| Figure 10: Structure chimique de l'indigo et son leuco-dérivé (67) | 22 |
| Figure 11: Schéma de l'interaction Laine-Mordant-Colorant (68) | 23 |
| Figure 12: Structure générale d'un diazoïque | 29 |
| Figure 13: Structure chimique de l'azobenzène (85) | 29 |
| Figure 14: Structure chimique de l'orange G ; un colorant diazoïque (86) | 30 |
| Figure 15: Schéma de la réaction de la diazotation des amines | 31 |
| Figure 16: Schéma des mésomères du cation phényl diazonium | 32 |
| Figure 17: Schéma de la copulation diazoïques | 33 |
| Figure 18: Structure chimique du colorant brun | 44 |
| Figure 19: Structure chimique du colorant direct bleu | 45 |
| Figure 20: Structure chimique du colorant direct orangé | 45 |
| Figure 21: Structure chimique du colorant rouge direct | 45 |
| Figure 22: Schéma des formes isomères de l'azobenzène | 46 |
| Figure 23: Tautomérie d'un colorant orangé | 48 |
| Figure 24: Structure chimique des colorants d'azophénol | 48 |
| Figure 25: Structure chimique de 2-phénylazo-1-naphtol | 49 |
| Figure 26: Structure chimique de 1-phénylazo-2-naphtol | 49 |
| Figure 27: Structure chimique des azopyrazolones | 49 |
| Figure 28: Structure chimique des azopyridones | 49 |
| Figure 29: Structure chimique des azoacetoacetanilides | 49 |
| Figure 30: Structure chimique des colorants d'aminoazo | 50 |
| Figure 31: Structure chimique des colorants diazoïque dérivés des aminonaphtols | 50 |
| Figure 32. Protonation des colorants d'aminoazo sur l'atome d'azote terminal | 50 |
| Figure 33: Protonation des colorants d'aminoazo sur l'atome d'azote β | 50 |
| Figure 34: Structures chimiques en 2D et en 3D du jaune de soudan | 51 |
| Figure 35: Réactions de formation du Sudan I (116) | 52 |
| Figure 36: Structure moléculaire en 2D et en 3D du 1,3-diphényltriazène (118) | 52 |
| Figure 37: Réactions de formation de la 1,3-diphényltriazène (121) | 53 |
| Figure 38: Structure moléculaire en 2D et en 3D du méthyl orange (123) | 54 |
| Figure 39: Réaction de protonation de l'hélianthine | 54 |
| Figure 40: Réduction du colorant azoïque rouge congo en amine cancérigène par bactérie gastro-intestinale anaérobie chez les mammifères (Brown et Devito, 1993) (130) | 58 |
| Figure 41 : pH mètre muni d'une sonde de température | 77 |
| Figure 42: Solutions filles diluées des trois colorants synthétisés | 78 |
| Figure 43: Etuve | 78 |
| Figure 44: Détermination du point de fusion à l'aide d'un Banc Kofler | 82 |

| | |
|--|-----|
| Figure 45: Spectre d'absorption du Sudan I dans UV-Visible (146) | 102 |
| Figure 46: Spectre d'absorption du 1,3-Diphenyltiazene dans UV-Visible (147)..... | 102 |
| Figure 47: Spectre d'absorption du méthyl orange dans UV-Visible (148) | 102 |
| Figure 48: Influence du pH sur l'absorbance de la solution du MO | 103 |
| Figure 49: Dégradation du MO en fonction de variation de pH..... | 104 |
| Figure 50: Influence de la température sur l'absorbance de la solution du MO | 105 |
| Figure 51: Action de température sur l'absorbance du colorant rouge betterave E162 en fonction du temps..... | 105 |
| Figure 52: Action de la chaleur sur l'absorbance de la chlorophylle en fonction du temps | 106 |
| Figure 53: Action de la chaleur sur l'absorbance du rouge ponceau E124 en fonction du temps | 106 |
| Figure 54: Influence de la lumière sur l'absorbance de la solution du MO | 107 |
| Figure 55: Influence de l'oxydation sur l'absorbance de la solution du MO | 107 |
| Figure 56: Influence de l'oxydation par photolyse UV et H ₂ O ₂ sur le MO par AOP | 108 |
| Figure 57: Courbe de la concentration de NH ₄ ⁺ formé à partir de la photolyse de jaune cibaron en fonction du temps..... | 109 |
| Figure 58: Courbe de concentration de sulfate formé à partir de photolyse du jaune cibaron en fonction du temps..... | 109 |
| Figure 59: Réactivité du MO avec l'eau froide et l'eau chaude..... | 110 |
| Figure 60: Influence du pH sur l'absorbance de la solution du Sudan I..... | 111 |
| Figure 61: Structure chimique du Sudan II..... | 112 |
| Figure 62: Dégradation du sudan II en fonction du pH..... | 112 |
| Figure 63: Influence de la chaleur sur l'absorbance de la solution du Sudan I | 113 |
| Figure 64: Dégradation des Sudan I, II, III et IV en fonction de la température | 113 |
| Figure 65: Influence de la lumière sur l'absorbance de la solution du Sudan I | 114 |
| Figure 66: Influence de l'oxydation sur l'absorbance de la solution du Sudan I..... | 114 |
| Figure 67: Influence de l'oxydation par photolyse UV (153)..... | 115 |
| Figure 68: Influence de l'oxydation par H ₂ O ₂ sur Sudan I, II, III et IV | 115 |
| Figure 69: Réactivité du Sudan I avec l'eau froide et l'eau chaude | 117 |
| Figure 70: Influence du pH sur l'absorbance de la solution de 1,3-diphényltriazène..... | 118 |
| Figure 71: Influence de la chaleur sur l'absorbance de la solution du 1,3-diphényltriazène | 120 |
| Figure 72: Dégradation de deux colorants azoïques par action de la chaleur..... | 120 |
| Figure 73: Influence de la lumière sur l'absorbance de la solution de 1,3-diphényltriazène..... | 121 |
| Figure 74: Photodégradation de deux colorants azoïques sous action des rayons UV..... | 121 |
| Figure 75: Influence de l'oxydation sur l'absorbance de la solution de 1,3-diphényltriazène.... | 123 |
| Figure 76: Dégradation des deux colorants azoïques sous l'action de l'H ₂ O ₂ | 123 |
| Figure 77: Réactivité du 1,3-diphényltriazène avec l'eau froide et l'eau chaude..... | 124 |

Abréviations

ADME : Absorption distribution métabolisme élimination (pharmacocinétique).

AESA : Autorité européenne de sécurité des aliments.

Ar : Aryle.

BfR : Institut fédéral pour l'évaluation des risques.

CEE : Communauté économique européenne.

CIRC : Centre international de recherche sur le cancer.

Coeff : Coefficient

D : Densité

DAAB : Diazoaminobenzène.

DEPA : Danish Environmental Protection Agency

DJA : Dose journalière admissible.

DL50 : Dose létale médiane responsable de la mort de 50% des animaux

DMDM : Dimethylol dimethyl

DO : Densité optique.

E : Electrophile

EFSA : European Food Safety Authority. l'Autorité européenne de sécurité des aliments.

EPA : Environmental protection agency.

FAO : Food and Agriculture Organization of the United Nations (L'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture).

HSA : Human serum albumin (l'albumine sérique humaine).

IR : Infra rouge.

JECFA : Comité Conjoint d'Experts sur les Additifs alimentaires (JECFA, Joint FAO/OMS Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives).

JOA : Journal Officiel d'Algérie.

m : Masse (g).

M : Masse molaire (g/mol).

MO : Methyl orange.

n : Quantité de la matière (mol).

NB : Nota Béné.

OMS : Organisation Mondiale de la Santé.

PEG : Polyethylene glycol.

pH : Potentiel Hydrogene

pKa : Constante d'équilibre Acide.

PVA : Polyvinyl alcohol.

R : Rendement.

T° : Température.

T° amb : Température ambiante

T° éb : Température d'ébullition

T°_f : Température de fusion.

UE : Union européenne.

UV : Ultraviolet.

V : Volume (L).

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ si l est exprimée en cm)

λ_{max} : Longueur d'onde du maximum d'absorption

°C : Degré Celsius.

% : Pourcentage

Préambule

Dès le début de l'humanité, l'homme s'est emparé de la couleur sous sa forme matérielle pour peindre sur la paroi et donner naissance à l'art pariétal que nous connaissons aujourd'hui.

Par la suite, les Égyptiens et les Grecs se servirent des pigments en tant que cosmétiques, pour se maquiller et comme éléments de séduction.

La civilisation occidentale du Moyen Âge utilisa ce matériau comme un outil de base, lui attribuant un sens profane jusqu'à XIXe siècle.

Dès cette époque, la profusion d'une infinité de nouveaux pigments industriels transforma le matériau en un produit de consommation courante.

D'un monde où la couleur avait ses secrets de fabrication, sa rareté et son prix, nous passons à un univers où les possibilités d'invention chromatique sont presque illimitées.

Après l'alchimie et la chimie des couleurs, la production industrielle des couleurs a évincé le contact physique de l'artiste avec la matière colorante pour se déplacer au cœur des nouvelles technologies ordonnant aux pixels de l'ordinateur la création d'une infinité de teintes.

L'histoire de la couleur comme matière que l'on soutire à la nature peut témoigner de l'esprit novateur de l'homme, de son ingéniosité à observer la palette de la nature afin de lui ôter ses plus beaux atouts, de lui extraire ses terres, de lui cueillir ses plantes, de lui capturer ses insectes ou encore de lui pêcher ses mollusques.

À l'image d'un produit raffiné, fabriqué avec soin, du temps où le safran, la cochenille, ou la momie, servaient à la fois de teinture, d'épice et de médicament, de l'époque où Chardin faisait broyer ses couleurs chez son épicier, se substitua un véritable produit industriel, issu de la chimie des couleurs.

Ainsi la couleur fut à toutes les époques une des plus profondes préoccupations des civilisations.

Introduction générale

Les colorants sont définis dans la terminologie industrielle moderne comme étant des composés chimiques, naturels ou synthétiques, en général organiques, qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués (les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, pharmaceutique...etc).

En général, les produits organiques utilisés comme colorants sont des composés insaturés et aromatiques. Leur coloration intrinsèque est principalement due à la présence de groupes chimiques insaturés appelés chromophores.

Certains substituents chimiques, les auxochromes, fixent avec efficacité le colorant, ils sont issus des groupes $-NH_2$, $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$. Les auxochromes sont acides ou basiques et donnent des sels de colorants correspondants pour produire la couleur.

La classification des colorants se fait en fonction du mode d'utilisation sur les différents substrats et supports et / ou de leur structure chimique. La seconde classification est fondée sur la nature du groupe d'atomes responsable de la coloration du composé, c'est-à-dire sur la nature du chromophore.

Parmi les principales familles distinguées par la classification chimique, on a effectué notre recherche sur les colorants azoïques, ces derniers représentent environ 50 % de la production mondiale des substances colorantes et ils ont un domaine d'application très large.

Ils sont des composés contenant le groupement d'atome azo ($-N=N-$). De formule générale $(R-N=N-R')$. Ce groupe azo découvert vers 1860 par le chimiste anglais, né allemand, Johann Griess.

Ces composés sont obtenus en traitant des amines primaires aromatiques par l'acide nitreux, selon une réaction appelée diazotation.

La réaction la plus importante faisant intervenir les composés diazoïques est la réaction de couplage diazoïque, c'est-à-dire la réaction entre le composé diazoïque et les composés aromatiques aniline ou phénol. La molécule diazoïque et l'autre molécule se condensent et forment une grande molécule dans laquelle les deux noyaux aromatiques sont reliés par un groupe diazoïque.

Le composé ainsi formé est appelé composé azoïque ou colorant azoïque. Il est stable et coloré.

Dans le cadre de ce travail, il serait ambitieux et vain de vouloir dresser un aperçu complet des bases expérimentales et théoriques multiples d'un domaine aussi vaste, aussi ancien, aussi varié et aussi difficile à traiter dans son ensemble, nous nous contenterons tout simplement de présenter notre travail qui a été mené au niveau du laboratoire de chimie thérapeutique au département de pharmacie -Tlemcen- durant la période allant du 24/12/2020 jusqu'au 01/09/2021, et qui est structuré en deux parties :

- La première partie ; une synthèse bibliographique qui s'articule autour de trois chapitres où sont successivement abordés :
 - Généralités sur les additifs alimentaires, à usages cosmétologique et pharmaceutique.
 - Généralités sur les colorants.
 - Une présentation des colorants azoïques avec une étude de certains d'entre eux (Jaune de Soudan, 1,3-diphényltriazène et l'hélianthine).
- La deuxième partie ; sera consacrée à l'étude expérimentale sur les trois colorants mentionnés ci-dessus, organisée en trois chapitres :
 - Le premier chapitre sera réservé aux matériels et méthodes utilisés lors des expérimentations. Tout en passant par la synthèse d'une série de colorants azoïques et l'étude de leur stabilité face à certains paramètres.
 - Le second chapitre rapporte les résultats expérimentaux de la synthèse des trois colorants d'une part et de l'étude de leur stabilité d'autre part.
 - Le troisième chapitre est consacré à l'interprétation et la discussion des résultats obtenus dans le chapitre précédant.
- Ce mémoire se termine par une conclusion générale qui sert à restituer les principaux résultats obtenus et les perspectives afin de compléter et d'améliorer ce travail.
- ***L'objectif principal de ce travail est de :***
 - *Synthétiser par diazocopulation puis identifier trois colorants diazoïques.*
 - *Réaliser une étude multi-paramètres de la stabilité des colorants en étude.*

PARTIE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : Additifs

I.1. Généralités

Les additifs sont des substances ajoutées volontairement aux produits pour répondre aux demandes des consommateurs qui sont de plus en plus exigeants. Ils cherchent des produits qui sont bénéfiques pour la santé et qui ont du goût, une couleur et une odeur attirantes et qui se conservent longtemps.

Ces substances sont ajoutées intentionnellement et en petite quantité :

- À un aliment au cours de sa préparation afin de remplir certaines fonctions technologiques ;
- À un produit cosmétique principalement pour inhiber le développement des micro-organismes
- Aux produits pharmaceutiques pendant toutes les étapes de fabrication ; de la coloration au conditionnement. (1)

I.2. Historique

Avec leur caractéristiques modernes, les additifs alimentaires laissent penser qu'ils ne sont utilisés dans l'alimentation humaine que récemment alors que la conservation et la protection de la nourriture constituaient un problème rencontré par l'homme depuis des siècles. (2)

- **Haute antiquité :**

La conservation des aliments a commencé quand l'Homme a compris que pour mieux vivre, il devait protéger ses récoltes jusqu'aux récoltes suivantes. Ainsi, il a appris à conserver sa viande et son poisson en les salant ou en les fumant. (2)

- **Antiquité :**

Les Egyptiens ont utilisé des colorants et des arômes pour augmenter l'attrait de certains produits alimentaires telle la caroube E410 pour apporter de la consistance aux plats.

Les Romains avaient eu recours au salpêtre E252 (nitrate de potassium) et au curcuma dont le colorant est la curcumine E100, pour conserver et améliorer l'apparence de leurs aliments. En ces temps-là, les additifs alimentaires étaient tous d'origine naturelle : minérale, végétale, ou encore animale. (2)

- **Moyen âge :**

Au Moyen-Age les épices servent de colorant autant que d'exhausteurs de goût. Les ingrédients prédominants sont le safran pour obtenir le jaune, le jus de persil pour le vert, le tournesol pour le violet et aussi le bois de santal pour le rouge, couleur très estimée. (3)

- **19ème siècle :**

L'industrialisation du 19^e siècle a eu des répercussions importantes sur la nourriture. À partir des années 1850, le pourcentage des investissements de la population européenne dans la production des aliments diminue. Ceci coïncide avec l'émergence d'une nouvelle classe sociale, les ouvriers.

Dans le sillon de l'engouement des classes ouvrière et moyenne pour les produits de consommation, les aliments adultérés deviennent courants. Il est alors fréquent de trouver du pain rendu très blanc par l'utilisation intentionnelle de farines enrichies de craies ou d'alun de potassium, ou encore des fromages, tel le Gloucester, rougis par l'utilisation d'oxyde de plomb. Ces pratiques

courantes rendent les aliments plus agréables à l'œil et au palais, mais peuvent causer des problèmes de santé publique. Peu de lois les interdisent et, à l'époque, très peu de moyens scientifiques était disponible pour détecter les altérations de manière sûre. (4)

- **20^e siècle :**

Il faudra attendre la fin du 20^e siècle pour que l'approche change en 1991, le Comité du Codex sur l'étiquetage des denrées alimentaires a approuvé et défini les 23 noms de catégories d'additifs alimentaires qui ont par la suite été adoptés par la Commission du Codex Alimentarius lors de sa dix-neuvième session (juillet 1991). Dès lors, tous les additifs absents de ces listes sont de facto interdits d'usage. (5)

- **Au cours des dernières décennies :**

Les progrès scientifiques et les avancées technologiques dans le domaine de l'alimentation ont abouti à la découverte de nouvelles substances, souvent d'origine synthétique, afin de satisfaire les exigences des consommateurs. (2)

I.3. Définitions

Plusieurs caractéristiques différencient un additif d'un aliment :

- Le terme « additif » fait notamment référence à un usage à très faible dose ;
- De plus, l'additif a généralement une formule moléculaire simple, alors que l'ingrédient ou aliment est un ensemble organique complexe.

Ainsi le jaune d'œuf est un aliment alors que la lécithine qu'on en extrait par des moyens chimiques est un additif.

I.3.1. Définition de l'additif

Selon [CODEX STAN 107-1981]. Norme générale pour l'étiquetage des additifs alimentaires

Un additif alimentaire est défini comme toute substance qui n'est pas habituellement consommée en tant que denrée alimentaire en soi et non utilisée comme ingrédient caractéristique de l'aliment, qu'elle ait ou non une valeur nutritive, et dont l'addition intentionnelle à la denrée alimentaire dans un but technologique ou organoleptique, à une quelconque étape de la fabrication, de la transformation, de la préparation, du traitement, du conditionnement, de l'emballage, du transport ou du stockage, entraîne ou peut entraîner (directement ou indirectement) son incorporation ou celle de ses dérivés dans la denrée ou peut affecter d'une autre façon les caractéristiques de la dite denrée. Quand un additif alimentaire est autorisé au niveau européen, celui-ci bénéficie d'un code qui se compose de la lettre "E" suivie d'un numéro permettant d'identifier la catégorie. (6)

I.3.2. Définition de l'auxiliaire technologique

Un auxiliaire technologique est défini comme toute substance :

- Non consommée comme ingrédient alimentaire en soi,
- Volontairement utilisée dans la transformation des matières premières, des denrées alimentaires ou de leurs ingrédients pour répondre à un certain objectif technologique pendant le traitement ou la transformation,
- Pouvant avoir pour résultat la présence non intentionnelle mais techniquement inévitable de résidus de cette substance ou de ses dérivés dans le produit fini, à condition que ces résidus ne présentent pas de risque sanitaire et n'aient pas d'effets technologiques sur le produit fini.

Ces substances ne sont donc pas régies par les règlements destinés aux additifs alimentaires. Cette exclusion s'applique également aux substances phytosanitaires, aux nutriment, aux substances destinées au traitement de l'eau, aux arômes et aux enzymes. (2)

I.4. Origine

Les additifs peuvent être d'origine naturelle (minérale, végétale ou animale), issues de la transformation de substances naturelles ou obtenues par synthèse.

I.4.1. Additifs alimentaires naturels

Ils sont des composés chimiques extraits de substances végétales, minérales ou animales existantes dans la nature tels les extraits d'arbres, d'algues, de graines, de fruits, de légumes, à partir des micro-organismes... On peut ainsi citer l'exemple de Curcumine (E100), un colorant naturel de couleur jaune-orangé extrait de racines de Curcuma.

Généralement, les molécules naturelles sont souvent trop fragiles ou trop coûteuses pour une production industrielle. Elles laissent donc leur place aux produits de synthèse. (7)

I.4.2. Additifs alimentaires hémi-synthétiques

Ce sont des additifs obtenus par modification chimique d'un composé naturel (extrait végétal, substance animale) dans le but d'améliorer ses propriétés. Les édulcorants issus des fruits, les émulsifiants et les acides organiques produits à partir des huiles végétales constituent de bons exemples. (7)

I.4.3. Additifs alimentaires synthétiques

- **Les additifs alimentaires identiques aux naturels :**

Ce sont des substances utilisées pour substituer les additifs alimentaires naturels, mais elles sont obtenues par synthèse chimique, tel que l'acide ascorbique (vitamine C) et l'acide citrique utilisé comme acidifiant. (7)

- **Les additifs alimentaires artificiels :**

Ce sont les additifs qui n'ont aucun homologue dans la nature (de pures créations). Ils sont entièrement artificiels, obtenus par synthèse chimique. Certains anti-oxydants, colorants ou édulcorants à l'instar de la saccharine sont des représentants de cette classe. (7)

I.5. Aspect réglementaire

I.5.1. Législation

- **Au niveau international :**

Il existe 3 organisations responsables de la législation internationale :

- le Comité Conjoint d'Experts sur les Additifs alimentaires (JECFA, Joint FAO/OMS Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives).
- l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO).
- l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS). (8)

- **En Europe :**

L'utilisation des additifs est strictement réglementée selon le principe dit "de listes positives".

Un nouvel additif ne peut être utilisé qu'après :

- Avis de l'Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA) ;
- Avis du Comité permanent des végétaux, des animaux, des denrées alimentaires et des aliments pour animaux de la Commission européenne et consultation du Conseil et du Parlement européen ;
- Publication d'un règlement d'autorisation au Journal officiel de l'Union européenne précisant les modalités d'emploi (doses et denrées dans lesquelles il peut être employé). **(9)**

- **En Algérie :**

- Décret exécutif n° 12-214 :

Décret exécutif n° 12-214 du 23 Joumada Ethania 1433 correspondant au 15 mai 2012 fixant les conditions et les modalités d'utilisation des additifs alimentaires dans les denrées alimentaires destinées à la consommation humaine (JO N° 30 du 16 Mai 2012, P16).

- Arrête interministériel du 20 juin 2016 :

Arrête interministériel du 20 juin 2016 fixant les listes ainsi que les limites maximales de résidus de médicaments vétérinaires ou de substances pharmacologiquement actives tolérées dans les denrées alimentaires d'origine animale. (JO n° 68 du 27 novembre 2016)

- Arrêté interministériel du 14 juin 2016 :

Arrêté interministériel du 14 juin 2016 fixant les conditions et les modalités d'apposition de la mention "halal" pour les denrées alimentaires concernées. (JO n° 70 du 08 décembre 2016). **(10)**

I.5.2. Dénomination des additifs

Les additifs sont désignés par un code : E suivi d'un numéro. Ce préfixe veut dire que le colorant a été examiné par la commission européenne. Le numéro dépend de la fonction de l'additif :

- **Les E 100** : Colorants
- **Les E 200** : Conservateurs
- **Les E 300** : Antioxydants
- **Les E 400** : Agents de texture
- **Les E 500** : Acidifiants
- **Les E600** : Exhausteurs de gout
- **Les E 900** : Agents d'enrobage, gaz propulseur et gaz d'emballage, édulcorants intenses
- **Les E1000** : Hors catégorie = enzymes invertases ; lysozyme (conservateur naturel du blanc d'œuf) ; amidons modifiés... **(11)**

I.6. Effets des additifs sur la santé

Certains additifs alimentaires sont inoffensifs, à condition de respecter un dosage quotidien (DJA) : c'est le cas d'extraits naturels tels le E160a l'autre nom du bêta-carotène extrait de la carotte, le E100 celui du curcuma, le E150 celui du caramel et le E160c celui du paprika.

Aujourd'hui 80% des aliments industriels contiennent des additifs alimentaires.(12)

Seuls les additifs alimentaires évalués et jugés sans risque sanitaire par le JECFA et par la Commission du Codex Alimentarius, peuvent être utilisés.

Les évaluations du JECFA reposent sur des revues scientifiques de l'ensemble des données biochimiques et toxicologiques disponibles concernant un additif donné.

Les essais sur les animaux de laboratoire (des rats, des lapins...), les études théoriques et les observations chez l'homme sont pris en compte.

Les tests toxicologiques exigés par le JECFA incluent des études de toxicité aiguë, à court terme et à long terme, destinées à déterminer ses propriétés cinétiques (ADME du produit).

Le point de départ pour déterminer si un additif alimentaire peut être utilisé sans qu'il ait d'effets nocifs est la fixation d'une dose journalière admissible (DJA)*

* La DJA est une estimation de la quantité de cet additif dans les aliments ou l'eau de boisson pouvant être ingérée quotidiennement pendant toute une vie, sans effet préjudiciable sur la santé.(13)

I.6.1. Effets positifs

➤ Inhibition du cancer :

Des tests réalisés sur des rats et des souris ont mis en évidence une inhibition de la cancérogenèse chimique grâce à des colorants comme la curcumine ou le β -carotène, observée pour les cancers de l'estomac, du duodénum, du colon, de la peau et de la langue. Le mode d'action, bien qu'il soit mal connu, pourrait être dû à une protection assurée par ces additifs contre des initiateurs du cancer comme la nitroquinoléine, l'azoxyméthane, et le benzopyrène. (14)

➤ Lutte contre l'obésité :

Le principal intérêt des édulcorants est de donner un goût sucré aux aliments sans apporter de calories réduisant ainsi l'apport en glucides simples, ces derniers favorisent l'obésité, la carie dentaire et l'athérosclérose. (14)

➤ Prévention des maladies cardio-vasculaires :

La lécithine de soja est un émulsifiant connu pour ses propriétés hypocholestérolémiantes qui se manifestent par la solubilisation des graisses dans le sang évitant leur dépôt sur la paroi des artères permettant donc de diminuer le risque de maladies cardio-vasculaires. (14)

I.6.2. Effets négatifs

En raison de la quantité et de la diversité des additifs présents dans l'alimentation, il est très difficile d'établir un lien entre un problème de santé et les additifs, et d'isoler la substance en cause.

➤ L'hyperactivité :

Les enfants sont particulièrement concernés, dans la mesure où ils tendent à consommer des quantités d'additifs élevées en regard de leur masse corporelle.

Plusieurs études établissent un lien direct avec les colorants alimentaires artificiels.

Une étude britannique aurait établi un lien, chez les enfants âgés de 3 ans environ, entre le risque d'hyperactivité et l'ingestion d'aliments contenant des additifs comme l'acide benzoïque. L'hyperactivité se traduit par une incapacité à rester en place, à se concentrer et une impulsivité. En France, 3 à 5% des enfants souffrent d'hyperactivité (Archives of Disease in Childhood, 06/2004). **(15)**

➤ **Problèmes intestinaux :**

Les additifs peuvent provoquer une diminution de l'absorption intestinale et un bouleversement de la flore intestinale. **(15)**

➤ **Allergies :**

Un certain nombre d'additifs ont été mis en cause dans le cadre de phénomènes allergiques : certains colorants (E102 ; tartrazine), édulcorants (E954 saccharine, E952 cyclamate, E951 aspartame), exhausteurs de goût (E621 glutamate), conservateurs (E221 sulfites, E330 acide citrique).

Certains individus asthmatiques peuvent être sensibles aux aliments, boissons, et médicaments contenant des sulfites. Des personnes souffrant d'asthme ou d'urticaire peuvent aussi présenter une sensibilité à la tartrazine.

En ce qui concerne le glutamate, des tests effectués en double aveugle contre placebo confirment l'absence de lien entre glutamate et intolérance (syndrome du restaurant chinois). **(16)**

➤ **Accoutumance :**

Perçus comme des symboles de la malbouffe, ils sont fortement soupçonnés de nuire à notre santé. Au regard des dernières études scientifiques, les additifs semblent en effet jouer un rôle non négligeable dans l'épidémie actuelle de diabète et d'obésité. Les exhausteurs de goût ne vont plus inhiber l'appétit. Par conséquent, plus on en mange plus on a envie d'en manger. **(17)**

À la longue, "les organes de détoxification finissent par être surmenés. Pour protéger ses organes vitaux, l'organisme expédie alors ces substances étrangères sous forme de graisses vers des "zones poubelles" : ventre, hanches, fesses ou bras". **(18)**

➤ **Cancérogène :**

Certains additifs, pourtant autorisés, sont reconnus comme potentiellement cancérogènes. Il s'agit "de colorants : E123, E131, E142 ; de conservateurs : les dérivés benzoïques E210 à 219 et les dérivés nitrés E249 à 252 ; avec des doutes pour certains édulcorants". **(19)**

Notons qu'il est très difficile d'obtenir des informations sur la toxicité réelle des additifs, les rares études menées ne sont plus diffusées publiquement pour des raisons inconnues...

- S'il y a bien un additif sous le feu des projecteurs, et ce depuis des années, c'est l'aspartame (E951) qui remplace le goût du sucre.

Même si rien n'a été prouvé scientifiquement, il y a eu de nombreuses hypothèses entre consommation d'aspartame et augmentation des tumeurs du cerveau et déclenchement de crises d'épilepsie.

- Les nitrites de sodium (E250) -utilisés seuls- sont des méthémoglobinisants, et associés avec d'autres additifs, ils ont un très fort effet cancérogène (classés comme probablement cancérogènes pour l'homme par le CIRC c'est-à-dire le groupe 2A). **(20)**

➤ **Effets cumulatifs et augmentation des risques :**

Certains additifs sont massivement employés et entrent dans la composition de produits très variés ; il est donc impossible de prédire que les consommateurs ne dépasseront pas les limites de dosage.

Plus la liste des ingrédients est longue, plus il faut se méfier !

➤ **Interactions entre différents additifs**

Compte tenu du nombre d'additifs et de leur omniprésence dans toutes sortes d'aliments, il est impossible d'étudier toutes les combinaisons. Toutefois, certaines interactions sont connues ; c'est le

cas par exemple du colorant « bleu brillant FCF » E133 qui voit sa toxicité multipliée par quatre lorsqu'il est associé au glutamate monosodique E621. **(21)**

➤ **Additifs alimentaires et nanoparticules**

Actuellement, les nanoparticules (taille est inférieure ou égale à 100nm) présentes dans certains additifs alimentaires sont pointées du doigt, elles sont capables de traverser les barrières biologiques, y compris la barrière hémato-encéphalique.

On les trouve notamment dans le dioxyde de titane (TiO_2) E171, utilisé comme colorant blanc, ou encore dans le dioxyde de silice (SiO_2) E551, un antiagglomérant.

Les études montrent de nombreux impacts au niveau des fonctions cérébrales, comme des perturbations de la mémoire et même des effets neurodégénératifs **(22)**. Les nanoparticules affectent également le système immunitaire, provoquent des inflammations et endommagent l'ADN.**(23)** D'autres études suggèrent un effet cancérigène.**(24)**

CHAPITRE II : Colorants

« *Les hommes éprouvent une grande joie à la vue de la couleur, l'œil en a besoin comme il a besoin de lumière* », Goethe, La théorie des lumières, 1810.

Cette citation illustre à quel point les hommes attachent une grande importance à la couleur, nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments, nos produits cosmétiques, pharmaceutiques...etc. Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels. Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. (25)

Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique.

II.1. Historique

Les historiens renvoient les premières utilisations des colorants il y'a plus de 4500 ans.

A cette époque, des teintures d'origine naturelle étaient utilisées pour teindre des pièces d'art. Les principales matières utilisées sont : la Garance, la pourpre, le rouge cochenille et l'indigo qui est toujours exploité à nos jours.

Mais ce n'est qu'à partir du 19^{ème} siècle que les colorants ont fait l'objet d'étude chimique et l'année 1856 marque un tournant dans la connaissance chimique des colorants, le chimiste anglais William Perkin réalise la première synthèse d'un colorant appelé communément "la mauve". Par la suite un autre chimiste du nom de Gris procéda à la synthèse des premiers colorants azotés en 1862. Ces expériences ont été couronnées en 1876 par l'obtention du premier brevet pour la synthèse d'un colorant (le bleu de méthylène) par le chimiste H. KARO.

Ces connaissances ont permis au 20^{ème} siècle le développement d'une grande industrie de la fabrication des colorants qui a donné naissance à plus de 5000 colorants synthétiques.(26)

II.2. Généralités sur la couleur

Avant d'entreprendre d'une manière spécifique les colorants, il est nécessaire d'aborder la notion de "couleur", quelques propriétés et les mécanismes pour la percevoir.

II.2.1. Couleur et sa perception

La couleur est le produit d'une sensation due à la perception d'un objet quelconque. Ainsi définie, la couleur se présente comme une entité immatérielle.

La perception par un individu d'un objet ayant une couleur quelconque, est la conséquence du renvoi vers l'œil de longueurs d'onde dont les radiations correspondent à cette couleur. La couleur peut se décrire dans une approche artistique, qui recherche des indications capables de guider les praticiens dans leur perception de la couleur et de l'emploi des pigments pour reproduire ou évoquer la sensation de couleur. (27)

Dans une approche physique, par l'analyse spectrale ; c'est-à-dire la répartition de l'intensité en fonction de la longueur d'onde. Un rayonnement monochromatique se définit comme ayant toute son énergie dans une seule longueur d'onde, et on peut lui faire correspondre une couleur. (28)

Dans une approche physiologique, qui relie la perception au système visuel ; dans une approche psychophysique, débouchant sur la colorimétrie et sur la décomposition en composantes permettant une synthèse des couleurs.

Et dans une approche chimique -qui étudie les colorants- ; La couleur est une combinaison de substances, dont l'existence cause la perception colorée. L'approche chimique produit des nomenclatures de produits et de teintures, et note les possibilités de mélange. La théorie de Witt relie la structure moléculaire des colorants à leur spectre d'absorption. Elle définit les chromophores et auxochromes et relie l'approche chimique à l'approche physique de la couleur.

II.2.2. Relation entre couleur et constitution chimique

La définition de la couleur comme conséquence de la diffusion et l'absorption d'ondes bien définies, et la présentation du mécanisme du fonctionnement de l'œil, nous entraînent à s'interroger sur la nature moléculaire des couleurs (et donc des colorants). En fait, la réponse à cette interrogation n'a vu le jour qu'après plusieurs théories que nous allons présenter sommairement dans ce qui suit :

A. Découverte des groupements chromophores (théorie de Witt)

C'est la disposition des atomes au sein d'une molécule qui détermine la couleur. Les isomères peuvent être colorés ou incolores en fonction de leur constitution chimique. Les isomères qui ne possèdent pas certains groupes caractéristiques, demeurent non colorés. Le chimiste Witt a eu à constater en 1876 que les substances colorées renfermaient toutes un groupement caractéristique auquel il donne l'appellation de « chromophore ».

L'introduction d'un chromophore au sein d'un hydrocarbure qui devient un chromogène, permet de la colorer. Les chromophores sont généralement des groupes portant des doubles liaisons.

Le tableau ci-après présente quelques groupes chromophores et auxotrophes identifiés par Witt : (29)

Tableau I: Principaux groupes chromophores et auxotrophes classés par intensité croissante

| Chromophores | Auxotrophes |
|---|--|
| Azo (-N=N-) - groupe azoïque | Amino (-NH ₂) |
| Nitroso (-NO ou -N-OH) | Méthylamino (-NHCH ₃) |
| Carbonyl (C=O) - groupe cétonique ou carbonyle | Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂) |
| Vinyl (-C=C-) | Hydroxyl (-HO) |
| Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH) - groupe nitroso | Alkoxy (-OR) |
| Sulfure (>C=S) - groupe thio carbonyle | Groupes donneurs d'électrons |

A ce niveau de notre travail, quelques observations essentielles peuvent être faites : C'est la présence d'un groupe chromophore avec une double liaison chromophorique qui donne la coloration à une molécule.

- Quand le chromogène possède un deuxième groupe, il devient un colorant. Il est appelé dans ce cas un auxochrome.

Il faut rappeler enfin que d'autres éléments capables de donner de la couleur ont été découverts par la suite. (30)

B. Chromophore et auxochrome

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

Les groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule. (31)

1. Chromophore :

- **Définition :**

Un chromophore est un groupement d'atomes comportant une ou plusieurs doubles liaisons, et formant avec le reste de la molécule une séquence de doubles liaisons conjuguées, c'est-à-dire une alternance de doubles et de simples liaisons. L'existence d'une séquence suffisamment longue de doubles liaisons conjuguées dans une molécule organique, ou l'association avec un ou plusieurs auxochromes, crée un nuage électronique délocalisé pouvant entrer en résonance avec le rayonnement incident et ainsi l'absorber. Les chromophores sont donc responsables de l'aspect coloré des colorants organiques comme tente de l'expliquer la théorie de Witt. En effet, certains rayonnements sont absorbés tandis que d'autres sont reflétés, diffusés ou transmis.(32)

- **Influence des groupements chromophores sur l'absorption de la lumière :**

L'effet d'un groupement chromophore dépend du nombre de liaisons multiples conjuguées qu'il comporte: plus il y en a et plus le domaine d'absorption s'étend vers des longueurs d'ondes élevées. (33)

- **Groupements chromophores des espèces chimiques colorées :**

Les groupements chromophores ne comportant qu'un faible nombre de liaisons multiples conjuguées absorbent des rayonnements ultraviolets et diffusent donc toutes les lumières du spectre visible: elles sont incolores.

Lorsque le nombre de liaisons conjuguées augmente le domaine d'absorption s'étend vers des longueurs d'ondes de plus en plus grandes et à partir de sept liaisons conjuguées l'absorption se fait dans le domaine visible et permet aux espèces organiques d'être colorées.⁸

Par conséquent, le chromophore est une région moléculaire où la différence d'énergie entre deux orbitales moléculaires se situe dans la plage du spectre visible. La lumière visible incidente sur le chromophore peut également être absorbée en excitant un électron à partir de son état de repos.

Dans les molécules biologiques utiles pour capturer ou détecter l'énergie lumineuse, le chromophore est la demi-molécule qui provoque un changement de conformation de l'assemblage lors de la réception de la lumière.(34)

2. Auxochrome :

- **Définition :**

Un auxochrome (gr *auxanein* [romanisé], « augmenter ») est, dans une molécule, un groupement d'atomes ionisables pouvant changer la fréquence, et donc la longueur d'onde, d'absorption d'un chromophore. Ces groupes auxochromes augmentent la délocalisation électronique, modifiant ainsi les énergies d'absorption donc les coefficients d'extinction molaires et les fréquences d'absorption. Ils jouent parfois un rôle dans l'accroche du colorant sur le matériau.

Si la fréquence d'absorption est **diminuée**, l'effet est dit **bathochrome**. L'absorption se déplace alors vers les grandes longueurs d'onde, vers l'**infrarouge**.

Si la fréquence d'absorption est **augmentée**, l'effet est dit **hypsochrome**. L'absorption se déplace vers les petites longueurs d'onde, vers l'**ultraviolet**.(35)

- **Auxochromes principaux :**

La plupart des auxochromes sont des groupements pouvant former des sels. Ce sont des acides ou des bases susceptibles de se fixer seuls sur le support (colorant réactif) et de résister à la lumière, à l'eau ou au savon.

| Auxochromes | | |
|-------------|------------------|--|
| Acides | —OH | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—OH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ |
| Basiques | —NH ₂ | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{—N—R} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{—N—R} \end{array}$ |
| Halogènes | —I | —Br —Cl |

- **Influence des groupements auxochromes sur les groupements chromophores :**

Les groupements auxochromes peuvent venir renforcer l'effet des groupements chromophores. Lorsqu'ils leur sont associés: un groupement auxochrome situé sur un groupement chromophore étend le domaine d'absorption vers des longueurs d'ondes plus faibles. Cette extension du domaine d'absorption peut soit:

- Influencer la couleur de l'espèce chimique.
- Soit permettre de passer d'une absorption dans l'ultraviolet à une absorption dans le visible et donc de donner une coloration à une espèce qui sans ce groupement serait incolore.

II.2.3. Absorbance

- **Définition :**

L'absorbance mesure la capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse. On utilise aussi les termes densité optique, opacité ou extinction selon les domaines avec des expressions mathématiques qui diffèrent légèrement.

En photographie, l'opacité O désigne, dans le cas d'une observation par transmission, l'inverse du coefficient de transmission T .(36)

En spectrophotométrie, notamment dans le domaine des mesures de concentrations chimiques, l'absorbance A est le logarithme décimal du rapport entre l'intensité énergétique I_0 à une longueur d'onde donnée, avant traversée du milieu, et l'intensité énergétique transmise I :

$$A = \text{Log}_{10} (I_0/I) = -\text{Log}_{10} T = \text{Log}_{10} O$$

L'absorbance diffère selon la nature de la substance étudiée, selon la longueur d'onde sous laquelle elle est analysée, et selon la concentration de cette substance dans le milieu traversé. Ce milieu peut être solide, liquide ou gazeux, pour autant qu'il soit transparent. Elle est couramment mesurée par un spectrophotomètre. Elle prend théoriquement une valeur entre 0 et l'infini, mais techniquement il n'est pas aisé de mesurer un rapport supérieur à 1000. Les spectrophotomètres usuels ne donnent donc pas de valeur d'absorbance supérieure à 3. Pour étudier une substance fortement absorbante, il faut donc en diminuer l'épaisseur ou la concentration. (37)

- **Loi de Beer-Lambert :**

La loi de Beer-Lambert, aussi connue comme la loi de Beer-Lambert-Bouguer chez les Français et loi de Beer dans la littérature anglo-saxonne(38), est une relation empirique reliant l'atténuation d'un faisceau de lumière aux propriétés du milieu qu'il traverse et à l'épaisseur traversée.

La loi de Beer-Lambert établit que l'absorbance A d'une solution est proportionnelle, d'une part, à sa concentration C et, d'autre part, à la longueur l du trajet parcouru par la lumière dans la solution :

$$A = \epsilon l C$$

Où :

ϵ est le coefficient d'atténuation molaire ou d'absorptivité propre à l'entité chimique (constante) ;

l est la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu considéré ;

C est la concentration de l'entité chimique.

La loi de Beer-Lambert est aussi valable pour décrire l'absorption de tout rayonnement (photons, neutrons, particules α , etc.) par la matière condensée et constitue une solution élémentaire de l'équation de transfert radiatif.

L'absorption résulte de l'interaction du photon avec un atome ou une molécule, laquelle subit un phénomène d'absorption dans lequel le photon disparaît en cédant toute son énergie. Ces phénomènes sont caractérisés fréquence par fréquence dans des bases de données pléthoriques : une espèce chimique donnée peut présenter des centaines de milliers de raies. On peut citer parmi les plus connues et accessibles librement les bases *HITRAN* (*High-resolution transmission molecular absorption database*) (39) et *GEISA* (Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques). (40)

On prendra garde au fait que les coefficients d'absorption de ces bases peuvent être relatifs à une molécule ou à une mole.

II.3. Définitions

En chimie et en teinturerie, on distingue les substances solubles des substances insolubles dans le médium d'application (41), définissant les colorants, les pigments et les teintures.

II.3.1. Définition d'un colorant

“Colorant” est la catégorie générale des substances qui communiquent un aspect visuel coloré au milieu dans lequel ils sont employés.

II.3.2. Définition d'un pigment

Un pigment est une substance chimique colorante insoluble dans le milieu qu'elle colore (42). On peut associer, par mordantage, une teinture, soluble, à un sel métallique comme l'alun, pour former un pigment, insoluble. (43)

Utilisés en art et dans l'industrie, les pigments se présentent sous la forme de poudres.

II.3.3. Définition d'une teinture

Une teinture est un colorant soluble qui donne sa couleur à la solution. Son application à un support nécessite un mordant qui la transforme en pigment alors que la solution imprègne les fibres, ou un fixateur qui la relie chimiquement au support.

II.4. Classification des colorants

II.4.1. Classification selon l'origine

Il existe différents types de pigments dans la nature. Les pigments d'origine végétale sont les plus nombreux, mais il existe les pigments d'origine animale et minérale. Nous allons les présenter rapidement.

- **Pigments d'origine minérale :**

Les pigments minéraux ont été les premiers colorants utilisés en teinture (dès la préhistoire). Ce sont soit des terres naturelles soit des composés minéraux. Les terres naturelles comprennent les craies ou encore les ocres. Les ocres proviennent de gisements de sable ocreux. Les ocres offrent de nombreuses nuances dans les tons bruns jusqu'au rouge ou au jaune. Ils sont appréciés pour leur grande solidité.



Figure 1: Minium de plomb(44) Figure 2:Ocre rose (45) Figure 3: Oxyde de fer rouge (46)

- **Pigments d'origine animale :**

Les animaux tinctoriaux sont beaucoup moins utilisés que les plantes du fait de leur rareté. En effet ceux-ci se vendaient déjà très cher sous les Empereurs romains (la pourpre en particulier). Cela est dû au fait qu'ils donnent des teintures très belles (très soutenues) et très solides.

Les animaux utilisés sont les mollusques avec la pourpre et le murex qui donnent une teinture violette chimiquement très proche de l'indigo. Les insectes sont aussi utilisés en teinture avec le kermès et la cochenille, ils donnent des rouges voisins des pigments de la garance (pigment végétal).



Figure 4: Cochenille (47)



Figure 5: Rouge cochenille /Acide carminique / carmin (E120) (48)

- **Pigments d'origine végétale et des champignons**

Il en existe trois types : les lichens, les champignons et les plantes qui nous intéressent plus particulièrement. Les lichens ont une place à part car ils ne sont ni des algues ni des champignons. Ils fournissent des couleurs rousses, brunes et ont une très grande capacité à teindre. Cependant leur principal inconvénient est qu'ils poussent très lentement (de 4 à 5 mm par an) et on ne peut donc pas les récolter en grande quantité.

Les champignons utilisés donnent des roux, des gris et des bruns. Il est intéressant de préciser que de nombreux bolets (ou cèpes) contiennent des pigments tinctoriaux. C'est avec les plantes que nous avons la plus grande variété de couleur, passant du rouge de la garance au bleu du pastel. Mais ce sont surtout les jaunes qui sont répandus. Les différents pigments des plantes sont classés en grandes familles :

- Les anthraquinones colorent en rouge (exemple : la garance). Ce sont des dérivés du benzène.
- Les flavonoïdes donnent des teintures jaunes (du latin flavus : jaune). Presque toutes les plantes contiennent des flavonoïdes (par exemple le dahlia, la gaude, le tournesol, le trèfle pour ne citer qu'eux).

- Les anthocyanes sont une famille de structure très proche des flavonoïdes. On les classe donc dans ce groupe. Mais ils donnent des colorations rouges et bleu violacé.

- D'autres plantes peuvent teindre en jaune mais ne sont pas classées dans les flavonoïdes.

C'est le cas pour les curcumines (contenues dans le curcuma) et les caroténoïdes (dérivés du carotène).

- Les plantes à indigo sont très importantes car elles donnent les tons bleus si recherchés en teinture.

Elles sont majoritairement représentées par le pastel (*isatis tinctorial* en latin) dont on utilise les feuilles et l'indigo.

- Enfin les plantes à tanins donnent les tons beiges, gris et noirs. Les tanins sont contenus dans les feuilles des arbres (chêne, frêne). **(49)**



Figure 6: Garance (*Rubia tinctorium*) (50)

- **Pigments synthétiques :**

Aujourd'hui plus de 5000 colorants synthétiques sont disponibles donnant naissance à une industrie mondiale représentant plusieurs milliards de dollars. **(51)**

On connaît seulement une dizaine de colorants naturels, alors que plusieurs milliers de colorants synthétiques sont fabriqués par le marché industriel, sans cesse en expansion. Ils sont plus populaires que les colorants naturels, et la production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an. Car ils ont une plus grande durabilité et une plus grande brillance. **(52)**

Quant aux colorants synthétiques, ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. À partir des matières premières, c'est grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers, que sont fabriqués les intermédiaires. Ces intermédiaires serviront ensuite à la fabrication du colorant final. La structure joue un rôle important dans la détermination des propriétés colorantes des composés organiques. En général, ce sont des composés organiques insaturés et /ou aromatiques qui sont utilisés comme colorants. Ce dernier est généralement constitué de trois parties : un chromophore, un groupe auxochrome et un groupe solubilisant.

Le chromophore est en quelque sorte la portion responsable de la couleur du composé. L'auxochrome est la partie influençant l'intensité de la coloration et il fixe avec efficacité le colorant sur le support et enfin le groupe solubilisant améliore la solubilité du colorant et ainsi, il peut être potentiellement appliqué en milieu aqueux. **(53)**

II.4.2. Classification tinctoriale

La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome.

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

- **Colorants acides ou anioniques :**

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates (surtout : COOH, SO₃H et SO₃Na), joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule du colorant au sein du solvant.

Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

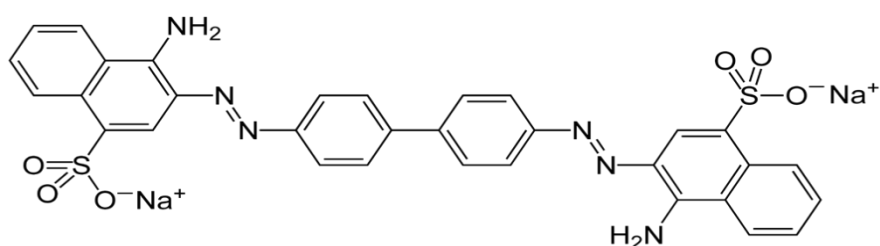


Figure 7: Squelette du rouge congo (54)

- **Colorants basiques ou cationiques :**

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.

En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

Ce type de teinture n'est plus fréquent.

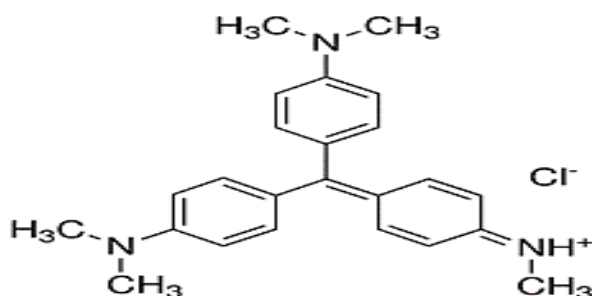


Figure 8: Squelette du violet cristal

- **Colorants développés ou azoïques insolubles :**

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

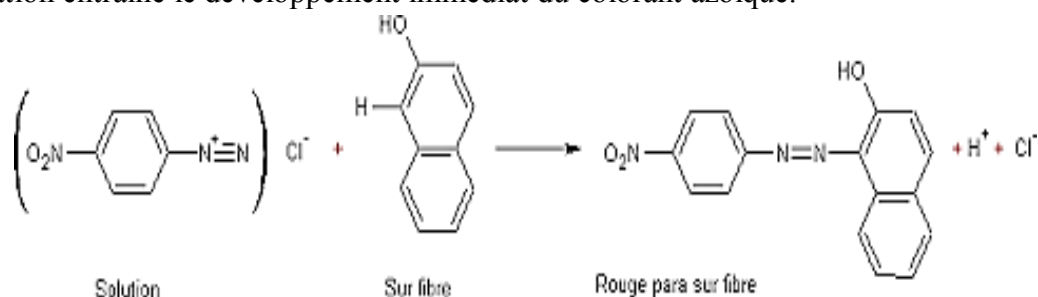


Figure 9: Mode de teinture du rouge para (55)

- **Colorants de cuve :**

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco-dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

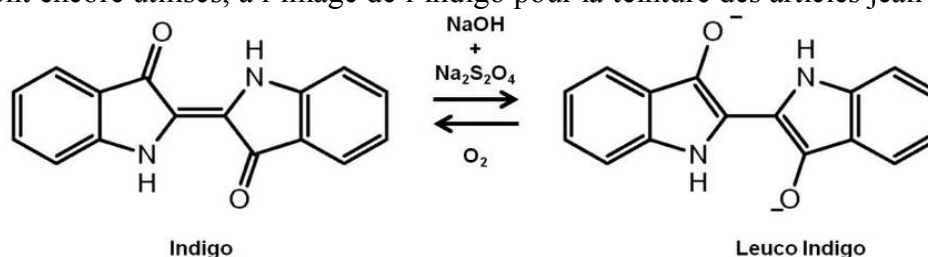


Figure 10: Structure chimique de l'indigo et son leuco-dérivé (56)

- **Colorants réactifs :**

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

- **Colorants directs :**

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

- **Colorants à mordants :**

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

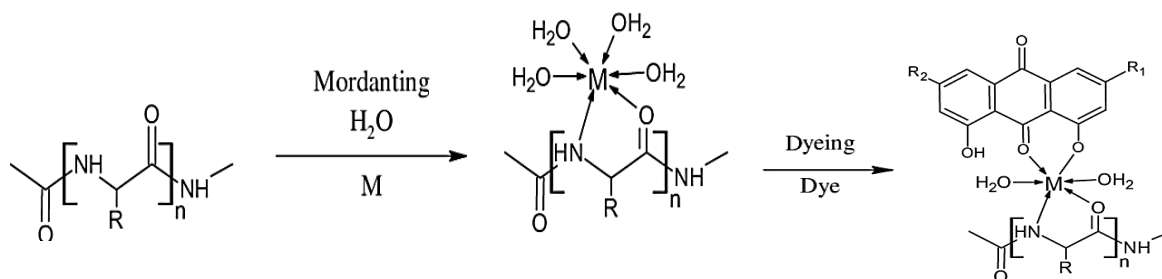


Figure 11: Schéma de l'interaction Laine-Mordant-Colorant (57)

- **Colorants dispersés :**

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

II.4.3. Classification selon leur structure chimique

La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore (Swamy, 1998). Les colorants peuvent être classés en sept familles suivant leur structure chimique de base :

- **Colorants azoïques :**

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. (58) (59)

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents.

Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation. (60)

- **Colorants triphénylméthanes :**

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de

colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille. (60)

- **Colorants indigoïdes :**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux. (61) (62) (63)

- **Colorants xanthènes :**

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression. (64) (65)

- **Colorants anthraquinoniques :**

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

- **Colorants phtalocyanines :**

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central.

Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

- **Colorants nitrés et nitrosés :**

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

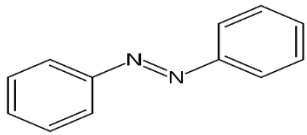
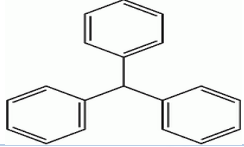
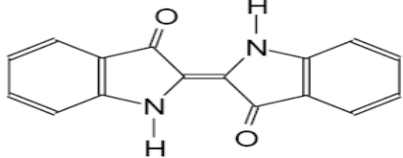
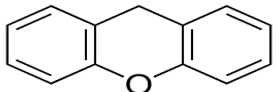
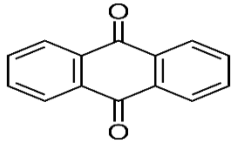
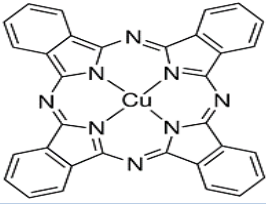
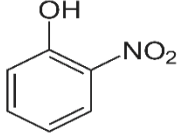
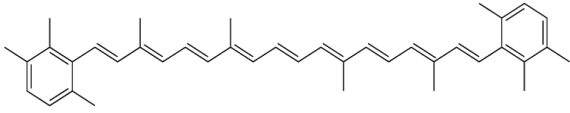
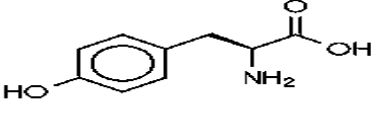
- **Caroténoïdes :**

Ils concernent les teintures jaunes et rouges et sont constitués de polyterpènes. Parmi eux le β -carotène (C₄₀H₅₆) forme avec ses isomères la provitamine A et se trouve dans les carottes, l'huile de palme, les grains de citrouille, la luzerne, les orties et les brocolis. Cette provitamine est obtenue à partir de ces plantes sèches par l'éther ou le trichloréthylène.

- **Mélanines :**

Ce sont des pigments naturels bruns et noirs résistants dont la structure de base est la **tyrosine**: On les trouve dans les cheveux, la peau, les yeux des mammifères et dans les plantes. Ils sont insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la teinture des cheveux et des fourrures.(66)

Tableau II: Classification des colorants selon leur structure chimique

| Classe | Structure chimique |
|------------------------------|--|
| Colorants azoïques |  |
| Colorants triphénylméthanés |  |
| Colorants indigoïdes |  |
| Colorants xanthènes |  |
| Colorants anthraquinoniques |  |
| Colorants phtalocyanines |  |
| Colorants nitrés et nitrosés |  |
| Caroténoïdes |  |
| Mélanines |  tyrosine |

II.5. Applications et utilités des colorants

Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits misent en marché. Les colorants ont plusieurs applications, on peut citer entre autres :

a. Industrielles :

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur capital de la chimie. Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits misent en marché, ils sont employés pour la teinture des fibres textiles, que l'industrie de textile reste l'un des principaux secteurs d'utilisation (La gamme produite est complète, unique et identifiable. Les supports naturels (soie, coton, laine) valorisent admirablement ces colorants et offrent aux coloristes un vaste champ de possibilités).(67)

Alors l'industrie des colorants constituent un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaires, de décoration, du bâtiment du transport, textiles à usage médicale...).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'imprimerie (encre, papier).
- Dans l'industrie des cosmétiques et l'industrie agroalimentaire.
- Dans diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques, les enduits...

b. Alimentaires :

L'utilisation des colorants dans le domaine alimentaire est très variée. Ils permettent de renforcer la couleur d'un produit mais leur usage est réglementé par une législation stricte et rigoureuse.

L'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de colorants naturels ou artificiels (en France, de 100 à 150 t par an), notamment dans les conserves, les confiseries, les boissons, mais aussi dans les fruits et légumes, les matières grasses (huiles, beurre, fromages) et le sucre.

Ils servent aussi à préparer des peintures, des vernis et trouvent un emploi comme additifs de produits alimentaires (Une alimentation sans additifs est désormais inconcevable. Les aliments à l'état brut paraîtraient aux yeux des consommateurs comme « moins bons ». La couleur, l'aspect de la nourriture ont une influence psychologique sur le goût perçu des aliments). (68)

Tableau III: Répertoire de quelques colorants alimentaires(69)

| CODE | NOM USUEL | ORIGINE | UTILISATIONS | DJA (mg/kg de poids) | EFFETS sur la santé |
|------|---------------------|--------------------|---|----------------------|---|
| E100 | Curcumine | Extrait du curcuma | Moutarde Potages... | Aucune | A forte dose stimulent les sécrétions biliaires |
| E127 | Erythrosine | Synthétique | fruits au sirop, fruits confits.. | 0-0,1 | Cancer thyroïde chez les animaux influence sur les fonctions nerveuses... |
| E132 | Indigotine | Synthétique | Nombreux Aliments | 5,0 | Peut entraîner une élévation transitoire de la pression artérielle et une bradycardie réactionnelle |
| E102 | Tartrazine | Synthétique | Nombreux aliments | 10 | Syndrome de l'hyperactivité (TDHA) Cancérogène, mutagène. |
| E140 | Chlorophylle | Naturel végétal | Très rare en France | Aucune | Considéré inoffensif |
| E141 | Jaune de quinoléine | Synthétique | Liqueurs, bonbons, boissons | 0,5 | Cancérogène, interdit en Australie et en USA |
| E122 | Azorubine | Synthétique | Nombreux aliments | 4 | Rend hyperactif Cancérogénicité controversée |
| E123 | Amarante | Synthétique | Caviar seulement en France (très réglementé) Interdite aux Etats-Unis | 0,15 | Rend hyperactif Cancérogène Dépôts calcaires dans les reins chez les animaux |
| E124 | Rouge cochenille | Synthétique | Nombreux aliments | 0,7 | Rend hyperactif Cancérogène |

c. Cosmétiques :

Tableau IV: Répertoire de quelques colorants à usage cosmétologique

| DENOMINATION INCI (CI) | COLOR INDEX | COLORATION | CHAMPS D'APPLICATION * | | | |
|---------------------------|----------------|------------|------------------------|---|---|---|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 10006 | P.G.8 | Vert | | | | X |
| 10020 | A.G.1 | Vert | | | X | |
| 10316 | A.Y.1 | Jaune | | X | | |
| 11680 | P.Y.1 | Jaune | | | X | |
| 11725 | P.O.1 | Orange | | | | X |
| 12010 | SV.R.3 | Rouge | | | X | |
| 12370 | P.R.112 | Rouge | | | | X |
| 12480 | P.BR.1 | Brun | | | | X |
| 15510 | A.O.7 | Orange | | X | | |
| 16255 | F.R.7 | Rouge | X | | | |
| 19140 | F.Y.4 | Jaune | X | | | |
| 28440 | F.BK.1 | Noir | X | | | |
| 42520 | B.V.2 | Violet | | | | X |
| 44045 | B.BL.26 | Bleu | | | X | |

*Colonne 1 : Colorants admis pour tous produits cosmétiques.

Colonne 2 : Colorants admis pour tous produits cosmétiques destinés à être appliqués à proximité des yeux et notamment des produits de maquillage et de démaquillage des yeux.

Colonne 3 : Colorants admis uniquement pour les produits cosmétiques qui ne sont pas destinés à entrer en contact avec les muqueuses.

Colonne 4 : Colorants admis uniquement pour les produits cosmétiques qui sont destinés à n'entrer qu'en bref contact avec la peau.

CHAPITRE III : Colorants azoïques

III.1. Généralités

III.1.1. Historique

C'est en 1863 que Mitscherlich a découvert l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est Peter Griess qui a effectué les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. L'extrême simplicité du procédé et l'intérêt des produits colorés formés aussi simplement, attirèrent l'attention sur les azoïques qui constituent la famille la plus importante sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (selon DEPA, 2001; Bauer et al, 2001). (70)

Ces structures sont caractérisées par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux radicaux alkyles ou aryles identiques ou non (azoïques symétriques et dissymétriques). (71)

Le groupe azo peut se répéter plus qu'une fois dans une même molécule : on a affaire à des diazoïques, des triazoïques et plus généralement, à des polyazoïques.

En effet le terme « azoïque » désigne la double liaison $-N=N-$ dans la structure moléculaire d'un colorant, cette structure rentre dans la composition de plus de 50% des colorants utilisés dans le monde (72).

La méthode la plus courante de préparation des colorants azoïques comporte la diazotation d'une amine primaire aromatique et la copulation du sel de diazonium ainsi obtenu sur un phénol ou une amine. (73)



A : un groupement aryle / E : un électrophile

Figure 12: Structure générale d'un diazoïque

III.1.2. Propriétés physico-chimiques générales

Les colorants azoïques reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène. Ils sont le plus souvent des systèmes aromatiques liés par un groupe chromophore azo ($-N=N-$).

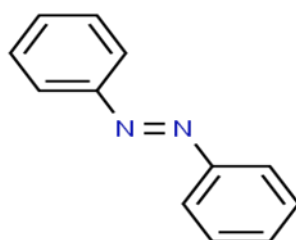


Figure 13: Structure chimique de l'azobenzène (74)

L'introduction de groupes azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte qu'une couleur spécifique apparaît (effet bathochrome). Le plus simple des azoïques, l'azobenzène, est jaune orangé.

L'introduction de groupes amine ou phénol a également un effet bathochrome, de même que la multiplication des groupes azoïques (exemple du colorant diazoïque "figure III.3"). La présence dans un tel édifice de substituant sulfonés, nitrés ou halogénés, accepteurs ou donneurs d'électrons n ou π délocalisables sur le(s) cycle(s) aromatique(s), permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut intervenir sur la couleur et sur les qualités de teinture. En général plus le système π de la molécule est conjugué, plus la longueur d'onde qu'il absorbera sera grande. Cependant, la complexité des molécules diminue la vivacité des nuances.

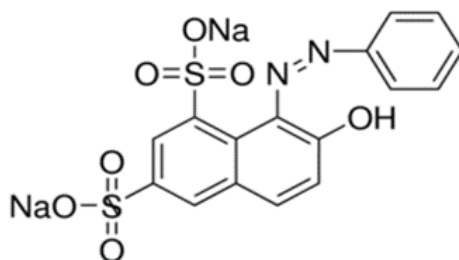


Figure 14: Structure chimique de l'orange G ; un colorant diazoïque (75)

Les substituants fixés sur les noyaux aromatiques influent sur l'attaque par les radicaux hydroxyles. Les groupes acétamide $-NCOCH_3$ et hydroxyle $-OH$ (effets inductifs $-I$ et mésomère $+M$) interagissent sur le noyau aromatique en délocalisant les électrons du noyau et des électrons non appariés des hétéroatomes. En conséquence, le noyau phényle est enrichi en électron favorisant ainsi les attaques électrophiles. (76)

III.1.3. Réactions de formation d'un azo-composé

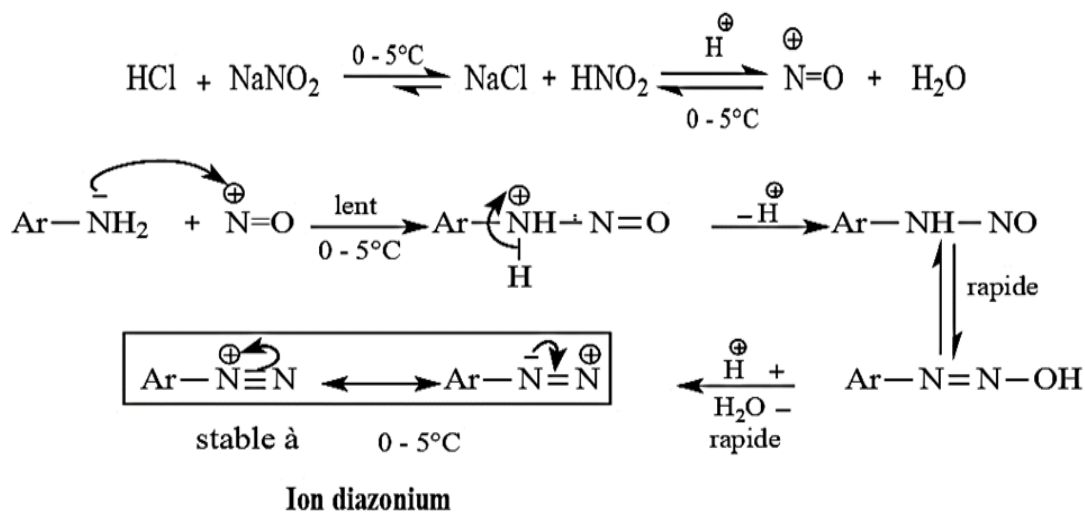
Les colorants en étude constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. La méthode la plus courante de préparation des colorants azoïques comporte la diazotation d'une amine primaire aromatique suivie d'une réaction de copulation avec des amines aromatiques ou des phénols.

Pour tous les azoïques, le groupe chromophore ($-N=N-$) est fixé entre des groupements alkyles ou bien aryles. Le nom du composé azoïque est donc composé du préfixe azo suivi du nom de cet hydrocarbure. Si les groupements extrêmes alkyles ou aryles sont différents on nomme d'abord celui qui possède le plus grand nombre de constituants. (77)

A. Diazotation des amines :

La diazotation correspond à l'action de l'acide nitreux sur les amines pour former les sels de diazonium. Les sels d'aryldiazonium sont généralement préparés à partir d'une amine aromatique primaire pouvant être substituée avec de l'acide nitreux, qui est généré (in situ et à basse température) par la réaction de nitrite minéral avec de l'acide chlorhydrique HCl . (78) Le cation diazonium est ensuite obtenu grâce à l'attaque électrophile de NO^+ sur l'amine aromatique

primaire qui conduit dans un premier temps à la N-nitrosoamine, puis par réarrangement interne acido-basique (milieu acide) conduit enfin au cation diazonium aromatique correspondant. (79)



La réaction se déroule à froid dans l'intervalle de température comprise entre 0-5°C (bain de glace)

Figure 15: Schéma de la réaction de la diazotation des amines

- **La fonction diazoïque :**

Les composés diazoïques contiennent un groupe N=N lié à un seul groupement hydrocarboné. Ils possèdent non seulement une importance très inégale dans les séries aliphatiques et aromatiques mais ne répondent pas entièrement au même type de structure dans les deux cas :

- **En série aliphatique :**

Différentes entités ont été isolées, en particulier le diazométhane CH_2N_2 ; dont la couleur est jaune, il agit surtout comme réactif nucléophile : $\ominus\text{CH}_2-\text{N}^\oplus\equiv\text{N}^\ominus$

- **En série aromatique :**

Ils sont préparés en solution et généralement non isolés, ils servent dans la fabrication de matières colorantes type azoïque.

Dans la série aromatique, la stabilité des sels de diazonium est due à la délocalisation de la charge positive par l'intermédiaire des électrons π du noyau.

L'absence de cette délocalisation dans les systèmes aliphatiques explique la grande instabilité des sels de diazonium de cette famille.

- **Stabilité des sels diazonium :**

En règle générale, les sels de diazonium ne sont pas isolés mais préparés et utilisés en solution dans l'eau. A l'état sec, ils sont, en effet, des explosifs, leurs solutions ne peuvent être conservées que pendant un temps limité, à basse température et en absence de la lumière. L'ion aryldiazonium est stable en raison d'une délocalisation électronique avec le noyau aromatique et

semble porter sa charge de façon dominante sur l'azote lié au noyau. On prend comme exemple le cation phényle diazonium, on a les mésomères suivants : (79)

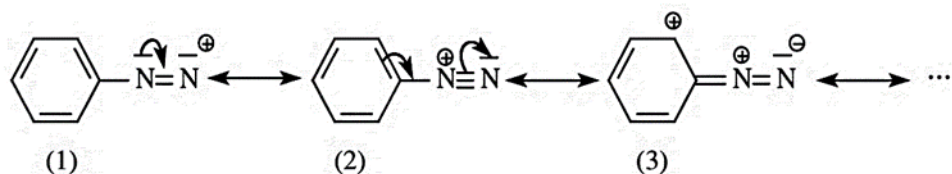


Figure 16: Schéma des mésomères du cation phényl diazonium

Le poids du mésomère 3 (et suivants) est infime car on détruit l'aromaticité. Néanmoins, de par sa richesse électronique, le noyau phényle exerce un fort effet +I (inductif donneur), vis-à-vis de N^+ entraînant sa stabilisation. L'ion diazonium aromatique $Ar-N_2^+$ (sels d'aryldiazonium) constituent des électrophiles faibles car la charge (+) est délocalisée, ils n'entrent donc en réaction S.E.Ar qu'avec les aromatiques plus fortement activés (couplage azo). Dans d'autres réactions, le cation diazonium perd plutôt de l'azote.

- **Réactivité de l'aryldiazonium :**

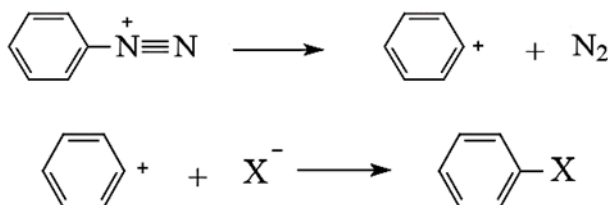
- **Réaction avec départ d'azote :**

La grande efficacité des ions aryldiazonium en tant qu'intermédiaires de synthèse provient la qualité de N_2 comme un excellent groupe partant. Il y a au moins 3 mécanismes pour cette substitution. L'un implique une décomposition unimoléculaire de l'ion, suivie de la capture du cation aryle formé par un nucléophile. Le cation phényle est très instable et en conséquence très peu sélectif. (80)

Les exemples types de ces trois mécanismes sont respectivement:

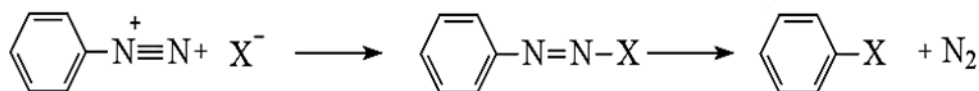
- a. **L'hydrolyse des sels de diazonium en phénols : (81)**

Soit le solvant, soit un anion agit comme nucléophile. (X= OH)



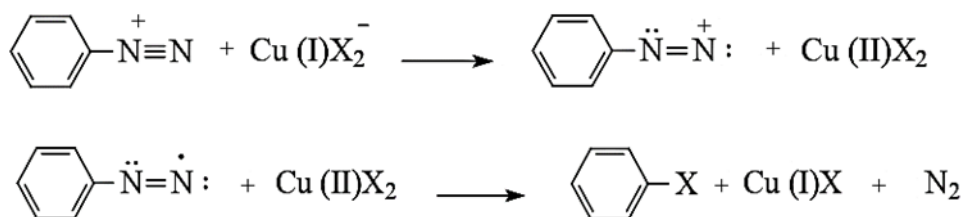
- b. **La réaction avec les ions halogénures pour former des halogénures d'aryle : (82)**

Le mécanisme possible est la formation d'un adduit, suivi de sa décomposition par perte d'azote.



c. La réaction avec les halogénures cuivreux pour donner des chlorures ou des bromures d'aryle : (83)

C'est un mécanisme de transfert d'électron particulièrement vraisemblable dans les réactions où les sels de cuivre sont employés comme catalyseurs. (84)



• **Réaction maintenant l'azote:**

Les plus importantes parmi les réactions qui conservent les deux atomes d'azote dans la molécule sont les copulations. Elles consistent à éliminer l'anion avec un hydrogène du réactif et souder le reste sur le groupement N₂. Les principaux de ces réactifs sont les amines benzéniques primaires et secondaires, ainsi que les phénols.(77)

B. Copulation

La copulation diazoïque est une réaction de substitution électrophile du cation diazonium ArN₂⁺ avec un composant de couplage, soit: phénols, naphthols, amines...Etc.

Le cation diazonium est un réactif électrophile faible. Il ne peut attaquer que des systèmes aromatiques suffisamment riches en électrons, généralement les atomes de carbone dans les systèmes aromatiques ou les systèmes hétérocycliques aromatiques, et dans certains cas, des atomes de carbone actifs d'une chaîne aliphatique comme dans l'acétoacétanilide. Ainsi, les arylamines et les phénates sont facilement attaqués en position *para* en raison du volume de l'électrophile, ou *ortho*, si la position *para* est occupée. (85)

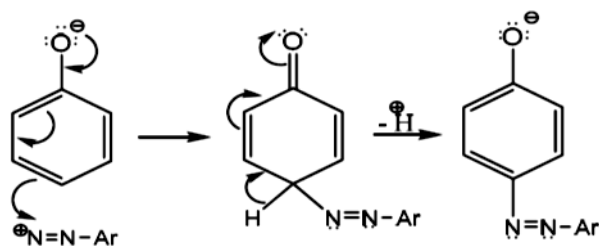


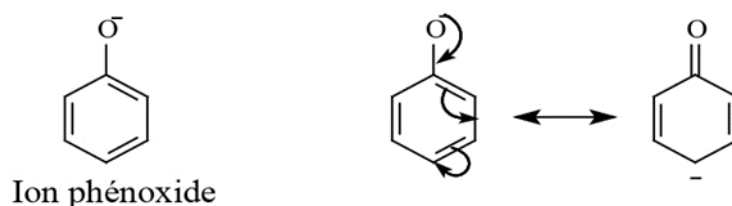
Figure 17: Schéma de la copulation diazoïques

Pour le chlorure de benzènediazonium, le cation de diazonium peut être représenté comme hybride de résonance selon cette équation : (86)

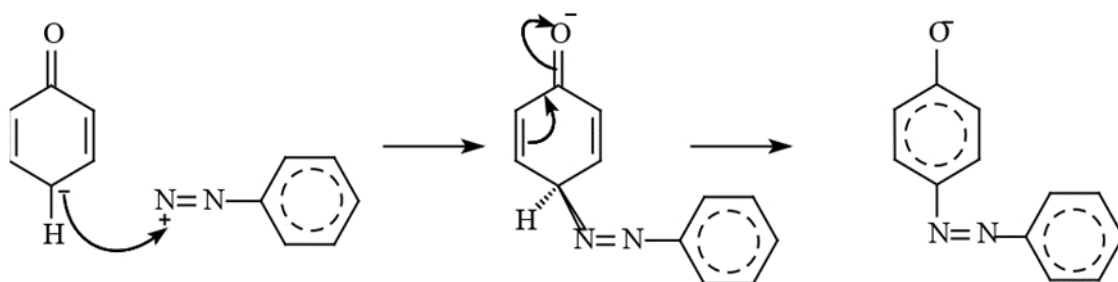


Par rapport à NO_2^+ ou SO_3^+ le cation de diazonium est un électrophile faible. Les groupes électrodonneurs puissants tels que $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$, doivent être présents dans le système aromatique du copulant, pour que la réaction de copulation ait lieu.

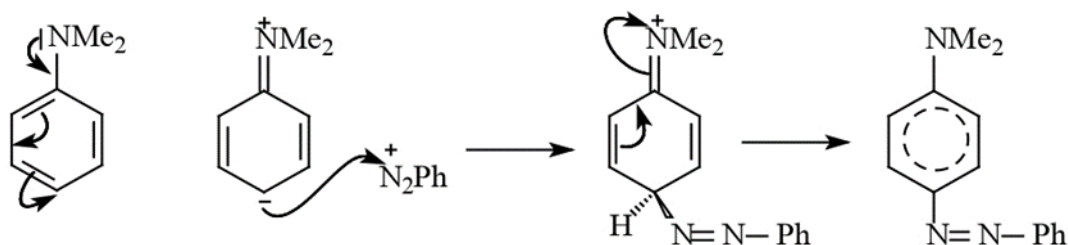
Ainsi quand l'aniline diazotée est ajoutée à une solution de phénol dans la soude caustique, l'anion de phénoxide est l'espèce réactive dont résulte le composé azoïque :



L'attaque est favorisée sur l'atome de carbone en position para et le mécanisme peut être représenté comme suit :

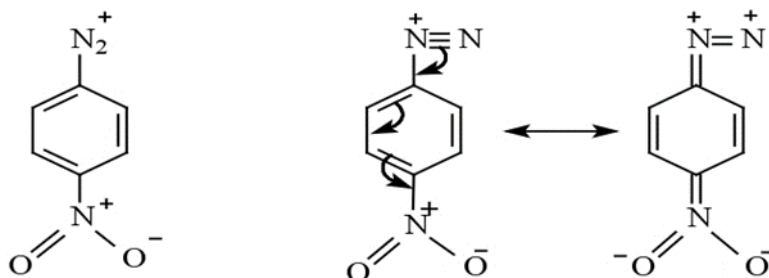


Avec des amines aromatiques tertiaires une situation semblable surgit :



Les copulations avec les amines sont habituellement effectuées dans une solution légèrement acide, l'espèce réactive étant la molécule d'amine libre.

Là où les groupes électroattracteurs, en particulier $-\text{NO}_2$, sont en position ortho ou para par rapport au groupe amine diazoté, " l'énergie d'accouplement " du cation diazonium augmente, c'est-à-dire que son caractère électrophile s'accroît en raison de la charge positive accrue sur le groupe diazoïque:



Cet effet est remarquable dans le cation de 2,4-dinitrobenzenediazonium ; il est encore plus significatif dans le cation 2,4,6-trinitrobenzenediazonium ; ces cations se couplent en fait aisément à de l'anisole. (87)

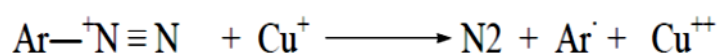
Remarque :

Les cations diazoniums n'existent qu'en solution acide ou faiblement basique.

En milieu basique faible, ils sont convertis en aryldiazohydroxydes, Ar-N=N-OH , puis en milieu basique plus fort, en anions diazotates, Ar-N=N-O^- . Pour chaque réaction de couplage, il existe un pH spécifique pour un rendement optimum. (88)

Le cation diazonium peut faire l'objet d'autres réactions :

- ✓ **Dégradation** : par perte de l'azote, se comportant comme source de cation Ar^+ . (89)



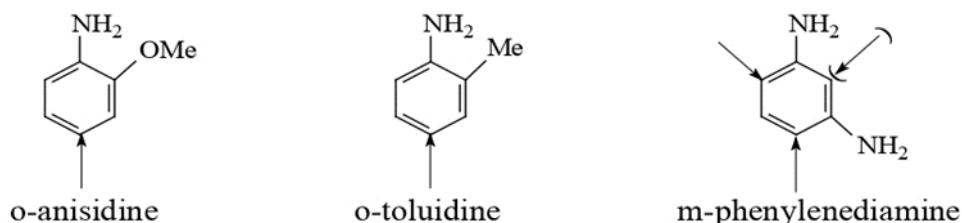
- ✓ **Réduction** : donnant des hydrazines
- ✓ **Substitution nucléophile** : en remplaçant le $(\text{N}=\text{N})$ par un halogène (Cl) ou une fonction nitrile ($\text{C}\equiv\text{N}$). (90)

- **Composants de la copulation :**

- a) **Dérivés de benzène :**

- **Amines :**

Les amines aromatiques primaires sont utiles et souvent utilisées comme copulant. Quelques exemples importants sont :



Les flèches indiquent la position habituelle de couplage. La copulation est habituellement effectuée en milieu acide.

Là où des composants diazoïques moins énergiques doivent être couplés à une amine, le groupe aminé peut être protégé en formant d'abord l'acide méthanesulphonique en permettant à l'amine de réagir avec du formaldéhyde et le bisulfate. Les composés résultants sont du type :



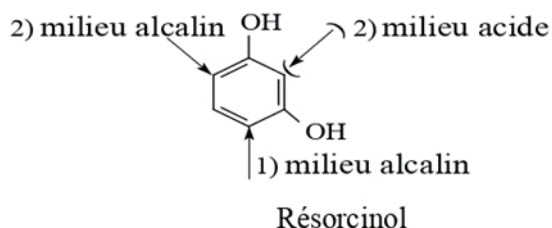
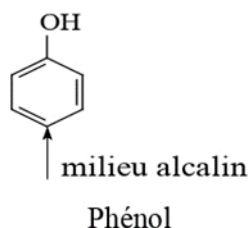
Le couplage peut s'effectuer dans des conditions alcalines et le groupe acide méthanesulphonique peut être ensuite enlevé par hydrolyse.

Les exemples des amines secondaires et tertiaires utilisées comme composants de copulation sont:

- **Dérivés hydroxy :**

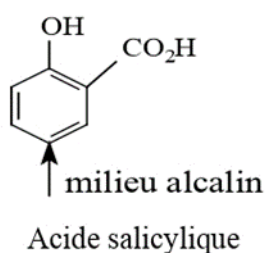
Le phénol est un composant de copulation important, le couplage se fait principalement en position -4 dans des conditions alcalines.

Le résorcinol est également important ; le couplage se produit d'abord dans la position -4 et puis selon le pH auquel le deuxième couplage est fait, à savoir : pH 5-8, la position-2; pH > 8, position -6.



➤ **Acide salicylique :**

C'est un copulant largement répandu, particulièrement pour les colorants chromable et se produit en 179 colorants azoïques (de constitution connue) énumérés dans l'index de couleur, 72 étant disazoïque et 75 trisazoïque.

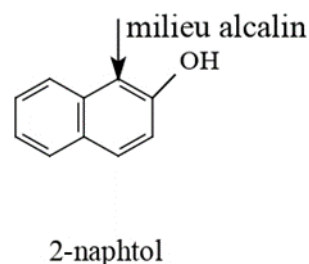
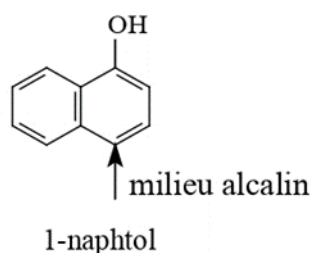


b) Dérivés de naphthalène :

➤ **Naphtols :**

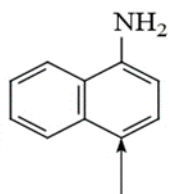
Le 2-naphthol est le plus important. Son acide du dérivé 2-hydroxy-3-napthoïque est un composant utilisé dans des couleurs de développement photographique et provoque le 2-hydroxy- 3-naptharylamides largement répandu.

Le 1-naphthol couplera, dans des conditions fortement alcalines, en position-2, particulièrement avec des diazo-oxydes.

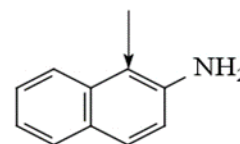


➤ **Naphtylamines :**

La copulation est généralement effectuée en milieu acide dans les deux cas:



1-naphtylamine

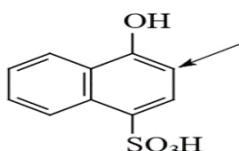


2- naphtylamine

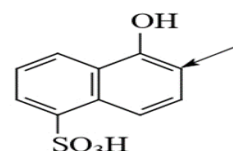
Le 2-naphthylamine, un carcinogène puissant connu, n'est plus fabriqué de nos jours alors que le 1-naphthylamine est employé comme diazoïque ou copulant, ou par fois en tant que tous les deux. Les dérivés acides sulfoniques des naphthylamines, particulièrement ceux qui contiennent plus d'un groupe $-SO_3H$ ne sont pas cancérigènes et sont généralement appliqués dans la fabrication de colorants azoïques.

Les exemples de ces dérivés de naphthalène les plus intensivement utilisés comme composants de copulations sont énumérés ci-dessous :

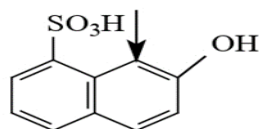
◆ **Acides de naphtolmonosulphonique :**



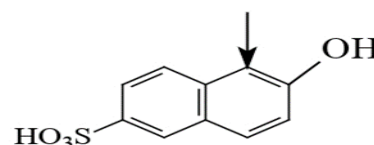
Acide Nevil et Winther



Acide 1-naphtol-5-sulphonique

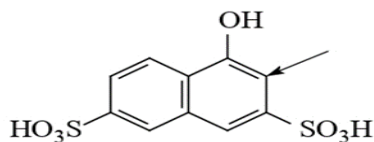


Acide Crocein

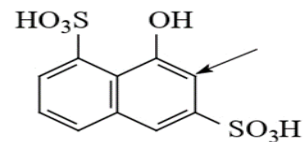


Acide Schäffer

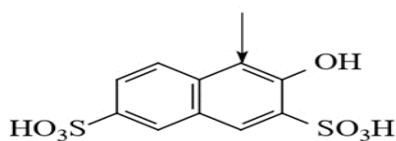
◆ **Acides de naphtoldisulphonique :**



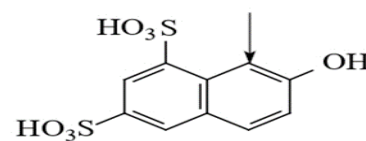
Acide 1-naphtol-3,6-disulphonique



Acide Epsilon

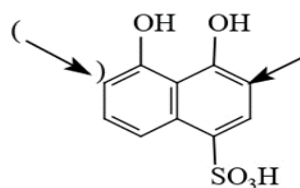


Acide R

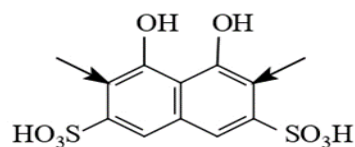


Acide G

◆ **Acides de dihydroxynaphtalenesulphonique :**



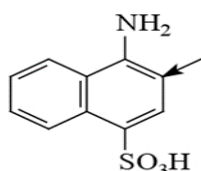
Acides 4,5-dihydroxynaphtalene-1-sulphonique



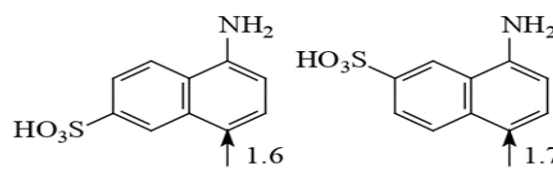
Acide chromotropique

◆ **Acides de naphthylaminesulphonique :**

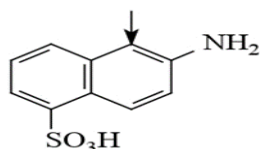
La présence de fonctions amines primaires dans les copulants permet la création d'un chromophore azo supplémentaire sur la structure de base (extension) ; ceci est généralement utilisé en stratégie de synthèse de colorants disazo et trisazo du type :



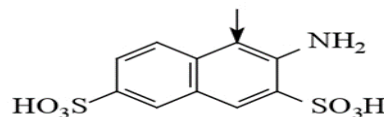
Acide naphtionique



Acide de Cleve



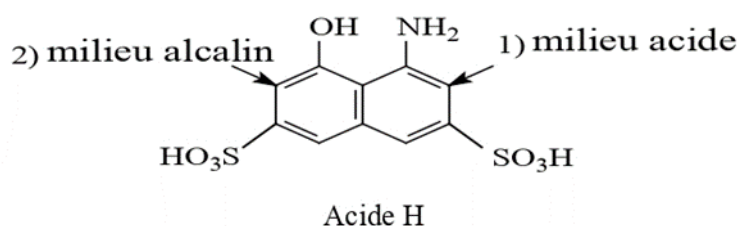
Acide 2-aminonaphtalene-5-sulphonique



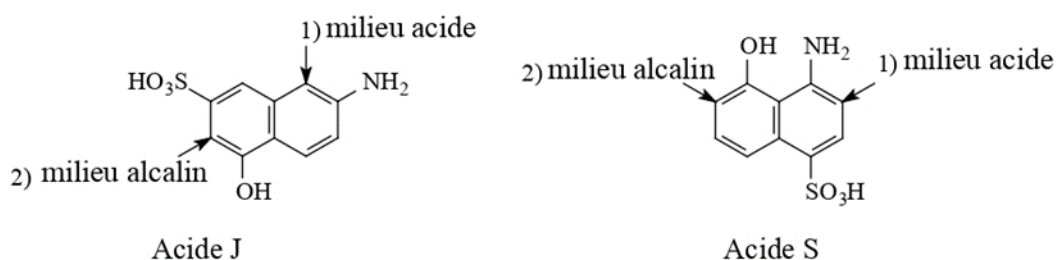
Acide 2-aminonaphtalene-3,6-disulphonique

◆ **Acides d'aminonaphtolsulphonique :**

Une des plus importante de cette classe est l'acide H : 1-amino-8-naphtol-3, 6-disulphonique, dont est issu des centaines de dérivés de colorants azoïques, parmi eux sont extensivement employés des colorants de laines, de coton et de cuir. L'acide H peut coupler deux fois premier couplage : milieu acide ; deuxième couplage : milieu alcalin.

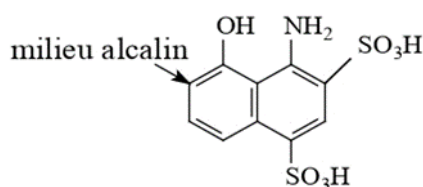


L'acide J qui est induit substantiellement dans les cotons, est un composant qui se couple deux fois, de même que l'acide S qui est également employé en quantité assez significative en industrie des textiles.

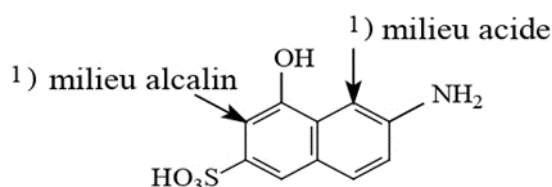


Deux autres composants, bien connus, de copulation sont :

L'acide de Chicago :

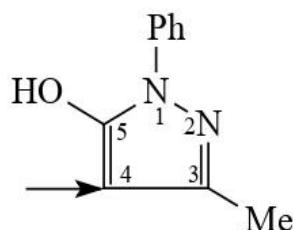


L'acide Gamma qui peut coupler, selon les conditions, dans les positions sous-indiquées:



c) Méthylphénylpyrazolone :

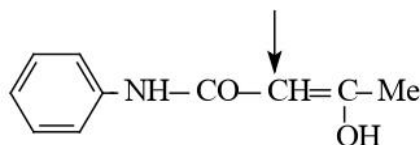
Le copulant hétérocyclique le plus versatile est le 3-méthyl-1-phényl-5-pyrazolone montré ici sous sa forme énol :



Il couple en position-4 ; il est employé dans la fabrication d'un certain nombre de colorants directs, y compris les colorants métallés et les colorants azoïques.

D'autres pyrazolones en lesquelles le phényle est substitué par Cl, SO₃H, etc., ou est remplacées par H, et où les groupes autres que –Me sont présents en position-3, est employé dans une certaine mesure comme composants de copulation.

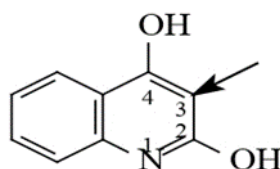
d) Dérivé acétoacétanilide :



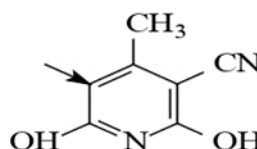
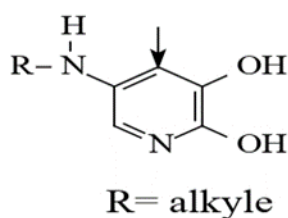
Cet intermédiaire a des utilisations importantes dans les synthèses de colorants et permet de former un certain nombre de colorants directs. Il est également employé comme composant azoïque d'accouplement.

e) Quinoline-2,4-diol (2,4-dihydroxyquinoline) :

Cet intermédiaire subit la copulation dans la position-3, il est utile pour la préparation des colorants contenant le chrome.



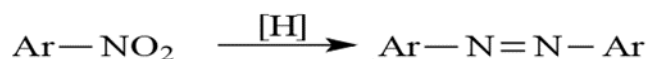
Deux dérivés de dihydroxypyridines sont aussi pareillement utilisés :



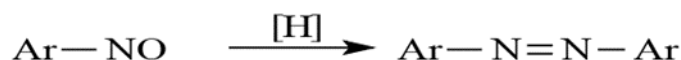
C. Autres méthodes de formation des composés azoïques

Les principales et importantes méthodes de préparation de colorants azoïques s'articulent autour des méthodes suivantes. (91) (92)

a) Réduction des dérivés nitroaromatiques en milieu alcalin :

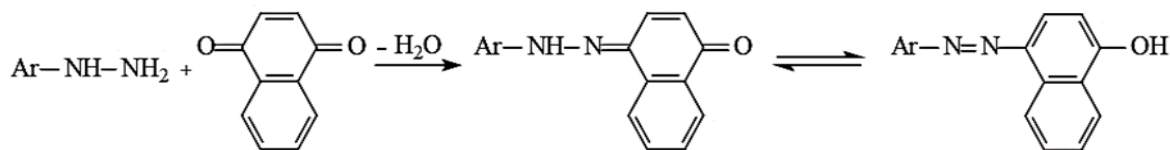


b) Réduction des composés nitrosés par AlLiH₄ :

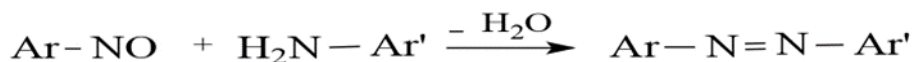


c) **Oxydation des amines primaires** par le permanganate de potassium, le bioxyde ou le tétra- acétate de plomb, etc....

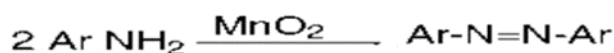
d) **Condensation d'hydrazines et de quinones :**



e) **Condensation d'amines primaires de dérivés nitrosés :**



f) **L'oxydation des amines primaires aromatiques** en composés azoïques est réalisée par le dioxyde de manganèse, mais aussi l'oxygène en milieu basique ou le tétracétate de plomb



III.1.4. Principales familles de colorants azoïques

Les composés azoïques sont répartis en plusieurs familles selon le nombre de liaisons azo que l'on trouve dans leurs molécules:

- Mono-azoïques: une seule liaison azo
- dis-azoïques: deux liaisons (à ne pas confondre avec les diazoïques)
- Poly-azoïques: trois et plus.

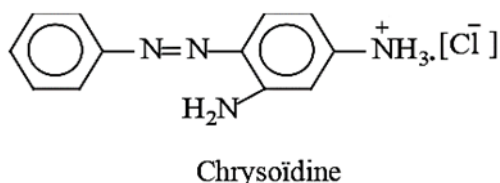
A. Colorants mono-azoïques

Ce sont des colorants d'une grande importance répondant à la formule générale : X-N=N-Y. (93)

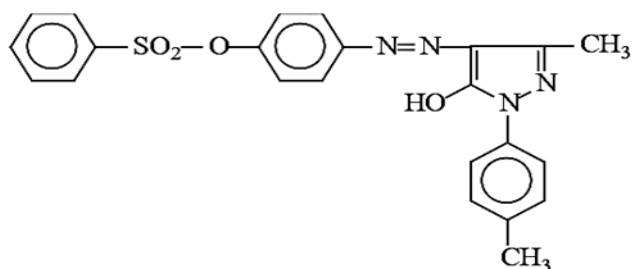
Selon la nature de X et Y, étant benzénique ou naphthalénique, trois possibilités sont à envisager :

- **X et Y sont des dérivés benzéniques ou hétérocycliques :**

Un exemple ancien de cette famille est donné par la chrysoïdine qui teint le coton tanné en orange :

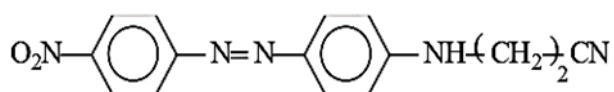


Un autre exemple récent, est le colorant basique jaune utilisé pour la coloration de l'acétate de cellulose et qui présente une bonne solidité à la lumière et au lavage :

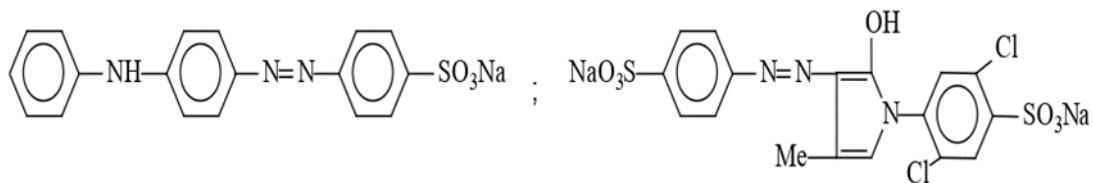


Colorant jaune

Parmi les colorants monoazoïques dispersés utilisés pour la teinture de l'acétate de cellulose, des polyamides, des polyester et du polycrylonitrile, on peut citer le colorant orangé ci-dessous :



Les colorants acides de cette série sont très nombreux, parmi eux on peut retenir l'orangé IV qui n'est plus guère utilisé et le colorant jaune employé pour teindre la laine et le nylon.

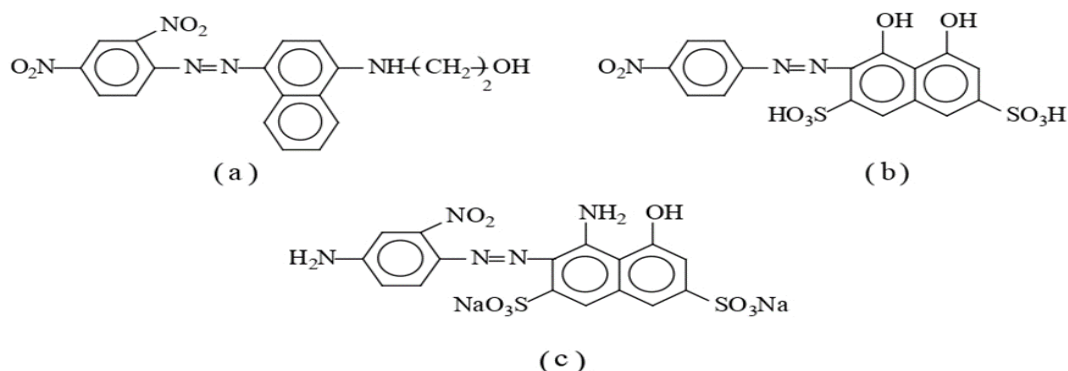


Orange IV

Colorant jaune

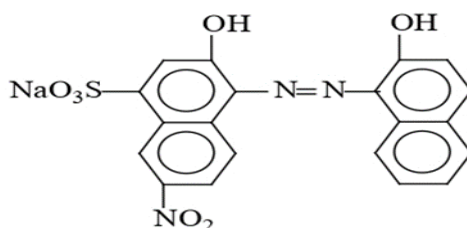
- **X est benzénique, Y est naphthalénique :**

Dans ce groupe on peut retenir par exemple le colorant bleu(a), ainsi que le colorant rouge (b) à mordant et le colorant bleu (c) pour la laine dérivée de l'acide H.



- **X et Y sont naphthalénique :**

Ils sont très nombreux et très employés, un exemple de cette famille est le colorant noir à mordant qui donne aussi un complexe de chrome teignant les polyamides en noir.



B. Colorants diazoïques

Parmi les colorants diazoïques, il existe quelques classes référencées dans l'index de couleur. Chacun peut être assigné une formule générale en utilisant les symboles présentés par Winther. Les colorants diazoïques contiennent deux groupes $-N=N-$, ils sont obtenus en général par trois méthodes. **(94) (95)**

- **Diazoïques primaires :** $A \rightarrow Z \leftarrow A'$

Ce sont les colorants qui résultent de la copulation de deux moles de diazoïques sur un même terme copulant ($A \rightarrow Z \leftarrow A'$). Dans cette série figurent surtout les dérivés de la résorcine et de la m.phénylènediamine ; la plupart du temps ils sont bruns, verts, bleus mats et noirs.

Exemples : le citron le colorant brun qui est un colorant pour laine.

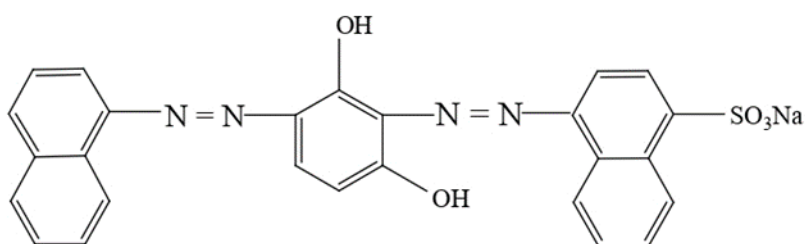


Figure 18: Structure chimique du colorant brun

- **Diazoïques secondaires symétriques:** $E \leftarrow D \rightarrow E'$

Ce groupe qui constitue la plus grande division de la série de diazoïque, apporte des contributions importantes dans le domaine de colorant et fournit un grand nombre de colorants directs ainsi qu'un plus petit nombre de colorants d'acide et de mordant. Contrairement au type précédent, c'est le composant D de tétrazoïque qui détermine habituellement si un colorant appartient à l'acide ou aux séries directes. Ainsi il est commode de considérer les divers exemples sous la rubrique de la diamine. **(95)**

Ils dérivent d'une diamine qui est diazotée deux fois et copulée avec des termes identiques ou différents.

Par exemple : On obtient le colorant direct bleu :

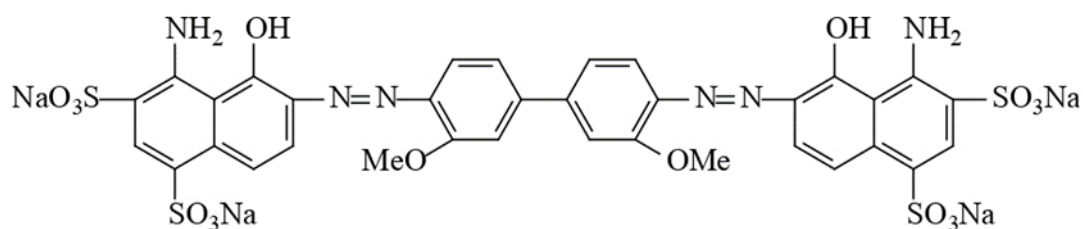


Figure 19: Structure chimique du colorant direct bleu

- Diazoïques secondaires asymétriques: $E \rightarrow D \rightarrow E'$

Ils résultent de la copulation d'un aminoazoïque sur un copulant phénolique on peut citer comme exemple le colorant direct orangé. (96)

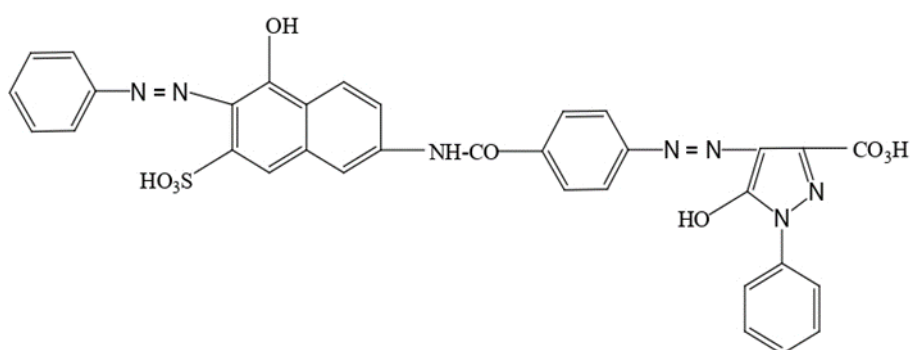


Figure 20: Structure chimique du colorant direct orangé

C. Colorants poly-azoïques

Dans ce type des colorants le groupe azo - $N=N$ - est répété trois fois ou plus dans la molécule. Leurs formules structurales sont principalement complexes, ils sont utilisés pour teindre le cuir avec une tonalité brune noire foncée. Il y a, cependant, quelques-uns qui présentent des teintes rouges, un exemple important est le colorant rouge direct. (97)

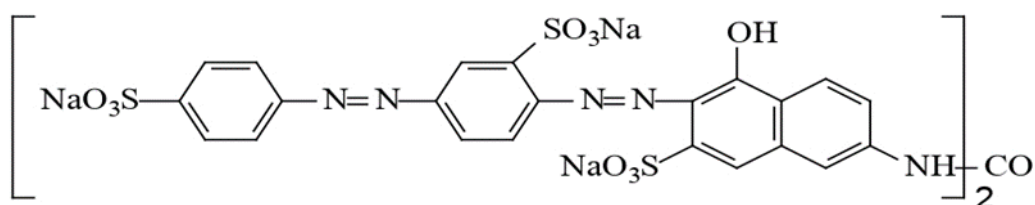


Figure 21: Structure chimique du colorant rouge direct

Obtenu par la phosgénation du colorant approprié de disazoïque. Ce dernier est obtenu en diazotant l'acide 6-amino-3,4'-azodibenzènesulphonique et l'accouplement à de l'acide de N-acetyl-J. Le groupe acétyle est hydrolysé avant l'étape de phosgénation.

III.1.5. Réactivité des colorants azoïques

A. Photo-isomérisation

L'azobenzène possède deux formes isomères trans et cis, cette dernière forme, instable, s'obtient à partir de la forme trans par photo-isomérisation. (98) (78)

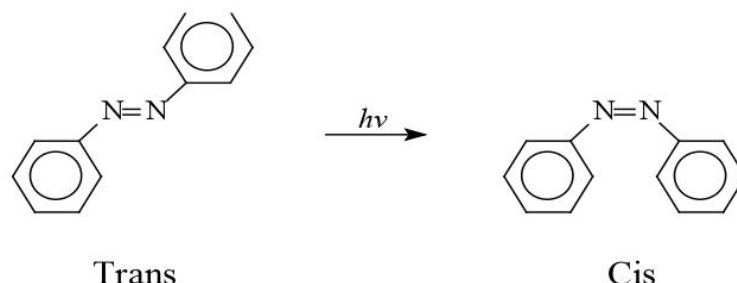
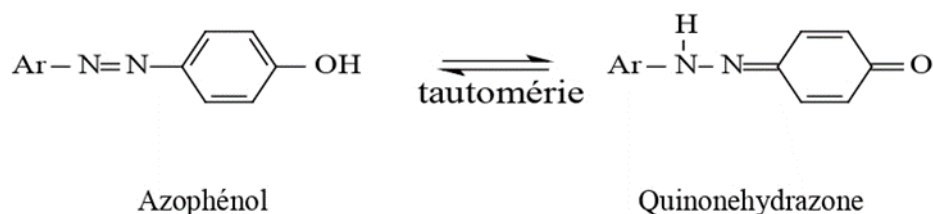


Figure 22: Schéma des formes isomères de l'azobenzène

Dans l'isomère trans, la forme de la molécule est très dépliée, tandis que dans l'isomère cis elle est bien repliée sur elle-même. Il en résulte que l'intensité d'absorption électronique qui est très sensible aux dimensions du système conjugué varie considérablement quand on passe d'une forme à l'autre.

Donnant l'exemple de l'azobenzène pour lequel, et pour une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ on passe du 319 nm pour le Trans à 280nm pour le Cis.

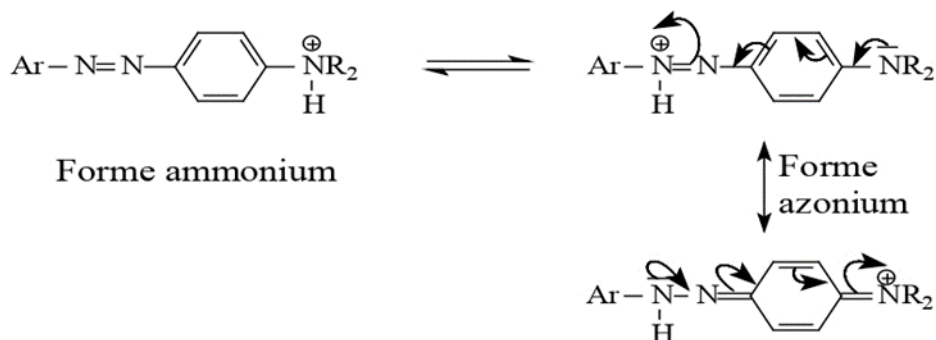
L'introduction d'un groupe hydroxy en ortho ou en para de la fonction azoïque crée la possibilité de tautomérie azophénol-quinonehydrazone, étudiée par voie spectroscopique :



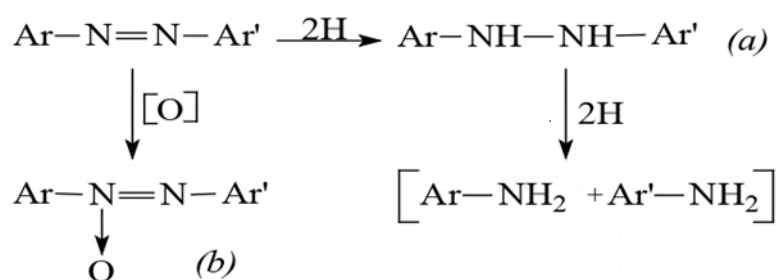
Par ailleurs, dissous dans les acides forts, les cis et trans azobenzènes sont protonés avec formation d'acides conjugués de conformations différentes :



Dans les mêmes conditions, la protonation des amino-azobenzènes donne lieu, dans la plupart des cas, à une tautomérie ammonium-azonium, ce dernier étant stabilisé par résonance.



Parmi les réactions d'addition sur la double liaison N=N, on peut signaler d'une part l'hydrogénation conduisant à l'hydrazobenzène (a) et, d'autre part, l'oxydation par l'eau oxygénée et les peracides donnant naissance aux composés azoxyques correspondants (b) :



Les caractéristiques spectroscopiques dans l'infrarouge dues à la liaison -N=N- ne sont pas établies avec certitude notamment dans le cas où des groupes C=N sont aussi présents. La fréquence de vibration de la liaison N=N se situe dans quelques composés azoïques à 1630-1575cm⁻¹, mais elle est souvent absente dans d'autres cas comme ceux des dérivés azoïques symétriques.

B. Tautomérie

Les colorants azoïques peuvent théoriquement subir le phénomène de tautomérie de type :

- azo/hydrazone pour des structures hydroxyazo; - azo/imino pour les colorants aminoazo ;

azonium/ammonium dans le cas de protonation de colorants azoïques. (99)

La tautomérie azo/hydrazone a été découverte en 1884 par Zincke et Collaborateurs.(100)

L'étude a été réalisée sur un colorant orangé obtenu en couplant le chlorure de benzenediazonium avec le 1-naphthol et en condensant la phénylhydrazine avec la 1,4-naphtoquinone. Les produits obtenus étaient le colorant azoïque avec R = H et l'hydrazone avec R = H. On a alors supposé à juste titre à l'époque qu'il y avait un équilibre entre les deux formes structurales c'est-à-dire une tautomérie :

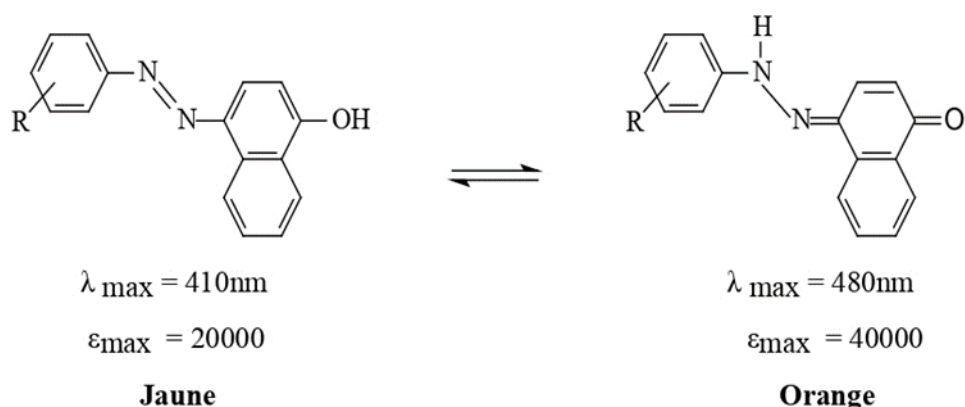


Figure 23: Tautomérie d'un colorant orangé

Cette découverte a incité les chercheurs à s'investir dans l'étude des phénomènes de tautomérie : azo/hydrazone ; un phénomène qui non seulement est intéressant mais aussi présentant une extrême importance pour les colorants azoïques commerciaux parce que les tautomères développent différentes couleurs, différentes propriétés (par exemple, solidité à la lumière), différents profils toxicologique, et une puissance tinctoriale variable.

Puisque la puissance tinctoriale d'un colorant détermine principalement sa rentabilité, il est souhaitable que les colorants azoïques commerciaux doivent exister sous la forme tautomère la plus abondante qui est généralement la forme hydrazone. Les colorants hydroxyazo présentent des coexistences de proportions de tautomères d'azo et d'hydrazone, variables en fonction du milieu ; alors les colorants d'azophénol existent presque totalement sous la forme azoïque, excepté quelques cas spéciaux. (101)

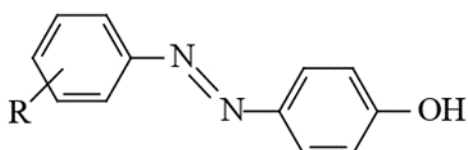


Figure 24: Structure chimique des colorants d'azophénol

Les énergies des formes azo et hydrazone des colorants du 4-phénylazo-1-naphtol sont semblables, ainsi les deux formes sont présentes. Les proportions relatives des tautomères sont souvent influencées par le solvant et les résidus substituants.

Les isomères du 2-phénylazo-1-naphtol et du 1-phénylazo-2-naphtol existent préférentiellement sous la forme hydrazone comme le montre leurs spectres UV. Avec une valeur de λ_{\max} de 500 nm pour chacune des formes.

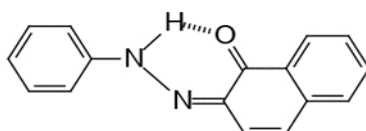


Figure 25: Structure chimique de 2-phénylazo-1-naphtol

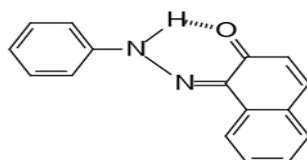


Figure 26: Structure chimique de 1-phénylazo-2-naphtol

Les classes importantes des colorants qui existent totalement sous la forme hydrazone sont les azopyrazolones, les azopyridones et les azoacetoacetanilides.

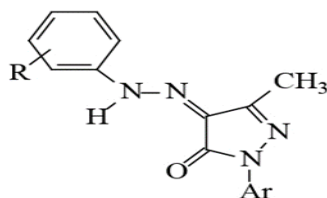


Figure 27: Structure chimique des azopyrazolones

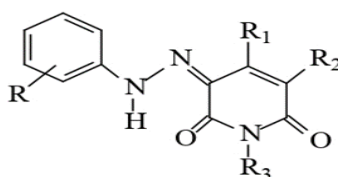


Figure 28: Structure chimique des azopyridones

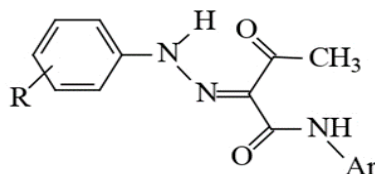


Figure 29: Structure chimique des azoacetoacetanilides

Tous les colorants d' aminoazo existent exclusivement sous forme azoïque; on n'a observé aucune forme imino ; cette situation provient vraisemblablement du facteur et d'instabilité relative du groupe imino.

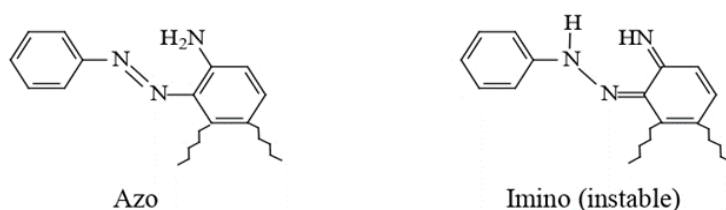


Figure 30: Structure chimique des colorants d' aminoazo

Pour les colorants de diazoïque dérivés des aminonaphtols, on observe une dualité telle que l'un des groupes se présente sous forme azo alors que l'autre prend la forme hydrazo :

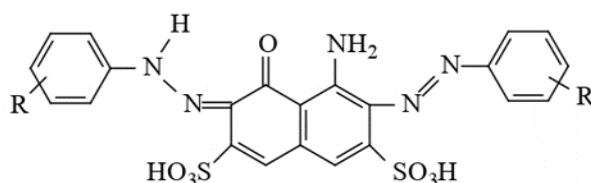


Figure 31: Structure chimique des colorants diazoïque dérivés des aminonaphtols

Les colorants d' aminoazo peuvent subir une protonation sur l'un ou l'autre des atomes d'azote terminaux pour conduire aux tautomères protonés (ammoniums) essentiellement dépourvus de couleur ($\lambda_{\max} = 325 \text{ nm}$).

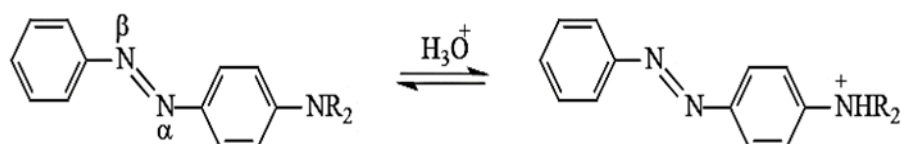


Figure 32. Protonation des colorants aminoazo sur l'atome d'azote terminal

La protonation peut aussi se produire sur l'atome d'azote β du groupe azoïque pour donner un tautomère azonium stabilisé par résonance ; ainsi le méthyle orange sous forme azonium est plus lumineux, soit plus bathochromique et plus hyperchromique ($\epsilon_{\max} = 70000$) que le colorant azoïque neutre ($\epsilon_{\max} = 35000$). L'utilisation la plus familière du tautomère de protonation des colorants azoïques s'observe dans les indicateurs colorés. (87)

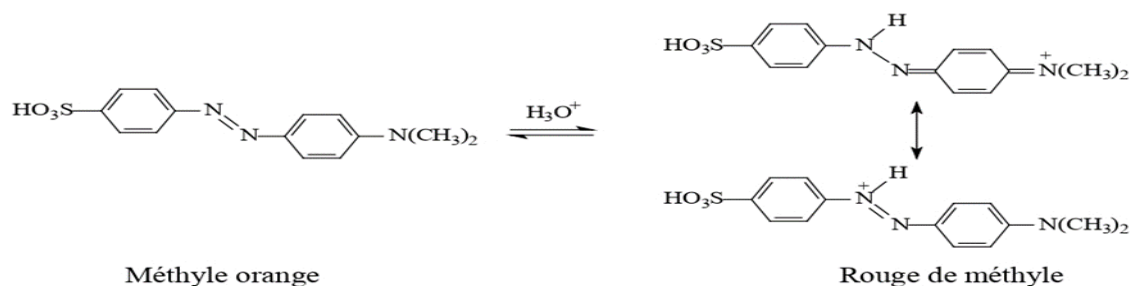


Figure 33: Protonation des colorants d' aminoazo sur l'atome d'azote β

III.2. Etude de quelques colorants azoïques

III.2.1. Jaune du soudan

- **Structure et nomenclature :**

Jaune du Soudan, 2-hydroxynaphtalène-1-azobenzène ou Sudan I est un colorant azoïque, d'origine synthétique obtenu par réaction de diazotation de l'aniline suivie d'une réaction de copulation. Elle se présente sous forme de poudre rouge orangée. Ce colorant alimentaire appartient à la classe des colorants mono azoïque.

Chimiquement, c'est le 1-[(E)-phényldiazényl]naphtalène-2-ol. **(102)**

Sa formule moléculaire est $C_{16}H_{12}N_2O$.

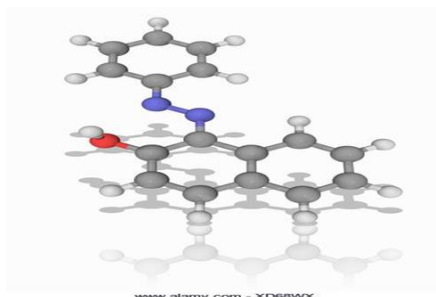
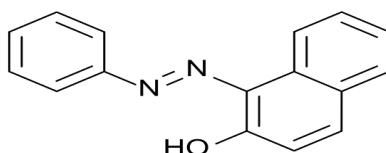


Figure 34: Structures chimiques en 2D et en 3D du jaune de soudan

- **Réactions de formation du Sudan I : (103)**

Le Sudan I est préparée en deux étapes :

- **Diazotation** : réaction de l'amine aromatique (l'aniline) avec le nitrite de sodium en présence de l'acide chlorhydrique pour donner un phényl diazonium.
- **Copulation** : cette réaction s'effectue entre le sel diazonium précédemment formé et le naph-2-ol en présence d'une solution à 10% d'hydroxyde de sodium.

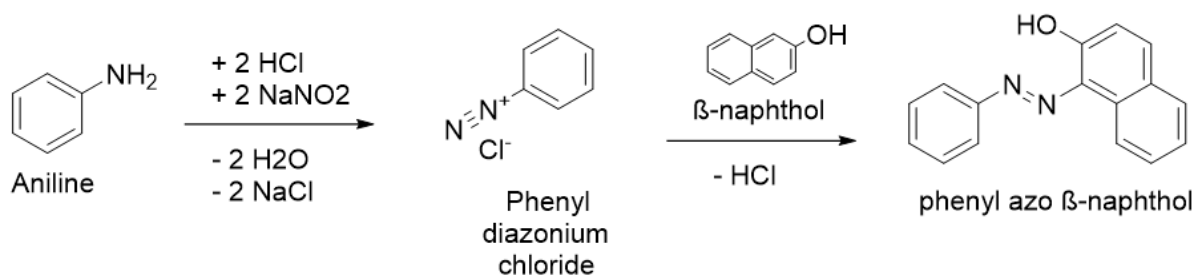


Figure 35: Réactions de formation du Sudan I (104)

III.2.2. 1,3-diphényltriazenè

- Structure et nomenclature :

Le 1,3-diphényltriazenè est un colorant azoïque, d'origine synthétique obtenu par la réaction des sels de phényldiazonium avec l'aniline. Il se présente sous forme d'un solide jaune pâle. Ce colorant alimentaire appartient à la classe des colorants mono azoïque.

Chimiquement, c'est le (1E)-1,3-Diphényl-1-triazene (105)

Sa formule moléculaire est C₁₂H₁₁N₃

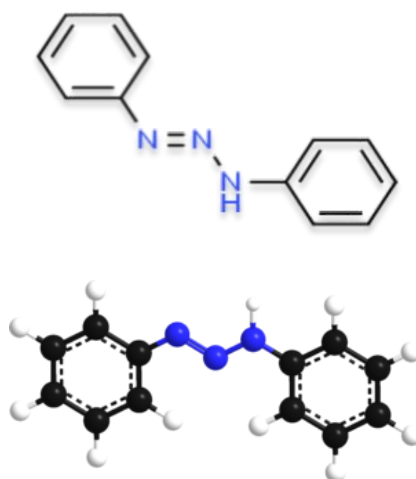


Figure 36: Structure moléculaire en 2D et en 3D du 1,3-diphényltriazenè (106)

• Réactions de formation de la 1,3-diphényltriazène :

Les triazènes sont préparés à partir de la réaction de couplage entre des sels de diazonium et des amines primaires ou secondaires.

Le 1,3-diphényltriazène est préparé lui aussi en passant par deux étapes : (107)

- **Diazotation** : Réaction de l'amine aromatique primaire (l'aniline) avec du nitrite de sodium en présence de l'acide chlorhydrique pour donner un sel diazonium.
- **Addition** : Cette réaction s'effectue par condensation de l'aniline sur le sel diazonium précédemment formé en présence de l'acétate de sodium.

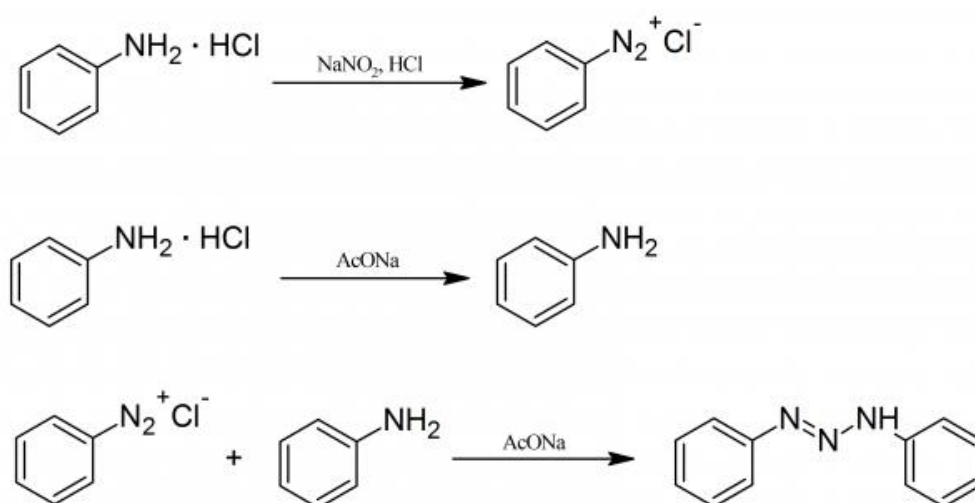


Figure 37: Réactions de formation de la 1,3-diphényltriazène (108)

III.2.3. Hélianthine (Le méthyl orange)

- Structure et nomenclature :

L'hélianthine, autrement appelée méthylorange (MO), orangé III (109) ou encore orangé de méthyle, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé).

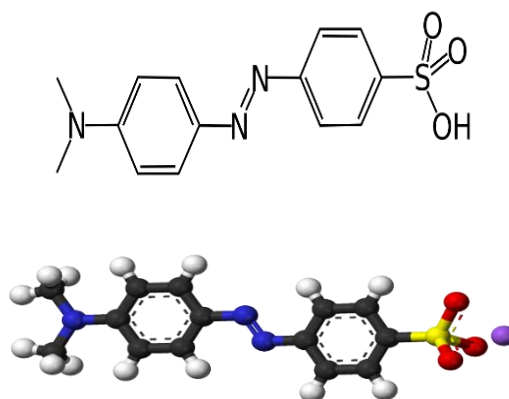


Figure 38: Structure moléculaire en 2D et en 3D du méthyl orange (110)

La modification du système conjugué par la protonation de la double liaison provoque un changement du maximum d'absorption. On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques.

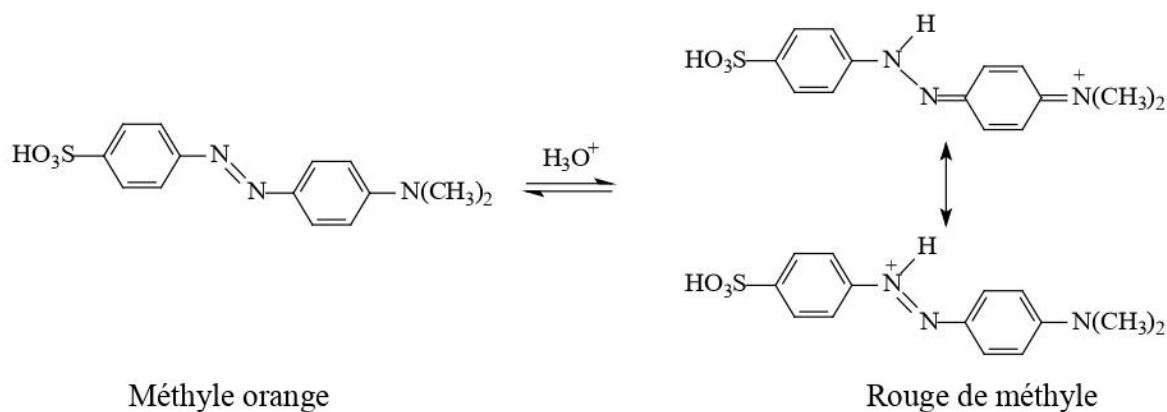


Figure 39: Réaction de protonation de l'hélianthine

Il se présente sous forme de cristaux oranges. Ce colorant alimentaire appartient à la classe des colorants mono azoïque.

Chimiquement c'est :

- L'acide 4-{(E)-[4-(diméthylamino)phényl]diazényl}benzènesulfonique (forme acide)
- 4-{(E)-[4-(diméthylamino)phényl]diazényl}benzènesulfonate de sodium (sel de sodium)

Sa formule moléculaire chimique est C₁₄H₁₅N₃O₃S(acide)/C₁₄H₁₄N₃NaO₃S(sel de Na)

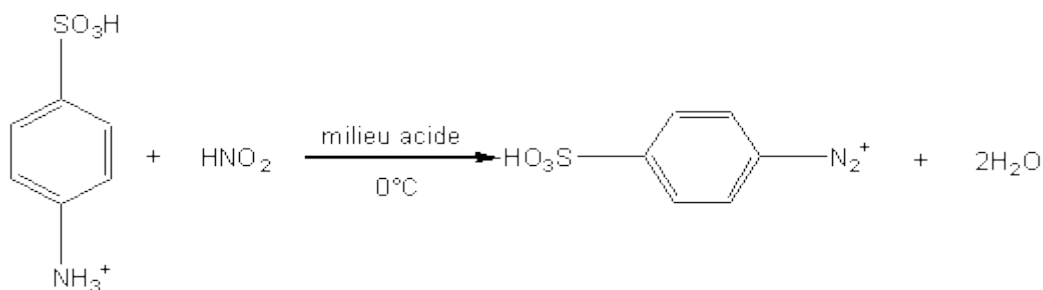
• Réactions de formation de l'hélianthine :

La réaction de formation de l'hélianthine peut se décomposer de façon schématique en deux étapes principales :

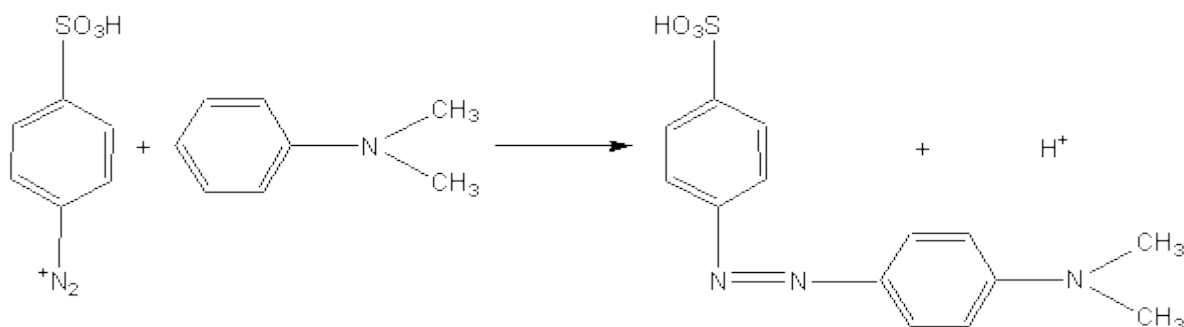
- **Diazotation** : C'est la première étape là où on transforme l'amine primaire (l'acide sulfanilique) en ion diazonium par l'action de l'acide nitreux. Ce dernier étant particulièrement instable, on utilise en fait le nitrite de sodium (Na^+ , NO_2^-) en milieu acide (HCl). **(111)**

NB : L'acide sulfanilique se dissout bien dans les solutions de NaOH ou de Na_2CO_3 , en formant le sulfanilate de sodium $\text{NaSO}_3\text{-Ar-NH}_2$, c'est-à-dire les solutions de bases fortes.

On procède alors en premier lieu à une dissolution de l'acide sulfanilique dans une solution de carbonate de sodium.



- **Copulation** : la seconde étape fait réagir le cation diazonium substitué avec un dérivé benzénique (N,N-dimétylaniline) par substitution électrophile aromatique : **(112)**



Ion diazonium

N,N-dimétylaniline

l'hélianthine

III.3. Utilités

Notre environnement ne peut plus se passer de matières colorantes qui ont pour but d'améliorer l'aspect des produits mis sur marché. Les colorants azoïques sont les plus communément utilisés en raison de la présence du groupe azo (-N=N-) qui confère à ces produits chimiques, une certaine résistance à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène, propriétés souhaitées pour les vêtements, [Wu & Wang, 2001; Shu & Chang, 2005].

- **Industrielle:**

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur capital de la chimie et un marché économique considérable en raison de nombreux produits qui peuvent être colorés, principalement : **(113)**

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaires, de décoration, du bâtiment du transport, textiles à usage médicale...).

- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).

- Dans l'imprimerie (encre, papier).

- Dans l'industrie des cosmétiques et l'industrie agroalimentaire.

- Dans diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles.

- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).

- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques les enduits.

- **Alimentaires :**

L'utilisation des colorants dans le domaine alimentaire est très variée. Ils permettent de renforcer la couleur d'un produit mais leur usage est réglementé par une législation stricte et rigoureuse.

L'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de colorants naturels ou artificiels (en France, de 100 à 150 t par an), notamment dans les conserves, les confiseries, les boissons, mais aussi dans les fruits et légumes, les matières grasses (huiles, beurre, fromages) et le sucre.

Ils servent aussi à préparer des peintures, des vernis et trouvent un emploi comme additifs de produits alimentaires.

En effet les denrées alimentaires sont appétissantes car très colorées. Une alimentation sans additifs est désormais inconcevable. Les aliments à l'état brut paraîtraient aux yeux des consommateurs comme « moins bons ». La couleur, l'aspect de la nourriture ont une influence psychologique sur le goût perçu des aliments. **(68)**

Les colorants ont parfois une utilité autre que commerciale comme le caroténoïde qui est transformés en vitamine A1. La tartrazine stabilise la vitamine C dans les boissons. Les couleurs sombres font office d'écran solaire et protègent les éléments photosensibles. **(51)**

III.4. Toxicité

- **Danger environnemental :**

Notons que plus de 60% de la production mondiale en colorant est utilisé par les industries textiles et plus de la moitié de cette quantité est déversée dans les eaux réceptrices plus ou moins sans traitement, [Khadhraoui et al., 2009].

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau

L'accumulation des matières colorantes dans les cours d'eau induit l'apparition de colorations anormales.(114)

Ces polluants étant des composés stables, non biodégradables s'accumulent dans la nature et peuvent avoir des effets nocifs pour la santé humaine et la vie aquatique (la faune et la flore), [Khare et al. 1988].(115)

- **Cancérogénicité :**

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazoïques et cationiques (Zollinger, 1987). Or le caractère électroattracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies (Danish EPA, 2000).

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques (Rehn,1895).

Les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal (IARC, 1982 ; Combes et Haveland-Smith, 1982 ; Brown et Devito, 1993; Tsuda et al., 2000 ; Danish EPA, 2000).

L'azobenzène utilisé dans cette étude, est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille qui figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme (EPA, 1998) et qui ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines (IARC, 1982). La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-réductase P450 (Zollinger, 1987) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène (figure 3.18) (IARC, 1982 ; EPA, 1998). Il a été ainsi établi

qu'un métabolite issu de la dégradation du colorant « Bleu direct 14 », qui est un colorant azoïque, par une bactérie de la peau humaine était cancérigène [Platzek et al.1999] et que 13 colorants dérivés du diazobenzène possèdent une activité antifongique [Oros et al., 2001].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA (1998), l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

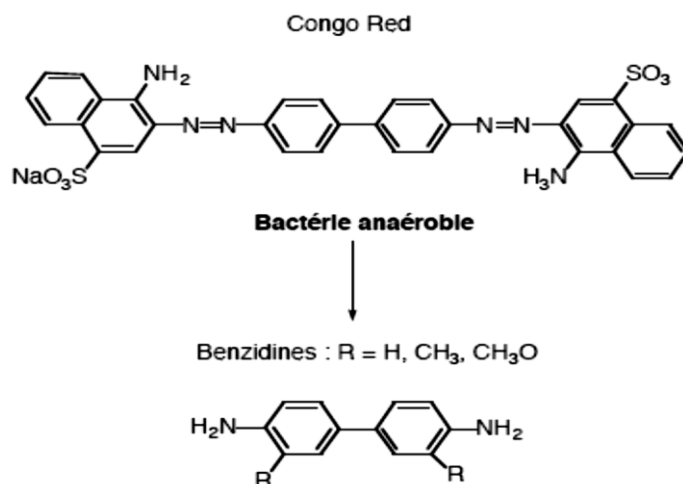


Figure 40: Réduction du colorant azoïque rouge congo en amine cancérigène par bactérie gastro-intestinale anaérobie chez les mammifères (Brown et Devito, 1993) (116)

- **Mutagénicité :**

Il est rapporté que l'activité mutagène des effluents d'eaux usées textiles, en utilisant le test salmonella / microsome, a contribué au pourcentage le plus élevé (67%) d'effluents mutagènes.(117)

Une mutagénicité de faible niveau des industries textile / colorant dans les eaux souterraines de Sangnier, Jaipur (Inde) a également été étudiée. Un certain nombre d'études ont démontré une activité mutagène dans les effluents des industries textiles et des colorants.(118)

➤ **Sudan I :**

- **Usage :**

Les colorants de Soudan sont des colorants rouges qui sont utilisés pour les colorations de solvants, d'huiles, de cires, du pétrole et cirage pour chaussure et sol.(119)

Sudan I a également été adopté pour colorer divers aliments, en particulier poudre de curry et poudre de chili.(120)

Ils ont été trouvés dans certaines poudres de piment rouge importée d'Inde en Europe en 2003 et 2005, et récemment dans de l'huile de palmier d'Inde en Angleterre (2005). Le 18

février 2005, du Sudan I a été trouvé dans de la sauce Worcester produite au Royaume-Uni.(121)

- **Toxicité :**

Les colorants Sudan ne sont plus autorisés en tant que colorants alimentaires depuis 1995 dans l'Union européenne. En effet, ils peuvent se dégrader dans le corps humain en amines, dont certaines sont cancérigènes. Depuis 2003, des contrôles sur des produits importés ont montré la présence de colorants Sudan, en particulier dans des poudres de piment, dans du curcuma et de l'huile de palme brute. On en trouve aussi dans des produits précuisinés contenant de la tomate ou du poivron, tels le pesto.

Dans ce contexte, l'AESA (l'Autorité européenne de sécurité des aliments) a rendu en 2005 un avis relatif à une revue de la toxicologie de colorants illégalement présents en Europe retrouvés dans les aliments (dont le Soudan I).(122)

1. **Cancérogénicité :**

Le Sudan I a été associé à une augmentation significative des nodules néoplasiques et des carcinomes chez les rats mâles et femelles.(123)

Mais lorsque le Soudan I est appliqué par voie sous-cutanée à des souris, des tumeurs hépatiques ont été trouvées.

Il a été classé par l'agence internationale de recherche sur le cancer comme étant une substance cancérigène catégorie 3 (ne peut pas être classé quant à sa cancérogénicité pour l'homme). (124)

2. **Effets dermatologiques allergiques :**

Le Soudan I peut provoquer des réactions cutanées allergiques et une irritation cutanée. Des réactions allergiques sont induites lorsque le colorant azoïque se lie à l'albumine sérique humaine (HSA), formant un conjugué colorant-HSA, qui l'immunoglobuline E se lie à, ce qui provoque une libération d'histamine. (102)

3. **Mutagénicité :**

Le Soudan I a été classé comme mutagène de catégorie 3 à l'annexe I de la directive 67/548/CE. Cette classification était basée sur les résultats d'expériences sur les animaux, menées par l'Institut fédéral pour l'évaluation des risques (BfR).

➤ **1.3 – diphényltriazène (diazaminobenzène):**

- **Usage:**

Le diazaminobenzène est un composé solide cristallin orange qui est utilisé comme intermédiaire chimique, agent complexant et additif polymère dans la synthèse organique et la fabrication de colorants et d'insecticides.

- **Toxicité :**

Le DAAB est considéré comme un contaminant dans plusieurs colorants utilisés dans les médicaments, les cosmétiques et les aliments. (125)

- a- **Cancérogénicité :**

Le DAAB étant métabolisé en benzène et aniline devrait être cancérigène car :

- De nombreuses études épidémiologiques ont montré une relation causale entre la leucémie et l'exposition au benzène ce dernier est classé par le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) comme cancérigène pour l'Homme (groupe 1).

- L'aniline a été classée par le CIRC en 1987 comme non classable quant à sa cancérogénicité pour l'Homme (Groupe 3) à cause de preuves limitées de cancérogénicité chez les animaux et preuves insuffisantes chez l'homme. (125)

b- Génotoxicité :

Des informations limitées sont disponibles sur la génotoxicité du diazoaminobenzène.

Cependant, il existe de nombreuses informations sur la génotoxicité du benzène et certaines informations sur l'aniline, les principaux métabolites du DAAB.

- Le benzène a un profil de génotoxicité efficace pour endommager les chromosomes mais relativement inefficace pour induire des mutations ponctuelles.

- Il n'a pas été démontré que l'aniline provoque des mutations ponctuelles dans les tests in vitro, mais des résultats mitigés ont été observés pour les tests in vivo, avec des résultats à la fois positifs et négatifs pour la formation de micronoyaux et les lésions de l'ADN chez le rat et souris.

c- Autres effets :

Le DAAB est nocif pour les voies respiratoires, la peau et les yeux par inhalation ou contact cutané.

Ce colorant a induit des effets hématologiques chez les rats et les souris.

Les érythrocytes, le thymus et le système lymphoïde sont des cibles majeures du benzène, alors que les symptômes de l'exposition à l'aniline comprennent la formation de méthémoglobine, l'anémie y compris la formation de corps de Heinz. (126)

➤ **Hélianthine (méthyl orange) :**

• **Usage :**

L'hélianthine, autrement appelée méthylorange (MO), orangé III ou encore orangé de méthyle, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). La modification du système conjugué par la protonation de la double liaison provoque un changement du maximum d'absorption. On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques.

• **Toxicité:**

Une toxicité aigüe par voie orale a été démontrée chez le rat. Il y avait des preuves de sensibilisation cutanée chez l'homme.(127)

a- Cancérogénicité :

L'orange de méthyle a été classé par l'agence internationale de recherche sur le cancer comme étant cancérigène possible pour l'Homme (groupe 2B : Indications limitées de cancérogénicité chez l'homme et insuffisantes chez l'animal) puisqu'il n'a donné aucune preuve de potentiel cancérigène dans des études limitées par voie orale et par injection chez le rat.

b- Mutagénicité :

Il s'est avéré mutagène dans les tests bactériens d'Ames après activation métabolique, mais a principalement donné des résultats négatifs dans les tests génotoxiques sur des cellules de

mammifères en culture et n'a pas induit d'effets chromosomiques chez les souris traitées par injection intrapéritonéale.(128)

PARTIE II : ETUDE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I : Matériels, réactifs et méthodes

I.1. Synthèses chimiques et caractérisation

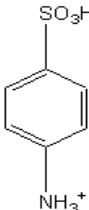
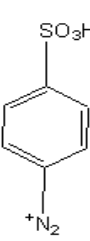
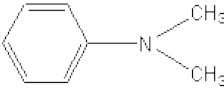
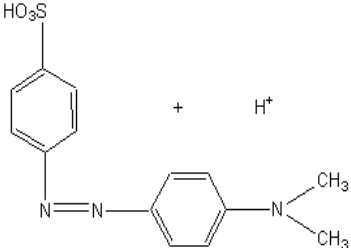
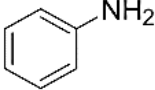
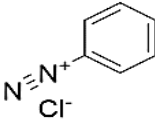
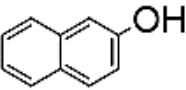
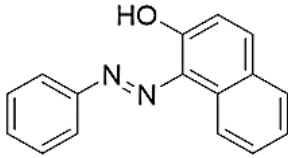
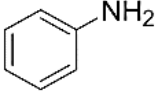
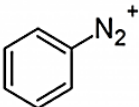
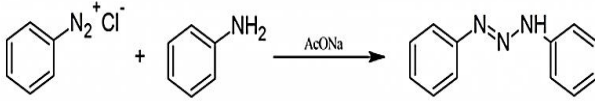
La synthèse des colorants diazoïques par réaction de diazocopulation passe par deux étapes ; la formation de l'ion diazonium à partir de l'arylamine correspondante en présence d'une source de nitrite en milieu aqueux et acide fort, et deuxième étape qui est la copulation diazoïque de ce cation avec les substrats aromatiques correspondants.

Trois colorants seront ainsi synthétisés : l'hélianthine, le jaune de Soudan et le 1,3-diphényltriazène.

Chacune des synthèses comporte deux étapes :

Une réaction de diazotation par l'acide nitreux en milieu acide et à basse température (0°-5°C) respectivement de l'acide sulfanilique, l'aniline et aussi l'aniline, suivie d'une réaction de copulation respectivement sur la N,N-diméthylaniline, le β-naphtol et une condensation du benzènediazonium préformé en présence d'acétate de sodium sur une seconde aniline pour la troisième molécule (1,3-diphényltriazène).

Tableau V: Molécules à synthétiser et leurs substrats

| | Amine laire | Ion diazonium | Copulant | Produit |
|-----------------------------|---|---|--|---|
| Hélianthine |  Acide sulfanilique |  |  N,N-diméthylaniline |  |
| Jaune de Soudan |  Aniline |  |  β-naphtol |  |
| 1,3-diphényltriazène |  Aniline |  |  Condensation (réaction d'addition) | |

I.1.1. Matériel et appareils utilisés

- ❖ **Verrerie** : Erlenmeyers (250mL), béchers (100mL), éprouvette (5mL,10mL), pipettes, entonnoir Büchner, compte-gouttes.
- ❖ Balance pour la pesée
- ❖ Thermomètre pour le contrôle de la température du bain de glace.
- ❖ **Montage de la filtration sous vide** : robinet, entonnoir Büchner muni de papier filtre, joint, fiole conique à vide, système créateur de vide ; trompe à eau
- ❖ Bain réfrigérant (eau+glace+sel)
- ❖ Bain Marie
- ❖ Banc Kofler pour la détermination du point de fusion
- ❖ Microscope optique muni d'un objectif et d'un oculaire pour grossissement ($\times 4/ \times 10$) : examen microscopique
- ❖ **NB** : la manipulation est faite dans sa totalité sous la hotte.

I.1.2. Réactifs

Tableau VI: Réactifs communs aux trois synthèses

| Réactifs | HCl concentré | Nitrites de Na | NaOH | Ethanol | Eau distillée | Eau glacée |
|---------------------------|-------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|--|---------------|------------|
| Données techniques | d= 1.2 Pureté=37% M=36.5g/mol | M=69.0 g/mol | Solution à 10% M=40.0 g/mol | d=0.8 T°éb=78°C n(D,20)=1.36 M=46.1 g/mol | | |

Tableau VII: Réactifs spécifiques à chaque synthèse

| | Réactifs | Données techniques |
|--------------------|----------------------------|--|
| Hélianthine | Acide sulfanilique | d=1,485 ▪ T° _f =283°C ▪M=173,19g/mol |
| | N,N-diméthylaniline | M=121,18g/mol ▪ d=0,9557 ▪ T° _f =194°C |
| | NaCl | T° _f =801°C ▪ M=58,443g/mol |
| | Carbonate de Na | T° _f (anhydre)=851°C ▪ M=105,9884g/mol |

| | | |
|-----------------------------|-------------------------------|--------------------------------------|
| Jaune de soudan | Aniline | d=1.02 ▪ T°éb=184°C ▪ M=93.1g/mol |
| | β-naphtol (napht-2-ol) | T°f = 121°C ▪ M = 144.2 g/mol |
| 1,3-diphényltriazène | Aniline | d=1.02 ▪ T°éb=184°C ▪ M=93.1g/mol |
| | Acétate de Na | M=82.0g/mol |
| | Ether de pétrole | M=86.178g/mol ▪40°<T°éb<65° |

I.1.3. Méthodes

Conditions communes :

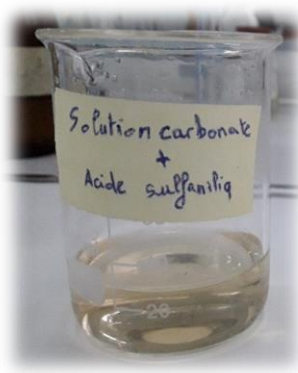
- ✓ Les manipulations doivent se faire dans leur totalité à basse température (0°-5°C)
- ✓ L'addition de réactifs et le mélange des solutions est obligatoirement fait goutte à goutte.
- ✓ L'agitation pendant toutes les étapes est indispensable
- ✓ La synthèse se réalise entièrement sous la hotte

A. Hélianthine

- **Diazotation de l'acide sulfanilique** (acide 4-aminobenzène sulfonique):

1/ Dans un erlenmeyer de 100mL, mettre:

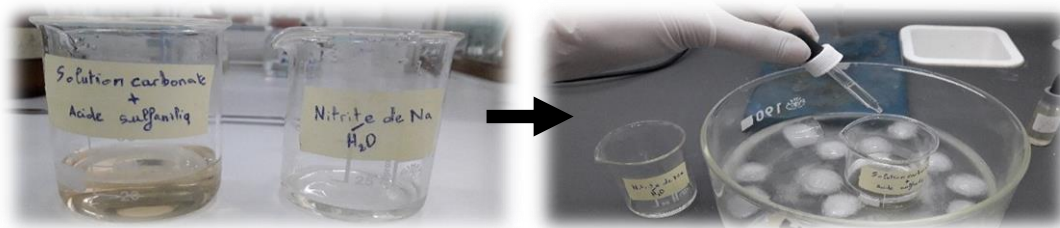
- 2g de carbonate de sodium dans 50 mL d'eau distillée.
- Dissoudre 4g d'acide sulfanilique.



2/ Chauffer jusqu'à dissolution complète.

3/ Refroidir l'erlenmeyer sous le robinet, puis dans la glace pour avoir une température inférieure à 10°C.

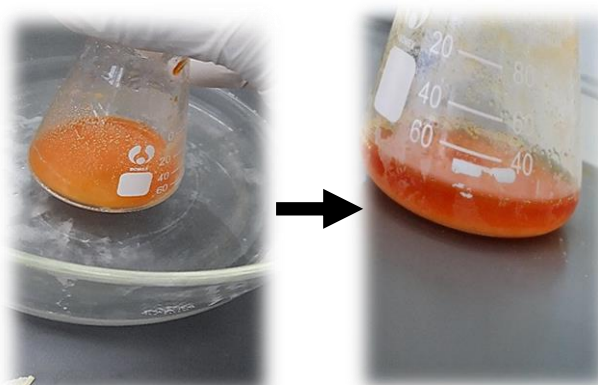
4/ Ajouter 10mL de nitrite de sodium à 2 mol/L.



5/ Verser lentement une solution de 7 mL d'acide chlorhydrique concentré + 8 mL d'eau distillée sur la solution de nitrite.



6/ Agiter le contenu du bécher avec un agitateur en verre pendant l'addition, garder dans le bain de glace pendant 15 minutes. Le sel de diazonium précipite.



- **Copulation avec la N,N-diméthylaniline :**

1/ Dissoudre 2 mL de N,N-diméthylaniline dans 2 mL d'acide chlorhydrique additionné de 5mL d'eau distillée.

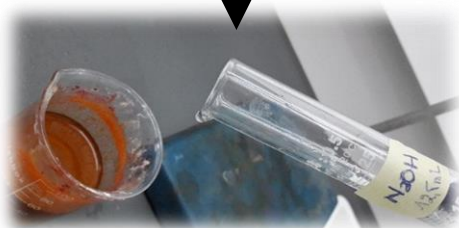
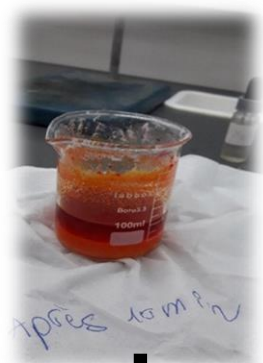


2/ Refroidir dans un bain eau-glace.

3/Verser cette solution dans la suspension de sel de diazonium, en agitant vigoureusement avec un agitateur en verre.



4/ Laisser reposer 10 min, puis ajouter lentement, en agitant, 25 mL de soude à 10% puis 2 à 3 spatules de chlorure de sodium jusqu'à réaction basique (vérification au papier pH).



5/ Sous la hotte, dissoudre le précipité formé en chauffant au bain-marie (ne pas dépasser 90°C).

6/ Après dissolution, ajouter environ 5 g de chlorure de sodium. Continuer à chauffer jusqu'à dissolution.

7/ Laisser ensuite refroidir à T° ambiante puis au bain de glace pendant 30 minutes, attendre la cristallisation.



8/ On filtre ensuite le précipité sur une fiole à vide munie d'un filtre Büchner.



9/ Rincer à l'alcool 90°. Le solide récupéré est l'hélianthine brute.

• **Purification du produit brut par recristallisation :**

1/ Recristalliser le produit brut obtenu dans l'eau chaude au bain-marie.

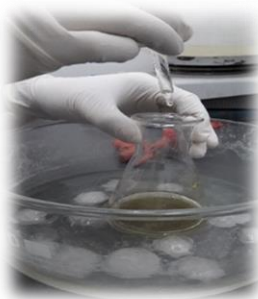
2/ Filtrer. Bien essorer.



B. Jaune de Soudan (méthode de Griess – 1858)

- **Dizotation de l'aniline :**

1/ Dans un erlenmeyer de 200mL introduire 1mL d'aniline, 4mL d'eau et 4mL d'acide chlorhydrique concentré en agitant et en refroidissant en dessous de 5°C.



2/ Préparer une solution d'1 gramme de nitrite de sodium dans 5mL d'eau glacée et refroidir en dessous de 5°C.



3/ Verser lentement à l'aide d'un compte-gouttes, tout en agitant et en surveillant la température (elle doit être maintenue au-dessous de 5°C), la solution précédente dans le mélange initial.

- **Copulation avec le napht-2-ol :**

1/ dans un erlenmeyer de 250mL mené d'un thermomètre, mélanger 1,6g de napht-2-ol dans une solution d'hydroxyde de sodium d'1g NaOH/10mL d'eau distillée. Refroidir.

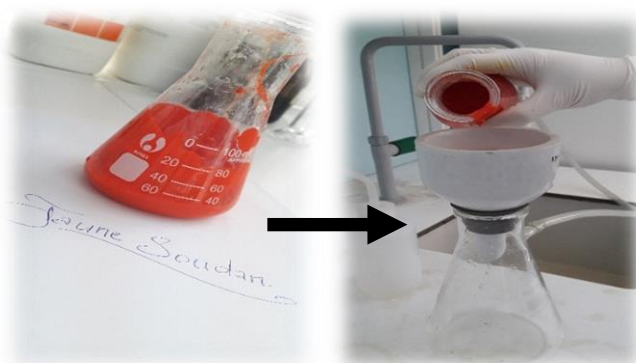


2/ Verser au goutte à goutte la solution initiale en agitant vigoureusement et en maintenant la température à 5°C ; à la fin de l'addition, laisser reposer en laissant revenir lentement à température ambiante.



• **Purification du produit brut par recristallisation :**

1/ Filtrer avec un entonnoir Büchner et laver tout d'abord avec 5mL d'eau glacée puis avec 5mL d'éthanol froid.

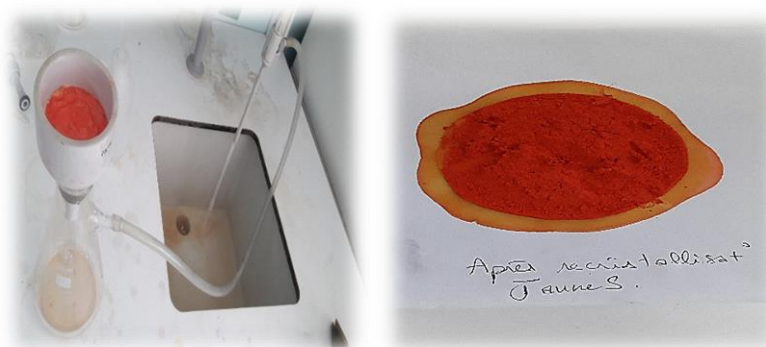


2/ Mettre le produit brut humide sécher à l'air.

3/ Recristalliser avec 15mL d'éthanol.



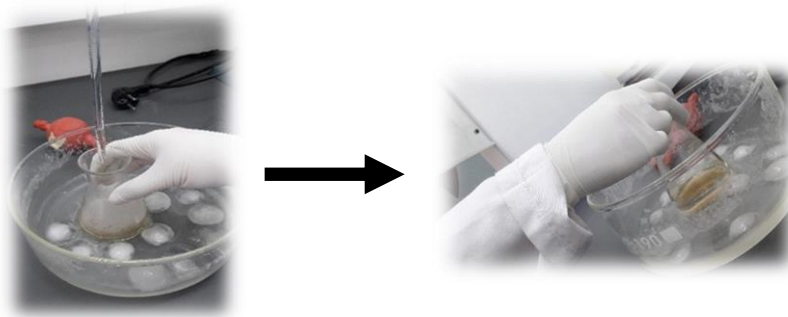
4/ Filtrer sur fritté, essorer et sécher le produit pur humide à l'air.



C. 1,3-diphényltriazène

- **Diazotation de l'aniline :**

1. Dans un erlenmeyer de 250 mL, introduire 2 mL d'aniline, 20 mL d'eau et 3 mL d'acide chlorhydrique concentré. Agiter et refroidir le mélange entre 0 °C et 5 °C dans un bain de glace et de sel.



2. Préparer une solution de 0.74 g de nitrite de sodium dans 2 mL d'eau glacée.



3. Verser lentement, en agitant et en contrôlant la température, la solution de nitrite de sodium dans le mélange précédent (pendant toute l'addition, la température doit être maintenue entre 0 °C et 5 °C à l'aide d'un refroidissement constant).

4. En fin d'addition, agiter pendant 10 minutes en maintenant la température entre 0 °C et 5 °C pendant 15 minutes. Agiter vigoureusement de temps en temps.

- **Formation du 1,3-diphényltriazène brut :**

1. Préparer une solution de 5 g d'acétate de sodium dans 9 mL d'eau. La refroidir entre 0 °C et 5 °C.

2. Ajouter lentement cette solution au milieu réactionnel précédent, laisser 15 minutes à température ambiante, en agitant de temps en temps.

- **Extraction du 1,3-diphényltriazène brut :**

1. Filtrer sur büchner.

2. Laver le gâteau avec de l'eau glacée jusqu'à neutralité (pour chaque lavage, utiliser environ 5 mL d'eau glacée).

3. Essorer au maximum puis sécher soigneusement sur papier filtre.



- **Recristallisation du 1,3-diphényltriazène :**

1. Recristalliser le produit brut dans 5mL d'éther de pétrole.



2. Filtrer et laisser sécher le produit recristallisé à l'air libre.



I.1.4. Caractérisation

A. Caractères organoleptiques

La couleur et l'aspect de chacun des composés synthétisés sont déterminés à l'oeil nu et au microscope optique aux grossissements de x4 et x10.

B. Tests de solubilité

La solubilité des composés synthétisés est testée dans l'eau (froide et chaude), l'éthanol, le méthanol, l'acétone, l'éther diéthylique et l'éther de pétrole.

C. Détermination du point de fusion

La mesure des points de fusion des colorants en étude est réalisée en utilisant le banc Koffler.

- **Principe :**

Le point de fusion est une constante physique caractérisant un composé solide, il s'agit de la température à partir de laquelle un composé passe de l'état solide à l'état liquide.

Le banc KOFFLER est un appareil servant de détermination sous graduant de température croissante des points de fusion des composés solides.

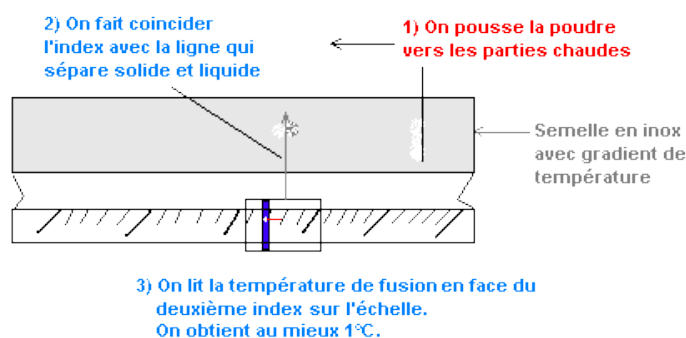
- **Démarche :**

Avant de réaliser la manipulation, l'appareil doit être allumé bien avant. Une fois la petite lampe commence à clignoter, le banc soit près.

- Si le but est la vérification de la pureté d'un composé déjà connu, la poudre serait déposée proche de son point de fusion puis étalée par le curseur.

- Si le composé est inconnu, la poudre est étalée sur l'ensemble de la plaque.

Le calibrage utilisant une gamme de produits à températures de fusion connues (étalons) permet de bien placer l'index mobile.



Suite à la manipulation, un nettoyage par l'éthanol ou l'acétone est préconisé pour éliminer le composé analysé dans le but d'éviter tout risque de contamination, soit la cause des fluctuations des températures voire source de faux résultats.

D. Spectre UV-visible et longueur d'absorption maximale

La longueur d'absorption maximale λ_{\max} est une grandeur caractéristique du composé analysé obtenue à partir de son spectre UV-visible. Elle peut donc permettre d'identifier l'espèce chimique en solution. Une solution de chaque colorant est préparée, le spectrophotomètre est ainsi étalonné, et la longueur d'absorption maximale spécifique correspondante est déterminée.

I.2. Etude de stabilité

I.2.1. Matériel

- ❖ **Préparation de la solution du colorant** : Balance de précision, pipettes, fiole jaugée, béchers, Portoir.
- ❖ **Stabilité vis-à-vis le pH** : Tubes à essai, pH mètre.
- ❖ **Stabilité vis-à-vis la température** : Etuve.
- ❖ **Stabilité vis-à-vis la lumière** : Flacons opaques, Flacons transparents.
- ❖ **Mesure de l'absorbance** : Spectrophotomètre.

I.2.2. Réactifs

Tableau VIII: Réactifs utilisés dans l'étude de stabilité

| | | | | | | |
|-------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------|----------|-----------|-------------------------------|
| Hélianthine synthétisée | Jaune de Soudan synthétisé | 1,3-diphényltriazène synthétisé | Eau distillée | HCl 0,1N | NaOH 0,1N | H ₂ O ₂ |
|-------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------|----------|-----------|-------------------------------|

I.2.3. Principe de la méthode

La stabilité d'un produit consiste à évaluer son aptitude de conserver ses propriétés chimiques, physiques et microbiologiques dans les limites spécifiques pendant toute sa durée de validité.

Entre autre, c'est la capacité d'une substance de rester inchangée au fil du temps dans diverses conditions.

La dégradation se traduit par un changement de coloration. Donc, la mesure de l'absorbance peut renseigner sur le taux de dégradation.

Dans ce but, une méthode spectrophotométrique a été utilisée pour réaliser notre étude de stabilité vis-à-vis les différents paramètres en fonction de l'absorbance.

La spectrophotométrie est une méthode permettant la mesure de l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée ou sur une région donnée du spectre.

C'est la méthode la plus utilisée dans les études de stabilité des additifs en général.

Avant de commencer la mesure de l'absorbance de la solution préparée, le spectrophotomètre doit être étalonné par un **blanc** (dans ce cas un mélange 50/50 d'éthanol et de l'eau distillée), ensuite la solution est versée dans la cuve de l'appareil, et la mesure se fait dans la longueur d'onde souhaitée.


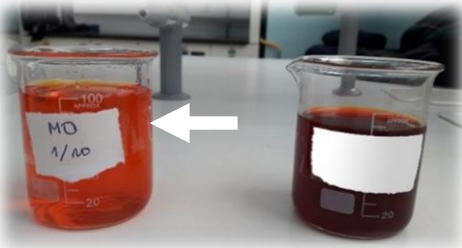



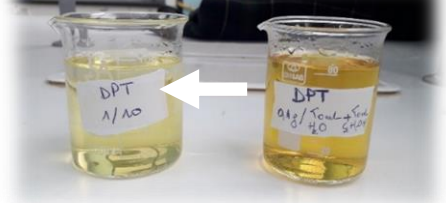
I.2.4. Mode opératoire

1. Préparation de la solution aqueuse du colorant :

La solution mère du colorant est préparée par dissolution de 10mg de sa poudre dans 50 mL d'eau distillée et 50 mL d'éthanol.

A partir de cette solution, des solutions filles ont été préparées par dilution au 1/10^{ème}.

La dilution de la solution aqueuse au 1/10^{ème} est obtenue en diluant 100 mg de la poudre de chaque colorant dans (50 mL d'eau distillée + 50mL d'éthanol)

| | Dissolution | Dilution |
|-----------------------------|---|--|
| Hélianthine |  |  |
| Jaune de Soudan |  |  |
| 1,3-diphényltriazène |  |  |

2. Le maximum d'absorption du colorant :

Pour cela on a préparé une solution diluée au 1/10ème, après calibrage du spectrophotomètre avec un blanc de 50% eau distillée + 50% éthanol, on a commencé à partir de la limite inférieure de la lecture de l'appareil ; c'est-à-dire 320nm, puis on a augmenté progressivement jusqu'à la limite supérieure du spectrophotomètre 670nm, et à chaque fois on note la mesure de l'absorbance.

I.2.5. Paramètres étudiés

A. pH

- ✓ Des solutions aqueuses ont été préparées à partir de la poudre de chaque colorant.
- ✓ Quatre échantillons ont été utilisés pour chacun des trois colorants, dont deux à pH acide (pH=2 et pH=4) et deux à pH alcalin (pH=10 et pH=12).
- ✓ Ces échantillons ont été préparés à partir des solutions filles (diluées au 1/10ème), en ajoutant quelques gouttes d'HCl 0,1N jusqu'à obtention d'une solution à pH=2 et pH=4 (pour les milieux acides), et addition de quelques gouttes d'NaOH 0,1N jusqu'à obtention d'une solution à pH=10 et pH=12 (pour les milieux basiques).

NB : L'ajustement et la vérification du pH a été effectuée à l'aide d'un pHmètre muni d'une sonde de température.



Figure 41 : pH mètre muni d'une sonde de température



- ✓ Alors, le procédé a été suivi pendant une période de 15 jours, pour étudier le changement de coloration et la stabilité du colorant en fonction de l'absorbance.

B. Température

Des solutions aqueuses (solutions filles diluées) des trois colorants sont placées dans des flacons opaques, fermés hermétiquement, elles sont soumises à l'action de la chaleur dans l'étuve pendant le temps désiré aux températures suivantes : **50°, 60°, 70° et 80°C**.

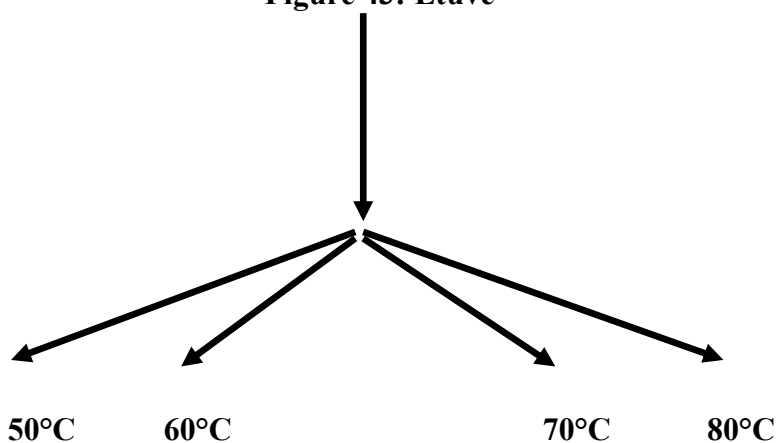
On a commencé par ordre croissant de températures pour étudier le changement de couleur et l'absorbance à chaque pallier. La durée de chaque étude était de 15 jours pour chaque température.



Figure 42: Solutions filles diluées des trois colorants synthétisés



Figure 43: Etuve



C. Action de la lumière (photolyse)

Un flacon transparent contenant la solution fille du colorant est directement exposé à la lumière du jour pendant une période de 15 jours.

Le changement de couleur et l'absorbance a été vérifié en comparant avec un témoin qu'est à l'abri de la lumière dans un flacon opaque.

D. Oxydabilité

✓ Des solutions aqueuses du colorant ont été préparées à partir de la poudre du colorant.

✓ Trois échantillons sont préparés ; le premier servant comme témoin, le deuxième échantillon pour tester l'oxydabilité à l'air libre, et le dernier sera additionné de l'eau oxygénée.

✓ Ces échantillons ont été préparés à partir des solutions filles (diluées au 1/10^{ème}).

✓ Le témoin est conservé dans un flacon opaque hermétiquement clos.

✓ Le 2^{ème} échantillon est conservé dans un flacon opaque en le laissant sans bouchon (ouvert).

✓ Le 3^{ème} échantillon est additionné d'eau oxygénée et conservé hermétiquement clos pendant la période d'étude.

✓ La mesure de l'absorbance est effectuée sur des intervalles de temps étalés sur une période de 30 jours.

E. Réactivité vis-à-vis l'eau froide et l'eau chaude

✓ On précède à la préparation de solution aqueuse à partir de la poudre du colorant.

✓ Trois échantillons sont préparés ; le premier servant comme témoin avec dilution au 1/10^{ème} avec de l'eau distillée laissé à T° ambiante.

✓ Le deuxième échantillon avec la même dilution en utilisant de l'eau distillée froide (pré placée au réfrigérateur), et le dernier, additionné de l'eau distillée préchauffée (dilution 1/10^{ème}).

✓ Les absorbances des trois échantillons sont mesurées dans les heures suivant d'addition de l'eau (Après 1min, 15min, 30 min, 1h, 3h, 7h)

CHAPITRE II : Résultats

II.1. Synthèses

II.1.1. Réactions chimiques

- **Hélianthine :**
 $\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3\text{S} + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
- **Jaune de Soudan :**
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{NaNO}_2 + \text{HCl} + \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O} \rightarrow \text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ON}_2 + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$
- **1,3-diphényltriazène :**
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{NaNO}_2 + 5\text{HCl} + 6\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+ \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}_3 + 8\text{NaCl} + 10\text{H}_2\text{O}$


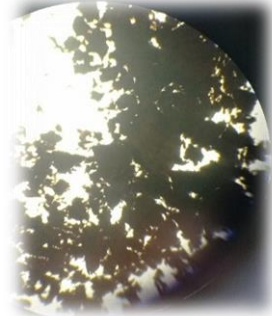


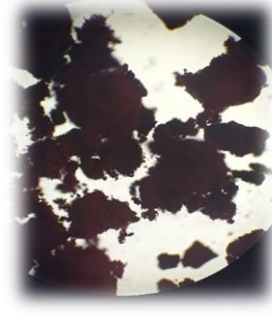
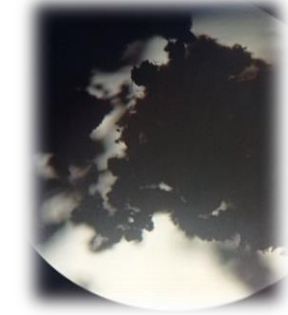
II.1.2. Rendements

Tableau IX: Rendements réactionnels

| Colorant | Hélianthine | Jaune de Soudan | 1,3-diphényltriazène |
|---------------|-------------|-----------------|----------------------|
| Masse obtenue | 6,2 g | 2,1 g | 3,3 g |
| Rendement | 82,06% | 77,20% | 76,39% |

II.1.3. Caractères organoleptiques

Tableau X: Caractères organoleptiques des trois colorants obtenus

| | Description | Œil nu | Microscope optique | |
|------------------------|----------------------|---|--|---|
| | | | X4 | X10 |
| Hélianthine | Cristaux oranges |  |  |  |
| Jaune de Soudan | Poudre jaune orangée |  |  |  |



II.1.4. Tests des solubilité

Tableau XI: Solubilité des trois colorants dans différents solvants


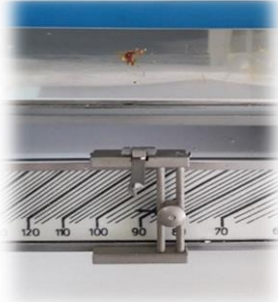
| | Eau froide | Eau chaude | Ethanol | Méthanol | Acétone | Ether diéthylique | Ether de pétrole |
|-----------------------|------------|------------|---------|----------|---------|-------------------|------------------|
| Hélianthine | ✗ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✗ | ✗ |
| Jaune de Soudan | ✗ | ✗ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| 1,3-Diphényl triazène | ✗ | ✗ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |

II.1.5. Points de fusion



Figure 44: Détermination du point de fusion à l'aide d'un Banc Kofler

Tableau XII: Points de fusion des trois colorants synthétisés

| Colorant | Hélianthine | Jaune de Soudan | 1,3-diphényltriazène |
|-----------------------------|------------------------|---|---|
| P_f mesuré | Non déterminé (>300°C) | 129°C | 96°C |
| | |  |  |

II.1.6. Longueur d'onde d'absorption maximale UV-visible

Tableau XIII: longueurs d'ondes d'absorption maximale des trois colorants synthétisés

| Colorant | Hélianthine | Jaune de Soudan | 1,3-diphényltriazène |
|----------------------|-------------|-----------------|----------------------|
| λ mesuré (nm) | 427 | 487 | 362 |

II.2. Etude de stabilité

II.2.1. Détermination du maximum d'absorbance du colorant :

- Solution diluée au 1/10^{ème}
- Calibrage du spectrophotomètre avec un mélange 50-50 de l'eau distillée et d'éthanol (**BLANC**)
- Intervalle de longueurs d'onde ; (320 nm - 670 nm):
Augmenter progressivement et déterminer l'**absorbance**.
- **Valeurs:**

Tableau XIV: Valeurs d'absorbance de l'hélianthine.

| Longueur d'onde (nm) | 424 | 461 | 427 | 439 | 447 | 493 |
|----------------------|-------|-------|-------------|-------|------|------|
| Absorbance | 0.359 | 0.316 | 1.78 | 0.165 | 0.25 | 1.76 |

Alors le maximum d'absorbance est défini au **427 nm**.

On programme le spectrophotomètre à DO = **427nm** pour le reste de l'étude.

Tableau XV: Valeurs d'absorbance du Jaune de Soudan.

| Longueur d'onde (nm) | 232 | 243 | 249 | 264 | 273 | 315 | 487 | 482 | 259 |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|-------|-------|
| Absorbance | 0.211 | 0.184 | 0.243 | 0.259 | 0.363 | 0.616 | 1.364 | 1.307 | 0.322 |

Alors le maximum d'absorbance est défini au **487 nm**.

On programme le spectrophotomètre à DO=**487nm** pour le reste de l'étude.

Tableau XVI: Valeurs d'absorbance du 1,3-diphényltriazène

| Longueur d'onde (nm) | 237 | 245 | 256 | 363 | 378 | 386 | 378 | 234 | 233 |
|----------------------|--------|--------|--------|--------------|-------|-------|-------|--------|--------|
| Absorbance | -0.029 | -0.079 | -0.005 | 2.409 | 2.335 | 2.293 | 2.122 | -0.145 | -0.165 |

Alors le maximum d'absorbance est défini au **362 nm**.

On programme le spectrophotomètre à DO=**362 nm** pour le reste de l'étude.

II.2.2. Préparation des dilutions (au 1/10^{ème}) : → Solutions filles

(Le nombre d'échantillons selon les étapes)

- 1) **pH** : 1 échantillon témoin + 4 échantillons (pH=2,4,10,12)
- 2) **T°** : 1 échantillon témoin + 4 échantillons (50°,60°,70°,80°)
- 3) **Lumière** : 2 échantillons (2 flacons hermétiquement clos l'un opaque et l'autre transparent)
- 4) **Oxydabilité** : 1 échantillon témoin + 2 échantillons (air libre / H₂O₂)
- 5) **Réactivité eau chaude/froide** : 1 échantillon témoin + 2 échantillons (+eau froide / + eau chaude)

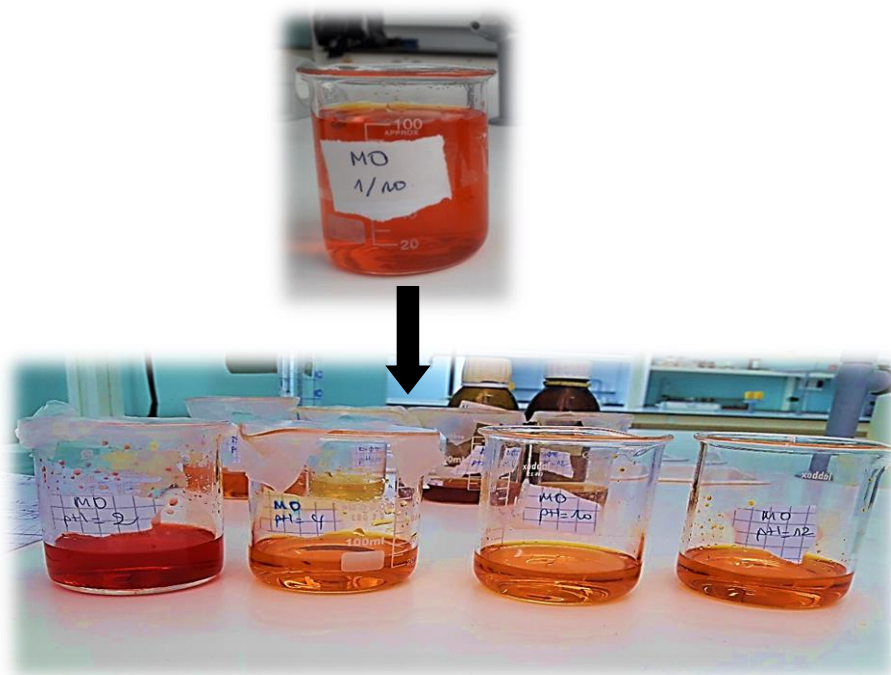
II.2.3. Résultats :

A. Hélianthine

a. pH

Tableau XVII: Influence du pH sur l'absorbance de l'hélianthine en fonction du temps.

| Temps/absorbance Sous l'action du pH | Témoin pH=7,6 | pH=2 | pH=4 | pH=10 | pH=12 |
|---|--------------------------------------|-----------|--------------|--------------|--------------|
| Jour 0 / T°=24.8°C | 1.755 | 1.288 | 1.313 | 1.193 | 1.182 |
| Changements de couleur | | Rouge vif | Jaune orangé | Jaune orangé | Jaune orangé |
| Jour 1 / T°=23°C | 1.759 | 1.291 | 1.335 | 1.202 | 1.196 |
| | | pH=2.40 | pH=4.98 | pH=9.18 | pH=10.75 |
| Jour 2 / T°=26°C | 1.712 | 1.323 | 1.361 | 1.293 | 1.262 |
| | | pH=1.97 | pH=4.67 | pH=8.84 | pH=9.92 |
| Jour 7 / T°= 27.3°C | 1.558 | 1.377 | 1.397 | 1.309 | 1.287 |
| | pH=7.02 | pH=1.92 | pH=4.50 | pH=8.72 | pH=9.61 |
| Jour 15 / T° = 28.4°C | 1.47 | 1.389 | 1.420 | 1.335 | 1.325 |
| | pH=6.98 Couleur et aspect normaux | pH=1.95 | pH=4.48 | pH=7.93 | pH=9.52 |



b. Température

Tableau XVIII: Action de la température sur l'absorbance de l'hélianthine en fonction du temps.

| Temps/absorbance Sous l'action de la T° | Témoin T° ambiante (25°C) | 50°C | 60°C | 70°C | 80°C |
|--|------------------------------------|-------|------|------|------|
| A T ₀ | 1.755 | 1.75 | 1.79 | >2.5 | >2.5 |
| Après 5 minutes | 1.755 | 1.788 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |
| Après 10 minutes | 1.755 | 2.41 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |
| Après 1 heure | 1.783 | 2.483 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |
| Après 2 heures | 1.791 | >2.5 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |
| Jour 1 | 1.811 | >2.5 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |
| Jour 7 | 1.903 | >2.5 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |
| Jour 15 | 1.922 | >2.5 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |

c. Lumière

Tableau XIX: Action de la lumière sur l'absorbance de l'hélianthine en fonction du temps.

| Temps/absorbance Sous l'action de la lumière | Témoin à l'abri de la lumière | Echantillon exposé à la lumière |
|--|----------------------------------|------------------------------------|
| Jour 0 | 1.78 | 1.78 |
| Jour 7 | 2.093 | 2.15 |
| Jour 15 | >2.5 | >2.5 |

d. Oxydabilité

Tableau XX: Variation de l'absorbance de l'hélianthine sous l'action des oxydants (air/H₂O₂) en fonction du temps.

| Temps/absorbance Sous l'action des oxydants (air/H ₂ O ₂) | Témoin | Echantillon exposé à l'air | Echantillon additionné de H ₂ O ₂ |
|--|--------|-------------------------------|---|
| Jour 0 | 1.78 | 1.78 | 1.78 |
| Jour 7 | 1.97 | 2.372 | 2.046 |
| Jour 15 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |
| Jour 30 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |

e. Réactivité eau chaude/froide

Tableau XXI: Variation de l'absorbance de l'hélianthine sous l'action de l'eau froide et l'eau chaude en fonction du temps.

| Temps/absorbance Sous l'action de l'eau chaude/froide | Témoin | Echantillon + Eau froide | Echantillon + Eau chaude |
|--|---------------|---|---|
| Après 1 min | 1.78 | 1.99 | 2.43 |
| Après 15 min | 1.78 | >2.5 | >2.5 |
| Après 30 min | 1.78 | >2.5 | >2.5 |
| Après 1h | 1.821 | >2.5 | >2.5 |
| Après 3h | 1.973 | >2.5 | >2.5 |
| Après 7h | 2.02 | >2.5 | >2.5 |

B. Jaune de Soudan

a. pH

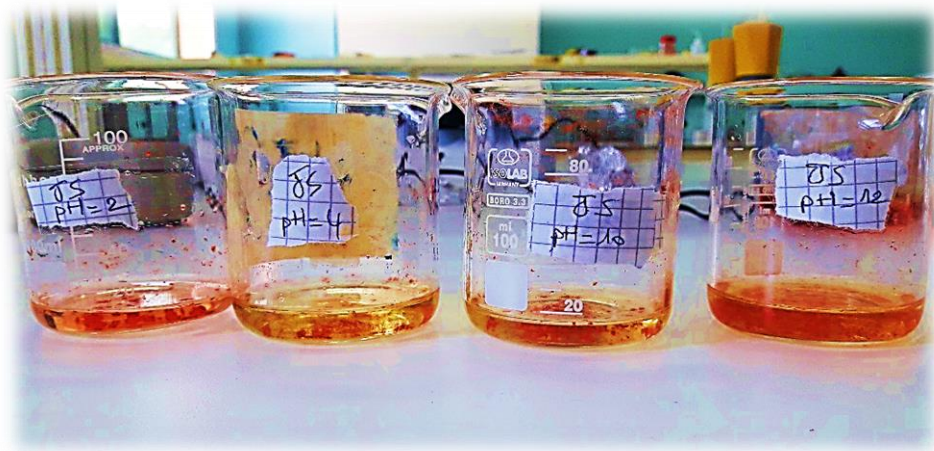
Tableau XXII: Influence du pH sur l'absorbance du Sudan I en fonction du temps.

| Temps/absorbance Sous l'action du pH | Témoin pH=7,1 | pH=2 | pH=4 | pH=10 | pH=12 |
|---|--|---------|---------|---------|----------|
| Jour 0 / T°=24.8°C | 1.332 | 1.235 | 1.252 | 1.18 | 1.206 |
| Jour 1 / T°=23°C | 1.172 | 1.149 | 1.191 | 1.137 | 1.193 |
| | | pH=2.03 | pH=7 | pH=11.7 | pH=12.5 |
| Jour 2 / T°=26°C | 1.142 | 1.069 | 1.161 | 1.100 | 1.181 |
| | | pH=1.54 | pH=7.3 | pH=10.1 | pH=11.38 |
| Jour 7 / T°=27.3°C | 1.13 | 0.951 | 0.912 | 0.971 | 0.962 |
| | | pH=1.27 | pH=7.02 | pH=9.96 | pH=10.92 |
| Jour 15 / T°=28.4°C | 1.261 | 0.028 | 0.083 | 0.053 | 0.163 |
| | pH=6.85 Couleur et aspect normaux | pH=1.03 | pH=6.03 | pH=8.12 | pH=10.02 |

Remarques :

♦ A J7 :

Apparition d'un précipité rouge insoluble rendant la solution hétérogène (non limpide), observé dans les quatre solutions (pH=2, pH=4, pH=10, pH=12).



◆ **A J15 :**

Solutions ayant des pH initiaux à 2 et 4 : aucun changement de la couleur du précipité.

Solutions ayant des pH initiaux à 10 et 12 : le précipité est devenu rouge vif.

b. Température

Tableau XXIII: Action de la température sur l'absorbance du Sudan I en fonction du temps.

| Temps/absorbance Sous l'action de la T° | Témoin T° ambiante (25°C) | 50°C | 60°C | 70°C | 80°C |
|--|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| A T ₀ | 1.364 | 1.364 | 1.364 | 1.364 | 1.364 |
| Après 5 minutes | 1.364 | 1.78 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |
| Après 10 minutes | 1.364 | 1.83 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |
| Après 1 heure | 1.321 | 2.46 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |
| Après 2 heures | 1.39 | >2.5 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |
| Jour 1 | 1.478 | >2.5 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |
| Jour 7 | 1.78 | >2.5 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |
| Jour 15 | 1.82 | >2.5 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |

c. Lumière :

Tableau XXIV: Action de la lumière sur l'absorbance du Sudan I en fonction du temps.

| Temps/absorbance Sous l'action de la lumière | Témoin à l'abri de la lumière | Echantillon exposé à la lumière |
|--|----------------------------------|------------------------------------|
| Jour 0 | 1.364 | 1.364 |
| Jour 7 | 1.663 | 2.08 |
| Jour 15 | 1.821 | >2.5 |

d. Oxydabilité :

Tableau XXV: Variation de l'absorbance du Sudan I sous l'action des oxydants (air/H₂O₂) en fonction du temps.

| Temps/absorbance Sous l'action des oxydants (air/H ₂ O ₂) | Témoin | Echantillon exposé à l'air | Echantillon additionné de H ₂ O ₂ |
|--|--------|-------------------------------|---|
| Jour 0 | 1.364 | 1.364 | 1.364 |
| Jour 7 | 2.08 | 0.166 | 0.458 |
| Jour 15 | 2.16 | 0.144 | 0.077 |
| Jour 30 | 2.312 | 0.023 | 0.015 |

e. Réactivité eau chaude/froide :

Tableau XXVI: Variation de l'absorbance du Sudan I sous l'action de l'eau froide et l'eau chaude en fonction du temps

| Temps/absorbance Sous l'action de l'eau chaude/froide | Témoin | Echantillon + Eau froide | Echantillon + Eau chaude |
|---|--------|--------------------------------|--------------------------------|
| Après 1 min | 1.293 | 1.388 | 1.555 |
| Après 15 min | 1.291 | 0.776 | 0.652 |
| Après 30 min | 1.294 | 0.714 | 0.536 |
| Après 1h | 1.297 | 0.698 | 0.595 |
| Après 3h | 1.311 | 0.672 | 0.465 |
| Après 7h | 1.382 | 0.642 | 0.446 |

C. 1,3-diphényltriazène

a. pH

Tableau XXVII: Influence du pH sur l'absorbance du 1,3-diphényltriazène en fonction du temps.

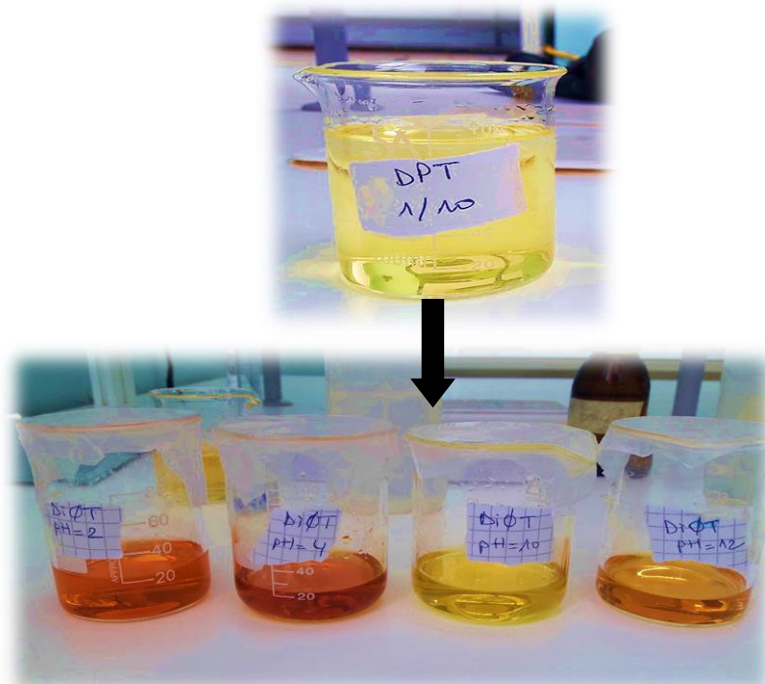
| Temps/absorbance Sous l'action du pH | Témoin pH=7,2 | pH=2 | pH=4 | pH=10 | pH=12 |
|---|--|-----------|---------|--------------|----------|
| Jour 0 / T°=24.8°C | 2.4 | >2.5 | 2.44 | 2.43 | 2.49 |
| Jour 1 / T°=23°C | 2.41 | >2.5 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |
| | | pH=1.8 | pH=2.98 | pH=8.89 | pH=12.5 |
| Jour 2 / T°=26°C | 2.43 | >2.5 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |
| | | pH=1.44 | pH=2.7 | pH=8.35 | pH=11.38 |
| Jour 7 / T°= 27.3°C | 2.477 pH=7.02 | >2.5 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |
| | | pH=1.07 | pH=2.63 | pH=9.96 | pH=10.92 |
| Changements de couleur | | Rouge vif | Orange | Jaune orangé | Jaune |
| Jour 15 / T° = 28.4°C | >2.5 pH=7.13 Couleur et aspect normaux | >2.5 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |
| | | pH=1.03 | pH=2.44 | pH=8.12 | pH=10.02 |

b. Température :

Tableau XXVIII: Action de la température sur l'absorbance du 1,3-diphényltriazène en fonction du temps.

| Temps/absorbance Sous l'action de la T° | Témoin T° ambiante (25°C) | 50°C | 60°C | 70°C | 80°C |
|--|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| A T ₀ | 2.401 | 2.401 | 2.401 | 2.401 | 2.401 |
| Après 5 minutes | 2.4 | 2.421 | 2.44 | 2.46 | >2.5 |
| Après 10 minutes | 2.4 | 2.43 | 2.484 | >2.5 | >2.5 |
| Après 1 heure | 2.4 | 2.499 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |
| Après 2 heures | 2.4 | >2.5 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |
| Jour 1 | 2.42 | >2.5 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |
| Jour 7 | 2.429 | >2.5 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |
| Jour 15 | 2.45 | >2.5 | >2.5 | >2.5 | >2.5 |

◆ A J7 : Changement de la couleur des quatre solutions :



c. Lumière :

Tableau XXIX: Action de la lumière sur l'absorbance du 1,3-diphényltriazène en fonction du temps.

| Temps/absorbance Sous l'action de la lumière | Témoin à l'abri de la lumière | Echantillon exposé à la lumière |
|--|----------------------------------|------------------------------------|
| Jour 0 | 2.405 | 2.405 |
| Jour 7 | >2.5 | >2.5 |
| Jour 15 | >2.5 | >2.5 |

d. Oxydabilité :

Tableau XXX: Variation de l'absorbance du 1,3-diphényltriazène sous l'action des oxydants (air/H₂O₂) en fonction du temps

| Temps/absorbance Sous l'action des oxydants (air/H ₂ O ₂) | Témoin | Echantillon exposé à l'air | Echantillon additionné de H ₂ O ₂ |
|--|--------|-------------------------------|---|
| Jour 0 | 2.405 | 2.405 | 2.405 |
| Jour 7 | 2.48 | 1.366 | 1.04 |
| Jour 15 | >2.5 | 1.103 | 0.557 |
| Jour 30 | >2.5 | 0.895 | 0.294 |

e. Réactivité eau chaude/froide :

Tableau XXXI: Variation de l'absorbance du 1,3-diphényltriazène sous l'action de l'eau froide et l'eau chaude en fonction du temps.

| Temps/absorbance Sous l'action de l'eau froide/chaude | Témoin | Echantillon + Eau froide | Echantillon + Eau chaude |
|---|--------|--------------------------------|--------------------------------|
| Après 1 min | 2.435 | 2.447 | 2.423 |
| Après 15 min | 2.467 | 2.438 | 2.45 |
| Après 30 min | 2.469 | 2.452 | 2.476 |
| Après 1h | 2.472 | 2.453 | 2.481 |
| Après 3h | 2.475 | 2.477 | 2.482 |
| Après 7h | >2.5 | 2.486 | 2.491 |

CHAPITRE III : Discussion

III.1. Synthèse et identification

La réaction de diazocopulation est une réaction simple majoritairement unidirectionnelle, les protocoles de synthèse sont réalisables de point de vue réactifs chimiques et leur stabilité pendant la synthèse, dans des conditions opératoires métrisables en prenant en considération le seul point critique ; la basse température.

Une température supérieure à 5°C expose au risque de décrochage des deux atomes d'azote N=N empêchant par suite la réaction de copulation de se faire. Elle doit alors être maintenue en dessous de 5°C.

L'application de cette condition est aussi indispensable pour l'étape de préparation de l'acide nitreux à raison de son instabilité.

Le respect de toutes les exigences opératoires et la stabilité des intermédiaires de synthèse et les produits expliquent le bon rendement réactionnel. Théoriquement pour cette synthèse, il s'élève généralement à environ 89%.

| Colorant | Hélianthine | Jaune de Soudan | 1,3-diphényltriazène |
|------------------|-------------|-----------------|----------------------|
| Rendement | 82,06% | 77,20% | 76,39% |

Après comparaison des trois rendements avec le rendement général théorique de la réaction, on conclue qu'il n'y a pas d'écart important, qui pourra être expliqué par l'usage de réactifs de qualité insuffisante.

Les produits sont des colorants dont le critère d'identification principal est la couleur. En comparant avec les colorants commercialisés industriellement synthétisés, on peut conclure que les couleurs sont identiques avec absence d'impuretés perceptibles.



Hélianthine commercialisé



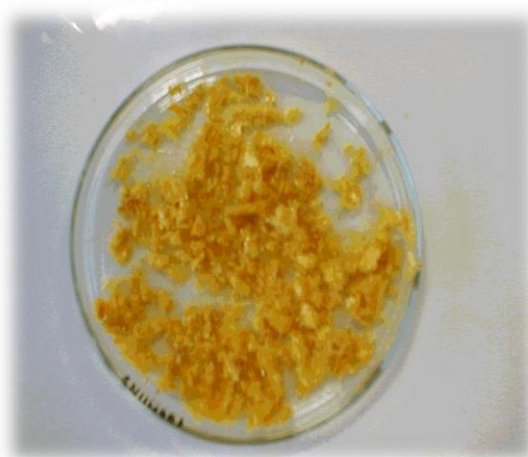
Hélianthine synthétisé



Sudan I commercialisé



SudanI synthétisé



1,3-diphényltriazène commercialisé



1,3-diphényltriazène synthétisé

L'observation de la poudre des trois colorants sous microscope optique permet d'analyser l'aspect des particules et de déceler la présence de corps étrangers, cet examen effectué sur les échantillons prélevés des trois colorants n'a montré aucune contamination avec un aspect homogène de la poudre.

Les points de fusion des colorants ont été déterminé à l'exception de l'hélianthine qui fond à une T° supérieure à 300°C, rendant impossible la détermination de son P_f en utilisant le banc Kofler.

Les substances pures fondent à une température nette et bien définie (à une très petite plage de 0,5 à 1°C), alors qu'une substance fond entièrement à une température largement plus basse que la substance pure. Ce comportement, appelé dépression du point de fusion, permet d'obtenir des informations qualitatives sur la pureté d'une substance.

Tableau XXXII: Points de fusion des trois colorants synthétisés.

| Colorant | Hélianthine | Jaune de Soudan | 1,3-diphényltriazène |
|--------------------------------|--------------|------------------|--|
| P_f mesuré | / | 129°C | 96°C |
| P_f référence | >300°C (129) | 131°-133°C (130) | 94–96 °C jusqu'à 98°C (spécifique) (131) |

Après comparaison entre le point de fusion mesuré et celui de référence, on remarque que :

- ✓ Ils sont identiques pour 1,3-diphényltriazène.
- ✓ Un écart d'1°C pour le jaune de Soudan, sans signification importante, pouvant ainsi être considérés comme identiques.

Le P_f reflète la qualité et la pureté du produit, les résultats approximativement superposables permettent de conclure que les colorants sont purs.

Selon sa couleur, chacun des trois colorants a un spectre UV-Visible caractéristique et absorbe à une longueur d'onde spécifique bien définie.

La longueur d'onde d'absorption maximale est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre calibré, et comparée ensuite à celle connue pour le colorant de référence.

Tableau XXXIII: Longueurs d'onde d'absorption maximale des trois colorants synthétisés comparées à celles des colorants purs.

| Colorant | Hélianthine | Jaune de Soudan | 1,3-diphényltriazène |
|--------------------------|--|-----------------|----------------------|
| λ mesuré (nm) | 427 | 487 | 362 |
| λ référence (nm) | Forme acide :510 Forme basique :465 | 481 | 360 |

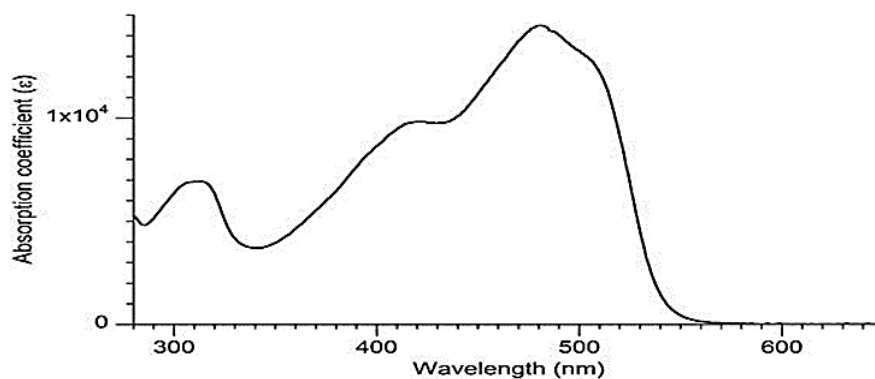


Figure 45: Spectre d'absorption du Sudan I dans UV-Visible (132)

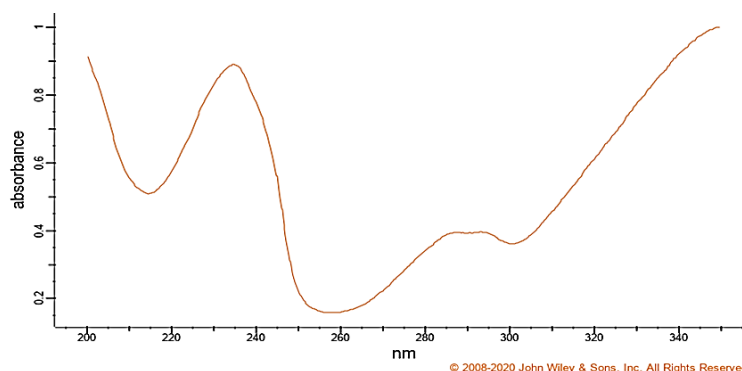


Figure 46: Spectre d'absorption du 1,3-Diphényltiazène dans UV-Visible (133)

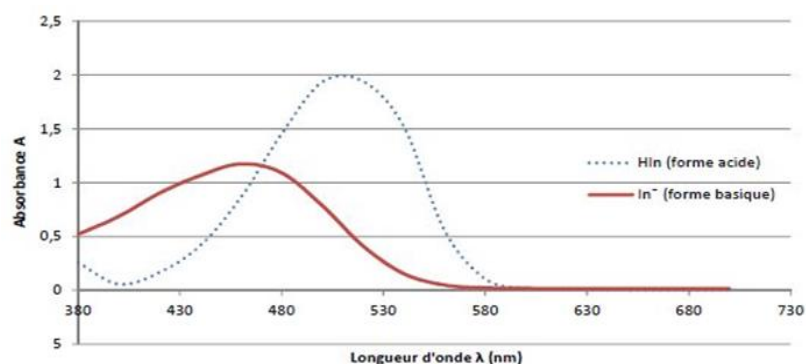


Figure 47: Spectre d'absorption du méthyl orange dans UV-Visible (134)

Par comparaison on constate que :

✓ Pour le jaune de Soudan et 1,3-diphényltriazène, il n'y a pas de différence significative, comme conclusion, on est face à deux produits relativement purs.

✓ Pour l'hélianthine, la longueur d'onde d'absorption maximale se situe aux alentours de celle des formes acides et basique, ce petit décalage peut être expliqué par son instabilité en solution, par la présence de faibles quantités d'impuretés, ou tout simplement par la qualité insuffisante de l'un des réactifs utilisés pour sa synthèse.

III.2. Etude de stabilité

1. Hélianthine

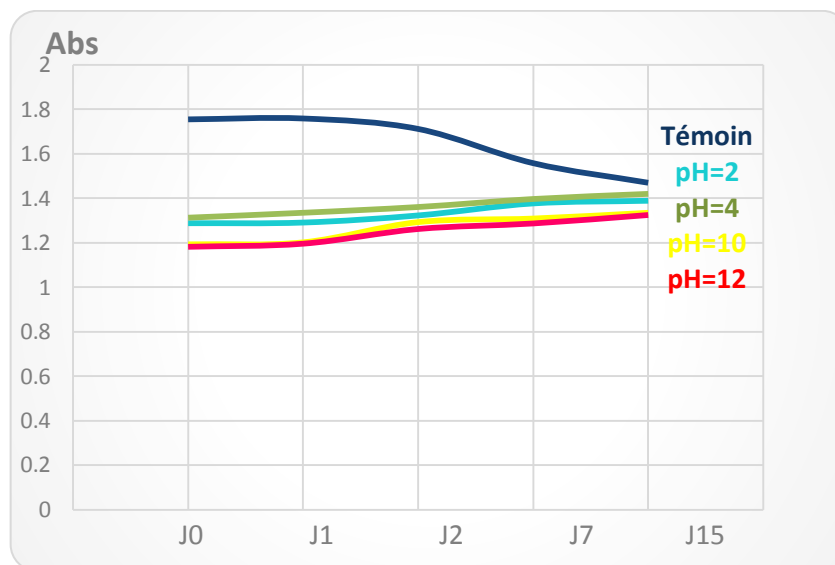


Figure 48: Influence du pH sur l'absorbance de la solution du MO

D'après les résultats obtenus et par rapport au témoin, on remarque que l'hélianthine synthétisé est biodégradable en milieu acide et en milieu basique.

Ces résultats s'expliquent d'un côté par la propriété de tautomérie après protonation (variation de pH), d'où l'intérêt de son emploi comme indicateur de pH, et d'un autre côté son instabilité en solution influencée par son pH initial.

Ces résultats se confirment par une autre étude (135), analysant l'effet de la valeur initiale du pH de la solution d'orange de méthyle en le variant de 2 à 10. L'orange de méthyle reste une structure quinone et une structure azoïque car le pH est inférieur à 3,1 et au-dessus de 4,5, respectivement. La dégradation du méthylorange a été déterminée en mesurant l'absorbance à 506, 463 et 463 nm, ce qui correspond à la longueur d'onde d'absorption maximale du méthylorange dans la région visible à pH = 2,5,8 et 10, respectivement. Le pourcentage de dégradation du méthylorange est de 98,31% à pH 2, 97,91 % à pH 5,8, 63,22 % à pH 10, respectivement. On voit évidemment que la vitesse de dégradation photocatalytique de la solution de colorant diminue avec l'augmentation du pH initial. Le taux de dégradation le plus élevé est obtenu à un pH inférieur. La mesure a été réalisée par un spectrophotomètre Shimadzu 2450 UV-Visible, et les résultats obtenus ont été représentés dans la figure suivante :

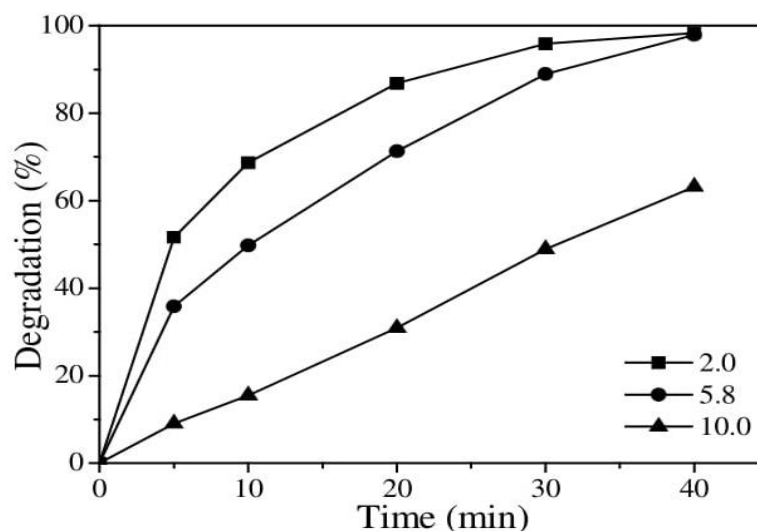


Figure 49: Dégradation du MO en fonction de variation de pH

Concernant la variation de couleur, pour $\text{pH} > 4,4$ l'hélianthine existe sous forme non protonée. La molécule absorbe dans la région violette du spectre. La solution, qui possède la couleur complémentaire, est jaune. En milieu plus acide, l'azote du groupe diazo est protoné. La molécule forme un système qui est davantage conjugué et la bande d'absorption est déplacée vers le vert. La couleur de la solution vire au rouge.

Ces résultats nous permettent de dire que, le méthyl orange est premièrement instable vis-à-vis les variations du pH, et que son profil de dégradation dépend principalement du pH initial de la solution.

Sous l'action de la chaleur les résultats obtenus montrent une grande biodégradation, cela indique que l'hélianthine n'est pas résistante pendant une longue durée d'exposition à des températures supérieures à 50°C.

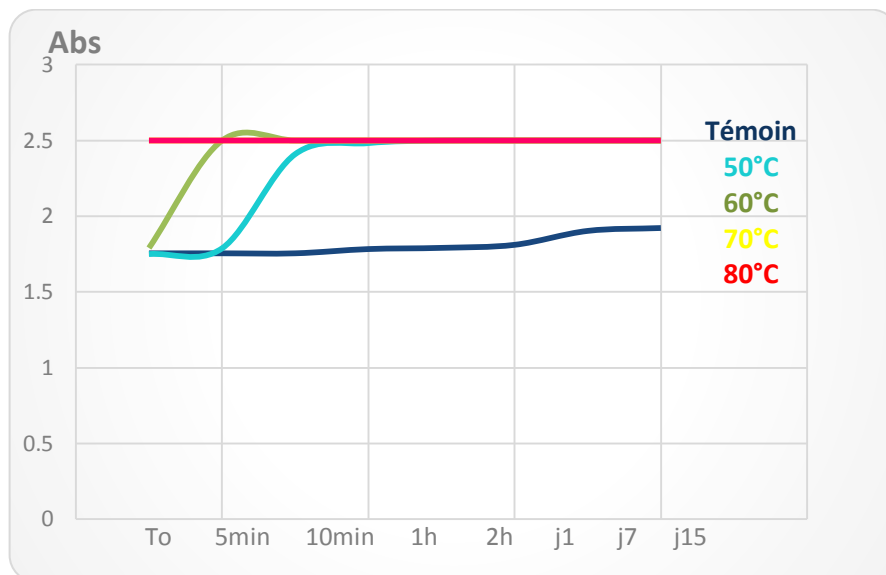


Figure 50: Influence de la température sur l'absorbance de la solution du MO

Par comparaison avec certains colorants naturels tels que : la chlorophylle E140 et rouge de betterave E162 qui sont trop sensibles à la chaleur selon les résultats suivants :

Le rouge de betterave E162 :

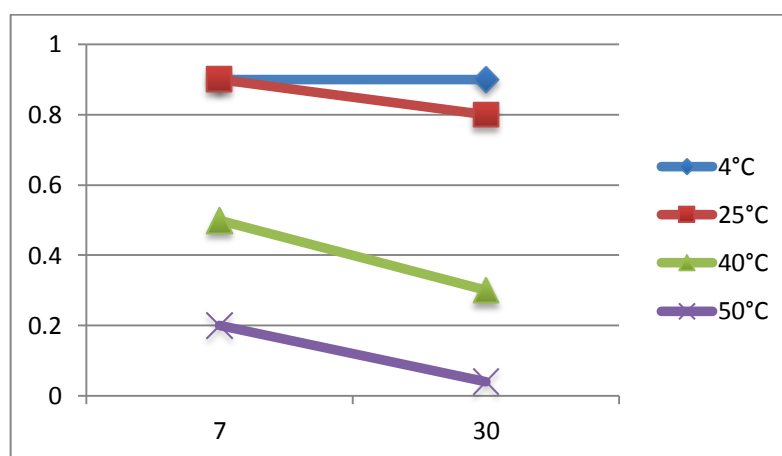


Figure 51: Action de température sur l'absorbance du colorant rouge betterave E162 en fonction du temps.

Le rouge de betterave E162, trop sensible sous l'action de la chaleur, se dégrade rapidement en absence de bonne conservation. Une légère dégradation à température ambiante 25°C après une période d'un mois, une dégradation intense à partir de 40°C est marquée par une diminution importante de l'absorbance.

Chlorophylle E140 :

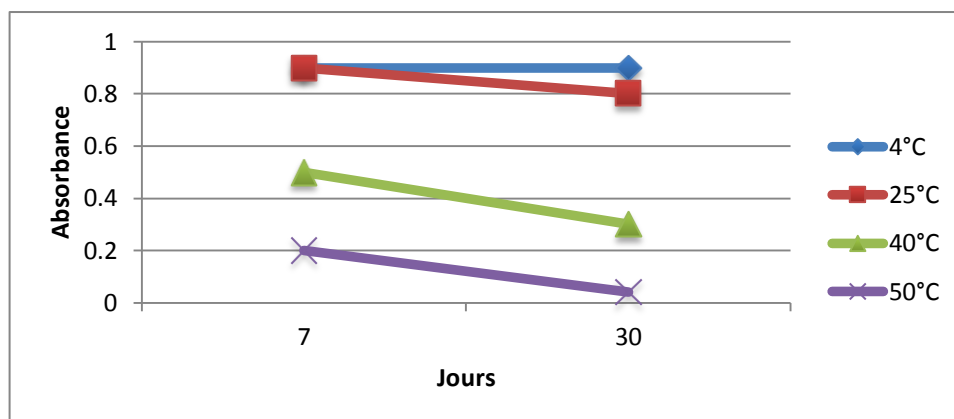


Figure 52: Action de la chaleur sur l'absorbance de la chlorophylle en fonction du temps

D'après les résultats, la chlorophylle se dégrade rapidement à partir de 50°C jusqu'à la dégradation complète à 80°C où l'absorbance est presque nulle.

Le E140 et E162 sont donc thermosensibles et très instables, se décomposent rapidement au-delà de 40°C à 50°C exigeant leur conservation à 25°C ou préférablement au frais 4°C pour éviter leur dégradation.

La comparaison avec le colorant azoïque rouge ponceau ou ponceau 4R, nommé E124 est réalisée selon les résultats suivants :

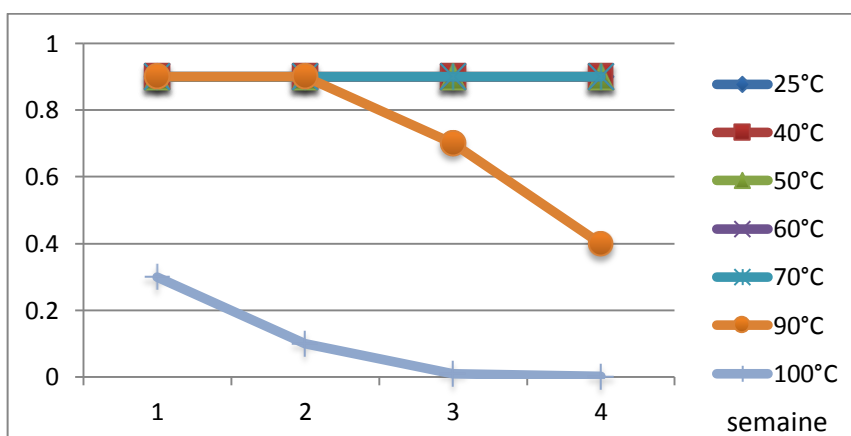


Figure 53: Action de la chaleur sur l'absorbance du rouge ponceau E124 en fonction du temps

Il a été remarqué que le colorant E124, résiste à l'action de la chaleur avec diminution progressive de l'absorbance à 90°C jusqu'à 100°C où il se dégrade complètement après un mois de conservation comme la plupart des colorants du groupe azoïque.

La dégradation par augmentation de l'absorbance de l'hélianthine est témoin d'une instabilité thermique importante.

Les résultats montrent une photolyse et une sensibilité aux agents oxydants (H_2O_2 et O_2 de l'air), accompagnées d'un faible changement de couleur des deux solutions.

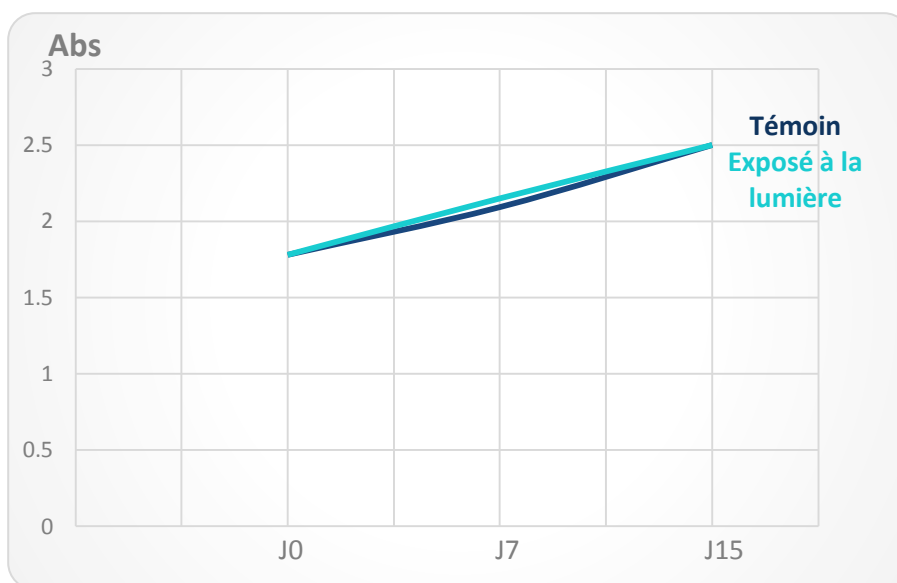


Figure 54: Influence de la lumière sur l'absorbance de la solution du MO

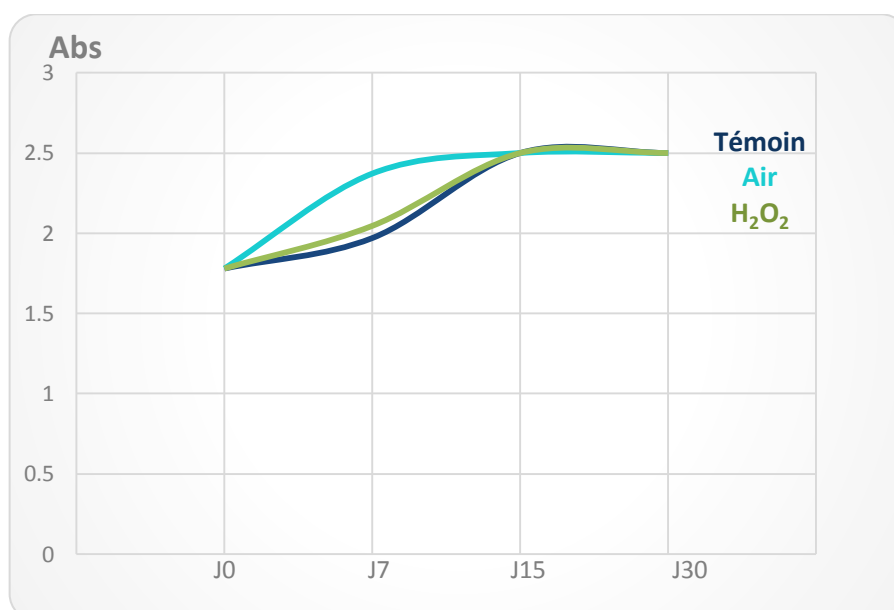


Figure 55: Influence de l'oxydation sur l'absorbance de la solution du MO

Selon une étude publiée, réalisée en collaboration au niveau du département d'ingénierat chimique et environnemental à Ohio, USA.(136) La dégradation du colorant orange de méthyle (MO) a été étudiée en utilisant un procédé d'oxydation avancée (AOP) qui consiste à exposer une solution aqueuse de MO à une irradiation UV après l'ajout de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). L'intérêt de la présence de H_2O_2 dans les solutions de MO est d'accélérer le processus de dégradation du colorant. Une dégradation complète a été obtenue en 3 minutes lorsque 0,1 mL de solution aqueuse de H_2O_2 a été ajouté à 20 ml de solution de

MO 0,078 mM, contre 26% de dégradation obtenue en 4 heures en l'absence de H₂O₂. La dégradation des molécules MO s'est accompagnée de la décoloration de la solution. Il a été constaté que, dans les plages étudiées, le taux de dégradation du colorant initial augmentait avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant, de la puissance d'irradiation UV et de la surface de la solution exposée à l'irradiation UV. Une concentration optimale de H₂O₂ s'est avérée exister pour la réaction de dégradation de MO. L'AOP par traitement UV/H₂O₂ s'est avérée être une approche techniquement faisable pour la décoloration des solutions aqueuses de MO. Les résultats obtenus sont représentés sous forme de courbe inversée dessus :

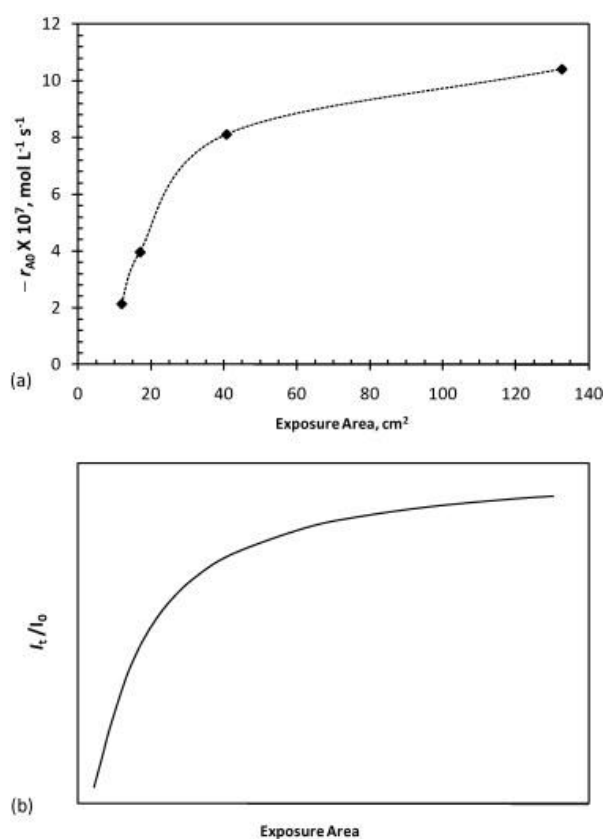


Figure 56: Influence de l'oxydation par photolyse UV et H₂O₂ sur le MO par AOP

Une autre étude de la cinétique de dégradation photo-catalytique du colorant commercial azoïque Jaune Cibaron (utilisé dans l'imprimerie, textile ...etc.), qui est un colorant azoïque présentant une photosensibilité sous l'action des UV présenté par une décoloration de la solution jaune, libérant des cations NH₄⁺, suite à la conversion de l'azote de la liaison azoïque en ammonium. La rupture de la liaison -N=N- est indiquée par l'augmentation de la concentration des ions NH₄⁺ avec le temps. La photo dégradation du jaune cibaron a généré de l'ammonium, des sulfates et nitrate. Les résultats de cette étude réalisée au sein du laboratoire de Chimie Appliquée et Environnement de la Faculté des Sciences de Monastir-Tunisie, sont les suivants :

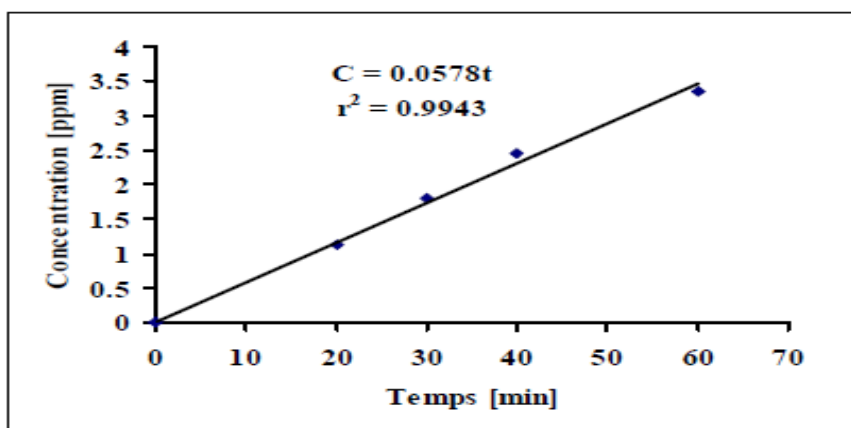


Figure 57: Courbe de la concentration de NH_4^+ formé à partir de la photolyse de jaune cibaron en fonction du temps.

Une augmentation de la concentration de l'ion ammonium en fonction du temps sous l'action des UV par dégradation de la liaison azoïque.

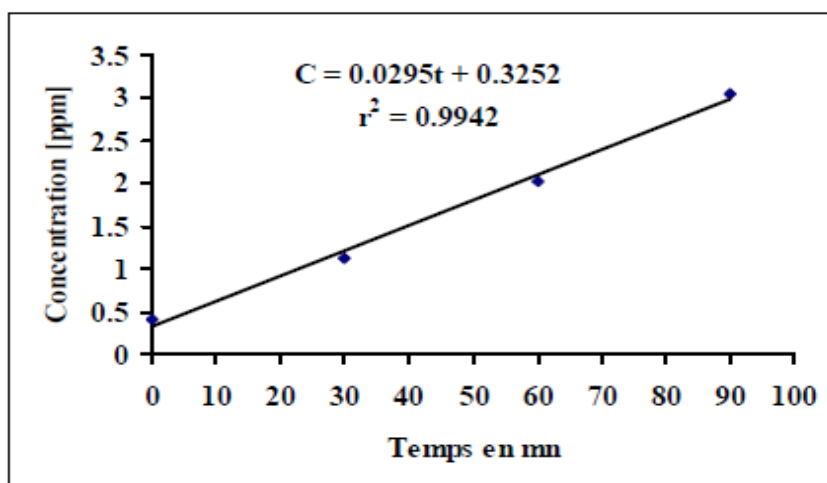


Figure 58: Courbe de concentration de sulfate formé à partir de photolyse du jaune cibaron en fonction du temps

L'augmentation de la concentration des sulfates est due à la rupture de la liaison $\text{N}=\text{N}$ sous l'action de la lumière.

Par conséquent, le MO par comparaison à d'autres colorants naturels et synthétiques est un colorant photodégradable.

Selon les résultats, et en les comparant avec le témoin, l'hélianthine est nettement instable par addition d'eau froide et chaude.

Ceci peut être expliqué par son instabilité thermique d'une part, et la diminution de sa solubilité par abaissement de température.

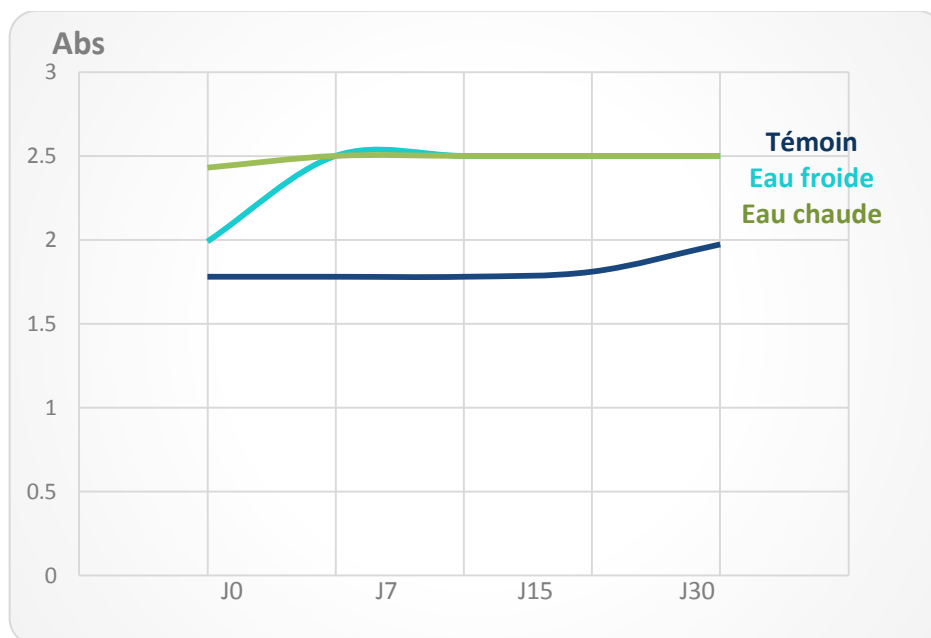


Figure 59: Réactivité du MO avec l'eau froide et l'eau chaude

2. Jaune de Soudan

D'après les résultats obtenus, on peut noter que le jaune Sudan n'est pas résistant à la variation de pH. Cette dégradation est aussi remarquée avec le témoin après quelques jours de la mise en solution.

L'apparition d'un précipité rouge insoluble rendant la solution hétérogène (non limpide) vers le 7^{ème} jour, observé dans les quatre solutions (pH=2, pH=4, pH=10, pH=12), explique la dégradation importante constatée à partir de la première semaine.

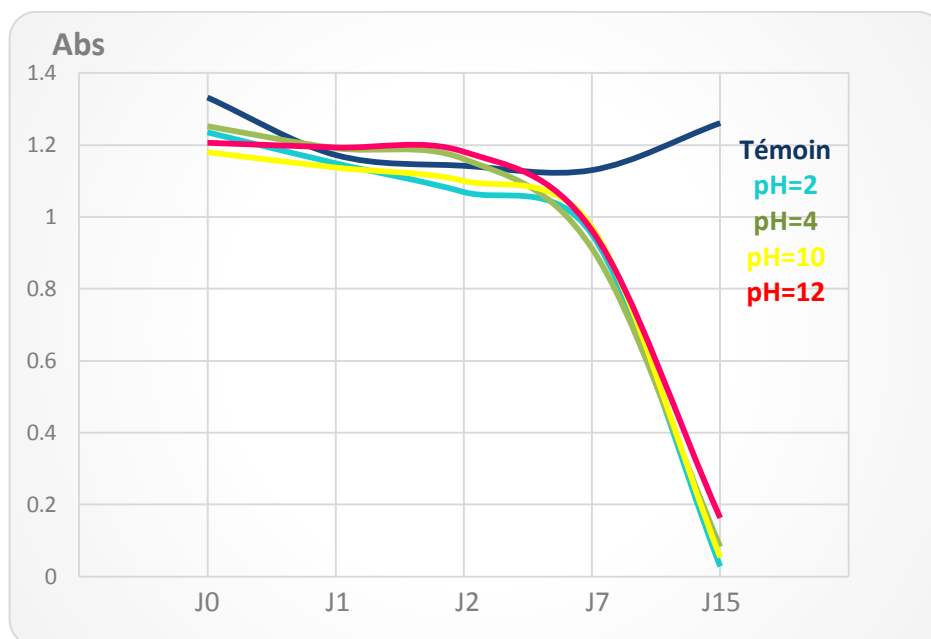


Figure 60: Influence du pH sur l'absorbance de la solution du Sudan I

Une étude a confirmé l'instabilité des colorants Sudan vis-à-vis les variations du pH, qui s'intéresse à la détermination spectrophotométrique du Bleu Soudan II dans des échantillons environnementaux (eaux).

Un spectrophotomètre Hitachi 150-20 avec micro-cellule en quartz (longueur de trajet = 10 mm ; et volume = 700 μ L) a été utilisé pour les mesures d'absorbance. Un pH-mètre, modèle Sartorius PT-10, et une électrode de verre ont été utilisés pour mesurer les valeurs de pH dans la phase aqueuse. L'eau utilisée dans les expériences a été collectée à partir d'un système de purification d'eau (Modèle RO 180, HUMAN Corp., Séoul, Corée) et avait une conductivité de 1 μ S cm^{-1} . Une centrifugeuse modèle ALC PK 120 (Buckinghamshire, Angleterre) a été utilisée dans toutes les expériences. (137)

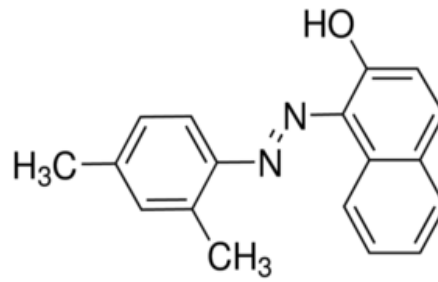


Figure 61: Structure chimique du Sudan II

Les résultats obtenus sont représentés dessous :

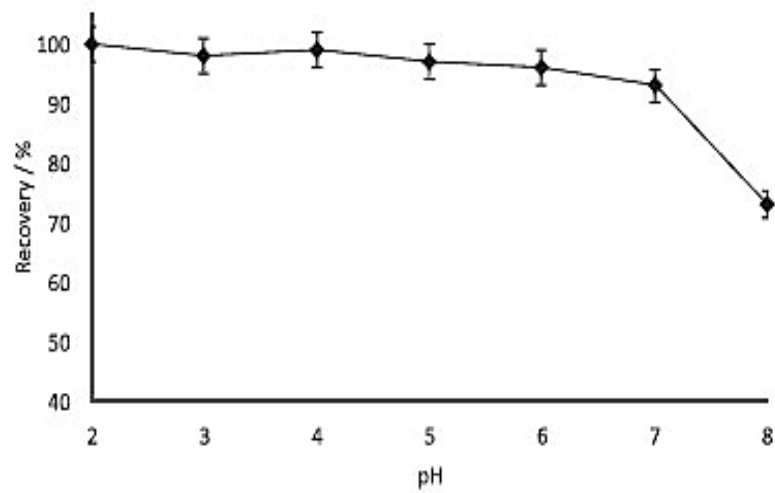


Figure 62: Dégradation du sudan II en fonction du pH

Sous l'action de la chaleur les résultats obtenus montrent une grande biodégradation, on conclue que le Sudan I ne tolère pas les températures supérieures à 50°C.

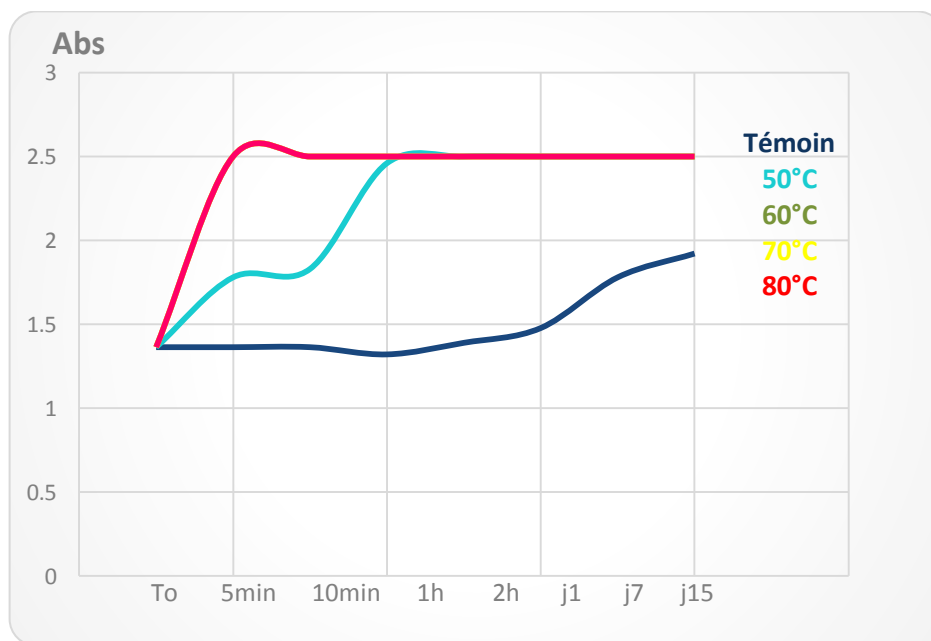


Figure 63: Influence de la chaleur sur l'absorbance de la solution du Sudan I

Cette dégradation thermique est justifiée par la propriété commune des colorants du groupe Sudan : leur instabilité chimique.

Ces résultats sont confirmés par une étude abordant la dégradation des colorants Sudan sous l'influence de plusieurs paramètres. (138)

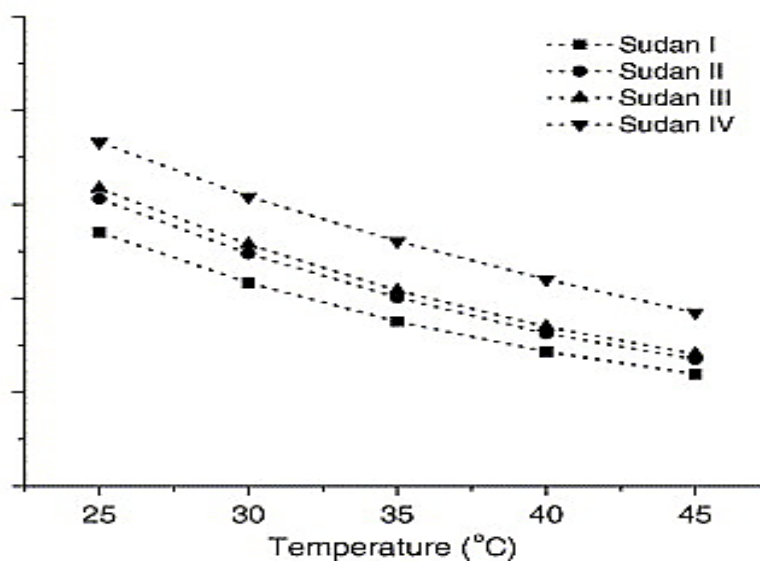


Figure 64: Dégradation des Sudan I, II, III et IV en fonction de la température

Sous action de la lumière et l' H_2O_2 comme oxydant, le Sudan I présente une biodégradation importante.

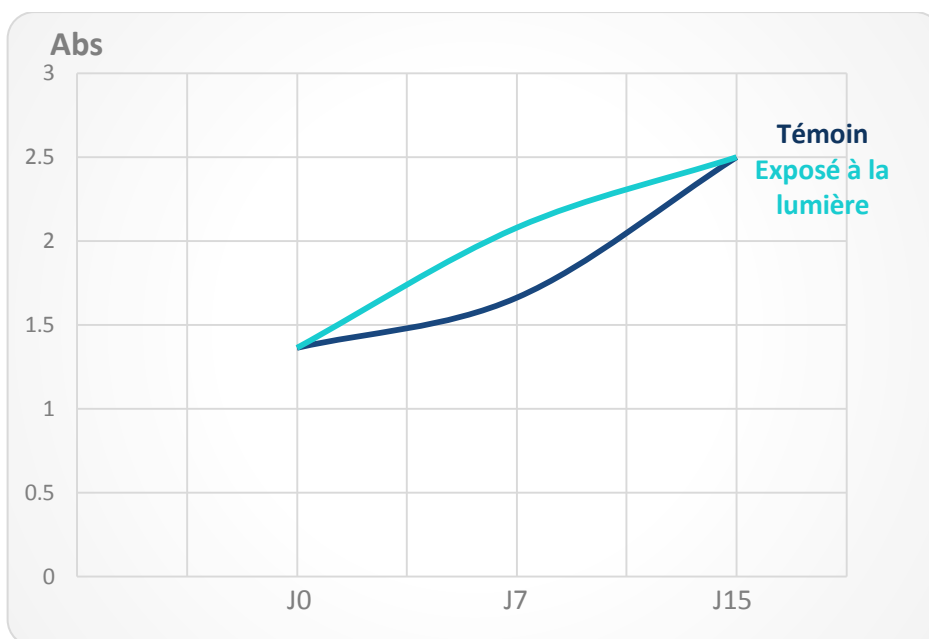


Figure 65: Influence de la lumière sur l'absorbance de la solution du Sudan I

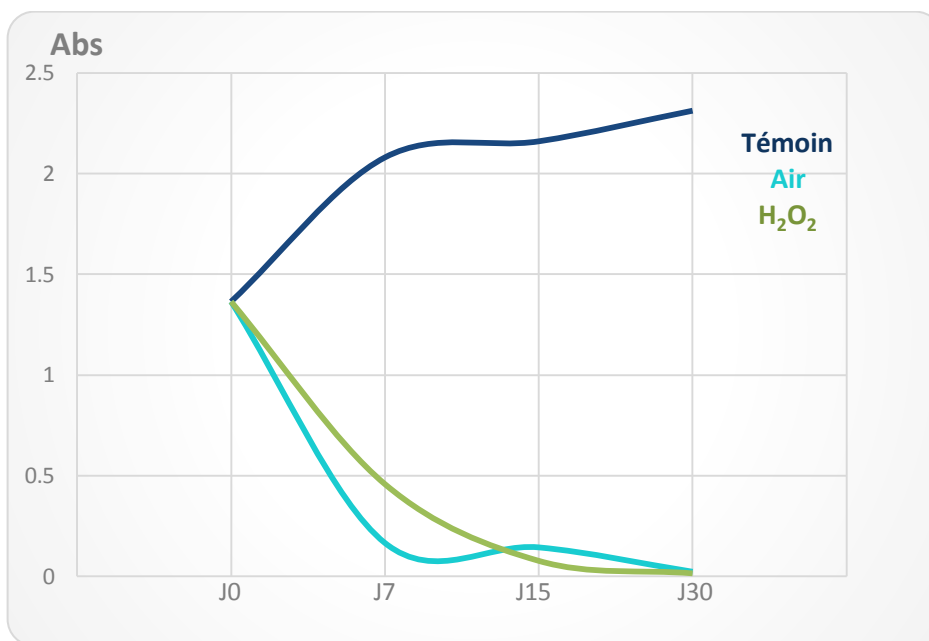


Figure 66: Influence de l'oxydation sur l'absorbance de la solution du Sudan I

Ces résultats coïncident avec ceux d'une étude faite sur les colorants azoïques à usage textile dans le but de déterminer leur teneur dans les eaux usées. Le pourcentage de photodégradation est mesuré en fonction de l'exposition aux rayons UV, et les résultats sont représentés dessous :

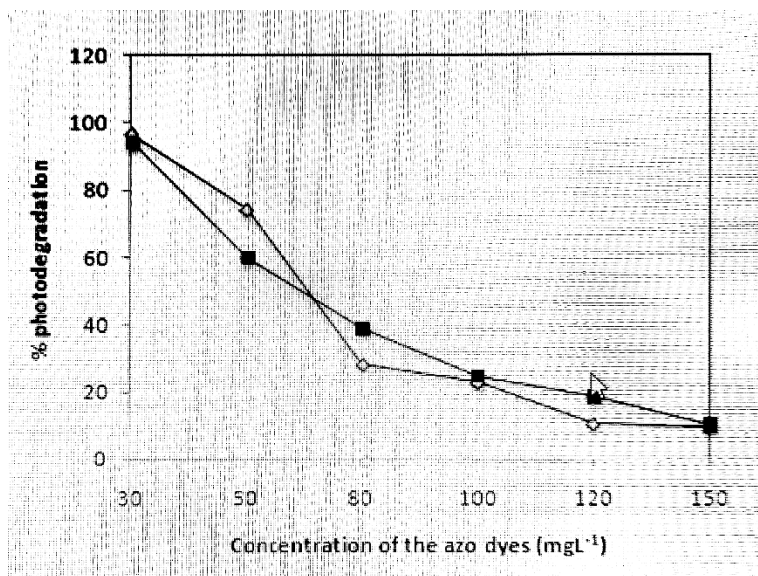


Figure 67: Influence de l'oxydation par photolyse UV (139)

L'étude précédemment citée abordant l'action de la chaleur sur les colorants Sudan, a aussi entamé l'effet de l'oxydation sur ceux-ci.

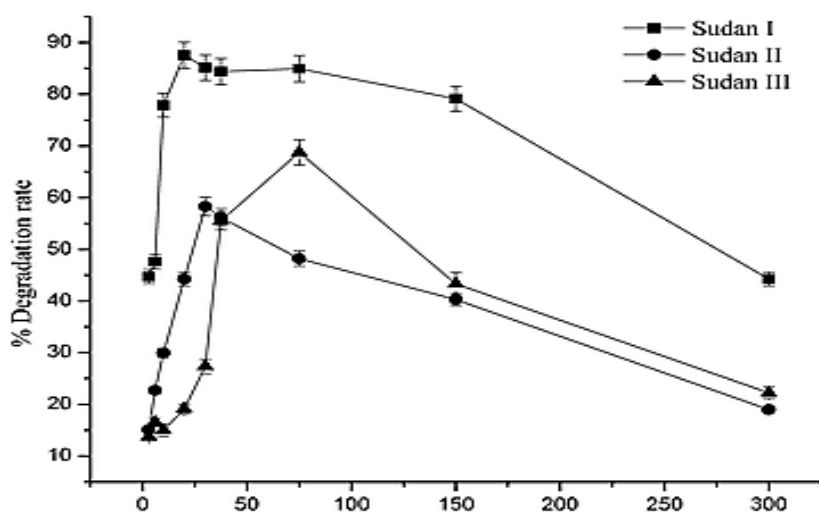


Figure 68: Influence de l'oxydation par H₂O₂ sur Sudan I, II, III et IV

En comparant l'allure des deux courbes du Sudan I, on remarque qu'il tolère de faibles concentrations d'agents oxydants, au-delà d'une certaine concentration, une dégradation importante du produit sera décelée. D'une autre part, le temps est un facteur indispensable contrôlant sa stabilité, le produit subit alors une décomposition.

On peut alors conclure que le jaune de Soudan est instable par action oxydante, dégradable par photolyse.

En comparant avec le témoin, on constate que le Sudan I s'est dégradé dans les deux solutions (+eau froide/ +eau chaude).

Sa sensibilité à la chaleur et son insolubilité dans l'eau en général contribuent à expliquer ce résultat.

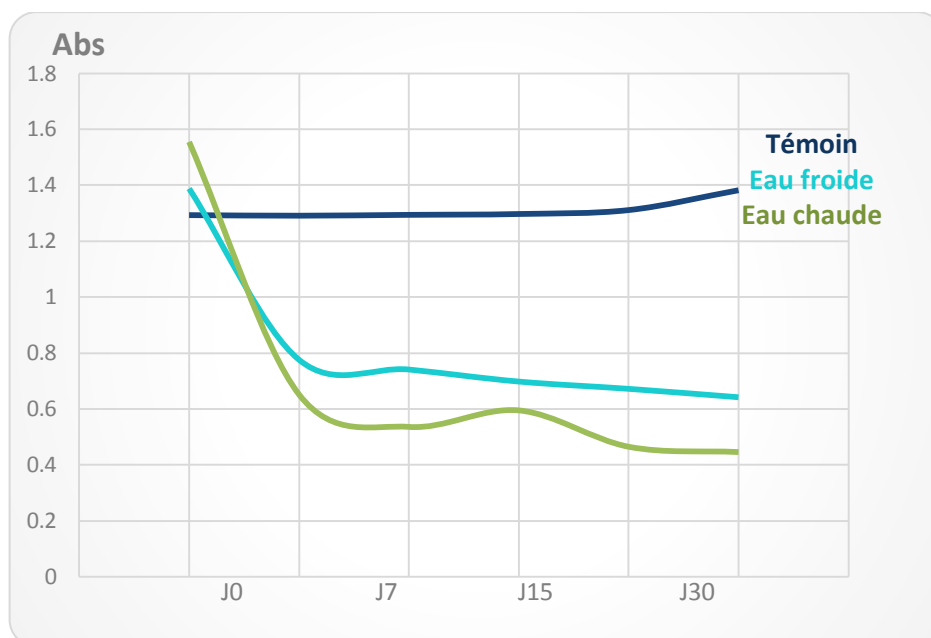


Figure 69: Réactivité du Sudan I avec l'eau froide et l'eau chaude

3. 1,3-diphényltriazène

D'après les résultats obtenus, on peut noter que 1,3-diphényltriazène est très sensible au pH initial de la solution et à ses variations. Son instabilité est aussi observée avec le témoin après quelques jours indépendamment de tout changement volontairement apporté.

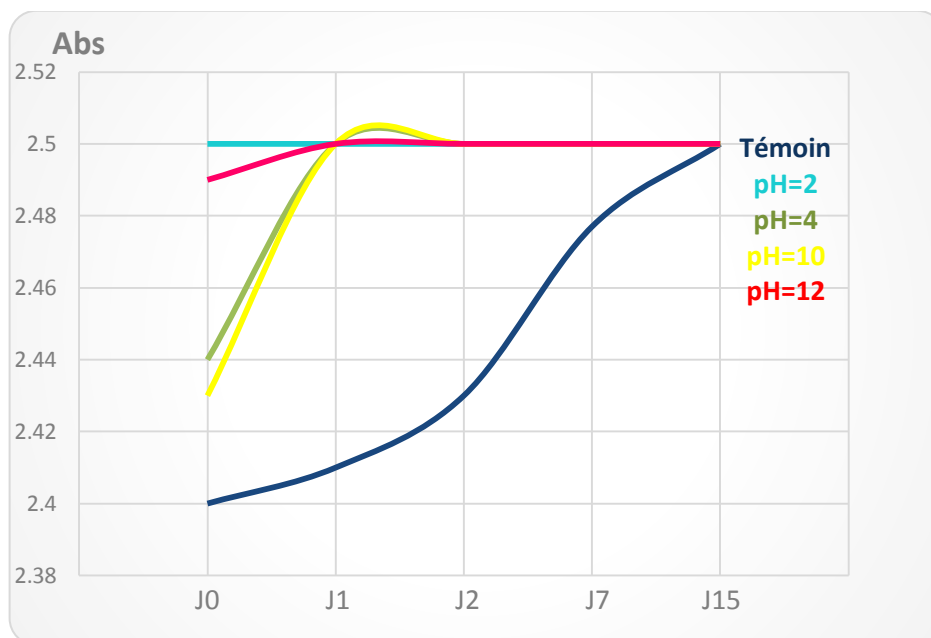
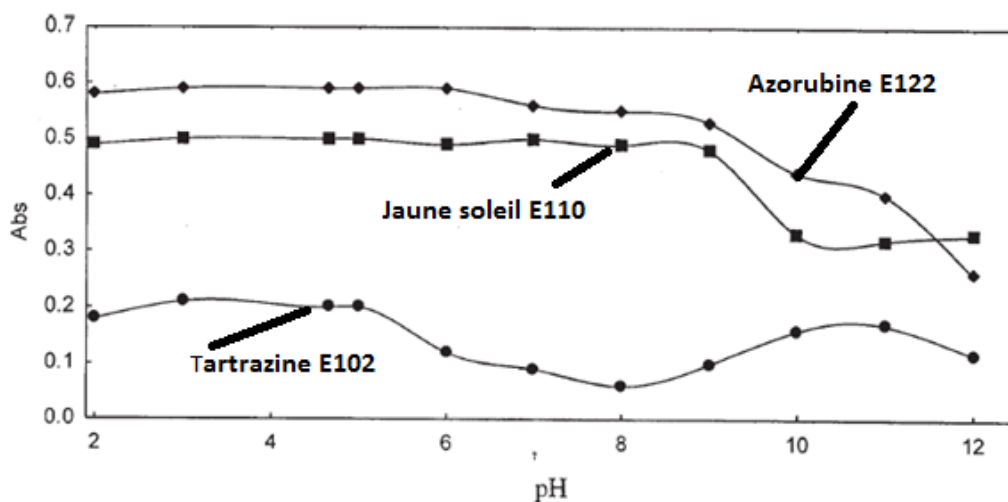


Figure 70: Influence du pH sur l'absorbance de la solution de 1,3-diphényltriazène

Ces résultats sont comparés à ceux d'une autre étude utilisant une méthode spectrophotométrique plus évoluée avec un calibrage multi variable permettant d'éviter toute erreur et problème d'interférence.

Suivant les méthodes de calibrage multi variable, la détermination spectrophotométrique simultanée sera plus exacte, mettant en évidence le composé ou les composés concernés par l'étude, car elle permet d'étudier un grand nombre de mélange de composés avec amoindrissement des problèmes au sujet d'interférence spectrale. **(140)**

Les résultats suivants ont été obtenus :



Ces résultats nous permettent de dire que le colorant azoïque E110 comme E122 présente une bonne tenue dans les solutions acides utilisé avec plus de prudence en milieu basique, depuis pH 10, une dégradation de E122 marquée jusqu'à pH 12 où l'azorubine présente une dégradation plus intéressante, alors que la tartrazine E102 est relativement résistante en milieu alcalin et fortement acide.

En le comparant à ces colorants azoïques, 1,3-diphényltriazène est très instable en milieu acide ainsi qu'en milieu basique.

L'exposition de ce colorant à des températures supérieures à 50°C a provoqué sa nette dégradation.

Dans son état solide, le 1,3-diphényltriazène est très stable thermiquement, par contre, quand il est mis en solution, il perd cette propriété.

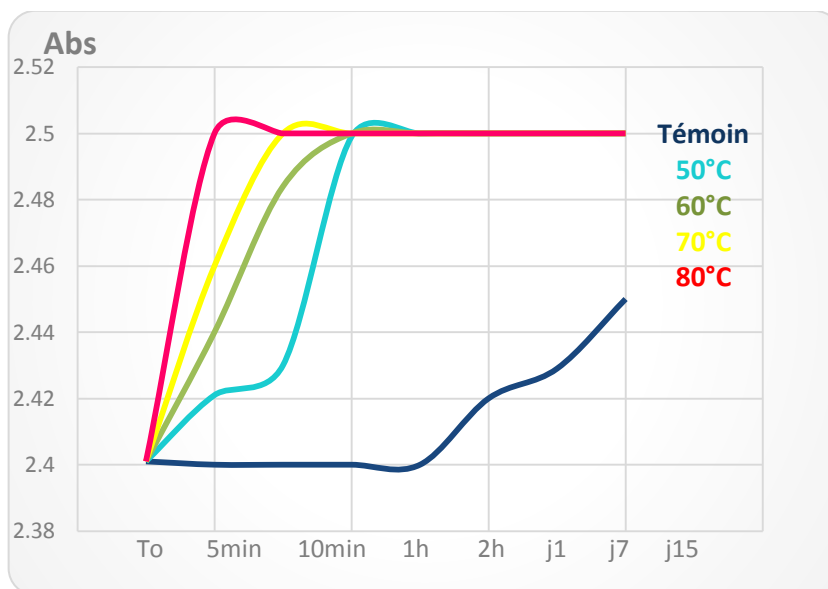


Figure 71: Influence de la chaleur sur l'absorbance de la solution du 1,3-diphényltriazène

En absence de données et d'études publiées réalisées sur la poudre de 1,3-diphényltriazène, ses profils de stabilité sont comparés avec ceux de certains colorants azoïques, abordés dans une étude déjà mentionnée. (139)

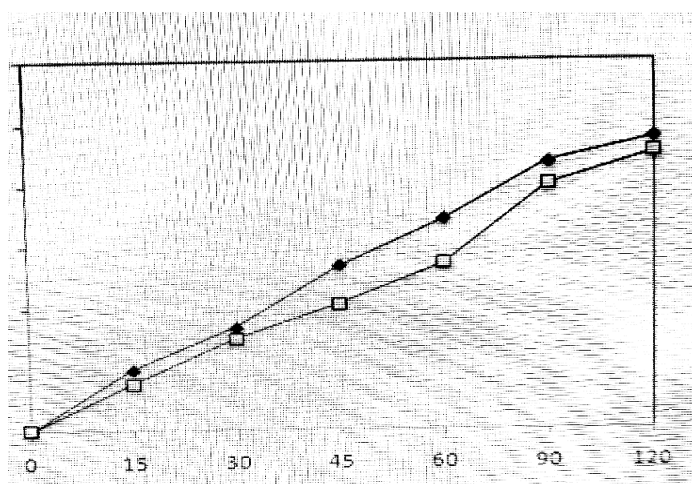


Figure 72: Dégradation de deux colorants azoïques par action de la chaleur

Par action de la lumière, l'instabilité du 1,3-diphényltriazène a été observé au fil du temps, il est extrêmement photodégradable.

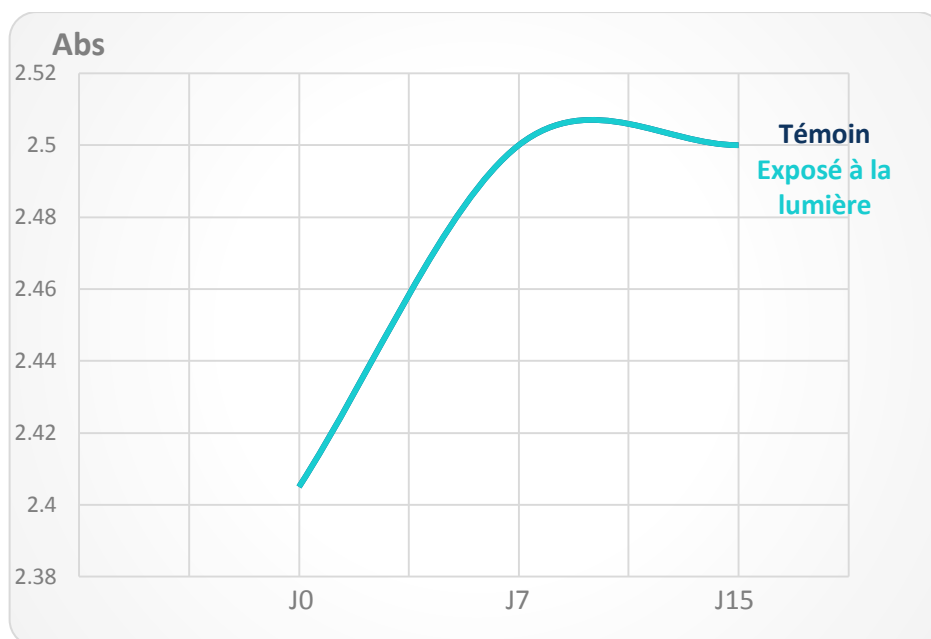


Figure 73: Influence de la lumière sur l'absorbance de la solution de 1,3-diphényltriazène

Selon la même étude menée sur deux colorants azoïques, leur pourcentage de dégradation est déterminé après exposition prolongée à une source d'irradiation UV.

Les résultats sont rapportés dessous :

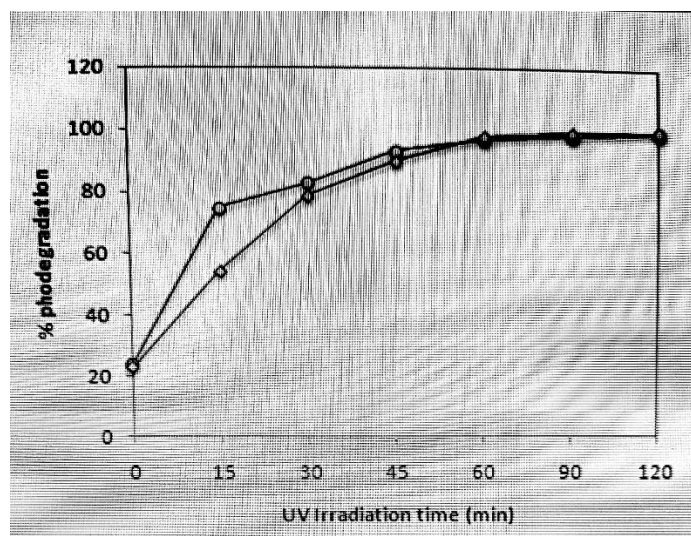


Figure 74: Photodégradation de deux colorants azoïques sous action des rayons UV(139)

Les résultats obtenus avec le 1,3-diphényltriazène sont superposables au profil de photodégradation général des deux colorants azoïques. Par conséquent, le 1,3-diphényltriazène synthétisé est photodégradable.

Par action des oxydants (oxygène de l'air et H_2O_2) sur le 1,3-diphényltriazène, et en se référant au témoin, on remarque une dégradation du colorant.

Elle est expliquée par la rupture de la liaison $-N=N-$ libérant avec le temps des cations NH_4^+ (ammonium). La vitesse et l'importance de cette dégradation est en fonction de temps du contact entre la solution du colorant et l'agent oxydant, et de la concentration de ce dernier.

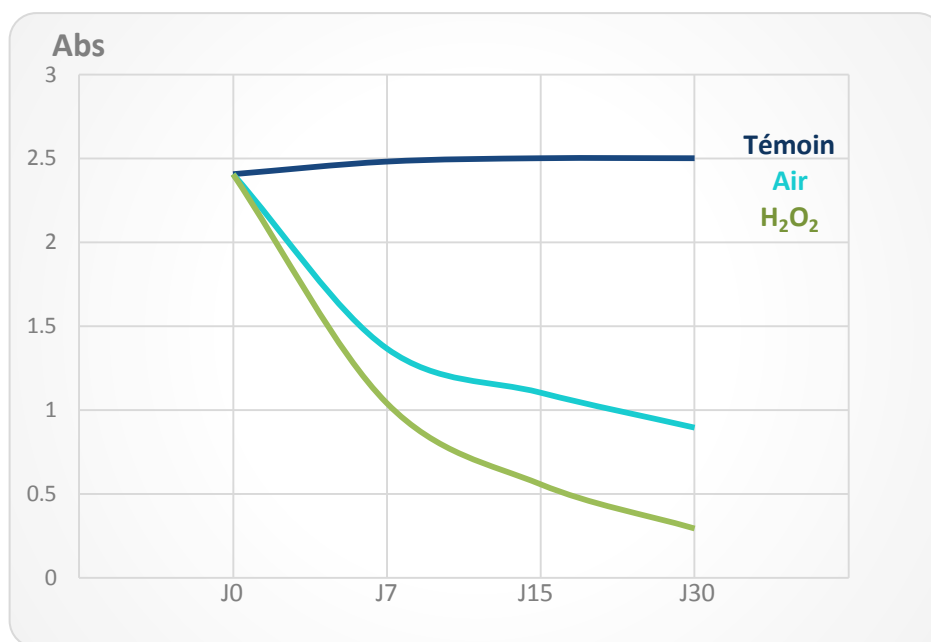


Figure 75: Influence de l'oxydation sur l'absorbance de la solution de 1,3-diphényltriazène

Selon l'étude précédemment citée sur deux colorants azoïques, leur pourcentage de dégradation est déterminé en fonction de la concentration de H_2O_2 additionnée.

Les résultats sont rapportés dessous :

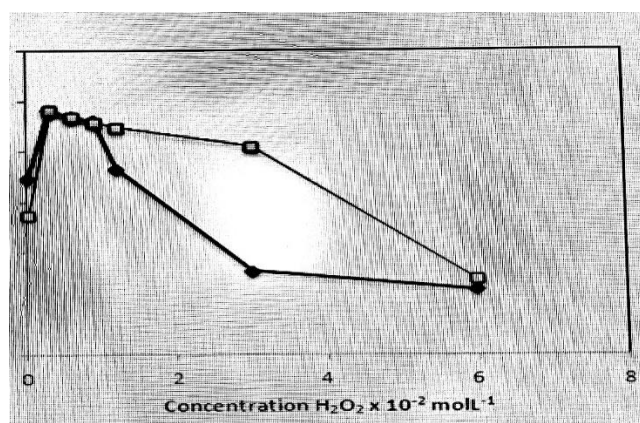


Figure 76: Dégradation des deux colorants azoïques sous l'action de l' H_2O_2

Alors, on peut conclure que le 1,3-diphényltriazène est sensible à l'oxydation.

On constate que le 1,3-diphényltriazène s'est dégradé dans les deux solutions (+eau froide/ +eau chaude).

Sa sensibilité à la chaleur comme étant un composé azoïque et son insolubilité dans l'eau en général contribuent à expliquer ce résultat d'une part.

D'autre part, l'instabilité dans le temps quand il est mis en solution explique la biodégradation observée avec le témoin.

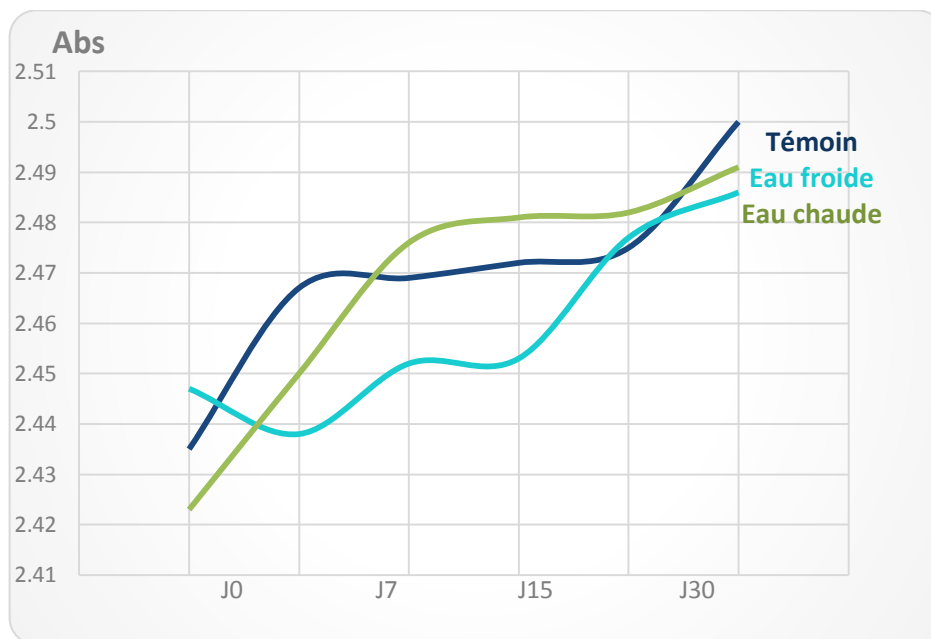


Figure 77: Réactivité du 1,3-diphényltriazène avec l'eau froide et l'eau chaude

Conclusion

La réaction de diazocopulation est la principale méthode de synthèse des colorants azoïques à partir de laquelle ont été produit les trois colorants d'intérêt. Ces derniers peuvent servir par la suite comme : indicateur de pH (l'hélianthine) ou encore comme auxiliaires industriels (Sudan I et le 1,3-diphényltriazène). La synthèse est suivie par l'identification des trois produits et l'étude multi-paramètres de leur stabilité.

La synthèse est conditionnée par plusieurs paramètres représentés principalement par la qualité des réactifs utilisés et la maîtrise des conditions opératoires pendant la manipulation.

Les rendements du méthyl orange, Sudan I, 1,3-diphényltriazène sont respectivement 82,06%, 77,20%, 76,39%, coïncident avec la littérature et les résultats d'identification sont superposables à ceux des produits commercialisés, la synthèse est alors bien maîtrisée et les poudres sont relativement pures.

Cependant, l'étude de stabilité est aussi influencée par un ensemble de paramètres intrinsèques ; la stabilité des colorants en poudre et en solution au fil de temps et la présence d'impuretés.

Selon les résultats, les trois produits synthétisés sont sensibles aux variations du pH (milieux acides et alcalins), instables thermiquement, photodégradables et oxydables.

Par rapport à certains colorants diazoïques présentant le même profil de stabilité, ces résultats ont été concordants.

Finalement, du fait de leur grande instabilité, le méthyl orange, le Sudan I, le 1,3-diphényltriazène sont consacrés aux usages industriel, laborantin, cosmétique et à moindre degré pharmaceutique. L'exclusion de ces produits de l'industrie alimentaire revient au risque cancérigène des amines produites lors de leur dégradation, ils ont la propriété d'être confondues de point de vue organoleptique avec certains piments (poudre de Chili, curcuma...), pouvant alors être une source de fraudes, raison pour laquelle s'exige leur utilisation avec prudence et le respect total de la réglementation.

Annexes

◆ Classification des additifs :

Tableau XXXIV: Classification des additifs

| ADDITIFS ALIMENTAIRES (141) | | | |
|-----------------------------|---------------------------|---------------|--|
| Catégories | Types | | Exemples |
| Maintenant la fraîcheur | Antioxydants | | L'acide ascorbique (E300). L'acide citrique (E330). |
| | Conservateurs | | Les nitrates et les nitrites, de Na ou de K (E249-E252). Le dioxyde de soufre, les sulfites (E220-E228). Ethyl lauroyl arginate (E 243). |
| | Régulateurs d'acide | | L'acide acétique (E260). L'acide phosphorique (E338). Les sels d'acide: - le citrate de sodium. - lactate de potassium. - le malate de potassium. |
| | Gaz d'emballage | | Le dioxyde de carbone (E 290). L'oxygène (E 948). L'azote (E 941). L'argon (E 938). |
| | Gaz propulseurs | | L'azote (E 941). Peroxyde d'azote (E 942). Butane (E 943 a). Propane (E 944). L'hélium (E 939). Dioxyde de carbone (E 290). |
| Agissant sur la texture | Perception par le toucher | Émulsifiants | Gomme arabique modifiée à l'acide octénylsuccinique (OSA). |
| | | Stabilisants | Polyaspartate de potassium (E 456). Phytostérols riches en stigmastérol (E 499) |
| | | Épaississants | Amidons, les pectines, la cellulose et ses dérivés. Extraits d'algues (les alginates, les carraghénanes, l'agar agar). |
| | | Antimoussants | Mono et diglycérides d'acides gras (E 471). Diméthicone (E 900). |
| | | Affermissants | Citrate de calcium (E 333). Chlorure de calcium (E 509). Chlorure de magnésium (E 511). Sulfate de calcium (E 516). Hydroxyde de calcium (E 526). Sulfate d'aluminium (E 520). Gluconate de calcium (E 580). |

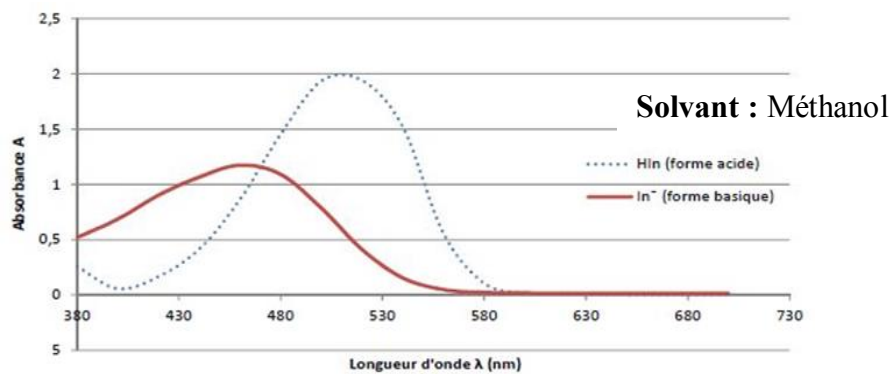
| | | | |
|---|---|---|---|
| | | Gélifiants | Alginate de sodium (E401). Alginate de calcium (E404). Agar-agar (E406). |
| | Perception des saveurs | Édulcorants | Aspartame (E951). Acésulfame potassium (E950). Saccharine (E954). Thaumatine (E957). Sorbitol (E420). Isomalt (E953). Maltitol (E965). Glycosides de stéviol (E 960). Advantame (E 969). Sirop de polyglycitol (964). |
| | | | Exhausteurs de goût |
| | | Acidifiants | Acide acétique et ses dérivés (E260 – 263) |
| | Augmentant l'attrait visuel | Colorants | Curcumine (E100). Tartrazine (E102). Amarante (E123). |
| | | Agents d'enrobage | Copolymère de méthacrylate neutre (E 1205). Copolymère de méthacrylate neutre (E 1206). Copolymère de méthacrylate anionique (E 1207). Copolymère d'acétate de vinyle et de polyvinylpyrrolidone (E 1208). Copolymère greffé PVA-PEG (E 120 |
| Additifs à usage cosmétologiques (142) | | | |
| Les glycols | Polyéthylène glycol (PEG). PolyPropylène Glycol (PPG). | | / |
| Les tensioactifs | / | | / |
| Conservateurs | Parabènes (Bactéricides – fongicides) | Méthyl paraben. Ethylparaben. Propylparaben. Butylparaben. | |
| | Acide sorbique (127ungicide) | Sorbate de potassium | |
| | Formol (bactéricide et fongistatique) | | / |
| | Les donneurs de formol (bactéricides et fongistatiques) | Bronidox Broponol DMDM hydantoïne. | |
| | Acide déhydro-acétique | | / |
| | Méthyl dibromo-glutarnitrile | | / |
| | Ethanol | | / |
| | Huiles essentielles | Lavande, Romarin, Eucalyptus, Clou de girofle. | |
| Les agents de texture | Antiagglomérants, liants, filmogènes, gélifiants, opacifiants, solvants, stabilisateurs d'émulsion, humectants, émoullissants... | | / |

| | | |
|---|---|---|
| Les parfums | / | / |
| Les colorants | Pigments minéraux Composés synthétiques | Oxydes de fer, mica, lazurite... Les colorants diazoïques |
| Les actifs | Une huile végétale avec ses acides gras, ses vitamines et ses propriétés hydratantes, considérée comme un actif. | Les actifs sont les composés quantitativement les plus présents dans une formule. |
| Additifs à usage pharmaceutiques (143) | | |
| | Pigment Que ce soit en accentuant la blancheur ou en rehaussant l'intensité des autres couleurs. | La warfarine, un anticoagulant qui se décline en quatre couleurs pour quatre dosages distincts. |
| | Revêtement Revêtement protecteur permettant de préserver la sécurité, l'efficacité et la qualité du principe actif. Le TiO2 protège également les ingrédients photosensibles. | / |
| | Conditionnement En raison de sa capacité à réfracter la lumière et à absorber les rayons UV, le TiO2 est couramment utilisé dans les emballages de médicaments pour maintenir leur durée de conservation et empêcher toute dégradation prématurée due à l'humidité, la chaleur ou la lumière. | Dans les films protecteurs des plaquettes de comprimés, ainsi que dans les emballages extérieurs en carton. |
| Additifs destinés à l'alimentation animale (144) | | |
| Antibiotiques | Promoteurs de croissance « growth promoters » | / |
| Additifs technologiques | Conservateurs, antioxygènes, émulsifiants, stabilisants, épaississants, gélifiants, liants, additifs pour l'ensilage, dénaturants ; | / |
| Sensoriels | Colorants. | / |
| Aromatiques | / | / |
| Nutritionnels | Vitamines, provitamines. Composés d'oligoéléments, acides aminés ; l'urée... | / |
| Zootechniques | Améliorateurs de digestibilité, stabilisateurs de la flore intestinale. | / |

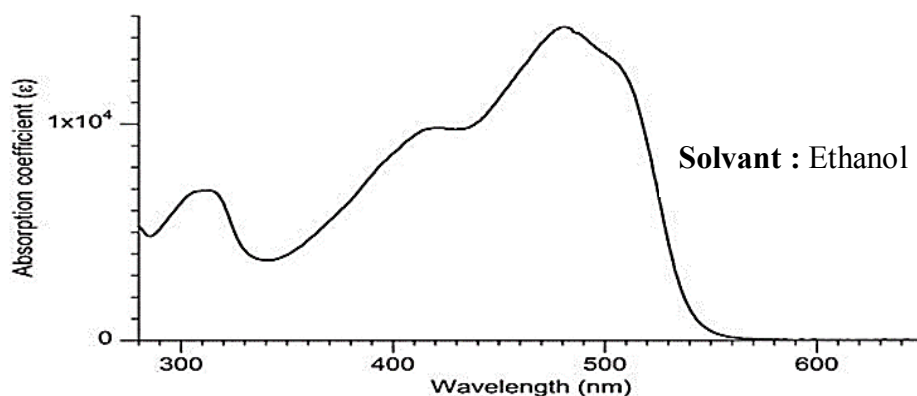
◆ **Fiches techniques :**

Tableau XXXV: Fiches techniques de l'hélianthine, jaune de Soudan et 1,3-diphényltriazène

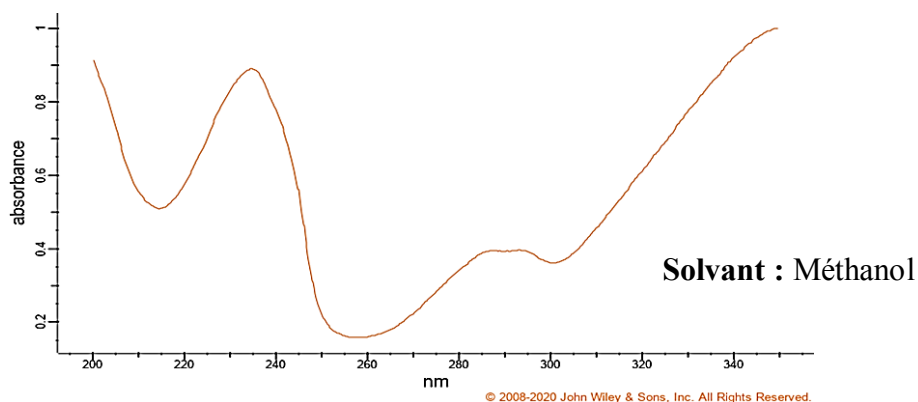
| | <i>Hélianthine</i> (145) | <i>Jaune de Soudan</i> (146) | <i>1,3-diphényltriazène</i> (147) |
|---|--|--|--|
| Formule brute | Forme acide: C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O ₃ S Sel: C ₁₄ H ₁₄ N ₃ O ₃ S ⁻ ,Na ⁺ | C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O | C ₁₂ H ₁₁ N ₃ |
| Synonymes | - Méthyl orange - C.I. 13025 - C.I. Acid Orange 52 - Orange III - Acide p-diméthyl aminoazobenzène-sulfonique | -Sudan jaune -1-phénylazo-2-naphtol -CI 12055 -CI Solvent Yellow 14 | -(1E)-1,3-Diphenyl-1-triazene -Diazoaminobenzol -Diazoaminobenzene |
| Apparence | Cristaux oranges | Poudre rouge orangée | Solide jaune pâle |
| M (g/mol) | Forme acide : 305,353949 Sels de sodium : 327,335778 | 248,3 | 197.095297 |
| Masse volumique (g/cm³) | 1,28 | 0,18 | |
| P_f (°C) | >300° | 131°-133° | 94–96 °C jusqu'à 98° |
| T_{éb} (°C) | >300° | 391,35° | 146° |
| pH | 6.5 (5g/L, H ₂ O, 20°C) | | |
| pKa | 3,39 (25°C) | 13.50±0.40 | 1.00±0.30 |
| Stabilité thermique | - T° amb : stable - T° élevée : ne dépasse pas 90°C - Basse T° : stable | - T° amb : stable - T° élevée : instable (risque explosif) - A basse T° : stable | - T° amb : stable - T° élevée : risque d'explosion à 150°C - A basse T° : stable |
| Oxydabilité | Explosif en contact avec les forts oxydants. | Incompatibilité avec les forts oxydants. | Explosif lorsqu'une suspension est exposée à l'air ou additionnée de forts oxydants. |
| Absorbance max UV-Visible | Forme acide : 510 nm Forme basique : 465 nm | 481 nm | 360 nm |
| Propriétés (124) | Couleur acide: Rouge | Transition approximative: 3,1 < pH < 4,4 | Couleur basique: Jaune |



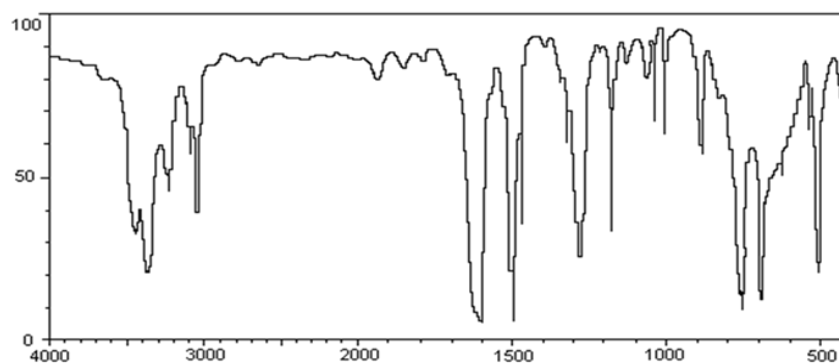
Spectre d'absorption du méthyl orange dans UV-Visible (134)



Spectre d'absorption du jaune Sudan I dans UV-Visible (132)



Spectre d'absorption du 1,3-Diphényltiazène dans UV-Visible (133)



Spectre infrarouge du 1,3-Diphényltiazène (133)

♦ **La spectroscopie et la spectrophotométrie d'absorption UV-Visible :**

✓ **Définitions et principe :**

La **spectrophotométrie** est le domaine qui étudie la mesure de l'énergie transportée par les rayonnements électromagnétiques dans le domaine de la lumière visible. (148)

La **spectrométrie**, ou spectroscopie, est une méthode analytique quantitative et qualitative qui consiste à mesurer l'**absorbance** ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Plus l'échantillon est concentré, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité énoncées par la loi de Beer-Lambert.

La densité optique des échantillons est déterminée par un **spectromètre** préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'absorption de la substance à étudier.

Cette technique de spectroscopie met en jeu des photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm-400 nm), du visible (400 nm-750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm-1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transition(s) électronique(s). Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'**intensité lumineuse absorbée** par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde.

Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence qui mesure l'**intensité lumineuse émise** par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe. La fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité.(149)

✓ **Appareillage :**

- **Montage :**

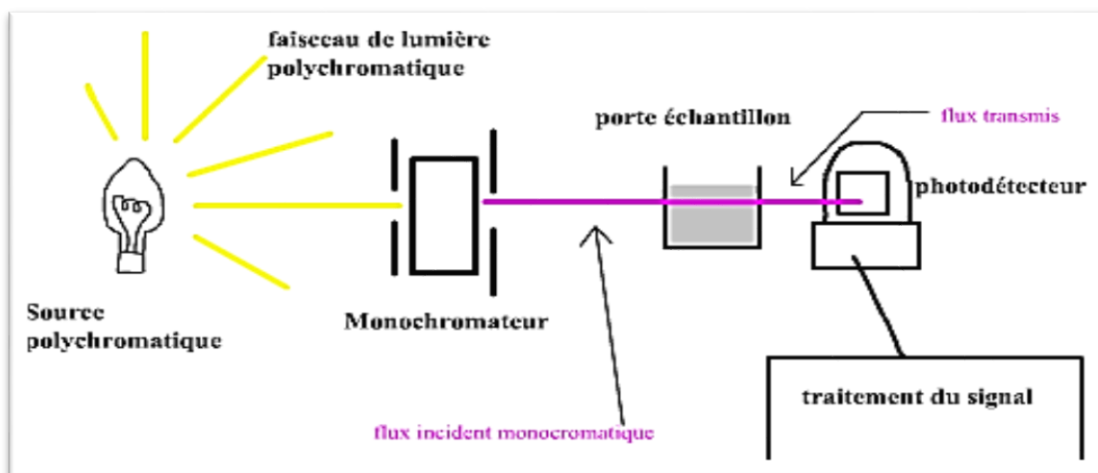


Figure : Structure de principe d'un spectrophotomètre mono-faisceau (150)

- Conditions d'utilisation :

- Lectures simples d'échantillons essais contre la référence :

Comme on le constate sur le schéma de principe ci-dessus, le flux incident véritable n'est jamais mesuré. Ainsi, un spectrophotomètre ne mesure que des différences d'absorbance: la différence d'absorbance entre la solution qui est utilisée pour établir le flux de référence et celle avec un échantillon essai ; d'abord, on commence par placer l'échantillon de référence qui servira à "mémoriser" un flux de référence, et ensuite on peut désormais lire les échantillons essais à mesurer : On dit que l'appareil mesure chaque essai contre la référence.

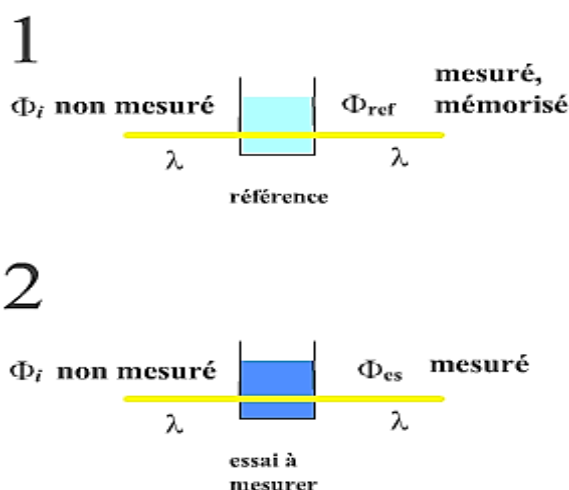


Figure : Principe d'étalonnage d'un spectrophotomètre (151)

- Balayage du spectre :

Le montage mono-faisceau paraît peu propice à l'étude de spectres. En effet, l'éclairement incident dépend de la longueur d'onde (les sources ne donnent pas la même énergie à toutes les longueurs d'onde) et la réponse des photo-capteurs dépend elle aussi de la longueur d'onde. Ainsi, il va falloir réaliser un "zéro" pour chaque longueur d'onde avant chaque mesure.

L'informatisation a rendu aisée la réalisation de spectres :

- L'appareil balaie l'étendue des longueurs d'ondes λ à étudier pour la solution de référence et mémorise la réponse du photomultiplicateur à chacune des λ . Ce seront autant de "zéro spectro."
- Puis on va demander à l'appareil de balayer l'étendue des λ pour la solution essai. Chaque mesure à chaque λ sera finalement rapportée au "zéro spectro adéquat" selon un calcul du type $\text{Log}(\text{réponse référence à } \lambda_i / \text{réponse essai à } \lambda_i)$. (152)

✓ Applications de la spectrophotométrie UV-VISIBLE :

Un soluté coloré ou chromophore absorbe la lumière visible (longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm). Certaines solutions absorbent dans l'ultraviolet (longueurs d'onde inférieures à 380 nm), on parle alors de spectrométrie UV. Les infrarouges ne sont pas utilisés en spectrométrie car ils dépendent surtout de la température de la solution et non de sa concentration, ils sont plutôt couverts par la spectroscopie en infrarouge. La spectrophotométrie est plus spécifique que la **spectroscopie** qui couvre d'autres longueurs d'onde du spectre électromagnétique.

Bien que le spectre soit continu et qu'il n'y ait pas de frontière claire entre une couleur et la suivante, la table suivante donne les valeurs limites des principaux champs chromatiques, avec les noms et limites de longueur d'onde dans le vide indiqués par la norme française AFNOR X080-10 « Classification méthodique générale des couleurs ».(153)

La fréquence du rayonnement en hertz s'obtient en divisant la vitesse de la lumière, soit environ 3×10^8 m/s, par la longueur d'onde en mètres. La fréquence en THz s'obtient en divisant 300 000 par la longueur d'onde en nanomètres, ou 1×10^{-9} m.

Tableau XXXVI: Couleurs du spectre VISIBLE (154)

| Longueur d'onde (nm) | Champ chromatique | Couleur |
|----------------------|-------------------|---------|
| 380 — 449 | Violet | 445 |
| 449 — 466 | Violet-bleu | 455 |
| 466 — 478 | Bleu-violet | 470 |
| 478 — 483 | Bleu | 480 |
| 483 — 490 | Bleu-vert | 485 |
| 490 — 510 | Vert-bleu | 500 |
| 510 — 541 | Vert | 525 |
| 541 — 573 | Vert-jaune | 555 |
| 573 — 575 | Jaune-vert | 574 |
| 575 — 579 | Jaune | 577 |
| 579 — 584 | Jaune-orangé | 582 |
| 584 — 588 | Orangé-jaune | 586 |
| 588 — 593 | Orangé | 590 |
| 593 — 605 | Orangé-rouge | 600 |
| 605 — 622 | Rouge-orangé | 615 |
| 622 — 700 | Rouge | 650 |

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Chenichene, A. Halaci, H et Zitouni, S. (Juin 2014). *Évaluation, in vitro, de la toxicité de deux colorants alimentaires par le biais du stress oxydant*. [Mémoire de Master UNIVERSITE 8 MAI 1945 GUELMA] <http://dspace.univ-guelma.dz>
- (2) LAFON, C. (13 Mai 2015). *La sécurité sanitaire : application aux additifs alimentaires, comparaison avec les excipients pharmaceutiques*. [Thèse pour l'obtention du DIPLOME D'ETAT de DOCTEUR EN PHARMACIE Université des Sciences pharmaceutiques à Bordeaux]. [dumas.ccsd.cnrs.fr https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01169877/document](https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01169877/document)
- (3) “*Epices et Condiments Du Moyen-Age* — Lycée Victor Duruy, 7^e Arrondissement / Paris.”. Graines d’explorateurs. Consulté le 19 avril 2021 sur <http://grainesdexplorateurs.ens-lyon.fr/projets-en-cours/projet-hortus-jardin-medieval/lycee-victor-duruy-7e-arrondissement-paris/le-jardin-medieval-litterature-et-societe/les-epices-et-condiments-du-moyen-age>.
- (4) Que sont les additifs alimentaires ? https://www.alimentarium.org/fr/savoir/que-sont-les-additifs-alimentaires?gclid=EAIaIQobChMlrMmC0KSA8QIVB5zVCh3-TAs3EAAYASAAEgK2qPD_BwE
- (5) Codex Alimentarius. (1989). *Noms de catégorie et système international de numérotation des additifs alimentaires* [archive]. CAC/GL 36-1989, p. 1-35.
- (6) Codex Alimentarius (page3). (1995). *NORME GÉNÉRALE POUR LES ADDITIFS ALIMENTAIRES CODEX STAN 192-1995* Adopté en. Révision 1997, 1999, 2001, 2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019. <http://www.fao.org>
- (7) Moll, Nicole, and M.Moll. (1999). *Additifs alimentaires et auxiliaires technologiques*. Paris : Dunod.
- (8) *Les additifs alimentaires historique*. (23 juin 2017). Consulté sur : https://www.notre-planete.info/ecologie/alimentation/additifs_alimentaires.php
- (9) *Additifs alimentaires : conditions et modalités d'utilisation*. (06 juillet 2020). Consulté sur : <https://www.economie.gouv.fr/dgccrf/Publications/Vie-pratique/Fiches-pratiques/additifs-alimentaires-conditions-et-modalites-utilisation>
- (10) Ministère du commerce république algérienne démocratique et populaire. www.commerce.gov.dz/reglementation
- (11) Combes ,G. (21 janvier 2020). *Additif alimentaire : définition, liste des plus communs, risques*. Journal des femmes, santé, nutrition, alimentation et maladie. <https://sante.journaldesfemmes.fr/fiches-sante-du-quotidien/2605143-additif-alimentaire-definition-liste-risques/>
- (12) Nathan, JC. (3 mars 2015). *L’observation des aliments*. Source EUFIC - The European Food Information Council. <https://observatoire-des-aliments.fr/qualite/les-additifs-alimentaires-et-leurs-impacts-sur-la-sante>
- (13) *Additifs alimentaires*. (31 janvier 2018). Site officiel d’OMS <https://www.who.int/fr/news-room/fact-sheets/detail/food-additives>

- (14) Papon, J., REDOM et Distel, C., REDOM (2017). *Lettre n°21*. CEED centre européen d'étude du diabète. <http://ceed-diabete.org/blog/les-additifs-alimentaires>
- (15) NIGG J.T., LEWIS K., EDINGER T., FALK M..(2012). *Meta-Analysis of Attention-Deficit/Hyperactivity Disorder or Attention-Deficit/Hyperactivity Disorder Symptoms, Restriction Diet, and Synthetic Food Color Additives*, Journal of the American Academy of Child and Adolescent Psychiatry.
- (16) Grimaldi, M., Renaglia, E. (15 avril 2014). *Les additifs alimentaires ou comment rendre nos assiettes appétissantes*. <https://culturesciences.chimie.ens.fr>
- (17) Vaisman, S. (24 mars 2020). *Additifs alimentaires, quels dangers pour notre santé?* Magazine marie claire. <https://www.marieclaire.fr>
- (18) Claude Chauchard, spécialiste de la médecine anti-âge et de l'amincissement.(2012).
- (19) Le Goff, L. (septembre 2009). *Médecines et alimentation du futur*.
- (20) TARLAYAN, G. (2011). *Les additifs alimentaires sont-ils dangereux pour la santé ?* Magazine cosmopolitan beauté bien être nutrition. <https://www.cosmopolitan.fr>
- (21) GOUGET, C. (2014). *Additifs alimentaires : Danger* (15ème édition)
- (22) SHAO, L.Q. SONG, B. (2017). *Toxicity of Titanium Dioxide Nanoparticles on Brain*, Academic Press.
- (23) TROUILLER, B. RELIENE, R. WESTBROOK, A. SOLAIMANI, P. SCHIESTL, R.H. (2009). *Titanium Dioxide Nanoparticles Induce DNA Damage and Genetic Instability In vivo in Mice*, American Association For Cancer Research.
- (24) BETTINI S., BOUTET-ROBINET E., CARTIER C., COMÉRA C., GAULTIER E., DUPUY J., NAUD N., TACHÉ S., GRYSAN P., REGUER S., THIERIET N., RÉFRÉGIERS M., THIAUDIÈRE D., CRAVEDI J.P., CARRIÈRE M., AUDINOT J.N., PIERRE F.H., GUZYLACK-PIRIOU L., HOUDEAU E. (2017). *Food-grade TiO₂ impairs intestinal and systemic immune homeostasis, initiates preneoplastic lesions and promotes aberrant crypt development in the rat colon* *Scientific Reports*.
- (25) MILI A. (2009). [mémoire de magister en chimie, Université Frères Mentouri - Constantine1]. [telum.umc.edu.dz](https://www.umc.edu.dz). <https://www.umc.edu.dz/index.php/fr/>
- (26) GHAGUER M. (2007). [Mémoire de magister en chimie, *Chapitre 'Les couleurs, leurs origines, leurs structures chimiques et leurs utilisations'*, université Frères Mentouri - Constantine1]. Base de données : SGBD. <https://telum.umc.edu.dz/login/index.php>
- (27) Yves Le Grand. (1972). *Optique physiologique : Tome 2, Lumière et couleurs* (2^{ème} Edition). Paris, Masson. *Apud Sève*, 2009, p. 4.
- (28) Richard Taillet, Loïc Villain et Pascal Febvre. (2013). *Dictionnaire de physique* (pp. 152). Bruxelles, De Boeck .
- (29) K. Venkataraman. (1952 et 1971). *The Chemistry of Synthetic Dyes* (Edition Academic Press, vol.1). Academic Press, New York.
- (30) R. Perrin, J.P. Scharff. (1997). *Chimie industrielle* (Edition Masson). Masson, Paris.

- (31) J. Yener, T. Kopac, G. Dogu, T. Dogu, J. Colloid Interf. Sci. (2006). P 255-264.
- (32) IUPAC. (1997). *Compendium of Chemical Terminology* (2^{ème} édition, the "Gold Book"). Compilé par A. D. McNaught et A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford. Version en ligne (2019) créée par S. J. Chalk, consulté le ; 19 février 2021. ISBN 0-9678550-9-8. <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- (33) (30 décembre 2020). *Physique et chimie*. Récupéré sur <http://webphysique.fr/>. Consulté le 15/01/2021. <http://webphysique.fr/groupement-chromophore/>
- (34) Equipe d'auteurs-rédacteurs. (24 septembre 2007, mise à jour 8 juillet 2020). *Définition CHROMOPHORE*. Consulté le 20 Janvier 2021 à partir de <https://www.aquaportail.com/definition-1563-chromophore.html>
- (35) Vishwanathan M.. *Principles of Organic Chemistry*. Kollam, Kerala: Jai Sai Publications. (pp. 2-30).
- (36) René Bouillot. (1991). *Cours de photographie : Technique et pratique* (P 89). Paris, Dunod. ISBN 2-10-000325-9.
- (37) José-Philippe Pérez. (2004). *Optique : Fondements et applications* (Paris, 7^e éd). Dunod, coll. "Enseignement de la physique". ISBN 2-10-048497-4
- (38) Michael M. Modest. (2003). *Radiative Heat Transfer*. Academic Press ISBN 0-12-503163-7.
- (39) Université Harvard. (16 Février 2020). *The HITRAN Database*. Université Harvard. Consulté le 20 février 2021 sur <https://www.cfa.harvard.edu/hitran/> .
- (40) N. Jacquinet-Husson, R. Armante, N.A. Scott, A. Chédin, L Crépeau, C. Boutamine, A. Bouhdaoui, C. Crevoisier, V. Capelle, C. Boonne, et al.. (9 juin 2017). *The 2015 edition of the GEISA spectroscopic database*. Sur HAL. HAL ID : hal-01535662. URL:<https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-01535662/document>
- (41) A. Gürses *et al.*, « Dyes and Pigments ». (2016). *Springer Briefs in Green Chemistry for Sustainability*. DOI 10.1007/978-3-319-33892-7_2 .
- (42) Jean Petit, Jacques Roire et Henri Valot. (2005). « Pigments (généralités) ». *Encyclopédie de la peinture : formuler, fabriquer, appliquer* (Tome 2, Pp 181). Puteaux, EREC.
- (43) Philip Ball (trad. Jacques Bonnet). (2010). *Histoire vivante des couleurs : 5000 ans de peinture racontée par les pigments* [« Bright Earth: The Invention of Colour »]. Paris, Hazan.
- (44) (2021). AMERTEK. Consulté le 13/03/2021 sur : <https://www.amertek.co.uk/product/lead-tetroxide-lead-iiiv-oxide-minium/>
- (45) (2021). AROMA ZONE. Consulté le 13/03/2021 sur <https://www.aroma-zone.com/tous-nos-produits/ingredients-cosmetiques/colorants-naturels.html>
- (46) (2021). CERAM DECOR. Consulté le 13/03/2021 sur <https://www.ceram-decor.fr/fr/matierespremieres/3446-OXYDE-DE-FER-ROUGE.html>

- (47) Claire König. (10 février 2016). *Les cochenilles, un exemple de colorants d'origine animale*. Consulté le 13/03/2021 sur <https://www.futura-sciences.com/sciences/dossiers/physique-couleur-mysteres-757/page/9/>
- (48) Sophia Maazouz. (21 juillet 2016). *Un rouge cochenille, un colorant d'origine naturelle ?*. Consulté le 13/03/2021 sur <https://www.agrimaroc.ma/le-rouge-cochenille-un-colorant-dorigine-naturelle/>
- (49) A. Kirrmann, J. Cantacuzene et P. Duhamel. (1975). *Chimie Organique : t.2 fonction Simple*, p.149 (pp.165-168).
- (50) Wolfgang Hensel. (2008). *350 plantes médicinales*. P177. Consulté à partir de <https://www.genialvegetal.net/-Garance-des-teinturiers->
- (51) BOUGUERIA, H. (20 janvier 2007). *ESSAIS DE SYNTHÈSE ET DE CARACTÉRISATION DE SUBSTANCES TINCTORIALES* [MEMOIRE Présenté pour obtenir le diplôme de MAGISTER EN CHIMIE, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE]. .
- (52) BATRA N.; DEVI J. (2015). *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. P 183.
- (53) Fisher Bioblock Scientific. (2006-2007). *Produits chimiques* (P 403).
- (54) (2021). *Methyl violet 2B*. MERCK. Consulté le 13/03/2021 sur <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/198099?lang=en®ion=DZ>
- (55) Jacques BARON. (2003). *LES TEINTURES : Fixation des colorants sur les fibres textiles*. Consulté le 13/03/2021 sur <https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille3/TEINTURES.htm>
- (56) Valentina Buscio, M. Crespi, Carmen Gutiérrez-Bouzán. (Septembre 2014). *A Critical Comparison of Methods for the Analysis of Indigo in Dyeing Liquors and Effluents*. Consulté le 13/03/2021 sur:
https://www.researchgate.net/publication/272661278_A_Critical_Comparison_of_Methods_for_the_Analysis_of_Indigo_in_Dyeing_Liquors_and_Effluents .
- (57) Shafat Ahmad Khan, Shahid Salam, Mohammad Shahid, M. Ibrahim Khan. (8 Mai 2015) . *Mixed Metal Mordant Dyeing of Wool using Root Extract of Rheum emodi* (Indian Rhubarb/Dolu), *journal of natural fibers*. Consulté le 13/03/2021 sur https://www.researchgate.net/publication/275971065_Mixed_Metal_Mordant_Dyeing_of_Wool_using_Root_Extract_of_Rheum_emodi_Indian_RhubarbDolu
- (58) DEPA (Danish Environmental Protection Agency). (2000). *Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes*.
- (59) C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. (2001) *Photochem. Photobiol. A: chem.* 140. P 87-92.
- (60) U. Pagga, D. Brown. (1986). *Chemosphere*. 15(4). P 479-491.
- (61) M. Stolte, M. Vieth. (2001). *Acta Endosc.* 31 (2). P125–130.
- (62) C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, Am. J. Obstet. (2001). *Gynecol.* 185 (6). P 1368–1373.
- (63) S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs. (1991). *Pharmacol. Rev.* 43. P 109–142.

- (64) E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel. (1979). *Cancer Res.* 39. P 4412-4417.
- (65) D. Kornbrust, T. Barfknecht. (1985). *Environ. Mutagen.* P 101-120.
- (66) M.L. Josien, N. Fuson, J. M.Lebas et T. M.Gregory. (1952). *J. Chem. Phys.* 21, p.331.
- (67) J.-A Ghautier ,J.-G. Kiger et F. Pellerin. (1964). *Les Colorants Naturels et de Synthèse à Usages Pharmaceutique et Alimentaire*, p196. Mise au point de chimie analytique, Paris, Masson.
- (68) Flett, M. St. C.. (1948). *J. Chem. Soc.*, p. 1441.
- (69) *Dose Journalière Admissible selon FDA 2015 et EFSA 2010* (autorité européenne de sécurité des aliments), données mises à jour le 23 septembre 2018 et recueillies le 14 mars 2021.
- (70) Zawlotzki Guivarch. (2004).(UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Elodie.p32
- (71) K.Maclaren. (1985). *The Colour Science of Dyes and Pigments*. Adam Hilger Ltd., Boston.
- (72) (1971). *The Society of Dyers and Colourists*. Colour Index, Vol. 4, 3^{ème} Ed.,Bradfor.UK,.
- (73) M. Hedayatullah. (1976). *Les Colorants Synthétiques*. P.U.F, p. 97.
- (74) *Trans-Azobenzene*. <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.2185.html>, consulté le : 29/05/2021, CSID:2185
- (75) *Orange G for NA electrophoresis*.
<https://www.sigmaaldrich.com/DZ/en/product/sigma/o3756>. Consulté le: 17/05/2021
- (76) Zawlotzki Guivarch. (2004).(UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Elodie. P40
- (77) A. Kirmann, J. Cantacuzene et P. Duhamel. (1975). « *Chimie Organique : fonction simples* ». p.149, 165-168.
- (78) H. Zollinger. (1961). *Azo and Diazo Chemistry*. Wiley Interscience, New York.
- (79) P. Grecias, « *Chimie Organique : cours et exercices d'application* », Technique et Documentaire,Lavoisier, p.358, pp.456-457.
- (80) C.G. Swain, J.E. Sheats and K.G. Herbison. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* 97, 783.
- (81) E.S. Lewis, L.D. Hartung and B.M. Mckay.(1969). *J. Am., Chem. Soc.* 91,419.
- (82) J.K. Kochi. (1957). *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2942 ; S.C. Dickerman, K. Weiss and A.K. Ingberman. (1958). *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1904.
- (83) T. Cohen, R.J. Lewarchik and J.Z. Tarino. (1975). *J. Am. Chem. Soc.* 97, 783
- (84) C.D. Ritchie and D.J. WRIGHT. (1971). *J. Am., Chem. Soc.* 93, 2429 ; C.D. Ritchie and P.O.I. Virtanen. (1972). *J. Am. Chem. Soc.* 94, 2966.
- (85) R.Milcent. (2007). «*CHIMIE ORGANIQUE Stéréochimie, entités réactives et réactions*». *Les réactions de substitution*. P 446.

- (86) E.N. Abrahart. (1976). « *Dyes and their Intermediates* ». Ed., Edward Arnold, p 79-87 et p 99-107.
- (87) Chetioui ,S. (décembre 2010). *Structures et propriétés physico- chimiques de substances colorantes de synthèse* [Mémoire de Magister en Chimie Université Mentouri Constantine] <https://bu.umc.edu.dz>
- (88) Milcent,R. (2007). « *CHIMIE ORGANIQUE Stéréochimie, entités réactives et réactions* ». *Les réactions de substitution*. P 448.
- (89) M. Hedayatullah, « *Les Colorants Synthétiques* », P.U.F., 1976, p. 59.
- (90) Lounis,H. (2016). *Les Colorants Alimentaires : étude De Stabilité De La Tartrazine E102* [THESE D'EXERCICE Pour l'obtention du diplôme de docteur en pharmacie UNIVERSITE BADJI MOKHTAR –ANNABA]
- (91) Hedayatullah, M. (1976). « *Les Colorants Synthétiques* ». P.U.F, p.64-66.
- (92) Ullmann's. (1996). « *Encyclopedia of Industrial Chemistry* », Vol.A3, completely rev Ed. pp. 256-261.
- (93) Hedayatullah,M. (1976). « *Les Colorants Synthétiques* ». P.U.F, p.95-97.
- (94) Abrahart,E,N. (1976). « *Dyes and their Intermediates* ». Ed., Edward Arnold, p. 79-87 et, p. 99-107.
- (95) Hedayatullah,M. (1976). « *Les Colorants Synthétiques* », P.U.F. p. 74.
- (96) Hedayatullah, M. (1976). « *Les Colorants Synthétiques* ». P.U.F. p. 71, 73, 74.
- (97) Hedayatullah, M. (1976). « *Les Colorants Synthétiques* ». P.U.F, p.75.
- (98) Hedayatullah, M. (1972). *Oxydation des amines aromatiques primaires, Bull. Soc.Chem. fr.* p. 2957-2974
- (99) Gordon, P.F and Gregory,P. (1983). « *Organic Chemistry in Colour* ». Springer-Verlag Berlin, p.96-115.
- (100) Zincke,T and Baivnodiesirewr, H.L. alpd.3, 5C8h,epmp.4B5e6r-.4, 5178.84, 17, 3026
- (101) Gordon, P.F and Gregory,P. (1983). « *Organic Chemistry in Colour* ». Springer Verlag, Berlin, pp.104-108.
- (102) Hunger, Klaus; Mischke, Peter; Rieper, Wolfgang; Raue, Roderich; Kunde, Klaus; Engel, Aloys (2005). "Azo Dyes". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH
- (103) Migot,J.(27/07/2014). "27- synthèse du 2-hydroxynaphtalène-1-diazobenzène." Chimie Organique de A à Z. consulté le 10 septembre 2021 sur le lien : <http://chimieorganique-jeanlouis-migot.over-blog.com/2014/07/27-synthese-du-2-hydroxynaphtalene-1-diazobenzene.html>
- (104) Kar,A. *Advanced practical medicinal chemistry*. New age international. Page 136. <https://labmonk.com/to-prepare-and-submit-1-phenylazo-2-naphthol-from-aniline.Labmonk>

- (105) Hartman, W. W.; Dickey, J. B. (1934). "*Diazoaminobenzene*". Organic Syntheses. p 14- 24
- (106) Rędzikowski, A. (16 February 2013). *Triazènes*. Wikipedia. Consulté le 10 septembre 2021 sur <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Triazenes&oldid=1011379013>
- (107) Kazemostami, M. (2017). "*Facile preparation of A-shaped building blocks: Hünlich-base derivatization*". Synlett. 28: 1641–1645
- (108) (22 novembre 2019). "*Preparation of Diazoaminobenzene.*". PrepChem.Com. consulté le 8 septembre 2021 sur <https://www.prepchem.com/synthesis-of-diazoaminobenzene/>.
- (109) *Hélianthine*. (4 août 2021). Larousse. www.larousse.fr
- (110) Brusicor. [@brusicor02]. (12 décembre 2017). *Structure 3D de l'hélianthine*. Twitter. <https://twitter.com/brusicor02/status/940626259289272320>
- (111) Gomez, G. (avril 2021). *Synthèse de l'hélianthine*. ABECEDAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE. Académie de Montpellier consulté le 08 septembre 2021 sur <https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/exercice/CORREX16.html>.
- (112) *L'HÉLIANTHINE, INDICATEUR COLORÉ*. (2019). Collège MELKART. <http://www.melkart.edu.lb/wp-content/uploads/2020/03/TS-Chimie-Autour-de-lhe%CC%81liantine.pdf>
- (113) J.-A Ghautier, J-A et Kiger, J-G et Pellerin, F. (1964). « *Les Colorants Naturels et de Synthèse à Usage Pharmaceutique et Alimentaire* ». Mises au point de chimie analytique, Paris, Masson.
- (114) TAFER R. (11 Février 2007). *PHOTODEGRADATION DIRECTE ET INDUITE DE MICRO-POLLUANTS ORGANIQUES (CAS D'UN COLORANT AZOÏQUE)*. [MEMOIRE Présenté pour obtenir le diplôme de MAGISTER EN CHIMIE, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE].
- (115) CHEBLI, D. (18 Février 2012). *Traitement des eaux usées industrielles : Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique*. [MEMOIRE Présenté pour obtenir le diplôme de DOCTORAT EN SCIENCES, UNIVERSITE FERHAT ABBAS].
- (116) Zawlotzki Guivarch. (2004). (UMLV) Université de Marne-la-Vallée, Elodie.p48.
- (117) V.Ponnusami,S.VikrametS.N.Shrivastva.(2008).Guavaleafpowde: *novel adsorbent for methylene removal of blue from aqueous solution*. Journal of Hazardous material. P:276-286.
- (118) Bennadji, F.Z & Radouani, F.Z. (04 Juin 2017). *L'élimination de méthyle orange par adsorption sur l'Argile Natural* [MEMOIRE Présenté pour obtenir le diplôme de MASTER ACADEMIQUE, Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued].
- (119) (1999). *Que Sont Les Colorants Du Soudan ?* Food-Info.Net consulté le 4 septembre 2021 sur : <http://www.food-info.net/fr/qa/qa-fi56.htm>
- (120) "Le Soudan est indigné par la teinture du même nom". BBC. (04 mars 2005). Récupéré URL :<http://news.bbc.co.uk/2/hi/africa/4318419.stm>

(121) "Sudan (colorants)." 2020. Wikipédia. Consulté le 04 Septembre 2021 sur [https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Sudan_\(colorants\)&oldid=170239851](https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Sudan_(colorants)&oldid=170239851)

(122) Pascale, B. (08 avril 2009). Maisons-Alfort, l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments. <https://www.anses.fr/fr/system/files/RCCP2009sa0090.pdf>

(123) Maronpot, R. Boorman, G. *Interprétation des altérations prolifératives hépatocellulaires des rongeurs et des tumeurs hépatocellulaires dans l'évaluation de la sécurité chimique*. Pathologie toxicologique 1982, 10 (2), 71-78

(124) Refat, N.A. Ibrahim, Z.S. Moustafa, G.G. Sakamoto, K.Q. Ishizuka, M. Fujita, S. (2008). "L'induction du cytochrome P450 1A1 par les colorants du Soudan". J. Biochem. Mol. Toxicol. 22 (2): 77–84. https://bf.wikiqube.net/wiki/Sudan_I

(125) *Diazoaminobenzene*. PubChem.com consulté le 3 septembre 2021 sur <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diazoaminobenzene#section=BioAssay-Result>

(126) *Diazoaminobenzene*. (22 November 2002). Report on Carcinogens. Consulté le 3 septembre 2021 sur https://ntp.niehs.nih.gov/ntp/newhomeroc/roc11/daab_rg2_public_correct_no_app_508.pdf

(127) Jeulin, S.A. (2 décembre 2010). *Fiche de données de sécurité*. file:///C:/Users/Toshiba/Desktop/FDS-105015-FR.pdf

(128) (1992). *Methyl Orange Toxicity Reports, Review - Hazard Potential, Risk*. Bibra toxicology advice and consulting. Consulté le 4 September 2021 sur <https://www.bibra-information.co.uk/downloads/toxicity-profile-for-methyl-orange-1992/>

(129) Methyl orange (C.I. 13025). MERCK. Consulté le 03/03/2021 sur https://www.merckmillipore.com/INTL/en/product/Methyl-orange-C.I.-13025,MDA_CHEM-101322?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.dz%2F

(130) Sudan I. Chemical Book. Consulté le 03/03/2021 sur https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB9489556.htm

(131) Diazoaminobenzene. Pubchem. Consulté le 03/03/2021 sur : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diazoaminobenzene#section=Computed-Properties>

(132) *Spectre d'absorption du Sudan I dans UV-Visible*. Photochemcad. Consulté le 03/03/2021 sur http://www.photochemcad.com/compounds/J07_Sudan_I.htm

(133) *Spectre d'absorption du 1,3-Diphenyltiazene dans UV-Visible*. Spectrabase. Consulté le 03/03/2021 sur <https://spectrabase.com/spectrum/By1Rxz2dP84>

(134) *Synthèse de l'hélianthine*. Chimix. Consulté le 03/03/2021 sur : http://www.chimix.com/an15/bac15/af1.html?fbclid=IwAR04JUzhmkK100mWi3J-ud7mlBI2DG9_4fUVFk4bdWIF8YszDu0efeCHOBY#:~:text=La%20synth%C3%A8se%20de%20l'h%C3%A9lianthine%20comporte%20deux%20%C3%A9tapes%20%3A,la%20N%2C%20N-dim%C3%A9thylaniline.&text=Dans%20un%20erlenmeyer%20de%20100,sulfanilique%20pur%20sous%20forme%20solide

(135) Dezhou, P.R. (1er février 2012). Key Laboratory of Coordination Chemistry and Functional Materials in Universities of Shandong (Dezhou University), China. URL : http://www.asianjournalofchemistry.co.in/User/ViewFreeArticle.aspx?ArticleID=25_2_117#:~:text=The%20photocatalytic%20degradation%20of%20methyl%20orange%20dye%20is%20relatively%20fast,addition%20of%20appropriate%20species%20quenchers.

(136) Stephen Allen, Tejraj (Bhavi) Aminabhavi, Dionysios Dionysiou. (15 Mars 2011). *Degradation of methyl orange by UV/H₂O₂ advanced oxidation process*. Chemical Engineering Journal.

(137) Yunus Emre, Unsal Mustafa, Tuzen Mustafa Soylak. (26 Aout 2014). *Spectrophotometric determination of Sudan Blue II in environmental samples after dispersive liquid-liquid-microextraction*. URL : <https://www.scielo.br/j/qn/a/H9T8trHNnzCqfXXLjD8wwQK/?lang=en#>

(138) Liang Min, Lei Zhang, Xin Jiang, Wei Wei, Dongzhi Wei, Wei Wang. (2016). *A New Strategy for the Enzymatic Degradation of Sudan Dyes in Non-alkaline Conditions*. Water, Air, & Soil Pollution. Volume 227, article N°: 200

(139) Enrico Mendes Saggiaro. (14 Déc 2011). *Use of titanium dioxide photocatalysis on the remediation of model textile wastewaters containing azo dyes*. DOI: 10.3390/molecules161210370 PMID: 22169940 PMCID: PMC6264266. Basel, Switzerland.

(140) A. Moc, F.Saponar, D.Csoni, C.Cobzac, and C.Sabru. (2009). "Similtaneous spectrophotometric determination of some food dyes from mixture using principal component regression". Rev. Chim. (Bucharest), vol. 60, pp. 647-652.

(141) Evan Lorne. *Les additifs alimentaires courants*. Alimentarium. Consulté le 12 mars 2021 sur <https://www.alimentarium.org/fr/savoir/les-additifs-alimentaires-courants>

(142) SOPHIE. (2017). *Des additifs de cosmétiques conventionnels pas toujours recommandables*. www.sauvonsnotrepeau.fr

(143) *Le rôle crucial du dioxyde de titane dans les produits pharmaceutiques modernes*. La Titanium Dioxide Manufacturers Association (TDMA 2019). https://tdma.info/fr/le-role-crucial-du-dioxyde-de-titane-dans-les-produits-pharmaceutiques-modernes/?fbclid=IwAR0oWuRA0YChXO1opOtyp2jG_Bc0OVb3ggDqclKdwAMRCNZj5jOvaaP54BU

(144) Greko C. (1999). *Growth promoters ; Acta Vet Scand Suppl*. P 92:87-100

(145) Raclot.C (2015). *Synthèse de l'hélianthine*. Bac S Centres étrangers 2015. www.chimix.com consulté le 04/09/2021 sur <http://www.chimix.com/index.htm>

(146) (2017). *Sudan I*. chemical book. Consulté le 04/09/2021 sur https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB9489556.htm

(147) *1,3-DIPHENYLTRIAZENE*. CAMEO chemicals. Consulté le 04/09/2021 sur <https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/20116>

(120) Kazemostami, M. (2017). "Facile preparation of Λ -shaped building blocks: Hünlich-base derivatization". Synlett. 28: 1641–1645

(148) Georges Bruhat. (2005). *Optique* (sixième édition). Collection les cours de référence, Dunod, 1152p.

(149) Skoog, et. al. (2007). *Principles of Instrumental Analysis* (pp. 349-351). Thomson Brooks/Cole, 6^{ème} édition.

(150) G. Burgot et J.L. Burgot. (2002). *Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications, méthodes chromatographiques, électrophorèses et méthodes spectrales*. Tec&Doc Lavoisier.

(151) Daniel C. Harris. (2003). *Quantitative chemical analysis* (6^{ème} édition). Freeman and Company.

(152) Jean-Pierre Péré. (1999). *Techniques spectroscopiques en biochimie analytique*. CRDP Aquitaine.

(153) Robert Sève. (2009). *Science de la couleur : Aspects physiques et perceptifs* (p121-122). Marseille, Chalagam, 374p . ISBN 978-2-9519607-5-6 et 2-9519607-5-1.

(154) (19 septembre 2016). *L'éclairage de la salle de culture*. In Vitro Lab. Consulté le 04 mars 2021 sur <https://invitrolab.fr/articles.php?lng=fr&pg=210&tconfig=|0|on> .

Résumé :

Les additifs sont des substances ajoutées intentionnellement en petite quantité aux produits pour répondre aux demandes du consommateur. Sous cette classe sont regroupés les colorants. On s'intéresse à la famille des colorants diazoïques, en abordant le mécanisme réactionnel de diazocopulation.

Nous avons procédé à la synthèse de l'hélianthine, le Sudan I et le 1,3-diphényltriazène suivie de leur identification et une étude de leur stabilité.

Les résultats de la synthèse des trois colorants (rendements de 82,06% pour le MO, 77,20% pour le Sudan I et 76,39% pour 1,3-diphényltriazène, et leur identification selon leurs caractères macro et microscopiques, la détermination de leurs P_f spécifiques à l'aide du banc Kofler et de leur maximum d'absorption par technique spectrophotométrique UV-Visible) coïncident avec la littérature, ceux de l'étude de stabilité montrent leur sensibilité aux variations du pH, température, lumière et oxydants.

Il s'agit de colorants instables et toxiques, de ce fait, cette étude est si préliminaire qu'elle doit être améliorée par des perspectives et complétée par des moyens plus avancés.

Mots clés :

Additifs, colorants diazoïques, diazocopulation, synthèse, identification, stabilité.

Abstract :

Additives are substances intentionally added in small quantities to products to satisfy the consumer demands. In this class are grouped dyes. We are interested in the family of diazo dyes, addressing the mechanism reaction of diazocopulation.

We proceed the synthesis of these dyes: helianthine, Sudan I and 1,3-diphenyltriazene followed by their identification and the study of their stability.

The results of synthesizing the three dyes (A yield of 82,06% for MO, 77,20% for Sudan I, 76,39% for 1,3-diphényltriazène, and their identification according to their macro and microscopic characteristics, the determination of their specific melting points using Kofler bench, and their maxima of absorption by UV-Visible spectrophotometric technic) coincide with the literature, those of the stability study show that those dyes are sensitive to variations in pH, temperature, light and oxidants.

These dyes are unstable and toxic; therefore, this study is so preliminary that it needs to be improved by perspectives and supplemented by more advanced means.

Key words :

Additives, diazo dyes, diazocopulation, synthesis, identification, stability.

تلخيص :

المواد المضافة هي مواد يتم إستعمالها عن قصد وبكميات صغيرة في المنتجات لتلبية طلبات المستهلك. تنتمي إلى هذه الفئة عائلة الملونات. تناولت هذه الدراسة عائلة الملونات ثنائية الأزويك التي تنتج عن طريق تفاعل ثنائي الأزويك.

قمنا بتوليف الهليانثين والسودان 1 و 3،1-ثنائي فينيل تريزين متبوعًا بتعيين خصائصها (التعرف عليها) ودراسة استقرارها.

تتطابق نتائج توليف الملونات الثلاثة (المردود المقدر بـ 82.06% بالنسبة للهليانثين، 77.20% السودان 1 و 76.39% بخصوص 3،1-ثنائي فينيل تريزين، والتعرف عليها إنطلاقًا من خصائصها العينية والمجهريّة، تحديد درجة إنصهارها الموافقة باستخدام بنك كوفلر وأقصى موجة امتصاص بالنسبة لها عن طريق تقنية قياس الطيف الضوئي) مع المراجع، وتظهر نتائج دراسة الإستقرار حساسيتها للتغيرات في الأس الهيدروجيني ودرجة الحرارة والضوء والمؤكسدات.

هذه الملونات غير مستقرة وسامة، لذلك فإن هذه الدراسة أولية للغاية بحيث يجب تحسينها من خلال المنظورات واستكمالها بوسائل أكثر تقدمًا.

الكلمات المفتاحية :

إضافات، ملونات ثنائية الأزويك، تفاعل ثنائي الأزويك، توليف، تعيين خصائص، استقرار.