

UNIVERSITE D'ANTANANARIVO
ECOLE NORMALE SUPERIEURE
DEPARTEMENT DE LA FORMATION INITIALE
SCIENTIFIQUE :
C. E. R Physique Chimie

MEMOIRE DE C. A. P. E. N

DETERMINATION DE QUELQUES ELEMENTS
MINERAUX ET METAUX LOURDS DANS DES
COLORANTS SYNTHETIQUES
ALIMENTAIRES CAS E102, E122, E133

Présenté par :
RAZAFINJANAHARY
Lajngo Herilalao Voavirinina

Année Universitaire :
2011 - 2012

Présenté, le 27 Juin 2013



UNIVERSITE D'ANTANANARIVO
ECOLE NORMALE SUPERIEURE
DEPARTEMENT DE FORMATION
INITIALE SCIENTIFIQUE :
C.E.R. PHYSIQUE CHIMIE



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE POUR L'OBTENTION DU CERTIFICAT D'APTITUDE
PEDAGOGIQUE DE L'ECOLE NORMALE (C.A.P.E.N).

N° d'ordre : 318/PC

DETERMINATION DE QUELQUES ELEMENTS MINERAUX ET METAUX LOURDS DANS DES COLORANTS SYNTHETIQUES ALIMENTAIRES, CAS E102, E122, E133.

Présenté par : RAZAFINJANAHARY Laingo Herilalao Voavinirina

Présenté, le 27 juin 2013

MEMBRES DE JURY :

Présidente : Madame RATOMPOMALALA Harinosy

Juges : - Monsieur ANDRIANARIMANANA Jean Claude Omer

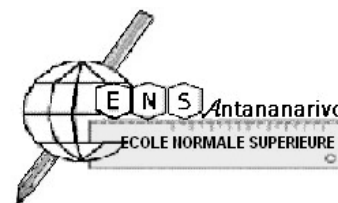
- Madame RAHARIJAONA Solomalala Parsonnette

Rapporteur : Monsieur RAJAOMANANA Hery

Année universitaire : 2011-2012



UNIVERSITE D'ANTANANARIVO
ECOLE NORMALE SUPERIEURE
DEPARTEMENT DE FORMATION
INITIALE SCIENTIFIQUE :
C.E.R. PHYSIQUE CHIMIE



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE POUR L'OBTENTION DU CERTIFICAT D'APTITUDE
PEDAGOGIQUE DE L'ECOLE NORMALE (C.A.P.E.N).

N° d'ordre : 318/PC

DETERMINATION DE QUELQUES ELEMENTS MINERAUX ET METAUX LOURDS DANS DES COLORANTS SYNTHETIQUES ALIMENTAIRES, CAS E102, E122, E133.

Présenté par : RAZAFINJANAHARY Laingo Herilalao Voavinirina

Présenté, le 27 juin 2013

MEMBRES DE JURY ;

Présidente : Madame RATOMPOMALALA Harinosy

Juges : - Monsieur ANDRIANARIMANANA Jean Claude Omer

- Madame RAHARIJAONA Solomalala Parsonnette

Rapporteur : Monsieur RAJAOMANANA Hery

Année universitaire : 2011-2012

Dédicaces

A mes chers parents

A mes chers frères et sœurs

A Jajoro

A tous ceux qui me sont chers

A toute la promotion KMTANA de l'Ecole Normale Supérieure

Remerciements

Que Dieu soit loué pour son amour, sa grâce et sa bonté.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à *Monsieur RAJAOMANANA HERY, Maitre de conférences*, avec qui j'ai eu le grand plaisir de travailler tout au long de ce mémoire. Je lui adresse ma gratitude pour sa disponibilité, les conseils, l'encouragement, la patience et l'amabilité dont il a fait preuve tout au long de notre collaboration.

J'exprime ma gratitude à *Madame RATOMPOMALALA Harinosy, Maitre de conférences*, pour avoir assuré la présidence de mon jury de soutenance. Qu'elle trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Mes plus sincères remerciements vont également à *Monsieur ANDRIANARIMANANA Jean Claude Omer, Professeur titulaire* et *Madame RAHARIJAONA Solomalala Parsonnette, Maitre assistante*, d'avoir acceptés de participer à ce jury. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je remercie tout particulièrement à tous les techniciens du Centre National des Recherches sur l'Environnement, de m'avoir accueilli au sein de son équipe, et d'avoir partagé son expérience en me transmettant des conseils pertinents, sa disponibilité. Je lui suis profondément reconnaissant de m'avoir conseillé.

Je remercie aussi toute ma famille, surtout mes Parents de m'avoir soutenu durant mes études dans l'Ecole Normale Supérieure.

Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

Merci à tous !

Table des matières

INTRODUCTION-----	01
<u>PREMIERE PARTIE : Généralités sur les colorants ;</u>	
I. HISTORIQUE -----	03
II. DEFINITION -----	04
III. EXIGENCE ET COMPROMIS DES COLORANTS	
III-1) Stabilité des colorants-----	05
III-2) Conservation et précaution d'emploi-----	06
III-3) Pureté des colorants-----	06
III-4) Solubilité-----	08
III-5) Dose journalière admissible-----	08
III-6) Concentration maximale-----	08
III-7) Rôle et actions spécifiques-----	09
IV. LES CONSTITUANTS DES COLORANTS ALIMENTAIRES	
IV-1) Les matières colorantes principales-----	10
IV-2) Les matières colorantes accessoires -----	11
IV-3) Les métaux lourds-----	12
IV-4) Les adjuvants-----	12
IV-4-1) Le chlorure	
IV-4-1-1) Caractères analytiques-----	13
A) Réaction de précipitation-----	13
B) Réaction de dégagement du chlore-----	13
a) Réaction de dégagement. Passage du chlorure au chlore moléculaire-----	13

b) Caractérisation du chlore dégagé-----	14
IV-4-1-2) Le chlorure en tant que chlorure de sodium-----	14
A) Etat naturel-----	14

B) Structure cristalline de chlorure de sodium-----	15
IV-4-2) Le sulfate	
IV-4-2-1) Caractères analytique-----	18
IV-4-2-2) Le sulfate en tant que sulfate de sodium-----	18
IV-5) Les minéraux sous forme des métaux	
IV-5-1) Le plomb-----	18
IV-5-1-1) Propriétés physique-----	19
IV-5-1-2) Propriété chimique-----	19
IV-5-1-3) Utilités-----	20
IV-5-1-4) Composés du plomb-----	21
a) Hydrure-----	21
b) Oxydes et hydroxydes-----	21
c) Combinaisons halogénées-----	22
d) Sulfure-----	22
e) Sels d'acides oxygénés et sels d'acides organiques-----	22
IV-5-2) Le chrome-----	23
IV-5-2-1) Propriétés physiques-----	23
IV-5-2-2) Propriétés chimiques-----	24
IV-5-2-3) Utilités-----	24
IV-5-2-4) Composés du chrome-----	24
a) Etat d'oxydation +2-----	25
b) Tat d'oxydation +3-----	25
c) Etat d'oxydation +4 -----	25
d) Etat d'oxydation +5 -----	25
e) Etat d'oxydation +6-----	26
V) CLASSIFICATION ET LES DIFFERENTS TYPES DES COLORANTS ALIMENTAIRES	
V-1) Les différents types des colorants-----	28
V-2) Les classifications des colorants alimentaires	

V-2-1) Classification tinctoriale-----	29
V-2-2) Classification par famille chimique	
V-2-2-1) Les colorants azoïques-----	31
V-2-2-2) Les colorants anthraquinoniques-----	31
V-2-2-3) Les colorants indigoïdes-----	31
V-2-2-4) Les colorants di- et triphénylméthanes-----	31
V-2-2-5) Les colorants xanthéniques-----	32
V-2-2-6) Les colorants phtalocyanines-----	32
V-2-2-7) Les colorants nitrés et nitrosés-----	32
V-2-2-8) Les colorants porphyrines-----	32
V-2-2-9) Les colorants anthocyanines-----	33
V-2-2-10) Les colorants caroténoïdes-----	33
V-2-2-11) Les colorants bétalaïnes-----	33
V-2-2-12) Les colorants isoalloxazines-----	34
V-2-2-13) Les colorants inorganiques-----	34
VI) THEORIE DE LA COULEUR-----	34
VII) CHOIX DES ECHANTILLONS -----	36
VIII) LES NORMES RECOMMANDEES PAR LE CCA DE CES TROIS COLORANTS-----	37
IX) LES EFFETS THERAPEUTIQUE DES CES ELEMENTS ET DE CES COLORANTS	
IX.1) Effets de chlorure sur la santé-----	39
IX.2) effets de sulfates sur la santé-----	40
IX.3) effets du plomb sur la santé-----	40
IX.4) effets du chrome sur la santé-----	41
IX.5) effets des trois colorants alimentaires (E133, E102, E122) sur la santé-----	42

PARTIE II : ANALYSE CHIMIQUE DES ELEMENTS DANS DES COLORANTS ET SES EFFET THERAPEUTIQUES

I)	GENERALITES -----	43
II)	Analyse qualitative des métaux lourds (chrome et plomb)	
a)	Principe-----	43
b)	Réactions chimiques utilisées-----	43
c)	Matériels utilisés-----	43
d)	Produits utilisés-----	44
e)	Mode opératoire-----	44
f)	Résultats -----	45
g)	Interprétation-----	45
III)	DOSAGE DES METAUX DANS LES TROIS COLORANTS ALIMENTAIRES	
III-1)	Méthodes spectroscopiques-----	45
III-2)	Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique	
III-2-1)	Principe de la méthode -----	46
III-2-2)	L'appareillage -----	47
III-2-3)	Limite de détection-----	49
III-2-4)	Précaution à suivre pendant la manipulation-----	49
III-2-5)	Détermination de la teneur en plomb et en chrome	
a)	Matériels utilisés -----	50
b)	Produits utilisés -----	50
c)	Mode opératoire -----	50
d)	Expression des résultats-----	52
IV)	DOSAGE DES IONS SULFATES ET CHLORURES DANS LES TROIS COLORANTS	
IV-1)	Détermination de teneur de chlorure calculé en tant que chlorure de sodium	
a)	Principe -----	54

b) Réactions chimiques utilisées-----	54
c) Matériels utilisés -----	55
d) Produits utilisés -----	55
e) Mode opératoire-----	55
f) Expression des résultats-----	57
g) Nombre de déterminations-----	57

IV-2) Détermination de teneur de sulfate calculé en tant que sulfate de sodium.

a) Principe -----	59
b) Réaction chimique utilisé-----	59
c) Matériels utilisés-----	59
d) Produits utilisés -----	60
e) Mode opératoire -----	60
f) Nombre de déterminations-----	61
g) Expression de résultat-----	61

V) CALCULS D'ERREUR

1) Les sources d'incertitudes-----	63
2) Erreurs fortuites -----	63
3) Calcul d'incertitude sur la détermination de teneur en plomb et en chrome-----	64
4) Calcul d'incertitude sur la détermination de teneur en chlorure-----	65
5) Calcul d'incertitude sur la détermination de teneur en sulfate-----	66

VI) INTERPRETATION DES RESULTATS----- 67

TROISIEME PARTIE : fiche pédagogique

I) les six niveaux taxonomiques de Bloom----- 69

II) fiche pédagogique des travaux pratiques

II-1) fiche de préparation----- 70

II-2) exemple de compte rendu----- 79

II-3) recommandation----- 81

II-4) analyse taxonomique des questions----- 81

III) fiche pédagogique du cours----- 83

Conclusion-----	95
Documentations-----	97
Annexes	

LISTES DES FIGURES

PREMIERE PARTIE

Figure I.1 Représente le déplacement de l'absorption de la longueur d'onde vers le domaine de visible -----	10
Figure I.2 Représente les longueurs d'ondes limites de chaque couleur-----	11
Figure I.3 La structure d'un cristal de chlorure de sodium-----	16
Figure I.4 La représentation des courbes de solubilité et de cryoscopie-----	17
Figure I.5 Les trois colorants E133, E102, E122-----	36
Figure I.6 Les couleurs des trois colorants E133, E102, E122-----	36

DEUXIEME PARTIE

Figure II.1 spectrophotométrie d'absorption atomique A20 VARIAN-----	49
Figure II.2 Les prises d'essai des trois colorants dans le bain de sable-----	51
Figure II.3 les filtrations des prises d'essais minéralisés-----	51
Figure II.4 Courbe d'étalonnage du plomb et du chrome-----	53
Figure II.5 Les trois colorants contenant de solution de Carrez I et II et le charbon actif----	56
Figure II.6 Les filtrats des trois colorants-----	56
Figure II.7 Les précipités de chlorure d'argent et la couleur rouge-brune de thiocyanate d'argent -----	57
Figure II.8 Les trois colorants contiennent de chlorure de baryum sur les plaques chauffantes-----	61

LISTES DES TABLEAUX

PREMIERE PARTIE

Tableau I.1 Seuils limites des matières extractibles à l'éther, classés par ordre alphabétique---	06
Tableau I.2 Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissance-----	10
Tableau I.3 Pourcentages des isotopes les plus stables du plomb naturel, classés par nombres de masse décroissant-----	19
Tableau I.4 Liste des colorants alimentaires, classée par ordre croissante de code CEE-----	29
Tableau I.5 Tableau des normes recommandées par CCA des trois colorants alimentaires. ---	37
Tableau I.6 Tableau récapitulatif des risques causés par les éléments principaux des trois colorants. -----	41

DEUXIEME PARTIE

Tableau II.1 le tableau de résultat de teneur en plomb et en chrome dans les trois colorants---	53
Tableau II.2 Tableau représentant les différentes valeurs de dilutions et de masse dans les trois colorants-----	58
Tableau II.3 tableau récapitulatifs des résultats des chlorures dans les trois colorants-----	59
Tableau II.4 tableau récapitulatifs de masse de papier filtre et celle de sulfate de baryum après calcination-----	62
Tableau II.5 Tableau de pourcentage d' d'ion sulfate calculé en tant que sulfate de sodium dans la prise d'essai-----	62

Tableau II.6 Tableau représentant des erreurs sur la teneur de chrome et de plomb dans les trois colorants alimentaires. ----- 65

Tableau II.7 Tableau récapitulatif des erreurs relatives de teneur en chlorure calculé en tant que sel de sodium dans les trois colorants alimentaires. ----- 66

Tableau II.8 Tableau récapitulatif des erreurs relatives de teneur en chlorure/sulfate calculé en tant que sel de sodium dans les trois colorants alimentaires. ----- 67

Tableau II.9 Tableau de comparaison de résultat aux normes par CCA----- 67

TROISIEME PARTIE

Tableau III.1 Les six niveaux taxonomiques de BLOOM ----- 69

Liste des abréviations

A: Artificiel

ADN: Acide DésoxyeiboNucléique

AESA: Autorité Européenne de Sécurité Sanitaire des Aliments (EFSA : European Food safety Authority)

BBT: bleu de bromothymole

CCA : La Commission du Codex Alimentarius (CAC: Codex Alimentarius Commission).

CCFAC: Codex Committee on Food Additives and Contaminants

CEE : Communauté Economique Européenne

CNRE : Centre National des Recherches sur l'Environnement

DJA : Dose Journalière Admissible

DOPA : Dihydroxyphénylalanine

ENS : école normale supérieure

FAAS: Flame Atomic Absorption Spectroscopy

FAO: Food and Agriculture Organization

IR : Infrarouge

JECFA : Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives and Contaminants(le comité d'experts communs pour les additifs).

KCN : cyanure de potassium

LCAO :Linear Combination of Atomic Orbitals (CLAO : Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques)

N: Naturel

NS : Non Spécifiée

OMS: Organisation Mondiale de la Santé (**WHO:** World Health Organization)

pH : potentiel d'Hydrogène

PPP : Pariser-Parr-Pople

S: Synthétique

UV : Ultra-violet

UV-VIS : Ultra-violet Visible

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Pour choisir ce que nous mangerons, et qui deviendra partie intégrante de notre corps, nous exigeons que le produit soit non seulement bon pour notre santé, mais aussi soit désirable, donc d'une couleur séduisante et qui nous semble « normale ». Et nos fournisseurs, maraîchers ou industriels, nous offrent les produits qui excitent notre imaginaire et répondent à nos critères conscients et inconscients : fruits et légumes sélectionnés pour leur aspect plutôt que pour leur saveur, saumon fumé d'un joli rose, sirop de menthe d'un vert franc (alors qu'il est naturellement incolore), etc.

Depuis des temps reculés, l'homme a coloré ses mets, par les produits naturels comme les végétaux comestibles (carotte, betterave,...) et les extraits d'origine animale ou végétale non habituellement consommées (comme rouge cochenille provenant d'un insecte d'Amérique centrale (*Coccus Cacti*), stigmat de crocus (*safran*), afin de provoquer l'appétence du consommateur.

La couleur est l'une des qualités premières d'un aliment qui donnera envie de le manger. Elle est associée aussi bien à une saveur spécifique qu'à l'intensité de cette saveur.

D'où l'utilisation de colorants, que d'ailleurs nos grands-mères utilisaient spontanément en badigeonnant leurs brioches et leurs rôtis en croûte de jaune d'œuf afin de les rendre encore plus tentants. Ces colorants alimentaires sont largement utilisés dans notre quotidien, pour colorer les pâtisseries, les produits laitiers, les boissons, les confiseries, les excipients des médicaments, les charcuteries, le caviar,...

Les colorants alimentaires, sauf exception, sont des molécules organiques accompagnées des diverses autres molécules qui peuvent être organique ou minérale ; c'est pourquoi on a choisi le thème : « **détermination de quelques éléments minéraux et métaux lourds dans des colorants synthétiques alimentaires, cas E102, E122, E133** ». Souvent, quand on parle de colorants en chimie, on regarde toujours des molécules complexes qui sont le responsable de ses couleurs. Ici on s'intéresse aux autres éléments inorganiques dans ces colorants. Ces éléments minéraux sont-ils nocifs à la santé ?

Du point de vue pédagogique, l'étude plus profonde des propriétés et de l'analyse des constituants minéraux de ces colorants permet d'avoir des idées aux fabrications de

préparation de l'enseignement-apprentissage des chapitres de la leçon de chimie minérale abordés au Lycée.

Le manuscrit comporte donc trois grandes parties :

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les colorants alimentaires et leurs constituants minéraux.

La deuxième partie fait l'objet des différentes méthodes d'analyse de ces éléments minéraux que nous avons pu effectuer au sein du CNRE (Centre National de Recherches sur l'Environnement) et également les effets sur la santé.

La troisième partie de notre étude est consacrée aux propositions des fiches pédagogiques sur des leçons de chimie minérale au secondaire.

Nous y avons traité :

- Les travaux pratiques sur des tests d'identification des ions.
- Les additifs alimentaires : les colorants alimentaires.

Enfin, nous terminons le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

PREMIERE PARTIE

PARTIE I : *GENERALITES SUR LES COLORANTS*

I-HISTORIQUE [B7, w12, w30]

Vers 15000 ans avant Jésus-Christ (période de paléolithique) les premiers colorants étaient des colorants naturels ou des pigments minéraux utilisés dans les grottes de Lascaux comme le charbon de bois d'os ou argile : c'est un charbon minéral ou encore de l'oxyde de manganèse, les oxydes de fer pour les jaunes, les ocres et les rouges, les oxydes de manganèse pour les bruns.

Vers 1500 avant Jésus-Christ, les Egyptiens utilisaient le safran (jaune), le pastel (bleu), la garance (rouge) comme colorants.

Dès 1834, les chimistes Runge avait indiqué comme réaction caractéristique de l'aniline, la couleur pourpre qu'elle donne avec le chlorure de calcium et la couleur violette qu'elle prend lorsqu'elle est chauffée en présence de chlorure d'or. Malheureusement ces faits passèrent inaperçus. Dix ans plutard, le chimiste Allemand A.W Hoffman confirma ces observations donnant les premières applications industrielles.

Jusqu' en 1850, il n'y a que des colorants naturels qui sont utilisés dans les aliments comme la chlorophylle pour le vert, la peau de raisin noir pour le noir, la carotte pour l'orange, la betterave pour le rouge,...

En 1856 le chimiste Anglais William Perkin synthétisa comme par hasard «*la mauvéine* » (ou pourpre d'aniline ou violet d'aniline), qui était le premier colorant artificiel : c'est un colorant des textiles.

En 1859, Verguin, chimiste français, fit la synthèse de la «*fuchsine*» (couleur rouge magenta) à partir de la toluidine. D'autres colorants seront également obtenus à partir de ce colorant.

La chimie des colorants se développa alors très rapidement ; citons quelques dates :

P.Griess, obtenait les premiers colorants diazoïques à partir de l'aniline et du phénol, en 1862.

En 1863, c'est la fabrication du violet et du violet d'Hoffman.

La fabrication du bleu de Bismarck et du vert d'iode est apparue en 1865. En 1867, c'était la synthèse du violet de Paris. Il y a aussi une synthèse de l'alizarine, en 1868, par Graebe et Libermann ;

C'est en 1882, que le premier colorant alimentaire synthétique apparut : « le jaune quinoléine »

D'autres colorants synthétiques remplacent peu à peu les colorants naturels.

Aujourd'hui, la synthèse, la fabrication et les applications pratiques des colorants font l'objet de très importantes recherches :

- dans l'industrie textile
- dans l'industrie photographique
- dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique
- dans l'industrie des matières plastiques
- dans l'industrie agroalimentaire,
-

II- DEFINITIONS

Lorsqu'on introduit le concept de teinture, il ne faut pas amalgamer les notions de colorant et de pigment. Même si tous les deux se présentent sous une même forme, avec des structures chimiques parfois similaires, ils se différencient pourtant dans leurs propriétés et leur utilisation. Le critère de nuance est leur solubilité en milieu aqueux :

- un **colorant** est soluble dans le milieu qu'il colore. Chaque molécule forme une liaison avec le substrat. On applique des colorants aux textiles, aux papiers, au cuir, aux aliments,

- un **pigment** est insoluble dans le milieu qu'il colore ; il forme une suspension. Il constitue souvent des agrégats de molécules prisonnières dans le milieu du fait de leur taille. Les pigments colorent les peintures, les encres, les plastiques, [w6]

Les colorants alimentaires sont des *additifs alimentaires* qui sont ajoutés aux aliments essentiellement pour les raisons suivantes : [w11]

- Compenser les pertes de couleur dues à l'exposition à la lumière, à l'air, à l'humidité et aux variations de température ;
- Renforcer les couleurs naturelles ;
- Ajouter de la couleur à la surface des aliments qui, dans le cas contraire, n'auraient pas de couleur ou une couleur différente.

Les colorants alimentaires sont donc des substances qui ajoutent ou redonnent de la couleur à des denrées alimentaires. Ils peuvent s'agir de constituants naturels de *denrée alimentaire* ou d'autres sources naturelles, qui ne sont pas normalement consommés comme aliment en soi et qui ne sont pas habituellement utilisés comme ingrédients caractéristiques des aliments. [w20]

III-EXIGENCE ET COMPROMIS DES COLORANTS

III-1) Stabilité des colorants [B10, B2]

Le produit obtenu doit avoir un pouvoir colorant sûr, stable, reproductible, fidèle et efficace.

Des quantités faibles doivent être utilisées afin d'avoir une solubilité et une fixation correcte aux molécules alimentaires. La stabilité des colorants est dépendante de différents facteurs comme la lumière, le pH, la chaleur et l'activité d'enzymes.

Les colorants alimentaires les plus instables sont les colorants naturels qui sont particulièrement sensibles à la composition de l'aliment, aux conditions du procédé et à l'emballage. Les principaux facteurs qui interviennent sont les suivants :

- **La lumière** : l'exposition à la lumière ou au rayonnement UV entraîne des décolorations importantes par modification au niveau des doubles liaisons. Ceci affecte en particulier les boissons et les jus de fruits ; la nature de l'emballage joue donc un rôle prépondérant.

- **Le pH** : certains colorants comme les caroténoïdes et la curcumine ne sont pas influencés. Pour les colorants affectés, les effets sont, outre un changement de couleur, des dépôts à pH faible.

- **La chaleur** : Certains colorants (les plus stables) peuvent résister une température élevée. Par exemple, le caroténoïde résiste à des températures jusqu'au 100°C.

- **Les oxydations enzymatiques** : les enzymes (en particulier la polyphénoloxydase responsable du brunissement des fruits) ont pour effet de dégrader un certain nombre de colorant particulièrement sensibles. Ces oxydations sont le plus souvent catalysées par la

présence d'ions métalliques bivalents (fer, cuivre,...). L'activité des enzymes peut être inhibée par un traitement ou une conservation à l'abri de l'oxygène.

III-2) Conservation et précaution d'emploi [w14]

Les colorants sont particulièrement sensibles à 4 facteurs :

- **Le pH** : certains colorants peuvent présenter selon l'acidité du produit des colorants variables.
- **La lumière** : le premier facteur de dégradation d'un colorant est la lumière (l'oxydation de certains colorants est accélérée par les rayons ultraviolets).
- **La température** : le rouge de betterave par exemple est très sensible à la température.
- **La teneur en alcool** : peut dissocier certains mélanges de colorants.

III-3) Pureté des colorants [B4, w22]

Pour qu'un colorant soit utilisable, il doit être exempt d'impuretés minérales et organiques, résultant des procédés d'extraction ou de synthèse. Les traces des solvants utilisés dans le colorant sont minimales.

De plus la législation impose des seuils limites quant aux produits secondaires pouvant être retrouvés dans le colorant :

- Matières extractibles à l'éther pas plus de 0,2% dans une solution pH=7 :

Tableau I.1 Seuils limites des matières extractibles à l'éther, classés par ordre alphabétique. [B8]

Matières extractibles à l'éther	Seuils à maximaux
Antimoine (Sb)	50mg/kg
Arsenic (As)	5mg/kg
Baryum (Ba)	50mg/kg
Cadmium (Cd)	5mg/kg
Chrome (Cr)	100mg/kg

Cuivre (Cu)	50mg/kg
Mercure (Hg)	1mg/kg
Nickel (Ni)	200mg/kg
Plomb (Pb)	10mg/kg
Zinc (Zn)	100mg/kg
Métaux lourds	40mg/kg

- ▶ Amine aromatique primaires non sulfonées pas plus de 0,01%.
- ▶ Matières colorantes accessoires pas plus de 6%.
- ▶ Composés organiques autres que les matières colorantes :
 - Sel de calcium de l'acide amino-2-méthyl-5-benzènesulfonique pas plus de 0,2%.
 - Sel de calcium de l'acide hydroxy-3-naphtalèncarboxylique-2 pas plus de 0,3%.
 - Sel disodique du 6,6-oxybis (de l'acide 2-naphtalène sulfonique) pas plus de 0,1%.
 - Forme non oxydée de colorant pas plus de 5%.
- ▶ Perte à la dessiccation à 135° C pas plus de 20%.
- ▶ Perte par déshydratation pas plus de 0,5% (105°C, 3heures).
- ▶ Perte par calcination pas plus de 1%.
- ▶ Chlorure et sulfate calculés en tant que sel de sodium pas plus de 20%.
- ▶ Résidu insoluble dans l'eau pas plus de 3%.
- ▶ Les colorants principaux pas moins de 80%. La plupart sont 85%.

III-4) Solubilité [w22, B4]

La solubilité des colorants dépend de ses natures; les colorants inorganiques sont insolubles dans l'eau et les solvants organiques comme l'alcool, mais certains sont dissous avec effervescence dans l'acide acétique dilué. Des colorants inorganiques sont solubles dans quelques acides minéraux (acide chlorhydrique dilué, acide fluorhydrique, acide sulfurique concentré chaud et acide nitrique dilué).

Des colorants ayant un chromogène organique sont solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Le curcumine est insoluble dans l'eau et dans l'éther mais soluble dans l'éthanol et dans l'acide acétique.

III-5) Dose journalière admissible [w30]

La **Dose Journalière Admissible (DJA)** : est une estimation effectuée par le JECFA de la quantité d'un additif alimentaire, exprimée sur la base du poids corporel' qui peut être ingérée chaque jour pendant toute une vie sans risque appréciable pour la santé.

L'expression *dose journalière admissible « non spécifiée » (NS)* est utilisée dans le cas d'une substance alimentaire de très faible toxicité lorsque, au vu des données disponibles (chimiques, biochimiques, toxicologiques et autres), l'ingestion totale d'origine alimentaire de cette substance découlant de son emploi aux concentrations nécessaires pour obtenir l'effet souhaité et de son niveau naturel acceptable dans l'aliment n'entraîne pas, de l'avis du JECFA, de risque pour la santé.

III-6) Concentration maximale [w30]

La **concentration maximale** d'un additif est la concentration la plus élevée de l'additif établie pour être effectivement efficace dans un aliment ou une catégorie d'aliments et retenue sans danger par la Commission du Codex Alimentarius (CCA). Elle est en général exprimée en mg d'additif/kg d'aliment.

La concentration maximale ne correspond en général ni à la concentration optimale, ni à la concentration recommandée, ni à la concentration normale. Dans le cadre des BPF, la concentration optimale recommandée ou la concentration normale varient pour chaque application d'additif et dépendent tant des effets techniques recherchés que de la denrée spécifique à laquelle l'additif doit être ajouté, en tenant compte du type de matière première, de la transformation des aliments et du stockage après fabrication, du transport et de la manipulation par les distributeurs, les détaillants et les consommateurs.

III-7) Rôle et actions spécifiques [w14]

Les colorants proposés en poudre ou liquide sont, selon leur composition, solubles à l'eau froide, à l'eau chaude, dispersibles dans l'eau ou solubles dans un solvant organique (alcool, huile).

Ils peuvent colorer une masse ou une surface.

Pour obtenir une couleur donnée, 3 méthodes peuvent être envisagées :

- Obtention directe de la couleur

Ex : pour obtenir une couleur noire, on utilise directement le colorant noir de carbone.

- Obtention de la couleur par dilution ou concentration

Ex : bêta-carotène; plus la dilution est très concentrée, plus la couleur est très intense (jaune ananas à jaune orangé).

- Obtention de la couleur par mélange

Ex : la teinte vert menthe est obtenue par mélange (E102) de tartrazine et d'indigotine (E132).

IV-LES CONSTITUANTS DES COLORANTS ALIMENTAIRES

IV-1) Les matières colorantes principales

Un colorant est une substance fortement teintée qui colore le milieu dans lequel elle est introduite en s'y dissolvant. [B7]

Un colorant est une substance ayant la propriété d'absorber une partie du spectre lumineux dans le visible.

La fraction de la lumière réfléchie par le colorant donne sa couleur. L'absorption de la lumière est due à la structure chimique de doubles liaisons conjuguées des groupes chromophores dans les colorants. [B9]

Plus le chromophore comporte de double liaisons conjuguées, plus il absorbe vers les grandes longueurs d'onde.

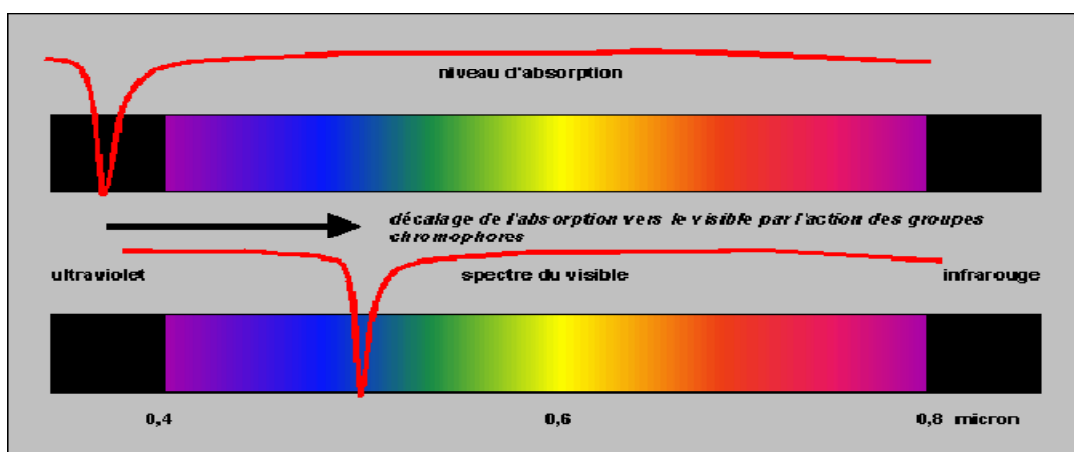


Figure I.1 Représente le déplacement de l'absorption de la longueur d'onde vers le domaine de visible. [w17]

Ainsi le groupe fonctionnel responsable de la couleur du colorant appelé « chromophore » (du grec khrôma= couleur et phero= je porte) qui est un système moléculaire très insaturés, polyoléfines, aromatiques, et l'autre groupe d'atomes peuvent intensifier ou fixer ou changer la couleur due au chromophore appelés « auxochromes », constituent la molécule colorante appelée « chromogène ».

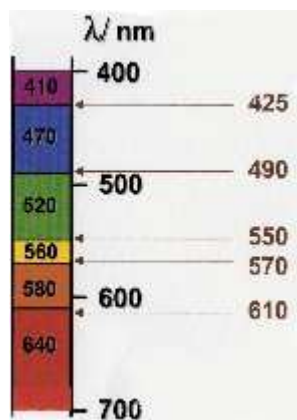
Tableau I.2 Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissance.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupe donneurs d'électrons

Le groupe **auxochromes** (du grec auxo= j'augmente et khrôma= couleur) déplacent donc l'absorption de la molécule :

- vers les grandes longueurs d'onde : on parle d'effet **bathochrome***.
- vers les faibles longueurs d'onde : on parle d'effet **hypsochrome***.

La matière colorante est ainsi toute molécule qui absorbe la lumière visible dans le domaine de longueur d'onde entre 375nm et 750nm. [w15]



- de 400 à 425nm violet
- de 425 à 490 nm bleu
- de 490 à 550nm vert
- de 550 à 570nm jaune
- de 570 à 610nm orange
- de 610 à 700nm rouge

Figure I.2 Représente les longueurs d'ondes limites de chaque couleur. [w17]

IV-2) les matières colorantes accessoires [B4]

Les colorants accessoires comme ces colorants produisent durant le processus de fabrication en plus du (ou des) colorant(s) principal (aux). Tous les colorants autres que le ou (les) colorant(s) adultérant(s) et leur présence sont habituellement détectés dans les chromatogrammes pour identifier les colorants adultérants, nécessitent habituellement une certaine expérience.

IV-3) les métaux lourds [w18]

La définition des métaux lourds dépend du contexte dans lequel on se situe l'objectif et l'étude à réaliser.

Sur le plan scientifique et technique, les métaux lourds se définissent comme :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5.
- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z=11$)
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Le géologue utilise des définitions de métaux lourds plus spécifiques, comme tout métal réagissant avec la pyridine (C_6H_5N).

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic(As), le cadmium(Cd), le chrome(Cr), le mercure(Hg), le nickel(Ni), le plomb(Pb), l'étain(Sn), le sélénium(Se), le zinc(Zn).

Pour les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de **pollution** et de **toxicité** sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Dans le domaine de l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentent un danger pour l'homme et /ou pour l'environnement.

IV-4) les adjuvants

Les adjuvants des colorants alimentaires sont le chlorure et le sulfate. Le chlorure et le sulfate se présentent sous forme de sels de sodium dans les colorants alimentaires.

Le chlorure et le sulfate présentent une quantité notable, dans les colorants alimentaires. C'est pour ça que nous allons procéder à une analyse de ces adjuvants dans la deuxième partie de ce travail. Pour y parvenir, on va étudier ci-dessous les différentes caractéristiques de ces adjuvants.

IV-4-1) Le chlorure

IV-4-1-1) Caractères analytiques

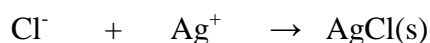
Le chlore peut se présenter soit à l'état libre, gazeux, état moléculaire non ionisé Cl_2 , soit à l'état d'anions divers chlorés.

Nous n'étudierons que l'anion chlorure Cl^- dans lequel le chlore a une électrovalence de -1. L'ion Cl^- est incolore.

Après l'étude d'une réaction de précipitation obtenue par formation de chlorure d'argent, nous étudierons l'oxydation de Cl^- en Cl_2 que nous apprendrons à identifier.

A) Réaction de précipitation

L'anion Cl^- donne, avec le cation Ag^+ du nitrate d'argent AgNO_3 , un précipité blanc, caillebotté de chlorure d'argent AgCl , qui noircit spontanément à la lumière par réduction partielle.



Cette réaction est importante. Quantitative, elle permet le dosage de l'anion Cl^- .

Caractères de solubilité d' AgCl :

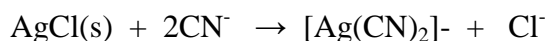
Le chlorure d'argent est insoluble à chaud. De même, il est insoluble dans HNO_3 . Par contre, il est soluble dans l'ammoniaque par formation d'un ion complexe argentiamminé.



Ce complexe argentodiamminé est décomposé par les acides forts, AgCl régénéré précipite à nouveau.



Le chlorure d'argent est également soluble dans diverses solutions d'électrolytes par formation d'ions complexes très stables. Notamment, le cyanure de potassium KCN solubilise AgCl sous forme de complexe argentodicyané.



B) Réaction de dégagement du chlore

a) Réaction de dégagement. Passage du chlorure au chlore moléculaire:

C'est une réaction d'oxydo-réduction. L'anion Cl^- est oxydé en chlore atomique perd un électron et son électrovalence passe de -1 à 0.

Mais l'atomicité du chlore étant 2, une molécule de chlore demandera 2 atomes qui seront donnés par deux ions chlorures.

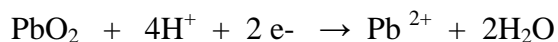


L'oxydant sera le bioxyde de plomb PbO_2 . Au cours de la réaction, il sera réduit en cation plombique Pb^{2+} .

PbO₂ passe à l'état de Pb²⁺ en fixant 2 électrons. Son électrovalence passe de +4 à +2.

La réaction a lieu en milieu sulfurique concentré. Elle sera équilibrée en consommant des protons.

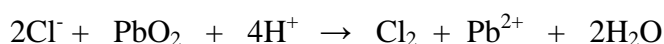
Réaction de réduction :



Les électrons cédés par le réducteur sont fixés par l'oxydation.

La réaction globale est donc la somme des deux réactions partielles.

Réaction d'oxydo-réduction



b) Caractérisation du chlore dégagé :

Par l'observation : les vapeurs de chlore sont verdâtres et suffocantes.

Par une réaction chimique fondée sur le pouvoir oxydant du chlore : le réactif de Villiers, réactif organique formé d'un mélange d'acétate d'aniline et d'orthotoluidine est oxydé par le chlore en donnant des dérivés bleu-violacé.

On peut aussi caractériser le dichlore gazeux Cl_{2(g)} par la décoloration de l'indigo. En effet, l'indigo possède une double liaison centrale responsable de l'absorption de la lumière. Lors de l'addition électrophile du dichlore il en résulte une perte de conjugaison du système pi insaturée et donc une décoloration.

IV-4-1-2) Le chlorure en tant que chlorure de sodium

A) Etat naturel

Le chlorure de sodium existe à l'état naturel, soit en nature, soit à l'état de sels doubles d'où on peut les isoler assez facilement par cristallisation. On les purifie par cristallisation fractionnée.

Le chlorure de sodium est de loin le plus important. On le consomme des tonnages importants qui proviennent des salines et des marais salants.

Pur, le chlorure de sodium n'est pas *hygroscopique*, l'humidité présentée par le sel de cuisine provient de la présence d'impuretés : sels de potassium, de magnésium. Les « sels secs » du commerce de l'alimentation sont additionnés de sels divers, phosphates en particulier, pour empêcher l'humidité et la prise en masse.

C'est une matière première importante pour un grand nombre d'industries : alimentation, salaisons, carbonate de sodium Solvay, soude, chlore, hypochlorites, préparations de l'acide chlorhydrique et de sels divers de sodium. En 1970, il a été consommé dans l'industrie française près de 5 millions de tonnes de chlorure de sodium.

Etant transparent dans l'infrarouge, on fabrique avec lui des prismes de spectrophotomètres destinés à explorer cette zone de rayonnements.

B) Structure cristalline de chlorure de sodium [B8]

Le chlorure de sodium cristallise dans un système cubique simple: les nœuds, qui sont les sommets de cubes élémentaires adjacents, sont occupés alternativement par des ions Na^+ et Cl^- ; on en a la preuve en étudiant, en particulier, la diffraction des rayons X par le cristal, expérience qui indique que le chlore porte 18 électrons (au lieu de 17) et le sodium 10 (au lieu de 11).

Les éléments constitutifs du cristal, sont les mêmes que ceux de la molécule mais les molécules elles-mêmes sont répulsives suivant le signe de la charge de tous les autres ions du réseau. Un ion Cl^- par exemple se trouve entouré en premier lieu par six ions Na^+ ;

- Quatre dans son plan réticulaire, un au-dessus et un au-dessous,
- Qui se trouvent tous exactement dans la même position par rapport à lui et uniformément éloignés d'une distance égale à la $\frac{1}{2}$ longueur R de l'arête du cube élémentaire ; ses plus proches voisins sont ensuite 12 ions Cl^- distants de $R\sqrt{2}$, puis 8 ions Na^+ distants de $R\sqrt{3}$, etc. de la sorte, si l'édification du réseau est bien due, comme celle de la molécule gazeuse, à des attractions électrostatiques, les forces de Coulomb qui s'exercent sur chaque ion ne sont pas les mêmes dans les deux cas et celui-ci n'est pas lié avec la même énergie dans les deux édifices.

Légende :

- **Bleu** : $= \text{Na}^+$
- **Vert** $= \text{Cl}^-$

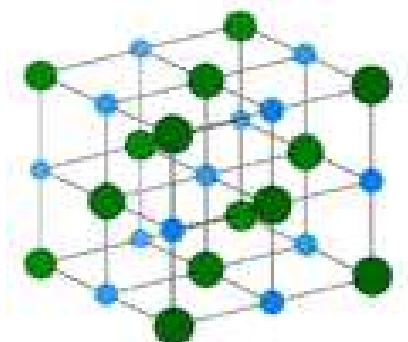


Figure I.3 La structure d'un cristal de chlorure de sodium.

Pour dissocier une molécule de chlorure de sodium NaCl isolée, il faut éloigner progressivement un ion Na^+ ou Cl^- de l'autre jusqu'à rendre infinie la distance qui les sépare ; la force attractive f entre ces ions portant des charges $+e$ et $-e$ et distants de r étant égale à :

$$f = e^2 / 4\pi\epsilon r^2$$

Propriété physique de chlorure de sodium :

Le chlorure de sodium est un solide cristallisé. Lorsque les cristaux se forment à froid par évaporation lente de l'eau salée, ils ont la forme de petits cubes translucides, généralement groupés en pyramides évidées que l'on appelle des trémies.

Par contre si l'on vaporise l'eau par ébullition à 1441°C , le sel se dépose en petits cristaux blancs ; on obtient aussi une poudre cristalline blanche par broyage des trémies.

Lorsqu'on chauffe les trémies, on observe une pulvérisation des cristaux accompagnée de crépitements ; cela est dû à la vaporisation de faibles quantités d'eau interposée entre les petits cubes des cristaux. Si l'on continue de chauffer, le sel fond à une température élevée, voisine de 800°C .

L'expérience quotidienne montre que le chlorure de sodium est très soluble dans l'eau ; sa présence en solution dans l'eau de mer est évidemment liée à cette solubilité. Un litre d'eau froide dissout environ 320 grammes de chlorure de sodium ; un litre d'eau bouillante en dissout 390 grammes ; le sel n'est donc guère plus soluble à chaud qu'à froid mais il se dissout plus rapidement lorsque la température s'élève. [B3]

La représentation des courbes de solubilité et de cryoscopie est la suivante :

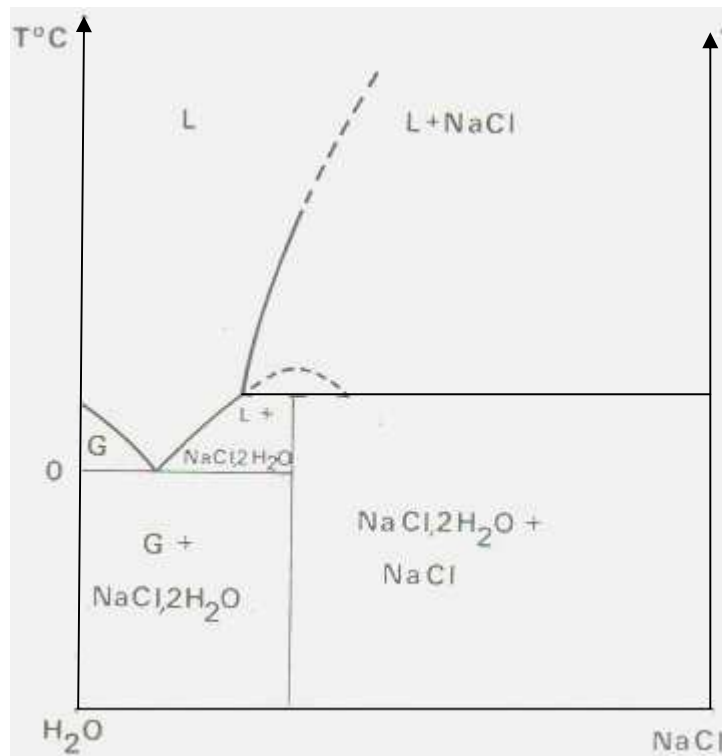


Figure I.4 La représentation des courbes de solubilité et de cryoscopie. [B5]

En abscisses dans deux sens opposés, les pourcentages d'une part du solvant, d'autre part du sel ; en ordonnées on porte les températures.

Le chlorure de sodium rendu liquide par fusion conduit le courant électrique parce qu'il a une structure ionique ; il est en effet formé de particules électrisées que l'on appelle des *ions simples*:

Les ions de chlorure de sodium sont de deux espèces :

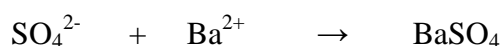
- les ions sodiums Na^+ ;
- les ions chlorures Cl^- . [B3]

IV-4-2) Le sulfate

IV-4-2-1) Caractères analytiques

Réaction de précipitation

L'anion SO_4^{2-} donne avec le cation Ba^{2+} un sel soluble de baryum, un précipité blanc de sulfate de baryum BaSO_4 , insoluble dans les acides forts.



IV-4-2-2) le sulfate en tant que sulfate de sodium

Le sulfate de sodium de formule Na_2SO_4 se présente habituellement soit anhydre, soit hydraté : $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Au-dessus de $32,4^\circ\text{C}$, le sulfate anhydre se dépose et au-dessous de cette température c'est le sel hydraté $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Par chauffage au-dessus de 33°C le sulfate hydraté subit la « fusion aqueuse » en se dissolvant dans son eau de cristallisation.

Il existe un second hydraté à 7 H_2O métastable qui ne peut cristalliser qu'en l'absence des germes du premier.

Le sulfate est soluble dans l'eau (16g% de la solution à 20°C , en sel anhydre). La dissolution du sulfate anhydre est accompagnée par un léger dégagement de chaleur dû à ce que la chaleur d'hydratation l'emporte sur l'absorption de chaleur due à la dissolution. Le sel hydraté au contraire se dissout avec un abaissement de température notable.

Le sulfate de sodium reste facilement en sursaturation.

On utilise le sulfate de sodium dans la fabrication du verre, l'outremer, du sulfure de sodium. Anhydre, il est utilisé au laboratoire pour dessécher des solvants organiques. Le sulfate décahydraté, appelé parfois sel de Glauber, est utilisé en pharmacie comme purgatif.

IV-5) les minéraux sous forme des métaux [B6, B5]

IV-5-1) le plomb

Le plomb est un élément de groupe IVb de la classification périodique, de symbole « Pb », de masse atomique $m(\text{Pb})=207,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, de numéro atomique égale à 82.

La distribution électronique d'atome de plomb est donc la suivante :

Le plomb possède des isotopes allant de 198 à 214 dont les naturels sont stables :

Généralités sur les colorants

Tableau I.3 Pourcentages des isotopes les plus stables du plomb naturel, classés par nombres de masse décroissant.[B6]

Isotopes	Pourcentages
^{208}Pb	52,3
^{207}Pb	22,6
^{206}Pb	23,6
^{204}Pb	1,48

Le plomb est le métal non ferreux le plus récupéré et recyclé.

Le plomb cristallise dans le réseau **cubique** à faces centrées.

V-5-1-1) Propriétés physiques

Le plomb est un métal blanc bleuâtre, mou, facilement rayé à l'ongle et coupé au couteau. Il est brillant quand il vient d'être coupé et puis se ternit assez rapidement à l'air. Le métal en question, laisse une trace noire sur le papier et est relativement **malléable***, mais très peu **ductile*** (c'est la moins ductile des métaux usuels*). Sa densité à 20°C est **$d=11,34 \text{ g.mol}^{-1}$** , cela veut dire que le plomb est lourd.

Le rayon de covalence du plomb $r= 1,46 \text{ \AA}$.

Il fond assez bas : $t_f=327,4^\circ\text{C}$ et il bout vers 1750°C . Sa conductibilité électrique est faible (moins du dixième de celle de l'argent*)

IV-5-1-2) Propriétés chimiques

☞ **Action de l'eau** : l'eau pure désaérée est sans action sur le plomb. L'eau chargée de gaz carbonique l'attaque en donnant un carbonate insoluble qui peut se redissoudre sous forme de carbonate acide dans un excès de gaz carbonique. S'il y a des sels dans l'eau, ce qui est souvent le cas de la plupart des eaux d'alimentation, il se forme un enduit protecteur de carbonate et de sulfate de plomb insolubles.

La vapeur d'eau l'oxyde en oxyde PbO à haute température.

☞ *Action des acides ;*

À température ambiante, le plomb résiste bien à l'action des acides sulfurique, phosphorique, chromique, fluorhydrique, mais il est attaqué par l'acide nitrique. Il est également attaqué par l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique concentrés et bouillants.

Le plomb n'est pas attaqué par les acides en l'absence d'oxydants. L'acide chlorhydrique en l'absence d'air ne réagit pratiquement pas.

En présence d'air tous les acides, même faibles et mêmes les acides organiques comme l'acide acétique dissolvent le plomb ce qui interdit son emploi pour les *instruments culinaires** en raison de sa toxicité. Il se produit une oxydation du plomb puis la dissolution de l'oxyde.

L'acide nitrique, très oxydant, l'attaque vivement à froid avec formation de vapeurs nitreuses et de nitrate $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Certains acides l'attaquent difficilement le plomb pour autre raison. Si leurs sels sont insolubles ou peu solubles, ceux-ci forment une couche protectrice qui arrête la réaction. Il en est ainsi pour l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique.

IV-5-1-3) Utilités

Son bas point de fusion, la facilité avec laquelle on peut le souder, le mouler, le courber, le font utiliser pour la confection de tuyaux destinés aux eaux d'alimentation et au gaz.

Dans l'industrie on utilise souvent des récipients ou appareils en plomb.

Un *tonnage* important sert à fabriquer *les plaques d'accumulateurs*.

Il est fréquemment utilisé pour arrêter des radiations.

Le minium Pb_3O_4 est un pigment rouge employé en peinture pour protéger le fer contre la corrosion. Il existe un autre pigment, appelé mine orange, qui provient de la calcination prolongée de la céruse. Il a la même composition que le minium.

En peinture protectrice on utilisait autrefois la céruse. C'est un carbonate basique.

Le chromate de plomb PbCrO_4 est utilisé en peinture fine sous le nom de jaune de chrome. Il ne faut pas oublier que ces pigments sont toxiques siccatifs en peinture.

Les oxydes de plomb entre dans la fabrication du cristal.

IV-5-1-4) Composés du plomb

Les états d'oxydation sont -4, +2, +4, mais l'état d'oxydation le plus important est le +2. Les composés courants du plomb correspondent à l'état d'oxydation +2. Ce sont des composés plombeux.

a) Hydrure

Il existe un hydrure PbH_4 , instable, auquel correspondent des dérivés organiques importants, dont le plus connu est sans doute le plomb tétraéthyle $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ utilisé comme antidétonant dans les essences pour moteurs à explosion. Le plomb tétraéthyle est toxique comme d'ailleurs l'hydrure PbH_4 .

b) Oxydes et hydroxydes

Plomb (II) 1° Les oxydes connus sont PbO , Pb_3O_4 et PbO_2 .

La combinaison de l'oxyde de plomb (IV) PbO_2 avec l'oxyde de plomb (II) PbO résulte un oxyde salin appelé « le minium » de couleur rouge vif et de formule Pb_2O_4 .

L'oxyde plombeux PbO est très facilement réduit par le charbon ou l'hydrogène.

Soluble dans les acides en donnant des sels plombeux et sert à préparer un certain nombre de sels de plomb solubles dont l'acétate.

2° L'hydroxyde $\text{Pb}(\text{OH})_2$ apparaît sous forme de précipité blanc gélatineux lorsqu'on fait agir un alcali comme de l'ammoniaque sur une solution de nitrate ou d'acétate de plomb. Ce précipité est soluble dans les acides ainsi que dans les alcalis en donnant avec ces derniers des plombites. Déshydraté par chauffage il se transforme en oxyde anhydre PbO .

Plomb (IV). L'électrolyse de solution acide de sel plombeux (dioxyde de plomb) produit à l'anode un dépôt d'oxyde tétravalent anhydre. Il y a oxydation électrolytique à l'anode (procédé de dosage électrolytique du plomb).

C'est un corps insoluble dans l'eau, à caractère acide. Il se combine aux bases fortes en donnant les plombates.

Il oxyde l'acide chlorhydrique en solution en libérant le chlore.



c) Combinaisons halogénées

Plomb (II) -1° le fluorure PbF_2 , blanc et peu soluble.

2° le chlorure PbCl_2 , c'est un sel blanc, d'aspect nacré, fondant à 500°C , bouillant à 954°C , distillable sans décomposition en l'absence d'air. Après fusion et refroidissement, il donne une masse cornée.

Le chlorure PbCl_2 ne s'hydrolyse pratiquement pas.

3° l'iodure PbI_2 se prépare également par double décomposition. L'iodure est moins soluble que le chlorure. Il est très peu soluble à froid (0,76% à 25°C), beaucoup plus à chaud (4,36% à 100°C).

Plomb (IV). Le chlorure PbCl_4 a été isolé mais il est instable. C'est un liquide fumant à l'air, fortement hydrolysable, covalent.

Le tétrafluorure, extrêmement instable, est mal connu, mais le fluoroplombate de potassium est instable à l'air sec.

d) Sulfure

Le sulfure de plomb PbS précipite en noir à partir des solutions de sels de plomb solubles (acétate, nitrate) sous l'action de l'hydrogène sulfuré. En présence d'acide chlorhydrique il se forme passagèrement un chlorosulfure rougeâtre $\text{PbCl}_2 \cdot n\text{PbS}$.

e) Sels d'acides oxygénés et sels d'acides organiques

Plomb (II)- 1° le nitrate $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ et l'acétate $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sont très solubles dans l'eau. Leur solubilité est d'environ 50% à température ordinaire. Les autres sels sont bien insolubles ou peu solubles.

2° le sulfate de plomb PbSO_4 , insoluble, blanc, s'obtient par double décomposition.

3° le chromate PbCrO_4 , insoluble, jaune, est utilisé comme pigment appelé « jaune de chrome ».

4° le carbonate basique ou céruse a été très utilisé comme pigment blanc de base de peinture.

5° les arséniates de plomb, insolubles sont utilisés en agriculture pour lutter contre les insectes, le *doryphore* en particulier. Leur composition est variable suivant les préparations. Ce sont des produits toxiques.

Plomb (IV)- le sulfate de plomb (IV) $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ est un produit jaune décomposable immédiatement par l'eau. Il jouerait un rôle important dans les accumulateurs au plomb.

IV-5-2) le chrome

Le chrome est un élément de groupe VIA de la classification périodique, de symbole « Cr », de masse atomique $m(\text{Cr})=51,996\text{g.mol}^{-1}$ et de numéro atomique est égal à 24 ($Z=24$).

La configuration électronique de cet élément est $(n-1)d^5 ns^1$, et les six électrons périphériques peuvent participer aux liaisons.

Le chrome possède des isotopes allant de 43 à 51 dont cinq(5) sont stables : 46, 47, 48, 49, 50.

Le chrome naturel est ^{48}Cr en 78.45 pour cent. Il a aussi une structure cubique centrée.

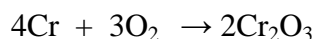
IV-5-2-1) Propriétés physiques

Le chrome est un métal blanc gris à éclat métallique. Il est très dur ; leur *dureté* est égale à 9 dans *l'échelle de Mohs**. Il est difficilement fusible ; en effet la température de fusion $t_f=1890^\circ\text{C}$.

Le chrome est plus léger que le plomb car il a une densité égale à 7,2g.cm.

IV-5-2-2) Propriétés chimiques

Le chrome est inaltérable à l'air à température ordinaire. L'oxygène et la vapeur d'eau ne les oxydent qu'à haute température :



Le chrome est soluble dans l'acide chlorhydrique et sulfurique.

Les 6 électrons périphériques peuvent participer aux liaisons, dans les deux configurations. Les états d'oxydations rencontrés vont +2 à +6.

IV-5-2-3) Utilités

Le chrome métallique est utilisé industriellement en grande quantité pour la préparation d'aciers spéciaux. Il augmente la dureté et la résistance des aciers et permet la fabrication d'aciers inoxydables. Ces aciers spéciaux renferment souvent un troisième métal tel que le nickel.

Pour constituer des résistances électriques on utilise des alliages fer-chrome-nickel appelés « nichromes ». Les « chromel » est un alliage de chrome et de nickel.

Pour suite de sa dureté et de l'acier, principalement dans l'industrie automobile.

Les chromates ou de sels de chrome (III), ils sont utilisés pour le tannage (cuir chromé), pour l'insolubilisation de la gélatine en photographie, pour le mordantage en teinture.

Un certain nombre de pigment chromés sont utilisés en peinture par suite de la vivacité de leurs teintes et de leur excellent pouvoir couvrant. On peut citer le chromate de plomb jaune PbCrO_4 (jaune de chrome), l'oxyde de chrome (III) vert, un jaune de zinc (chromate de zinc et de potassium) etc.....

IV -5-2-4) composés du chrome

Le diagramme potentiel-pH du chrome : précise les conditions de stabilité des diverses espèces en présence d'eau, pour une concentration totale de chrome dissous égal à 1 mole. On y voit que le métal devrait être attaqué par l'eau, puisque la zone de stabilité du métal est située en dehors de celle de l'eau. En réalité, seules les solutions suffisamment acides attaquent le métal, avec formation de sels chromeux, tandis qu'en milieu alcalin un phénomène de passivation intervient, l'hydroxyde $\text{Cr}(\text{OH})_3$ protégeant le métal.

IV-5-2-4-a) Etat d'oxydation +2

☞ **Sels chromeux** : les sels sont stables en solution, mais très réducteur en solution et s'oxyde rapidement à l'air suit l'équation suivante; $\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$
 $E = -0,41\text{V}$.

Les solutions de sels chromeux s'utilisent en oxydimétrie.

☞ **Oxyde et hydroxyde chromeux** : l'hydroxyde chromeux ($\text{Cr}(\text{OH})_2$) s'obtient en traitant une solution de sel chrome(II) par une base, à l'abri de l'air. C'est un précipité jaune extrêmement oxydable.

L'oxyde et l'hydroxyde de chrome (II) sont exclusivement basiques.

IV-5-2-4-b) Etat d'oxydation +3

L'état d'oxydation +3 prend une grande importance qui constitue l'état normal des sels de chrome, ni oxydant, ni réducteur. Les liaisons sont ionocovalentes représenté par Cr^{3+} (en réalité, en solution, il n'existe d'ion Cr^{3+} libres, mais des ions complexes hexacoordinés, tels que $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$).

☞ **les sels chromiques** : sont des composés stables, à l'état solide comme en solution. Ce sont les sels courants de chrome. En solution, les sels ont une forte tendance à la complexation en donnant l'ion $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. les sels chromiques sont bleu violacé en nature comme en solution.

A l'état trivalent, le chrome possède trois électrons célibataires. Tous les composés du Cr (III) sont **paramagnétiques***.

☞ **les oxydes et les hydroxydes chromiques** : l'oxyde Cr_2O_3 est une poudre verte insoluble dans l'eau, mais se dissout dans les acides en donnant des sels chromiques et dans les bases fortes avec formation de « chromites ». L'oxyde chromique (III) est aussi un amphotère.

L'oxyde de chrome constitue le pigment vert des peintures de jardin.

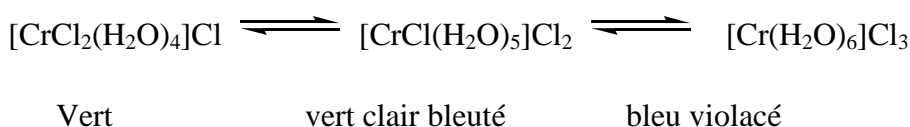
La formule générale de l'hydroxyde de chromique est $[\text{Cr}(\text{OH})_n]^{(n-3)-}$, le plus souvent a une formule $n=6$.

☞ **le chlorure de chrome (III)**: le chlorure chromique anhydre a une formule CrCl_3 qui est une paillette rouge, sublimables. Il est insoluble dans l'eau, il se dissout en présence

d'une trace de chlorure stanneux qui intervient ici comme catalyseur de formation des « aquo » seuls solubles.

Le chlorure de chrome peut être également obtenu, en solution, par action d'acide chlorhydrique sur l'oxyde ou l'hydroxyde, ou par réduction de l'acide chromique en milieu chlorhydrique, on a une solution verte foncée de complexe $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$.

Dans cette série on observe la complexation de zéro, un ou deux atomes de chlore sur trois. Il y a équilibre entre les trois complexes :



☞ **le nitrate de chrome** : la dissolution de l'oxyde Cr_2O_3 dans l'acide nitrique donne une solution bleu-violet dichroïque. Chauffée, elle devient verte puis revient au violet par refroidissement.

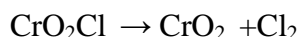
☞ **le sulfate de chrome (III)** : le sulfate de chrome anhydre $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ a une couleur rose pâle, tandis qu'au sulfate de chrome hydraté est violet en solution, qui a une formule $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

☞ **les complexes** : le chrome (III) donne de nombreux complexes. En théorie du champ des ligands, la configuration électronique, du chrome est la même en champ faible et en champ fort, avec 3 électrons. **Le moment magnétique** est donc le même dans tous les complexes de chrome trivalent.

Le chrome (III) est **hexacoordiné**.

IV-5-2-4-c) Etat d'oxydation +4

On connaît peu de composés correspondant à cet état ; ce sont, en particulier les halogénures CrF_4 et CrCl_4 , et surtout l'oxydant CrO_2 en poudre noire. On l'obtient par décomposition thermique du chlorure de chromyle :



IV-5-2-4-d) Etat d'oxydation +5

C'est un état exceptionnel pour le chrome : le seul composé binaire est CrF_5 (fluorure de chrome (IV)) obtenu par action du fluor sur le chrome ; c'est un halogénure de chrome.

IV-5-2-4-d) Etat d'oxydation +6

L'état d'oxydation +6 correspond à l'anhydride chromique CrO_3 et à ses sels appelés chromates $[\text{CrO}_4]^{2-}$ et dichromates $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$, la formule développée de l'anhydride fait apparaître une double liaison de covalence avec chaque atome d'oxygène (liaison σ plus liaison π).

☞ ***anhydride chromique (acides chromiques)*** : l'oxyde CrO_3 est un oxyde acide et l'anhydride de l'acide chromique H_2CrO_4 est un polyacide résultant de la condensation de plusieurs molécules d'acides chromiques ou provenant de l'hydratation d'une seule molécule d'eau avec de plusieurs d'anhydride chromique.

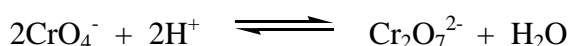
Dans ces composés, le chrome forme une hybridation tétraédrique d^3s , analogue ζ sp^3 . Tous les électrons sont appariés, et ces composés sont **diamagnétique***.

☞ ***chromates. Dichromates*** : les chromates se présentent en cristaux orangés, anhydres, relativement peu solubles dans l'eau (13g environ dans 100g d'eau à 20°C).

Les chromates ont une formule générale M_2CrO_4 (M est un métal). Les chromates alcalins sont solubles mais les chromates alcalino-terreux sont insolubles. La solubilité diminue du calcium au baryum (35mg par litre). Les chromates d'argent, rouge, de plomb, jaune sont insolubles.

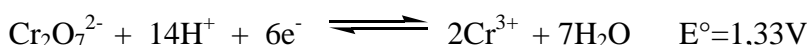
Les solutions de chromates ont une réduction alcaline par suite d'une faible hydrolyse : $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCrO}_4^- + \text{OH}^-$

Quand on passe des chromates aux dichromates, on acidifie une solution de chromate, elle vire du jaune à la couleur orangée des dichromates par suite de l'équilibre :

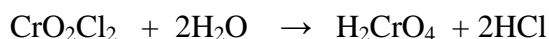


Ce dernier équilibre explique d'autre part la solubilité des dichromates alcalino-terreux. L'addition d'acétate alcalin, diminuant la concentration en ion H^+ et facilite la précipitation.

Les chromates et le dichromates sont des oxydants forts en milieu acide.



☞ **chlorure de chromyle** : le chlorure de chromyle CrO_2Cl_2 est le chlorure d'acide de l'acide chromique. Sous l'action de l'eau il donne de l'acide chromique et de l'acide chlorhydrique :



☞ **Composés « perchlormiques »** : un peroxyde bleu foncé CrO_5 de formule :

Le peroxyde est obtenu par l'ajout de l'eau oxygénée dans une solution très acide de dichromate, on obtient donc une coloration bleue très intense soluble dans l'éther. Cette réaction permet de caractériser des traces de chromate ou de montrer la présence d'eau oxygénée.

V-CLASSIFICATION ET LES DIFFERENTS TYPES DES COLORANTS ALIMENTAIRES

V-1)-Les différents types des colorants [w20]

Il existe trois types de colorants alimentaires :

- **Les colorants naturels (N)** qui sont des colorants provenant d'extraits d'origine animale ou végétale.
- **Les colorants synthétiques (S)** qui sont des colorants fabriqués par synthèse chimique (l'industrie chimique) mais qui existent à l'identique dans la nature.
- **Les colorants artificiels (A)** qui sont des colorants produit par l'art de l'homme et qui n'ont pas d'équivalents dans la nature.

V-2)- les classifications des colorants alimentaires

Les colorants alimentaires peuvent être classés aussi comme les colorants par leur couleur, qui est leur propriété essentielle, par leur famille chimique.

V-2-1)-Classification tinctoriale [w32, B7, w22, w24]

Comme tous les additifs alimentaires, les colorants alimentaires sont répertoriés dans le « Colour Index » : tous ces colorants sont codés par un code européen composé d'une lettre, la lettre E et de trois chiffres, dont celui des centaines est nécessairement le chiffre 1 (un), celui des dizaines correspond à leur couleur : 0 (zéro) pour la jaune, 1 (un) pour l'orange, 2 (deux) pour le rouge, 3(trois) pour le bleu, 4(quatre) pour le vert, 5(cinq) pour le brun, 6(six) pour le noir, 7(sept) pour les colorants minéraux et 8(huit) pour les colorants spéciaux et celui des unités Voici donc le tableau de quelques colorants alimentaires :

Tableau I.4 Liste des colorants alimentaires, classée par ordre croissante de code CEE. [w33]

COULEUR	CODE	NOM	TYPE	DJA*
Jaune	E100	Curcumine	N	NS
Jaune	E101	Lactoflavine	N	NS
Jaune	E102	Tartrazine	A	7,5
Jaune	E103	Orcanète		
Jaune	E104	Jaune de quinoléine	A	0,75 0,5
Jaune	E107	Jaune 2G	A	
Orange	E110	Jaune orangé S	S	2,5
Rouge	E120	Cochenille	N	NS
Rouge	E122	Azorubine (Carmoisine)	S	4
Rouge	E123	Amarante	S	0,75
Rouge	E124	Rouge cochenille	S	0,15 0,75
Rouge	E127	Erythrosine	A	2,5 ou 4
Rouge	E128	Rouge 2G	A	
Rouge	E129	Rouge allura		
Bleu	E130	Manascorubine		
Bleu	E131	Bleu patenté V	A	2,5 ou
Bleu	E132	Indigotine	N ou S	5,0
Bleu	E133	Bleu brillant FCF	S	10
Vert	E140	Chlorophylles	N	NS

Généralités sur les colorants

Vert	E141	Chlorophylles et chlorophyllines, complexes cupriques	N	15,0
Vert	E142	Vert brillant BS	S	5,0
Vert	E143	Vert solide FCF		
Brun	E150a	Caramel pur	N	
Brun	E150b	Caramel sulfité	N	100
Brun	E150c	Caramel ammoniac	N	100
Brun	E150d	Caramel sulfite ammoniacal	N	100
Noir	E151	Noir brillant BN	A	5
Noir	E152	Noir de carbone		
Noir	E153	Charbon végétal	N	
Brun	E154	Brun FK	A	
Brun	E155	Brun chocolat HT	A	
Orange	E160a	Caroténoïdes	N S	NS
Orange	E160b	Caroténoïdes : roccou	N S	NS
Divers	E161	Xanthophylles	N	
Divers	E162	Rouge de betterave	N et S	
Divers	E163	Anthocyanes	N	NS
Jaune	E164	Jaune de gardénia		
Bleu	E165	Bleu de gardénia		
Rouge orangé	E166	Bois de santal	N	
Blanc	E170	Carbonate de calcium	N	
Blanc	E171	Dioxyde de titane	N	
Noir ou rouge ou jaune	E172	Oxydes et hydroxydes de fer	N	
Métal	E173	Aluminium	N	
Métal	E174	Argent	N	
Or	E175	Or	N	
Divers	E180	Fuchsine lithol BK	S	1,5
Divers	E181	Acide tannique	N	
Divers	E182	Orseille		

V-2-2) Classification par famille chimique [w5, w16, w15, B9, B11, w9]

Les colorants alimentaires peuvent être classés aussi selon leur structure chimique par la nature du groupement chromophore :

V-2-2-1) Les 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.

V-2-2-2) Les 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.

V-2-2-3) Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Leur principal chromophore est l'indole (composé bicyclique) que l'on trouve dans certains escargots de mer et la plante indigo.

L'indigo artificiel a été synthétisé la première fois en 1897.

Les colorants indigoïdes sont aussi utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales.

V-2-2-4) Les colorants di- et triphénylméthanés

Les colorants di- et triphénylméthanés dérivent du di- et triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant deux et trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants di- et triphénylméthanés 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 di- et triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton que dans les industries alimentaires. 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.

V-2-2-5) Les colorants xanthéniques

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Ils sont aussi utilisés comme colorant en cosmétique, textile et impression.

V-2-2-6) Les colorants phtalocyanines

Les phtalocyanines possèdent une structure complexe ayant 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.).

V-2-2-7) Les 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. Les colorants nitrosés sont encore moins nombreux et d'un faible intérêt industriel.

V-2-2-8) Les colorants porphyrines [B12]

Les porphyrines sont les dérivées d'un nouveau système aromatique dont le représentant le plus simple est connu sous le nom de porphine. Elles ont une tendance à former des chélates avec de nombreux ions métalliques, le métal étant maintenu solidement entre les quatre atomes d'azote du système qui est plan. Le système de base est rouge-orangé, mais la couleur de chaque représentant dépend également de constituant qu'il porte et de la nature de l'atome métallique central éventuellement présent.

V-2-2-9) Les colorants anthocyanines [w35]

Leurs structures de base sont les flavones qui sont les chromophores. La couleur dépend du pH et est principalement le rouge. Par exemple, le roussissement des feuilles d'automne provient de cette substance.

V-2-2-10) Les colorants caroténoïdes

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

V-2-2-11) Les colorants bétalaïnes

Le nom "bétalaïne" provient du nom latin de la betterave (*Beta vulgaris*), à partir de laquelle elles ont été la première fois extraites et caractérisées en 1958 par une équipe de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zürich.

Les bétalaïnes sont des *hétérosides*, son chromophore est attachée à un ose (sucre simple). Le chromophore dérive de l'acide aminé tyrosine par une synthèse complexe faisant intervenir comme intermédiaire la dihydroxyphénylalanine (DOPA).

Il existe 2 catégories de bétalaïne :

- Les bétacyanines, pigments de couleur rouge à violet
- Les bétaxanthines, pigments de couleur jaune à orange.

La couleur et la stabilité des bétalaïnes dépendent du pH.

La plus étudiés des bétalaïnes est la (ou bétacyanine) aussi appelé rouge betterave car elle peut être isolée à partir de la betterave. Elle est commercialisée comme un colorant naturel pour colorer les aliments. Cependant le monde de l'agroalimentaire s'y intéresse pour ses propriétés *antioxydantes* avec tous les bénéfices positifs pour la santé.

V-2-2-12) Les colorants isoalloxazines

Sa structure est basée sur un noyau de **ptéridine** qui est un composé hétérocyclique à trois cycles [w27]. La propriété essentielle du noyau isoalloxazine est de participer à des transferts d'électrons, soit d'un électron, soit de deux électrons à la fois. Elle participe à l'oxydoréduction de l'oxygène moléculaire en H_2O_2 et à son clivage. [w27]

V-2-2-13) Les colorants inorganiques

Ce sont des colorants qu'ont des chromogènes de structures non organique, c'est-à-dire les non hydrocarbonés, représentent un ensemble également très varié étant donné qu'il inclut tous les autres éléments sous des formes associatives très variées comme le soufre, le cobalt, le mercure, l'antimoine, le fer, le manganèse, le cadmium et le plomb. [w26]

VI-THEORIE DE LA COULEUR [w31, w3]

La vision de la couleur est fondée sur des phénomènes physiques, chimiques et physiologiques. En effet, parmi les ondes électromagnétiques, les seules qui soient perceptibles à l'œil humain celles dont les longueurs d'onde sont situées entre 400 et 700 nm. Elles représentent une partie de celles émises dans le spectre de la lumière du soleil.

Absorbé par la rétine, cette lumière modifie, par une série de réactions photochimiques, la structure des protéines du système visuel. Cette information est transmise par le nerf optique jusqu'au cerveau, ce qui conduit à la perception visuelle.

Lorsque la lumière du soleil ou un rayonnement lumineux analogue dans le domaine du visible atteint un objet où traverse une solution ou un corps transparent, plusieurs phénomènes peuvent se produire.

Si toutes les radiations incidentes sont transmises par réflexion, diffusion ou transparence, le corps nous apparaît alors blanc ou transparent. A l'inverse, si toutes les radiations sont absorbées, le corps est noir.

Si une seule partie des radiations est absorbée sélectivement, la matière nous apparaît colorée.

La première théorie générale qui relie la couleur à la structure moléculaire émanée de chimiste allemand d'Otto Witt en 1876. Ce dernier. L'intensité de la couleur de groupements

insaturé, les chromophores, peut être développée en les attachant aux groupements ionisables, les auxochromes. Ces groupes servent également de points d'interaction avec la fibre par ponts hydrogène.

Ensuite, la théorie quinoïde d'Armstrong (1888) constitue une avancée supplémentaire dans la compréhension chimique de la couleur. Bien qu'obsolète, elle a permis d'expliquer la coloration intense des colorants triarylmethanes, prévalents à cette époque. Une meilleure compréhension des interactions entre les radiations UV-Visible et les structures organiques a éveillé l'intérêt pour les capacités tautomeriques des molécules de colorants. Watson et Meek (1915) ont suggéré que l'oscillation entre ces différents arrangements correspondait aux inversions de liaisons simples et doubles le long de la chaîne conjuguée de la molécule : plus longue est la chaîne, plus lente est sa période de vibration. Ces observations concordent qualitativement avec la relation entre conjugaison et absorption.

Dans les années 1920, les progrès dans la compréhension de la nature de la liaison chimique ont permis aux chimistes de développer des méthodes qualitatives de prédiction de la couleur en relation avec la constitution chimique. Toutefois, les équations étaient si complexes que des approximations ont dû être employées particulièrement dans le calcul des énergies de transition des molécules organiques. Trois approches théoriques distinctes ont été envisagées : la théorie des liaisons de valence, celle des orbitales moléculaires et celle de l'électron libre.

La théorie des liaisons de valence ou théorie de la résonance a d'abord été l'approche la plus unanimement acceptée, car faisant intervenir des concepts familiers d'effets mésomères dans les systèmes conjugués. Le chromophore de la molécule est considéré comme un hybride de résonance et l'effet bathochromique augmente avec le nombre de formes de résonance. Cependant, même si cette technique donnait accès aux maxima d'absorption du chromophore, elle s'est révélée infructueuse pour la prévision quantitative des spectres d'absorption des colorants. Par contre, l'approche ultérieure basée sur la combinaison des orbitales atomiques en orbitales moléculaires (LCAO) a connu plus de succès. Par exemple, Dewar (1950) était capable de prédire les maxima d'absorption de nombreux types de colorants cyanines, en excellente concordance avec l'expérimentation. Sur cette voie, la méthode Pariser-Parr-Pople (PPP) s'est révélée la technique la plus utile et la plus versatile pour prédire la couleur. La molécule de colorant est imaginée et ses propriétés colorimétriques sont calculées, sans même passer par une synthèse. La théorie de l'électron libre trouve son origine dans des travaux sur les électrons de conduction des métaux dans les années 1940. Plusieurs chercheurs indépendants ont remarqué l'analogie entre ces électrons et

les électrons π délocalisés des colorants polyènes. Depuis, la méthode a été étendue à beaucoup d'autres classes de colorants, notamment par Kuhn (1950), mais sa forme actuelle manque d'adaptabilité pour les calculs spectroscopiques.

Cette théorie a été largement développée et corrigée grâce à l'évolution des connaissances dans le domaine de *la mécanique quantique**. La nature corpusculaire et ondulatoire de la lumière est admise, et ainsi on découvre que l'absorption d'énergie lumineuse par un atome ou une molécule se fait par quantités discrètes appelées photons ou quanta.

VII) CHOIX DES ECHANTILLONS A ANALYSER

Les trois colorants E102, E122, E133 sont des colorants en poudre facilement trouvés sur le marché à Madagascar et à partir de ces trois colorants dont les couleurs peuvent mélanger qu'on peut obtenir une autre couleur.



Figure I.5 Les trois colorants E133, E102, E122.

Source : auteur



Figure I.6 Les couleurs des trois colorants E133, E102, E122.

Source : auteur

VIII) LES NORMES RECOMMANDEES PAR LE CCA DE CES **TROIS COLORANTS**

Ici, on s'intéresse seulement à la norme de ces trois colorants.

Tableau I.5 Tableau des normes recommandées par CCA des trois colorants alimentaires.
 [B4]

	Azorubine ou Carmoisine (E122)	Tartrazine E102	Bleu brillant E133
couleur	Rouge au marron	Jaune	Bleu
Constituant principal	Sel disodique de l'acide 4-hydroxy-3-(4-sulfonato-1-naphthylazo) naphthalène-1-sulfonique et par des colorants accessoires. On y trouve aussi du chlorure de sodium et ou/ du sulfate de sodium comme principaux constituants non colorés.	Sel disodique de l'acide (4E)-5-oxo-1-(4-sulfonatophényl)-4-[(4-sulfonatophényl)hydrazono]-3-pyrazolecarboxylate et ses isomères, et par des colorants accessoires. On y trouve aussi du chlorure de sodium et/ou du sulfate de sodium.	Sel disodique de l'acide α -(4-(N-éthyl-3-sulfonatobenzylamino)phényl)- α -(4-(N-éthyl-3-sulfonatobenzylamino)cyclohexa-2,5-dienylidène) toluène-2-sulfonique et ses isomères, et par des colorants accessoires. On y trouve aussi du chlorure de sodium et/ou du sulfate de sodium comme constituants non colorés.
Formule chimique	$C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$	$C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$
Famille chimique	Colorant azoïque	Colorant azoïque	Colorant triarylméthane
Numéros de référence	CEE No. E122	CEE No. E102	CEE No. E133

Généralités sur les colorants

Dose Journalière Admissible	4 mg/kg	7,5 mg/kg	10 mg/kg
Dosage	Ne contient pas moins de 85% de colorant totaux.	Ne contient pas moins de 85% de colorant totaux.	Ne contient pas moins de 85% de colorant totaux.
Description	Poudre rouge ou granulés rouges, allant de rouge au marron en solution dans l'eau.	Se présente sous forme de poudre ou granules orange clair, jaune en solution dans l'eau.	Poudre violette ou granulés bleus, bleu en solution dans l'eau.
Utilisation	Ce colorant est utilisé dans l'alimentation humaine: il se retrouve notamment dans les sucreries pour enfants.	Ce colorant est utilisé dans l'alimentation humaine: il se retrouve notamment dans les sucreries pour enfants.	Ce colorant est utilisé dans l'alimentation humaine: il se retrouve notamment dans les sucreries pour enfants.
Solubilité	Soluble dans l'eau et peu soluble dans l'éthanol	Soluble dans l'eau et peu soluble dans l'éthanol	Soluble dans l'eau et légèrement soluble dans l'éthanol
Chlorures et sulfates en tant que sels de sodium	Pas plus de 15%	Pas plus de 15%	Pas plus de 15%
Chrome	Pas plus de 50mg/kg	Pas plus de 50mg/kg	Pas plus de 50mg/kg
Plomb	Pas plus de 10mg/kg	Pas plus de 10mg/kg	Pas plus de 10mg/kg
Autre métaux lourds	Pas plus de 40mg/kg	Pas plus de 40mg/kg	Pas plus de 40mg/kg

IX) LES EFFETS THERAPEUTIQUE DES CES ELEMENTS ET DE CES COLORANTS

IX.1 effets de chlorure sur la santé [w13]

Le chlorure est un élément essentiel et le principal anion extracellulaire du corps. Il s'agit d'un ion très mobile, qui traverse facilement les membranes cellulaires et qui assure une pression osmotique, un bilan hydrique et un équilibre acide-base appropriés.

Il y a peu de temps, on supposait encore que le rôle physiologique de l'ion chlorure était simplement celui d'un contre-ion passif. Au cours des dernières années, certaines études donnent toutefois à penser que l'ion chlorure joue peut-être un rôle plus actif et indépendant dans la fonction rénale, dans la neurophysiologie et dans l'alimentation.

IX.2 effets de sulfates sur la santé [w19]

Le sulfate donne un goût amer, un goût médical aux aliments dont il contient, s'il dépasse la concentration de 250 mg/L.

IX.3 effets du plomb sur la santé [w23, w18]

Le plomb est le métal (les métaux lourds : Arsenic, Plomb, Mercure, Cadmium) le plus nocif pour la santé. Il peut pénétrer dans le corps humain lors de l'ingestion de nourriture (65%), d'eau (20%) ou par l'air (15%).

Les autres aliments tels que les fruits, les végétaux, les viandes, les graines, les produits de la mer, les boissons sans alcool et le vin peuvent contenir des quantités significatives aussi de plomb. La fumée de cigarette contient aussi des quantités des petites quantités de plomb.

Pour ce que l'on en sait le plomb n'effectue aucune fonction essentielle dans le corps humain, il a seulement des effets nocifs.

Le plomb peut avoir plusieurs effets indésirables, tels que:

- Perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine et anémie
- Augmentation de la pression artérielle
- Problèmes aux reins
- Fausses couches
- Perturbation du système nerveux
- Dommages au cerveau
- Déclin de la fertilité des hommes (problèmes au niveau du sperme)
- Capacités d'apprentissage des enfants des enfants diminuées
- Perturbation du comportement des enfants: agressivité, comportement impulsif, hyperactivité.

Le plomb est à l'origine d'une pathologie appelée saturnisme.

Le plomb peut entrer dans le fœtus par l'intermédiaire du placenta de la mère et de ce fait causer des problèmes sérieux sur les systèmes nerveux et le cerveau de l'enfant à naître.

IX.4 effets du chrome sur la santé [w23, w29]

On peut être exposé au chrome en respirant, en mangeant, en buvant ou par contact de la peau avec du chrome ou des composés chromés. Le niveau de chrome dans l'air et dans l'eau est en général faible.

Pour la plupart des gens, manger de la nourriture contenant du chrome(III) est la principale voie d'absorption de chrome. En effet, le chrome est présent naturellement dans beaucoup de légumes, fruits, viandes, graines et levures. Plusieurs façons de préparer ou de stocker la nourriture peuvent modifier la teneur en chrome de la nourriture. Quand la nourriture est stockée dans des réservoirs ou des boîtes en acier, les concentrations en chrome peuvent augmenter.

Le chrome (III) est un nutriment essentiel pour l'homme et, une carence peut provoquer des problèmes au cœur, des perturbations du métabolisme et du diabète. Mais l'absorption excessive de chrome (III) peut aussi provoquer des problèmes de santé, par exemple des éruptions cutanées.

Le chrome (VI) est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes travaillant dans l'industrie de l'acier et du textile. Les personnes qui fument du tabac ont aussi un risque plus important d'exposition au chrome.

On sait que le chrome (VI) a divers conséquences sur la santé. Quand il est un composé dans les produits en cuir, il peut provoquer des réactions allergiques, telles que des éruptions cutanées. Lorsqu'on le respire le chrome (VI) peut provoquer des irritations nasales et des saignements de nez.

Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont:

- Eruptions cutanées
- Estomac dérangé et ulcères
- problèmes respiratoires
- Système immunitaire affaiblis
- Dommages au foie et aux reins
- Altération du matériel génétique
- Cancer des poumons
- Mort

IX.5 Effets des trois colorants alimentaires (E133, E102, E122) sur la santé

Les éléments principaux dans les trois colorants aussi ont des effets sur la santé d'une personne consommant les aliments dont ils contiennent.

Tableau I.6 Tableau récapitulatif des risques causés par les éléments principaux des trois colorants.[w34, w1, w2]

	E102: Tartrazine	E122: Azorubine, Carmoisine	E133: Bleu brillant
<i>Nature</i>	synthétique	synthétique	synthétique
	Hyperactivité, asthme, urticaire, rhinites, troubles de la vue, insomnies, pourrait être cancérigène avec	Hyperactivité, réactions cutanées, allergies, rhinites, asthme, insomnies, œdème, pourrait être	Hyperactivité, asthme, urticaire, insomnies, cancérigène

Risques	<p>effets mutagènes et tératogènes, résistance microbienne aux antibiotiques.</p> <p>Risque d'allergie chez les personnes qui sont intolérantes aux salicylates (aspirine, baies, fruits).</p> <p>Peut être allergie chez les asthmatiques</p>	<p>cancérigène.</p> <p>Provoque des <i>allergies</i> chez les personnes intolérantes à l'aspirine et chez les asthmatiques.</p>	
Utilisé dans	<p>Les aliments (boissons, merguez, charcuteries, bonbons, gâteaux, médicaments...).</p>	<p>Les aliments sucrés.</p>	<p>Les boissons et confiseries.</p>

DEUXIEME PARTIE

PARTIE II : ANALYSE CHIMIQUE DES ELEMENTS DANS DES COLORANTS SYNTHETIQUES ALIMENTAIRES

I) Généralités

Nous avons étudié, dans la première partie que, les réglementations françaises et européennes imposent sur le respect d'un certain nombre de normes de métaux lourds et quelques ions dans des colorants alimentaires. Pour vérifier que ces normes sont appliquées, on réalise des analyses des trois colorants que nous avons trouvés au marché à Madagascar.

Une partie de cette analyse est effectuée au CNRE au mois de mars 2013 et nous avons pu y participer. L'autre partie est faite dans notre laboratoire à l'ENS.

II) Analyse qualitative des métaux lourds (chrome et plomb)

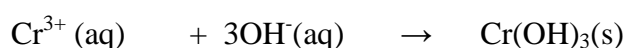
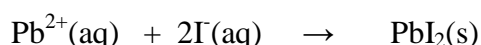
Avant d'effectuer l'analyse quantitative, nous commençons par l'analyse qualitative.

a) principe

La mise en solution de l'échantillon, étape primordiale de l'analyse, la destruction totale de la matrice organique de l'échantillon (minéralisation) par voie sèche est faite par addition de l'acide nitrique dans la prise d'essai.

Précipiter les cations dans la prise d'essai en utilisant les réactifs correspondants.

b) Réactions chimiques utilisées



c) Matériels utilisés :

- 4 tubes à essai
- Un portoir
- Une spatule

- 3 béchers
- Un compte goutte

d) **Produits utilisés :**

- Solution de soude
- Solution de chlorure de chrome
- Solution d'iodure de potassium
- Solution de nitrate de plomb
- Solution d'acide sulfurique
- Les trois colorants alimentaires E102, E122, E133

e) **Mode opératoire**

Le mode opératoire de cette analyse se fait en deux étapes : on commence d'abord par la préparation des échantillons des trois colorants, on teste l'élément chrome et plomb dans la prise d'essai.

- Prendre quelques grammes de deux prises d'essais différentes E et E' de chaque colorant.
- On procède à la déminéralisation par voie sèche :
 - o Verser 5mL de l'acide nitrique dans chaque prise d'essai.
 - o Vérifier que les téflons sont bien fermés.
 - o Laisser reposer pendant une heure.
 - o Chauffer à 200°C au bain de sable pendant 4 heures.
- Filtrer la solution et diluer.
- Verser quelques mL de cette solution dans deux différents tubes à essai.
- Pour le test de plomb :
 - o Ajouter quelques mL de solution de nitrate de plomb dans un autre tube à essai.
 - o Additionner quelques mL de solution d'acide sulfurique dans les deux tubes.
 - o Présenter l'autre tube contenant de prise d'essai à coté de ce tube.
 - o Verser goutte à goutte de solution d'iodure de potassium dans les deux tubes.
- Pour le test de chrome :

- Ajouter quelques mL de solution de chlorure de chrome dans un autre tube à essai.
- Présenter l'autre tube contenant de prise d'essai à côté de ce tube.
- Verser goutte à goutte de solution de soude dans les deux tubes.

f) Résultats

L'analyse de plomb

Dans le premier tube : il y a apparition de précipité jaune.

Dans le deuxième tube : la solution devient jaune très claire

L'analyse de chrome

Dans le premier tube : il y a apparition de précipité vert.

Dans le deuxième tube : la solution devient claire.

g) Interprétation

L'absence de formation de précipité dans la solution nous informe qu'il n'existe pas des métaux lourds (plomb et chrome) dans les trois colorants ou ces métaux lourds présentent à l'état de trace. C'est pourquoi nous procédons aux analyses quantitatives dans le paragraphe suivant.

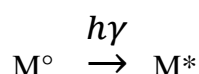
III) Dosage des métaux dans les trois colorants alimentaires

III-1) Méthodes spectroscopiques

Ces méthodes utilisent les phénomènes d'**émission**, d'**absorption** et de **fluorescence** des radiations. On les distingue en deux grandes classes selon qu'elles utilisent les propriétés **atomiques** (électrons atomiques) ou **moléculaires** (électrons de liaisons). Dans le premier groupe se trouvent les spectroscopies d'absorption atomique, d'émission plasma et de fluorescence X. Dans le deuxième, les spectrométries IR (infrarouge) et UV-VIS.

Ici on ne s'intéresse qu'à la méthode spectroscopie d'absorption atomique. Le principe de la spectrophotométrie UV-VIS est donné dans l'annexe.

La spectrométrie d'absorption atomique est une méthode d'analyse élémentaire utilisant la propriété qu'ont les atomes d'absorber des photons, de fréquence bien définie, pour passer à un état excité :



M° correspond généralement au niveau fondamental, qui est le plus peuplé, d'énergie E_b .

M^* représente l'état excité après absorption d'un photon d'énergie $h\gamma$ telle que :

$$h\gamma = E_h - E_b$$

E_h représentant l'énergie de l'atome excité, la transition n'est possible que si

$$\gamma = \frac{E_h - E_b}{h}$$

$h=6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s est la constante de Planck.

Lorsqu'un atome à l'état excité E_h revient à un état moins excité qui peut être l'état fondamental E_b . L'énergie perdue se retrouve intégralement sous forme d'énergie rayonnante et plus précisément sous forme d'un photon de fréquence transportant l'énergie $h\gamma$.

γ correspondant à une longueur d'onde $\lambda = \frac{c}{\gamma}$ avec $c = 2,99723 \cdot 10^8$ m.s⁻¹ vitesse de la lumière dans le vide.

III-2) Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique.

III-2-1) Principe de la méthode

La technique s'applique au dosage des éléments minéraux, métaux et métaux lourds, dans divers substrats après mise en solution. Notre expérience de cette technique porte surtout sur l'analyse des échantillons agro-alimentaires. Ce n'est pas une technique exploratoire, on dose un élément à la fois, ce qui impose de savoir ce que l'on cherche.

La mise en solution de l'échantillon, étape primordiale de l'analyse, peut aller de la simple dilution acide à la destruction totale de la matrice organique de l'échantillon (minéralisation) par voie sèche.

Tous les modes opératoires pour la détermination des traces de métaux commencent avec la destruction des substances organiques contenue dans la prise d'essai. On peut ensuite déterminer la teneur de métaux par une méthode instrumentale ou chimique.

Un échantillon liquide est introduit sous forme d'aérosol dans une flamme

Lors de la traversée de la flamme, les atomes à l'état fondamental vont absorber le rayonnement spécifique émis par une source lumineuse.

La mesure de cette absorption (rapport des intensités incidentes et transmises), est proportionnelle à la quantité d'atomes de l'élément à doser et permet donc de déterminer la concentration de l'élément dans la solution par rapport à une gamme de calibration.

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la loi de BEER-LAMBERT $\rightarrow A = \varepsilon \cdot c \cdot l$

A : absorbance

ε : proportionnalité

c : concentration de l'élément

l : intensité du rayon transmis

La spectroscopie atomique combine la rapidité avec la précision et est largement utilisée pour l'analyse d'échantillons en série.

Pendant le dosage de l'élément, l'appareil affiche trois lectures de mesure accompagnée de son erreur exprimé en pourcentage, puis il fait la moyenne.

III-2-2) L'appareillage

Un appareil de spectrométrie d'absorption atomique comprend les organes essentiels suivants : *une source lumineuse* ou *un générateur de photons*, *une cellule d'absorption* ou *un générateur d'atome*, *un monochromateur* pour isoler la raie de résonance et un détecteur de photons suivi d'un amplificateur pour transformer l'énergie lumineuse en énergie électrique.

► **Le générateur de photons** : c'est un émetteur de raies dont l'une, centrée sur la raie d'absorption caractéristique de l'élément à doser, est isolée par un monochromateur. Le générateur doit présenter une stabilité d'émission dans le temps, une luminance élevée, un fond continu faible, une durée de vie convenable (plusieurs centaines d'heures). Le métal dont on veut obtenir le spectre est contenu dans une enceinte close qu'on soumet à un champ électrique (**cathodes creuses**) ou magnétique (**lampes à décharge ou EDL**) pour obtenir une vapeur puis une excitation des électrons.

- **Le générateur d'atome** : est constitué généralement par un atomiseur et un brûleur dont l'objectif est de transformer la solution en gaz selon le processus suivant :

Processus	Etat	Phase
	$M^{+} + A^{-}$	solution
Nébulisation	↓	
	$M^{+} + A^{-}$	aérosol
Désolvatation	↓	
	MA	solide
Liquéfaction	↓	
	MA	liquide
Vaporisation	↓	
	MA	gaz
Atomisation	↓	
	$M^{\circ} + A^{\circ}$	gaz
Excitation	↓	
	M^{*}	gaz
Ionisation	↓	
	$M^{+} + e^{-}$	gaz

Sa principale source à disposition est la flamme acétylène/air (2300°C) ; elle est facile d'emploi mais ne permet pas de grandes limites de détection. La technique de mesure utilisant ce type de sources est appelée « absorption atomique de flamme » ou FAAS.



Figure II.1
Spectrophotométrie
d'absorption atomique A20
VARIAN.

Source : auteur

III-2-3) Limite de détection

La limite de détection des éléments dans la prise d'essai dépend de la concentration de l'élément :

La concentration limite du plomb détectée dans la prise d'essai est de 0,04mg/L.

La concentration limite du chrome détectée dans la prise d'essai est de 0,027mg/L.

III-2-4) Précaution à suivre pendant la manipulation

Compte tenu des petites quantités de métaux en cause on doit exercer beaucoup de précaution pour réduire les témoins de réactifs à une teneur de ces métaux aussi basse que possible et pour éviter la contamination au cours de l'essai. Tous les appareils doivent être nettoyés à fond avec un mélange chaud d'acides dilués (une partie d'acide chlorhydrique, une partie d'acide nitrique concentré, et trois parties d'eau dé ionisée) suivi par un lavage à fond avec de l'eau immédiatement avant usage.

III-2-5) Détermination de la teneur en plomb et de la teneur en chrome

On prépare un même échantillon d'une prise d'essai pour la détection de plomb et de chrome. Le mode opératoire est le même jusqu'au dosage de l'élément car le chrome et le plomb ont des longueurs d'onde différentes, il faut donc utiliser deux ampoules distinctes.

a) Matériels utilisés :

Spectrométrie d'absorption atomique de flamme A20 VARIAN.

Balance de précision, spatule, verre de montre

Téflon, bain de sable (cuve avec du sable)

Filtration simple : erlenmeyer, entonnoir, papier filtre

Fiole jaugée de 50mL

Pipette et propipette

b) Produits utilisés :

Les colorants à analyser (E133, E102, E122)

Acide nitrique pure (69%)

Eau déionisée

c) Mode opératoire

Les analyses ont été effectuées au sein du laboratoire du Centre Nationale de Recherche sur l'Environnement (CNRE).

Le mode opératoire de cette analyse se fait en trois étapes : on commence d'abord par la préparation des échantillons des trois colorants, puis on prépare les gammes des étalons en faisant la dilution en cascade, et enfin, on dose l'élément chrome et plomb dans la prise d'essai.

Préparation de l'échantillon :

- Peser deux prises d'essais différentes E et E' de chaque colorant.
- On procède à la déminéralisation par voie sèche :
 - o Verser 5mL de l'acide nitrique dans chaque prise d'essai.
 - o Vérifier que les téflons sont bien fermés.

Analyse chimique des éléments minéraux

- Laisser reposer pendant une heure.
- Chauffer à 200°C au bain de sable pendant 4 heures.



Figure II.2 Les prises d'essai des trois colorants dans le bain de sable. **Source** : auteur

- Filtrer les prises d'essais puis diluer jusqu'à 50mL.



Figure II.3 les filtrations des prises d'essais minéralisés. **Source** : auteur

Préparation de la gamme étalon de plomb :

Préparer 4 gammes des étalons de nitrate de plomb :

- Solution contenant 0 ppm de plomb
- Solution contenant 0,5 ppm de plomb
- Solution contenant 1,0 ppm de plomb
- Solution contenant 1,5 ppm de plomb
- Solution contenant 2,0 ppm de plomb

Préparer aussi 4 gammes des étalons de nitrate de chrome :

- Solution contenant 0 ppm de chrome
- Solution contenant 0,5 ppm de chrome
- Solution contenant 1,0 ppm de chrome
- Solution contenant 1,5 ppm de chrome
- Solution contenant 2,0 ppm de chrome

Dosage

Le dosage de chrome et de plomb par le spectrophotomètre suit les étapes suivantes :

- Sélectionner la longueur d'onde selon l'élément à détecter $\lambda = 217,0$ nm pour le plomb et $\lambda = 357,9$ nm pour le chrome.
- Régler le zéro de l'échelle de l'absorbance avec de l'eau distillée.
- Vaporiser successivement les solutions étalons appropriées dans une flamme d'air acétylène, puis l'échantillon préparé en intercalant par de l'eau distillée.
- Relever les absorbances obtenues.
- Effectuer les déterminations en double.

d) Expression des résultats

On doit représenter la courbe des absorbances en fonction de concentration des étalons, et après on va faire le calcul.

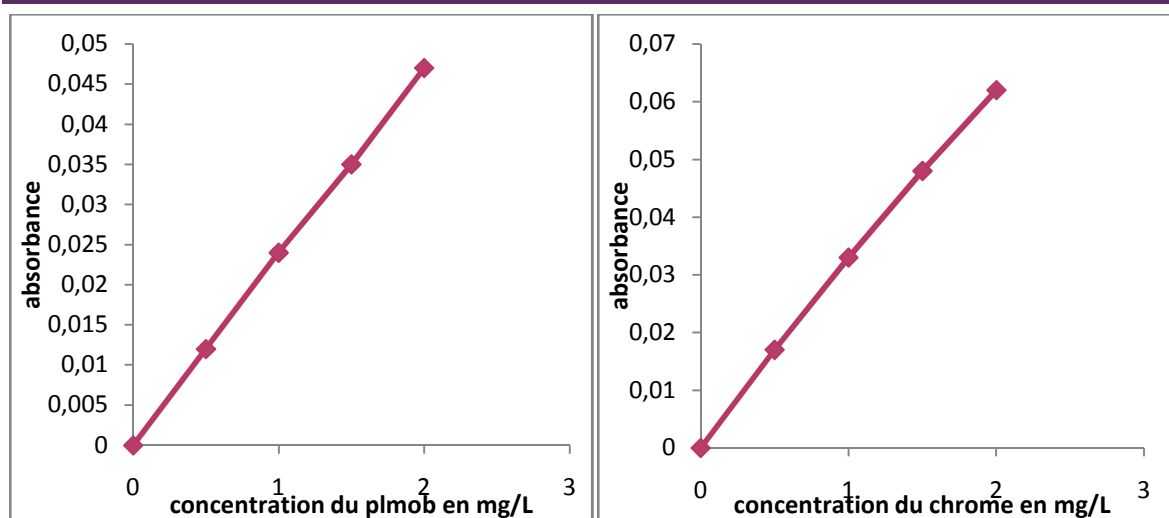


Figure II.4 Courbes d'étalonnage du plomb et du chrome.

X : concentration lue en mg/L $\equiv X \cdot 10^{-3} \text{ mg/mL}$

dil : dilution

V : volume à doser en mL

m : masse de prise d'essai en g

$$\frac{X \cdot 10^{-3} \times \text{dil} \times V \times 1000}{m} = \text{xmg de plomb par kg d'échantillon}$$

Il n'y a pas de dilution

Tableau II.1 le tableau de résultat de teneur en plomb et en chrome dans les trois colorants

E133	E102	E122
m(E133) = 3,6170g m'(E133) = 3,5306g	m(E102) = 3,5165g m'(E102) = 3,4721g	m(E122) = 3,4724g m'(E122) = 3,4958g
X = 0,168mg/L X' = 0,151mg/L [Pb] = 2,23mg/kg	Valeurs non rapportées parce que les concentrations dans les filtrats de minéralisation n'ont pu pas être détectées par l'appareil, très inférieur à la limite de détection de l'appareil ou à l'état de trace ou Nd.	Valeurs non rapportées parce que les concentrations dans les filtrats de minéralisation n'ont pu pas être détectées par l'appareil, très inférieur à la limite de détection de l'appareil ou à l'état de trace ou Nd.

X = 0,204mg/L	X = 0,201 mg/L	X = 0,193 mg/L
X' = 0,206mg/L	X' = 0,200 mg/L	X' = 0,203 mg/L
[Cr] = 2,87mg/kg	[Cr] = 2,84mg/kg	[Cr] = 2,87mg/kg

Le résultat du test par le blanc de réactif (Br et Br') est très inférieur à la limite de détection de l'appareil.

IV) Dosage des ions sulfates et chlorures dans les trois colorants

IV-1) Détermination de teneur en chlorure calculée en tant que chlorure de sodium

Le chlorure est l'un des éléments principaux de colorant alimentaire. Ce chlorure est déterminé par un dosage en retour.

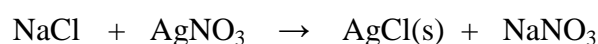
a) Principe

Tous les chlorures sont solubles dans l'eau.

Pour déterminer les taux de ces chlorures dans les colorants alimentaires, on doit procéder par de dosage en retour c'est-à-dire ; on dose tous les chlorures dans la prise d'essai en mettant en excès les nitrates d'argent puis on titre l'excès des nitrates d'argent par le thiocyanate d'ammonium. Au préalable, on doit séparer le composé organique par le chlorure ; c'est la défécation. Pour cela, on utilise les déféquants types ferrocyanure de potassium ou acétate de zinc, et du charbon actif pour fixer les pigments (pour que la solution soit limpide puis on voit très bien le virage de la coloration).

b) Réactions chimiques utilisées

Le nitrate d'argent réagit avec le chlorure de sodium pour former du précipité de chlorure d'argent et de nitrate de sodium ;



L'excès de chlorure d'argent réagit avec le thiocyanate d'ammonium pour former de thiocyanate d'argent qui est un précipité blanc ;



Et l'excès de thiocyanate d'ammonium réagit avec l'indicateur coloré pour former le thiocyanate de fer qui est une solution rouge-brin.

c) **Matériels utilisés :**

Balance analytique.

Filtration simple : erlenmeyer, entonnoir, papier filtre.

Fiole jaugée de 50mL et 500mL.

Mélangeur culbuteur, fréquence de retournement d'environ 35 à 40 par minute.

Pipette, de capacité appropriée et propipette

Burette graduée et support

d) **Produits utilisés :**

Eau déionisée

Solution de Carrez I

Solution de Carrez II

Charbon actif, exempt de chlorures et ne pouvant adsorber pas le chlorure.

Acide nitrique

Sulfate d'ammonium et de fer III 0,1mol/L utilisé comme indicateur coloré

Nitrate d'argent 0,1mol/L

Thiocyanate d'ammonium

e) **Mode opératoire**

Les analyses ont été effectuées au sein du laboratoire du Centre Nationale de Recherche sur l'Environnement (CNRE).

Prise d'essai et préparation de la solution d'essai :

Peser, à 1mg près, une prise d'essai d'environ 5g et introduire avec environ 1g de charbon actif dans une fiole jaugée de 500mL. Ajouter environ 400mL d'eau à environ 20°C et 5mL de solution de Carrez I, agiter et ajouter ensuite 5mL de solution de Carrez II. Mélanger durant 30min dans le mélangeur culbuteur, compléter au trait-repère avec de l'eau.



Figure II.5 Les trois colorants contenant de solution de Carrez I et II et le charbon actif.

Source : auteur

Filtration :

Mettre de charbon actif dans le papier filtre pour que la solution devienne plus claire.

Homogénéiser et filtrer le mélange.



Figure II.6 Les filtrats des trois colorants.

Source : auteur

Titrage

Pipeter 10mL de filtrat et verser dans une fiole de 50mL, puis compléter jusqu'au trait de jauge.

Transvaser dans un bécher et acidifier par 5 mL d'acide nitrique.

Ajouter 2mL de l'indicateur coloré de sulfate d'ammonium.

Précipiter le chlorure dans la prise d'essai en versant 5mL de nitrate d'argent.

Titrer par le thiocyanate d'ammonium l'excès de nitrate d'argent, tout en agitant le mélange jusqu'à ce que le virage au rouge-brun persiste durant au moins 30s.

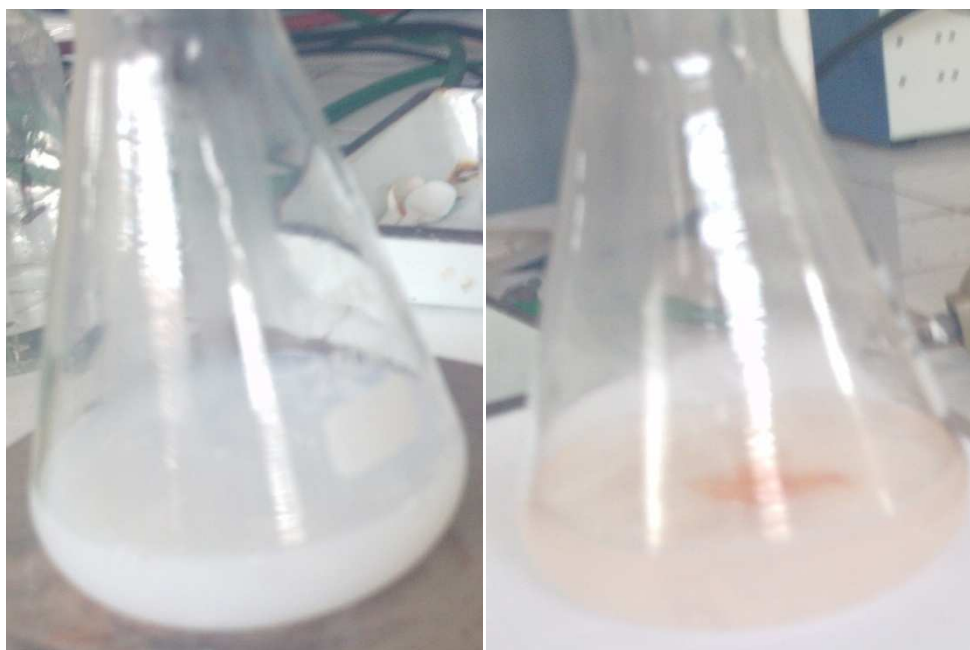


Figure II.7 Les précipités de chlorure d'argent et la couleur rouge-brune de thiocyanate d'argent.

Source : auteur

Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc en parallèle avec la détermination, en utilisant le même mode opératoire et les mêmes réactifs, mais en omettant la prise d'essai.

f) Nombre de déterminations

Effectuer deux déterminations sur des prises d'essai provenant du même échantillon pour essai.

g) Expression des résultats

Mode de calcul et formule

La teneur en chlorures solubles dans l'eau, exprimée en pourcentage en masse de chlorure de sodium, est égale à :

$$\frac{5,845[(V_1 - V'_1)T_1 - (V_2 - V'_2)T_2]}{m} \times \frac{500}{V}$$

Où :

T_1 est le titre exact de la solution de nitrate d'argent ;

T_2 est le titre exact de la solution de thiocyanate d'ammonium ou de potassium ;

V est le volume, en millilitres, de la partie aliquote du filtrat prélevé ;

V_1 est le volume, en millilitres, de la solution de nitrate d'argent, ajouté au cours de la détermination ;

V'_1 est le volume, en millilitres, de la solution de nitrate d'argent, ajouté au cours de l'essai à blanc ;

V_2 est le volume, en millilitres, de la solution de thiocyanate d'ammonium, utilisé pour la détermination ;

V'_2 est le volume, en millilitres, de la solution de thiocyanate d'ammonium, utilisé pour l'essai à blanc;

m est la masse, en gramme, de la prise d'essai.

Résultat de l'essai à blanc

$V'_1 = 5\text{mL}$ Il n'y a pas de précipité blanc

$V'_2 = 5\text{mL}$

$5,845 \cdot 10^{-3}$ mg/mol: masse moléculaire de NaCl

$V_1 = 5\text{mL}$

$T_1 = 0,1\text{N}$

$T_2 = 0,1\text{N}$

$V = 50\text{mL}$

1mL d' AgNO_3 (0,1N) précipite 5,845mg de NaCl

L'expression devient :

$$\frac{(5-V_2)\text{dil} \times 5,845 \cdot 10^{-3}}{\frac{m}{500} \times 50} \times 100 = x\% \text{ de NaCl}$$

Tableau II.2 Tableau représentant les différentes valeurs de dilution et de masse dans les trois colorants

E133	E102	E122
$m = 5,0565\text{g}$	$m = 5,0566\text{g}$	$m = 5,0629\text{g}$
dilution $\rightarrow 1/25$	dilution $\rightarrow 1/100$	dilution $\rightarrow 1/50$
$V_2 = 4,2\text{mL}$	$V_2 = 4,4 \text{ mL}$	$V_2 = 3,55 \text{ mL}$
$V = 50\text{mL}$	$V = 50 \text{ mL}$	$V = 50 \text{ mL}$

Analyse chimique des éléments minéraux

dilution → 1/50 $V_2 = 4,5\text{mL}$ $V = 50\text{mL}$	dilution → 1/50 $V_2 = 3,7\text{ mL}$ $V = 50\text{ mL}$	dilution → 1/100 $V_2 = 4,3\text{ mL}$ $V = 50\text{ mL}$
--	--	---

Tableau II.3 Tableau récapitulatifs des résultats des chlorures dans les trois colorants

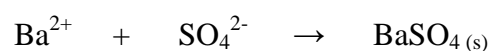
	E133	E102	E122
Pourcentage, sur le produit solide sec, d'ion chlorure calculé en tant que chlorure de sodium dans la prise d'essai	21,69%	74,30%	82,30%

IV-2) Détermination de teneur en sulfate calculé en tant que sulfate de sodium.

a) Principe

En présence d'une solution de chlorure de baryum, les ions sulfates précipitent pour former le sulfate de baryum, très peu soluble. Le chlorure de sodium dissout les matières organiques dans la prise d'essai.

b) Réaction chimique utilisée :



c) Matériels utilisés :

Bain marie

Plaque chauffante

Balance de précision, spatule, verre de montre

Bécher de 500mL

Fiole jaugée de 250mL

Mélangeur culbuteur

Filtration simple : erlenmeyer, entonnoir, papier filtre

d) Produits utilisés :

Chlorure de sodium exempt de sulfate

Acide chlorhydrique

Chlorure de baryum 0,25N

Eau déionisée

e) Mode opératoire

Les analyses ont été effectuées au sein du laboratoire de l'Ecole Normale Supérieure d'Antananarivo (l'ENS).

Peser 5,00g de prise d'essai, les introduire dans un flacon conique de 250mL et les dissoudre au bain marie dans environ 100mL d'eau.

Ajouter 35g de chlorure de sodium exempt de sulfates, boucher et remuer par rotation à l'intervalle fréquent pendant une heure.

Laisser refroidir, transvaser à l'aide d'une solution saturée de chlorure de sodium dans une fiole jaugée de 250mL et compléter au trait de jauge à 20°C.

Agiter et filtrer sur papier filtre sec.

Prélever 100mL du filtrat et les mettre dans un bécher de 500mL ; diluer avec de l'eau à 300mL et acidifier à l'acide chlorhydrique en ajoutant un excès de 1mL.

Chauffer jusqu'à ébullition et ajouter goutte à goutte en agitant environ 15mL de chlorure de baryum 0,25N ; laisser reposer sur plaque chauffante pendant 4 heures, puis chauffer à environ 80°C et laisser le précipité se déposer.



Figure II.8 Les trois colorants contiennent de chlorure de baryum sur les plaques chauffantes.

Source : auteur

Filtrer et recueillir le précipité de sulfate de baryum et laver à l'eau chaude.

Calciner et peser.

Essai à blanc

Effectuer un essai à blanc es parallèle avec la détermination, en utilisant le même mode opératoire et les mêmes réactifs, mais en omettant la prise d'essai.

f) Nombre de déterminations

Effectuer deux déterminations sur des prises d'essai provenant du même échantillon pour essai.

g) Expression de résultat

Masse de

Sulfate de sodium = $2,5 \times \text{masse corrigée de sulfate de baryum} \times 0,6086$
dans la prise d'essai

Exprimer le résultat en pourcentage par rapport à la masse de la prise d'essai.

Analyse chimique des éléments minéraux

Tableau II.4 Tableau récapitulatif de masse de papier filtre et celle de sulfate de baryum après calcination

	Réactif à blanc		E133		E102		E122	
Masse de papier filtre	0,97g	1,00g	1,02g	0,98g	0,93g	0,95g	0,98g	1,15g
Masse de sulfate de baryum et papier filtre après calcination	0,98g	1,02g	2,25g	1,39g	1,04g	1,06g	1,04g	1,21g

Tableau II.5 Tableau de pourcentage d'ion sulfate calculé en tant que sulfate de sodium dans la prise d'essai

	E133	E102	E122
Pourcentage d'ion sulfate calculé en tant que sulfate de sodium dans la prise d'essai	26,01%	2,89%	1,36%

V) Calcul d'erreur sur la mesure

Une mesure expérimentale est toujours affectée d'une incertitude, quelle que soit la qualité du matériel et le talent de l'expérimentateur. Une incertitude n'est ni un des honneurs, ni une honte, ni une humiliation. Pour parvenir à calculer une incertitude, on doit connaître quelques définitions des mots suivants ;

Incertitude de la mesure : un paramètre associé au résultat d'un mesurage qui caractérise la dispersion des valeurs attribuées au mesurande.

Mesurande : Grandeur particulière soumise à mesurage.

La définition du mesurande peut nécessiter des indications de température, pression

Mesurage : Ensemble d'opérations ayant pour but de déterminer une valeur d'une grandeur.

Le déroulement des opérations peut être automatique.

1) Les sources d'incertitudes

-A la méthode utilisée :

Exemples :

- Indicateur coloré virant avant la neutralisation. On pourra y remédier en changeant l'indicateur ou chiffrer l'erreur.
- Réaction incomplète. On essaiera de changer la méthode ou de chiffrer l'erreur.

- Aux produits :

Exemples :

- Produits impurs
- Produits souillés

- Aux instruments et matériels :

Exemples :

- Instruments défectueux : Balance dérégulée, burette sale ou mal calibrée. On pourra y remédier en étalonnant l'instrument.
- Mauvaise utilisation de l'instrument : La pesée sur une balance.
- Les pipettes sont calibrées avec une certaine tolérance. Lecture sur la burette.

2) Erreurs fortuites :

Imprévisibles, incontrôlables. Seul un grand nombre de mesures peut permettre de les réduire (Test de répétabilité). Elles peuvent être dues :

- Aux manipulateurs : Plus ou moins formé, plus ou moins concentré.
- Aux locaux : Environnement de travail favorable.
- A l'équipement :
- A la matrice sur laquelle on travaille : Eau, sol, air, milieux complexes, milieux vivants.

En fait, on supposera que toutes les erreurs systématiques dues à la méthode ou à des produits et instruments défectueux sont éliminées et on ne calculera que la limite supérieure de l'erreur occasionnée par l'emploi des différents instruments.

Pipettes jaugées

Les pipettes jaugées sont livrées par le fabricant avec une tolérance sur les volumes qui est fixée par des normes.

Burettes

Si on suppose que les burettes sont correctement étalonnées, les incertitudes sont dues aux lectures de graduation. On peut estimer que lors de la mise au zéro de la burette, on peut

apprécier la demi-division. De même lors de la lecture du volume : une demi division. Soit en tout : incertitude maximum sur le volume lu à la burette : 1 division.

Balance

La masse réelle de l'objet est comprise entre un intervalle de chiffre, le dernier chiffre affiché par la balance est arrondi.

L'erreur due à la balance qu'on a utilisée est $\pm 0,00005g$.

3) Calcul d'incertitude sur la détermination de teneur en plomb et en chrome

La préparation de la prise d'essai nécessite une pesée et une dilution dans une fiole jaugée de 50mL. La teneur du plomb et du chrome se mesure à l'aide d'un spectrophotomètre.

La formule est $\frac{X \cdot 10^{-3} \times V \times 1000}{m} = x \text{ mg de plomb ou de chrome par kg d'échantillon.}$

L'erreur relative donnée par cette formule est :

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta X}{X} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta m}{m}$$

$$\Delta x = \left(\frac{\Delta X}{X} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta m}{m} \right) x$$

Fiole jaugée 50mL $\pm 0,06\text{mL}$

la balance a une erreur de 0,00005g

Le plomb dans E133 :

Pour $X=0,168$ $\frac{\Delta X}{X} = 0,063$

Pour $X'=0,151$ $\frac{\Delta X'}{X'} = 0,075$

Le chrome :

Pour E122

$X=0,193$ $\frac{\Delta X}{X} = 0,031$

$X'=0,203$ $\frac{\Delta X'}{X'} = 0,018$

Pour E102

$X=0,201$ $\frac{\Delta X}{X} = 0,024$

$X'=0,200$ $\frac{\Delta X'}{X'} = 0,026$

Pour E133

$X=0,204$ $\frac{\Delta X}{X} = 0,050$

$X'=0,206$ $\frac{\Delta X'}{X'} = 0,046$

Tableau II.6 Tableau représentant des erreurs sur la teneur de chrome et de plomb dans les trois colorants alimentaires.

Les erreurs sur la teneur des métaux dans les trois colorants alimentaires	plomb	chrome
E122	-	$\pm 0,07\text{mg/kg}$
E102	-	$\pm 0,07\text{mg/kg}$
E133	$\pm 0,15\text{mg/kg}$	$\pm 0,14\text{mg/kg}$

4) Calcul d'incertitude sur la détermination de teneur en chlorure

La préparation de la solution de colorant alimentaire nécessite une pesée et une dilution dans une fiole jaugée 500mL. Le prélèvement est fait à la pipette. Le volume de thiocyanate d'ammonium est mesuré à la burette.

On peut estimer les limites supérieures des erreurs dues à la pesée, aux erreurs de volumes et calcules, une limite supérieure de l'erreur entachent le résultat :

Pour la pesée $\pm 0,0005\text{g}$ pour la fiole jaugée : $50\text{mL} \pm 0,06\text{mL}$ et $500\text{mL} \pm 0,025\text{mL}$

Pour la pipette: $\pm 0,015\text{mL}$ pour la burette $\pm 0,05\text{mL}$ en tout point de l'échelle

$$\frac{(V_1 - V_2) \text{dil} \times 5,845 \cdot 10^{-3}}{m} \times \frac{V'}{V} \times 100 = \text{mg\% de NaCl}$$

$$V' = 500\text{mL}$$

$$\text{on note } V'' = V_1 - V_2 \quad \text{et } \Delta V'' = \Delta V_1 + \Delta V_2$$

$$V = 50\text{mL}$$

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{\Delta V''}{V''} + \frac{\Delta V'}{V'} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta m}{m}$$

$$\Delta x = \left(\frac{\Delta V''}{V''} + \frac{\Delta V'}{V'} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta m}{m} \right) x$$

L'erreur relative est exprimée comme suit $\frac{\Delta x}{x} \times 100$

Tableau II.7 Tableau récapitulatif des erreurs relatives de teneur en chlorure calculé en tant que sel de sodium dans les trois colorants alimentaires.

	E133	E102	E122
Les erreurs relatives de teneur en chlorure dans les trois colorants alimentaires	1,52%	1,93%	1,72%

5) Calcul d'incertitude sur la détermination de teneur en sulfate

La manipulation de ce travail consiste à l'étape suivante :

- Le pesage (balance à 0,005g)
- La dilution (fiole jaugée 250mL)
- Le prélèvement et la dernière dilution (éprouvette graduée)
- La calcination et le pesage (balance à 0,0005g)

Masse de

sulfate de sodium = $2,5 \times \text{masse corrigée de sulfate de baryum} \times 0,6086$
dans la prise d'essai

Ici on s'intéresse à l'erreur due aux masses corrigées de baryum c'est-à-dire l'erreur liée seulement au pesage de papier filtre et de papier filtre avec le sulfate de baryum.

L'erreur sur le réactif à blanc est $\pm 0,010\text{g}$, et l'erreur due à la masse de sulfate de baryum est aussi $\pm 0,010\text{g}$. Après la correction de masse de sulfate de baryum, l'erreur devient $\pm 0,020\text{g}$.

L'erreur relative sur chaque teneur en sulfate dans les trois colorants alimentaires est dans le tableau suivant :

Analyse chimique des éléments minéraux

Tableau II.8 Tableau récapitulatif des erreurs relatives sur la teneur en chlorure/sulfate calculé en tant que sel de sodium dans les trois colorants alimentaires.

	E133	E102	E122
Les erreurs relatives de teneur en sulfate dans les trois colorants alimentaires	2,33%	1,05%	2,22%
L'erreur relative sur le taux de chlorure/sulfate calculé en tant que sel de sodium	2,53%	4,15%	4,47%

VI) INTERPRETATION DES RESULTATS

Tableau II.9 Tableau de comparaison de résultat aux normes par CCA.

	Norme par CCA	E133	E102	E122
Teneur du plomb	Pas plus de 10mg/kg	2,23 ±0,15mg/kg	Nd	Nd
Teneur en chrome	Pas plus de 50mg/kg	2,87 ±0,14mg/kg	2,84 ± 0,07mg/kg	2,87 ± 0,07mg/kg
Taux de quantité de chaque élément : chlorure et sulfate.	Pas plus de 15%	47,70 ± 2,53%	77 ,19 ±4,15%	83,66 ±4,47%

L'erreur qu'on a trouvé (moins de 5%) due aux matériels utilisés pendant les expériences, implique un bon choix des matériels pour la manipulation.

Le colorant alimentaire E133 a une faible quantité des ions chlorures par rapport aux ions sulfates, mais il contient à la fois du plomb et du chrome.

Les colorants alimentaires E102 et E122 ont une quantité des ions chlorures plus élevée que celle des ions sulfates. Ces deux colorants ne contiennent pas de plomb en quantité notable.

La teneur des métaux (plomb et chrome) dans les trois colorants alimentaires ne dépasse pas le seuil demandé par le CCA et le FAO. On peut donc dire que ces colorants alimentaires ne sont pas contaminés par le plomb et par le chrome. Etant donné la faible teneur en chrome dans les colorants E102 et E122, ils ne sont pas dangereux pour la santé des consommateurs : le chrome est un oligo-élément nécessaire à la vie en faible dose, mais il peut se révéler très nocifs en quantités trop importantes. Le colorant bleu brillant E133 contient de plomb qui n'est pas nécessaire à la vie et est préjudiciable dans tous les cas. Les métaux lourds s'accumulent dans tous les organismes vivants et ont des effets toxiques à court et long terme. Le plomb et le chrome sont cancérigènes.

La quantité d'ions sulfates et chlorures calculés en tant que sulfate de sodium et chlorure de sodium, est très élevée par rapport aux normes de CCA dans les trois colorants alimentaires (E133, E102, E122), c'est-à-dire que ces colorants contiennent plus de chlorure et sulfate de sodium que ses constituants principaux qui sont responsables de ses couleurs. La proportion des constituants de ces trois colorants est donc très différente à la norme recommandée par le CCA. Les chlorures et les sulfates ne sont pas dangereux pour la santé, mais qui donnent un goût amer aux aliments lorsqu'ils sont en grande quantité.

Les colorants alimentaires ne sont dangereux que consommés à forte dose, en faible quantité, tous ces produits sont très certainement innocents. C'est pourquoi il existe une réglementation les concernant. La dangerosité des colorants alimentaires est toute relative. C'est en réalité la nature chimique et son mode d'utilisation (la préparation de l'aliment) qui jouent sur les éventuels effets secondaires d'un colorant. Le principe de précaution doit toujours être gardé.

TROISIEME PARTIE

TROISIEME PARTIE: LES FICHES PEDAGOGIQUES

Dans la classe secondaire, les sciences expérimentales intéressent les élèves et sont assimilées plus vite par eux si la leçon est rencontrée dans la vie courante. L'étude des colorants qu'on a fait dans les deux parties précédentes nous permet d'envisager une proposition de type cours concernant les additifs alimentaires, particulièrement les colorants alimentaires et la fiche pédagogique des travaux pratiques sur les identifications des ions dans la classe seconde.

I) Les six niveaux taxonomiques de BLOOM

Un objectif est caractérisé par un niveau d'hiérarchisation appelé niveau taxonomique. Selon Bloom, il existe six niveaux taxonomiques subdivisés en deux grands niveaux, à savoir inférieur et supérieur.

Tableau III.1 Tableau de taxonomie de Bloom.

NIVEAU	1- Connaissance	Rappels des faits particuliers et généraux, des méthodes et ses processus, ou le rappel d'un modèle, d'une structure ou d'un ordre. En matière de rappel, le comportement de rappel n'exige guère plus que de faire ressurgir les matériaux emmagasinés dans le mémoire.
	2- Compréhension	Il s'agit du niveau le plus élémentaire de l'entendement. Cet entendement ou appréciation intellectuelle permet à l'étudiant de connaître ce qui est communiqué sans nécessairement établir un lien entre ce matériel ou un autre, ou en saisir toute la portée. Transposition, interprétation et

		interpolation.
	3- Application	Utilisation des représentations abstraites dans des cas particuliers et concret. Ces représentations peuvent prendre, soit de la forme d'idée générale, de règle de procédure ou de méthode largement répandues, soit celles de principes, d'idées de théories qu'il faut se rappeler et appliquer.
NIVEAU SUPERIEUR	4- Analyse	Séparation des éléments ou parties constituantes d'une communication de manière à éclaircir la hiérarchie relative des idées et (ou) les rapports entre les idées exprimées.
	5- Synthèse	La réunion d'éléments et de parties afin de former un tout. Cette opération consiste à disposer et combiner les fragments, parties, éléments, etc., de façon à former un plan ou structure que l'on ne distinguait pas clairement auparavant.
	6- Evaluation	Formulation de jugement sur la valeur du matériel et des méthodes utilisées dans un but précis. Jugements qualitatifs ou quantitatifs établissant jusqu'à quel point le matériel et les méthodes correspondent aux critères.

II) FICHE PEDAGOGIQUE DES TRAVAUX PRATIQUES

1. Fiche de préparation

Cours : Identification des ions

Classe : 2nd

Date :

Durée : 2 heures

Sujet de la leçon : Travaux pratiques d'identification des ions

Prérequis des élèves :

- Les propriétés réductrices d'ion Fe^{2+} .
- Les formules moléculaires et ioniques des solutions chimiques ($\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$), AgNO_3 , BaCl_2 , Na_2SO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, KI , FeSO_4 , NaOH .
- Consignes des sécurités au laboratoire et les pictogrammes sur les bouteilles de produit chimique.

Socles des compétences/ compétences terminales/ compétences transversales : récolter des informations par la recherche expérimentale, l'observation, la mesure et l'interprétation des résultats.

Compétences disciplinaires : noter les résultats des expériences sans les réajuster, suit la procédure expérimentale simple.

Objectifs opérationnels:

A la fin de la leçon, l'élève doit être capable de ;

- Appliquer quelques règles de sécurité au laboratoire.
- Dresser dans un tableau les précipités formés par les ions Pb^{2+} , Fe^{2+} , Cl^- et SO_4^{2-} .
- Traduire le résultat d'une expérience par une équation chimique.

Matériels à prévoir :

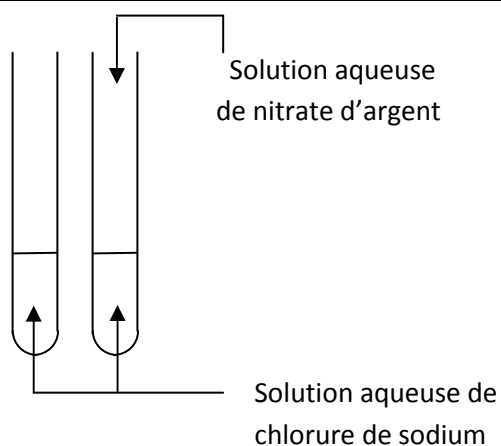
Par groupe de 3 élèves :

- 11 tubes à essai
- 4 compte-gouttes
- 1 portoir

timing	CONSIGNES	MATIERE ET STRUCTURE DE LA LEÇON
0'	<p>→ activité à mettre en œuvre</p> <p>+ matériel/ document à utiliser</p> <p>! consignes/ directives à communiquer</p> <p>? questions-clés à poser</p> <p>Introduction:</p> <p>! on vous rappelle quelques règles de sécurité quand on est dans un laboratoire, et j'insiste sur l'importance de suivre les consignes et de travailler dans le calme puisque nous sommes dans un laboratoire.</p>	<p>Titre : <u>test d'identification des ions</u></p>
3'	<p>→le prof vérifie que tous les élèves portent une blouse.</p>	<p><u>Règles de sécurité dans un laboratoire.</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Les cheveux longs doivent être maintenus (risques d'inflammation). • Toujours observer les pictogrammes figurant sur les étiquettes des flacons utilisés et respecter les consignes correspondantes. • Reboucher tout flacon après usage. • Ne jamais observer le contenu

8'	<p>! Je vais vous distribuer le protocole du labo d'aujourd'hui.</p> <p>Vous travaillerez par trois. Prenez uniquement de quoi écrire. Lisez d'abord le protocole en entier avant de vous mettre au travail.</p> <p>L'objectif du labo est que vous puissiez identifier les ions chlorure, sulfate, plomb, ferreux dans la solution respectivement, chlorure de sodium, sulfate de sodium, nitrate de plomb et sulfate ferreux.</p> <p>? Pouvez-vous me rappeler les formules moléculaires et ioniques de ces solutions ?</p> <p>Idem pour les ions présents dans les solutions?</p>	<p>d'un tube en plaçant les yeux dans l'axe du tube.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Verser les solutions dans des bacs de récupération lorsque ceux-ci existent. • Toujours diluer les solutions rejetées à l'évier en laissant couler l'eau quelques instants. <ul style="list-style-type: none"> - Chlorure de sodium : $(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$ - Sulfate de sodium : Na_2SO_4 - Nitrate de plomb : $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ - Sulfate ferreux : FeSO_4 <ul style="list-style-type: none"> • Chlorure de sodium : Na^+ et Cl^- • Sulfate de sodium : Na^+ et SO_4^{2-} • Nitrate de plomb : Pb^{2+} et NO_3^-
----	--	---

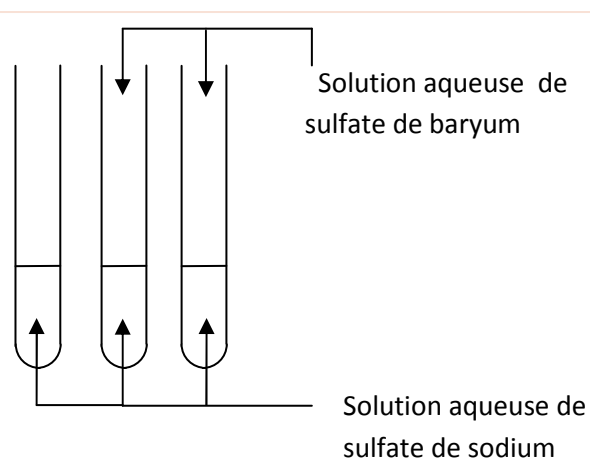
<p>15'</p>	<p>→ le prof distribue le protocole de labo (photocopie), des matériels (cf. «matériel à prévoir ») et des solutions.</p> <p>Expérimentation:</p> <p>Les élèves expérimentent par eux-mêmes, le prof est là pour guider et répondre aux questions.</p> <p>! vous pouvez commencer. Essayez de suivre le protocole par vous-mêmes, tout y est bien détaillé. Si vous avez une question, je suis là pour vous aider mais levez la main et restez à vos places.</p> <p>→ le prof circule entre les bancs, répond aux questions et aide si besoin.</p> <p>! Attention, le NaOH est très corrosif, éviter tout contact avec les yeux et la peau ou le vêtement.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Sulfate ferreux : Fe^{2+} et SO_4^{2-} <p><u>A. Test d'identification d'ion chlorure Cl^-</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Verser quelques mL de solution de chlorure de sodium dans chacun de deux tubes à essai. - Ajouter quelques gouttes des solutions de nitrate d'argent à l'aide d'un compte goutte, dans l'un de ces tubes à essai.
------------	---	---

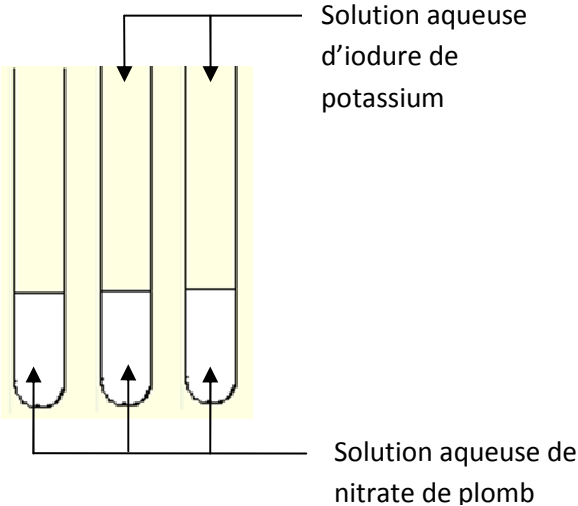


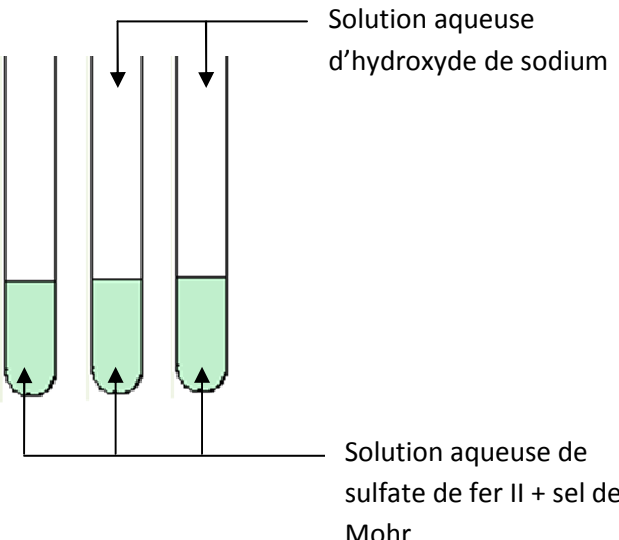
- Observer ce qui se produit et noter vos observations au brouillon.
- Laisser les tubes à essai exposés à la lumière jusqu'à la fin de toutes les manipulations.
- Remarquer bien la couleur et noter vos remarques au brouillon.

B. Test d'identification d'ion sulfate SO_4^{2-}

- Verser quelques mL de solution de sulfate de sodium dans chacun des trois tubes à essai.
- Y ajouter quelques gouttes de solution de sulfate de baryum à l'aide d'un compte goutte, dans les deux.



		<ul style="list-style-type: none"> - Observer et noter ce qui se passe. - Verser en excès le réactif - Noter bien ce qui se produit dans vos brouillons. <p><u>C. Test d'identification d'ion Pb^{2+}</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Verser quelques mL de solution de nitrate de plomb dans chacun des trois tubes à essai. - Y ajouter quelques gouttes de solutions d'iodure de potassium à l'aide d'un compte goutte, dans les deux.  <ul style="list-style-type: none"> - Observer et noter ce qui se passe. - Ajouter encore de solution d'iodure de potassium dans le troisième tube. - observer ce qui se produit dans le tube à essai et noter vos observations aux brouillons. <p><u>D. Test d'identification d'ion ferreux Fe^{2+}</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Verser quelques mL de solution de sulfate de fer (II) (fraichement préparée) dans chacun des trois tubes à essai.
--	--	--

	<p>! N'oubliez pas de regarder le tube à essai que vous avez exposé à la lumière dans le test d'identification d'ion chlorure. Noter bien ce que vous voyez.</p> <p>Synthèse de l'expérience</p> <p>→ les élèves doivent rendre compte de leurs observations.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Y ajouter quelques gouttes de solutions de sel de Mohr $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ et de l'hydroxyde de sodium (corrosif !!!) à l'aide d'un compte goutte, dans les deux.  <ul style="list-style-type: none"> - Observer et noter ce qui se passe. - Verser en excès l'hydroxyde de sodium dans le troisième tube. - observer et noter ce qui se produit dans le tube à essai. - Juste après l'expérience, jeter vos solutions.
--	--	--

50'	<p>! lorsque vous avez terminé, vous rangez le matériel.</p> <p>Prenez une feuille sur laquelle vous répondrez aux questions posées. Vous avez une heure pour le faire.</p>	<p style="text-align: center;"><u>Questionnaires</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1) Quel est le but des manipulations effectuées ? 2) Expliquer en quelques lignes la méthode utilisée. 3) Quels sont les matériels et les produits que vous avez utilisés ? 4) Donner les résultats que vous avez obtenus pour chaque ion. 5) Interpréter vos résultats. 6) Ecrire les équations des réactions chimiques qui mises en jeu pendant la formation de précipité de chaque test. 7) Quel est le rôle du premier tube à essai pour chaque test ? 8) Dans le test d'identification d'ion Fe^{2+}, pourquoi on ajoute de sel de Mohr dans la solution de fer (II) ? 9) Dresser un tableau récapitulatif de chaque test en reprenant les ions à caractériser, les réactifs utilisés, les résultats obtenus et les observations de chaque résultat.
110'	<p>Fin de la leçon :</p> <p>! arrêter d'écrire, je ramasse vos feuilles, vérifiez que vous avez inscrit votre nom dessus.</p>	

120'	<p>Noter la date d'aujourd'hui.</p> <p>Vérifiez que tout le matériel est rangé, que votre surface de travail est propre et que rien ne traîne par terre.</p> <p>Vous pouvez y aller, au revoir.</p>	
------	---	--

2. Exemple de compte-rendu

1- Le but des manipulations :

Caractériser des ions par la réaction de précipitation et la solubilité de son précipité.

2- La méthode utilisée :

On précipite les ions à identifier dans la solution par un réactif et on caractérise par sa couleur ou sa solubilité dans un excès de réactifs, le précipité obtenu, en se référant toujours au cours théorique dans la classe.

3- Les matériels et les produits utilisés :

- **Matériels utilisés**

11 tubes à essai

4 comptes gouttes

1 portoir

- **Produits utilisés**

Solution de chlorure de sodium

Solution de nitrate d'argent

Solution de chlorure de baryum

Solution de sulfate de sodium

Solution de nitrate de plomb (II)

Solution d'iodure de potassium

Solution de sulfate de fer (II) (fraichement préparé)

Solution d'hydroxyde de sodium

Solution de sel de Mohr

4- Les résultats obtenus

- Pour l'identification des ions Cl^- , on a un précipité blanc et sa couleur est devenue très faiblement grisâtre après exposition à la lumière.
- Pour l'ion SO_4^{2-} , il y a un précipité blanc qui est insoluble dans un excès de réactifs.
- Pour l'ion Pb^{2+} , il y a apparition d'un précipité jaune. Ce précipité est soluble dans un excès de réactifs.
- Pour l'ion ferreux (Fe^{2+}), il ya formation de précipité vert insoluble dans un excès de réactifs.

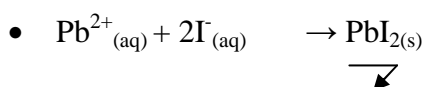
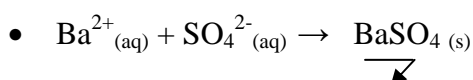
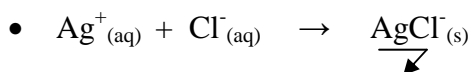
5- Interprétation des résultats

- Le précipité blanc qui est devenu grisâtre à l'exposition de la lumière indique la présence de chlorure d'argent dans la solution : (les ions Ag^+ se combinent avec les ions chlorures pour former le chlorure d'argent).
- L'insolubilité dans un excès de réactif, du précipité blanc nous renseigne sur la formation de sulfate de baryum dans la solution : les ions baryum Ba^{2+} réagissent avec les ions sulfates pour donner le sulfate de baryum.
- La redissolution du précipité jaune dans un excès de réactifs, nous permet de reconnaître l'existence d'iodure de plomb dans la solution : les ions Pb^{2+} vont réagir avec les ions iodures I^- pour devenir un solide jaune qui est un iodure de plomb.
- Le précipité vert insoluble dans un excès de réactifs indique l'apparition de l'hydroxyde de fer (II) dans la solution : les ions ferreux Fe^{2+} et les ions hydroxyde (OH^-) se sont combinés pour former l'hydroxyde ferreux.

6- Dans le test d'identification d'ion Fe^{2+} , on ajoute de sel de Mohr dans la solution de fer (II) pour que les ions ferreux soient stables et ne s'oxydent pas facilement en ions ferriques (Fe^{3+}).

7- Le premier tube à essai sert pour témoigner le test.

8- Les équations chimiques :



9- Tableau récapitulatif

Ions à caractériser	réactifs	Résultats obtenus	Observations
Cl^-	Ag^+	Précipité blanc d' AgCl	Dévient grisâtre à l'exposition à la lumière
SO_4^{2-}	Ba^{2+}	Précipité blanc de BaSO_4	Insoluble dans un excès de réactifs
Pb^{2+}	I^-	Précipité jaune de PbI_2	Redissout dans un excès de réactifs
Fe^{2+}	OH^-	Précipité vert de $\text{Fe}(\text{OH})_2$	Insoluble dans un excès de réactifs

3. Recommandation

Les travaux pratiques doivent se faire après le cours théorique à la classe.

4. Analyse taxonomique des questionnaires

<i>Questions</i>	<i>Niveaux taxonomiques des questions</i>	<i>Explications</i>
1) Quel est le but des manipulations effectuées ?	compréhension	Les élèves lisent attentivement, d'abord, les protocoles de manipulations en saisissant intellectuellement la démarche à suivre pendant l'expérience et les résultats obtenus, et puis expriment tout ça dans une phrase.
2) Expliquer en quelques lignes la méthode utilisée.	compréhension	Les élèves se rappellent les méthodes et le principe de l'identification des ions dans le cours, et

		interprètent toutes les expériences dont ils ont fait.
3) Quels sont les matériels et les produits que vous avez utilisé ?	connaissance	Les élèves reconnaissent seulement les noms des matériels utilisés et ceux du produit.
4) Donner les résultats que vous avez obtenus pour chaque ion.	compréhension	Les étudiants doivent savoir distinguer les précipités et sa couleur avec la solution témoin.
5) Interpréter vos résultats.	analyse	Les élèves connaissent d'abord la leçon sur les identifications des ces quatre ions et établissent le lien entre cette leçon et les résultats obtenus.
6) Ecrire les équations des réactions chimiques qui se produisent pendant la formation de précipité de chaque test.	application	Les apprenants traduisent leurs interprétations par des équations chimiques.
7) Quel est le rôle du premier tube à essai pour chaque test ?	connaissance	Les étudiants vont rappeler le cours sur les expériences dans la leçon.
8) Dans le test d'identification d'ion Fe^{2+} , pourquoi on ajoute de sel de Mohr dans la solution de fer (II) ?	connaissance	Les élèves rappellent seulement le cours sur les propriétés des ions Fe^{2+} .

9) Dresser un tableau récapitulatif de chaque test en reprenant les ions à caractériser, les réactifs utilisés, les résultats obtenus et les observations de chaque résultat.	synthèse	Les élèves réunissent leurs résultats, leurs observations, les réactifs utilisés et les ions à caractériser dans un tableau.
---	-----------------	--

III) Fiche pédagogique du cours

Matière : la chimie générale

Titre : les additifs alimentaires : « les colorants alimentaires »

Classe : terminale scientifique

Durée : 3heures

Date :

Objectifs généraux : à la fin de la leçon l'élève doit être capable de (d'):

- Identifier les additifs alimentaires dans les constituants des aliments ;
- Décrire l'importance pratique de la chimie ;
- Ecrire correctement les équations-bilans des réactions chimiques.

Objectifs intermédiaires : à la fin de séance, l'élève doit être capable de (d'):

- définir le colorant alimentaire ;
- Citer les différents effets des colorants alimentaires sur la santé ;
- Identifier le colorant alimentaire selon le code européen ;
- Donner quelques exemples des colorants alimentaires.

Pré-requis :

- les différents aliments colorés dans la vie courante
- les pH du milieu acide, basique, neutre
- les noyaux benzéniques
- les liaisons multiples comme la double liaison

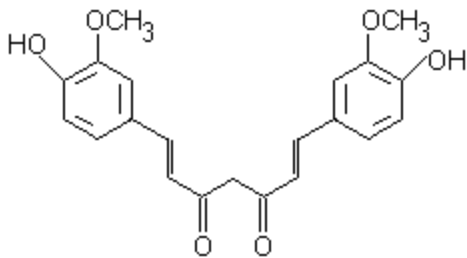
Documentations :

Durupthy, A. (1994). *Chimie première S, option sciences expérimentales*. Aris : Durupt
http://fr.wikipedia.org/wiki/liste_des_additifs_alimentaires

	Contenu/trace écrite	Déroulement pédagogique
0'	<p style="text-align: center;"><i>Les additifs alimentaires</i></p> <p style="text-align: center;"><u>D) généralités</u></p> <p>Les additifs alimentaires sont des substances habituellement non consommées comme aliments en soient et habituellement non utilisées comme ingrédient caractéristique dans l'alimentation. Ils sont des produits ajoutés aux produits alimentaires de base dans le but d'en améliorer la conservation, la couleur, le goût, l'aspect,...</p> <p>Tous les additifs alimentaires autorisés au niveau européen sont codés de l'Exxx. Les xxx sont composés des trois chiffres. Les additifs sont classés selon leurs catégories :</p> <p>- Les colorants alimentaires : ajoutent</p>	<p>Le professeur montre aux élèves quelques étiquettes des denrées alimentaires qui contiennent des codes des additifs alimentaires. Et les élèves cherchent les codes qui commencent par la lettre E.</p> <p>Dicté</p> <p>Il y a différentes sortes d'additifs alimentaires.</p> <p>Dicté</p>

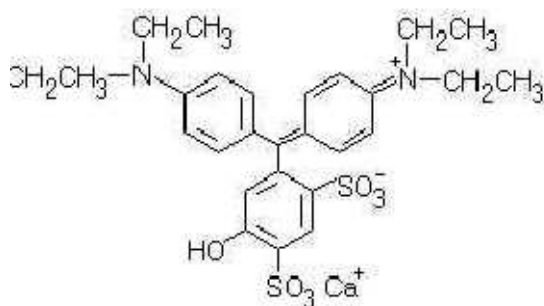
30'	<p>artificiellement de la couleur aux aliments, pour les rendre théoriquement plus appétissants. Le premier chiffre est nécessairement le 1(E1xx).</p> <ul style="list-style-type: none"> - Les agents conservateurs: retardent ou empêchent d'indésirables modifications microbiologiques dans les denrées alimentaires, en particulier leur altération. Le premier chiffre est le 2 (E2xx). - Les antioxydants : protègent les aliments contre les réactions d'oxydation, qui accélèrent le vieillissement. Il peut s'agir d'altérations dues à l'oxygène de l'air, à la lumière, aux traces des métaux ou à certaines enzymes. <p>Il se classe en trois catégories :</p> <ul style="list-style-type: none"> ✓ Les vitamines(E, C et β-carotène) ✓ Les oligo-éléments (Se, Cu, Mn et Zn) ✓ Les autres micronutriments d'origine végétale comme par exemple, les polyphénols. <p>On les trouve dans les fruits et légumes, dans le thé et le vin. On reconnaît les antioxydants par le code E3xx.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Les autres additifs comprennent les émulsifiants, les épaississants, les stabilisants, les gélifiants et les régulateur du pH. 	<p>Parmi les additifs alimentaires, on ne s'intéresse qu'au colorant alimentaire.</p> <p>D'après ce qu'on a vu, qu'est ce qu'un colorant alimentaire ?</p> <p>Ici on va définir le colorant en général, mais pas seulement de celui des aliments.</p>
-----	--	---

86

1h20'	<p><u>3) Structure de colorant</u></p> <p>Pour être colorante, une molécule doit être colorée: elle doit absorber sélectivement certaines longueurs d'onde du spectre visible.</p> <p>La matière colorante comprend :</p> <ul style="list-style-type: none"> - Le chromophore : c'est un groupe d'atomes permettant l'absorption importante de la lumière dans le visible ou le proche UV. <p>Tous ces groupes comportent plusieurs liaisons multiples proches les unes des autres (C=C ; C=O ; C=N ; C=S ou N=N)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Les auxochromes : ce sont de groupes d'atomes fixés au chromophore (hydroxyde -OH, acétyl O-R, amine -NH₂, sulfoxyde -SO₃H, acide carboxylique -COOH), pouvant déplacer l'absorption vers la domaine visible. <p><u>Exemples</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> ► La Curcumine est le colorant de la poudre curry  <p>Groupes chromophores : groupes carbonylés,</p>	<p>Quel est le colorant jaune qu'on rencontre quotidiennement dans la cuisine ?</p> <p>On va voir la molécule responsable de cette couleur.</p> <p>dicté</p>
-------	--	--

<p>2h</p>	<p>fonctions alcènes et cycles benzéniques</p> <p>Groupes auxochromes : groupes hydroxyles OH.</p> <p>► L'Anthocyane est le colorant du chou rouge</p> <div data-bbox="422 443 821 712" data-label="Chemical-Block"> </div> <p>Groupes chromophores : cycles benzéniques.</p> <p>Groupes auxochromes : groupes hydroxyles</p> <p>► L'Azorubine est le colorant artificiel pâtissier rouge :</p> <div data-bbox="438 974 909 1153" data-label="Chemical-Block"> </div> <p>Groupes chromophores : groupe azoïque et cycles benzéniques.</p> <p>Groupes auxochromes : groupe hydroxyle.</p> <p>► La Tartrazine est le colorant artificiel pâtissier jaune</p> <div data-bbox="422 1500 973 1758" data-label="Chemical-Block"> </div> <p>Groupes chromophores : groupe azoïque et cycles benzéniques.</p> <p>Groupes auxochromes : groupe hydroxyle et fonctions amines N.</p> <p>► Le Bleu patenté V est le colorant artificiel</p>	
-----------	--	--

pâtissier bleu :



Groupes chromophores : cycles benzéniques.

Groupes auxochromes : groupes hydroxyles et fonctions amines.

Ces colorants sont-ils stables quelque soit la nature du milieu ou la température des aliments qui les contiennent ?

Dicté

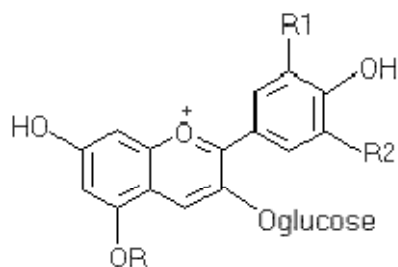
4) Stabilité de colorant

Certains colorants se décolorent à l'exposition de la lumière ou au rayonnement UV. Ceci affecte en particulier les boissons et les jus de fruits. (il y a modification du niveau des doubles liaisons par exemple le curcumine et les caroténoïdes)

La température ou la chaleur n'a aucune influence sur les colorants, mais en faisant varier le pH, le colorant prend de nombreuses colorations différentes.

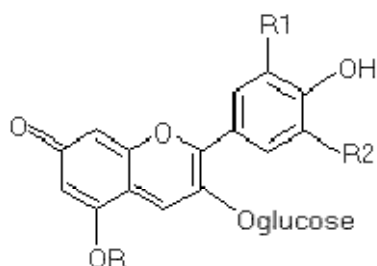
Ces différences de couleur s'expliquent par une modification de la structure moléculaire des colorants lorsque le pH change.

- Pour un **pH acide**, le colorant du chou rouge (l'Anthocyane) est rouge, sa formule topologique est alors :



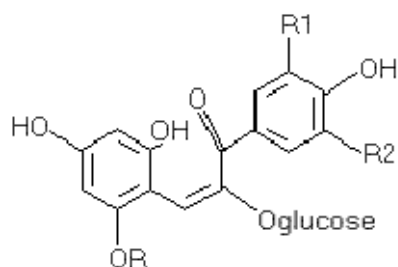
Forme rouge
Cation flavylium

- Pour un **pH neutre**, il est bleu, sa formule topologique est :



Forme bleu-vert
Base quinonique

- Pour un **pH basique**, ce colorant est jaune, sa formule est alors :



Forme jaune
Chalcone

Cette propriété des colorants de changer de couleur selon le pH est utilisée pour étudier le pH d'une solution. Les colorants sont alors utilisés en tant qu'indicateurs colorés.

On constate que seule la formule rouge possède un cation O^+ , elle est la seule à ne pas posséder de

<p>2h40'</p>	<p>On peut aussi obtenir de nouvelles couleurs en mélangeant les colorants, nous avons ainsi pu faire un colorant orange grâce à du jaune et du rouge. Nous avons aussi montré grâce à une chromatographie qu'un colorant artificiel pâtissier vert était en fait formé de Tartrazine de couleur jaune et de Bleu patenté V. Nous avons donc montré que la couleur d'un colorant est directement liée à sa structure moléculaire. En effet, si celle-ci est modifiée, la couleur change.</p>	<p>groupes chromophores carbonylés. La forme bleue est la seule à posséder un noyau quinoïde. Un milieu basique possède des ions OH^- qui réagissent avec les molécules d'anthocyanes c'est pourquoi on constate que la forme jaune possède de nombreux groupes hydroxyles. On constate donc que lorsque le pH change, la structure moléculaire du colorant est modifiée, notamment les groupes chromophores et auxochromes, entraînant un changement de couleur. Les colorants alimentaires peuvent-ils être consommés sans limite ? dicté</p>
--------------	---	---

5) Dose journalière admissible (DJA)

La dose journalière admissible est une estimation de la quantité d'un additif alimentaire exprimée sur la base du poids corporel, qui peut être intégrée quotidiennement par jour sans risque appréciable pour la santé. Elle est exprimée en mg/kg/j.

Exemple : E122 Azorubine DJA=4mg/kg/j

6) Quelques listes des colorants alimentaires

Le premier chiffre de code de colorant alimentaire est nécessairement le 1. Celui de deuxième correspond à leur couleur ; 0 ↔jaune, 1↔orange, 2↔rouge, 3↔bleu, 4↔vert, 5↔brun, 6↔noir.

Voici un tableau de quelques colorants alimentaires :

couleur	code	nom	origine	DJA
jaune	E100	curcumine	Naturelle	Sans
jaune	E101	lactoflavine	Naturelle	Sans
Jaune	E102	tartrazine	synthèse	7,5
Jaune	E104	Jaune de quinoléine	synthèse	0,5
Orange	E110	Jaune orangé	synthèse	2,5
Rouge	E120	cochenille	Naturelle	Sans
Rouge	E122	Azorubine	synthèse	4
Rouge	E124	Rouge cochenille	synthèse	0,75
Bleu	E131	Bleu patenté	synthèse	15

Calculer la quantité de colorant E122 que cette personne peut avaler chaque jour.

(une personne qui pèse 60kg, peut manger 0,24g d'E122 par jour)

Dicté

(Dose journalière admissible est exprimée en mg par kg de poids de consommateur.)

2h50'	Bleu	E132	indigotine	synthèse	5
	Vert	E140	chlorophylle	Naturelle	Sans
	Vert	E142	Vert acide	synthèse	5
	Marron	E150	Caramel	Naturelle	100
	Noir	E51	Noir brillant	synthèse	5
	variable	E160	caroténoïde	Nat/synt	Divers e
	variable	E162	Rouge de betterave	Nat/synt	
	variable	E163	anthocyane	Naturelle	Sans
3h	<p>Tous les colorants alimentaires sont-ils inoffensifs pour notre santé ?</p> <p>7) <u>Effets des colorants alimentaires sur la santé</u></p> <p>a) <u>Des effets néfastes</u></p> <p>Des colorants sont responsables d'intolérances. Seul le rouge de la cochenille (E124) provoque des allergies. Plus grave, d'autres sont mutagènes ou génotoxiques ou encore provoquent des cancers de la thyroïde voire même des tumeurs des glandes surrénales et des reins chez les animaux.</p> <p>b) <u>Des effets bénéfiques</u></p> <p>Des colorants possèdent des effets bénéfiques. Certains colorants aident à protéger et à réparer les cellules endommagées, une fois absorbés par l'organisme.</p> <p>Par exemple : - le lycopène qu'on trouve dans le pamplemousse, la goyave et le melon d'eau mais la tomate reste la plus grande source de lycopène, un antioxydant ayant une capacité à empêcher l'oxydation de l'ADN, laquelle serait à l'origine de cancer.</p> <p>-le β-carotène joue un rôle très important</p> <p>(Une substance génotoxique ou mutagène est un produit chimique, ou un rayonnement électromagnétique, qui peut provoquer des dommages à l'ADN et peut donc entraîner des modifications génétiques, des mutations.)</p>				

	<p>dans la prévention du vieillissement prématuré et de trouble de la vision. On peut le trouver dans les épinards, la betterave, les carottes, les abricots, les melons,...</p> <p style="text-align: center;"><u>EVALUATION</u></p> <p>Sur les étiquettes du jus embouteillé de parfum mangue, on trouve des codes suivants : E331, E385, E412, E415, E202, E211, E102, E110.</p> <p>1) Que signifient ces codes ?</p> <p>Regrouper les codes selon leur catégorie d'additifs alimentaires.</p> <p>2) Quels sont les colorants dans ce jus ?</p> <p>3) Pour l'E102, la Dose journalière admissible (DJA) est 7,5mg par kilogramme de poids corporel du consommateur. La concentration d'E102, dans le jus mangue est $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et la masse molaire d'E102 est égale 534 g.mol^{-1}.</p> <p>a) Donner le nom de colorant codé E102.</p> <p>b) Quelle est la masse d'E102 dans 1,0 litre de ce jus ?</p> <p>c) Calculer, en mg, la masse de colorant E 102 admissible quotidiennement pour un enfant de 40 kg.</p> <p>d) Combien de bouteilles de 500mL de jus peut-il boire dans une journée sans dépasser la dose journalière admissible?</p>	
--	---	--

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'intéressent à des contrôles de qualité des trois colorants alimentaires en boîte (E133, E102, E122) facilement trouvés au marché. Les consommateurs ont une habitude d'utiliser des colorants alimentaires sans connaître ses constituants et les risques qu'ils encourent en les consommant.

Pendant la production des ces colorants alimentaires, il y a une contamination des produits due aux matières premières ou aux matériels utilisés. Les colorants alimentaires contiennent donc des contaminations indésirables plus ou moins toxiques. Le chlorure et le sulfate présentés sous forme de sel de sodium sont des adjuvants des colorants alimentaires.

Le deuxième aspect auquel nous nous sommes intéressés, découle des informations obtenues par les différentes analyses effectuées au laboratoire sur les trois colorants alimentaires. Les résultats obtenus montrent que les taux de chlorure et de sulfate dans les trois colorants sont très élevés par rapport à la norme, la teneur en chrome de ces colorants respecte la norme et celle du plomb dans le colorant E133 quant aux deux autres colorants, nous n'avons pas pu le détecter. Ces trois colorants alimentaires contiennent donc des éléments toxiques à faible quantité, en dessous des normes admises.

Enfin la dernière partie de notre travail présentée s'intéresse aux intérêts pédagogiques de l'étude qu'on a faite dans les deux premières parties. En introduisant dans le programme de chimie au lycée les additifs alimentaires comme les « colorants alimentaires », les élèves et les consommateurs sont informés et sensibilisés sur les risques qui pourraient être présentés par ces colorants alimentaires et également sur la nature de ces colorants alimentaires.

L'ensemble des études réalisées et présentées dans ce travail montre que les colorants alimentaires synthétiques (E133, E102, E122) ici à Madagascar ne respectent pas la règle établie par le JECFA, mais ne présentent aucun danger pour les consommateurs respectant ses DJA (à une faible quantité) et la date de péremption écrite sur la boîte de conservation.

Les caractéristiques des éléments qu'on a analysés dans les trois colorants alimentaires ont une relation avec la leçon de chimie sur le test des ions en seconde au lycée. Le fait qu'on a

pu participer à la manipulation nous a aidé à élaborer une fiche pédagogique de travaux pratiques.

Ce travail, peut être approfondi par d'autres analyses des métaux lourds (comme l'arsenic, le mercure, ...), et peut être aussi élargi dans le domaine de la chimie organique en vérifiant si les colorants principaux sont les mêmes que ceux de ses étiquettes.

DOCUMENTATIONS

DOCUMENTATIONS

BIBLIOGRAPHIES

- [B1] Adrian,J., Potus,J. et Frangne R.(20S02). *La science alimentaire de A à Z*.3^{ème} édition.Tec et Doc. 128p.
- [B2] Birr,J et Montavon,S.(2004).*Les additifs alimentaires : les colorants jaunes*.Livre de l'obtention de Licence SIAL :Sécurité des Aliments ;Université Paris XII Val de Marne.
- [B3] Cessac,J. et Tréherne,G.(1971). *Chimie 2ACT*.France :Fernand Nathan.148p.
- [B4] Comité mixte FAO/OMS d'experts des additifs alimentaires.(1984). *Normes d'identité et de pureté pour les colorants alimentaires*.Rome :etude FAO alimentation et nutrition.
- [B5] Domange,L.(1974).*Précis de chimie générale et de chimie minérale* (tome II).Paris:Masson.
- [B6] Domange,L.(1978).*Précis de chimie générale et de chimie minérale*(tome I) .Paris :Masson.
- [B7] Durupthy,A. (1994).*Chimie première S, option sciences expérimentales*. Aris :Durupt.
- [B8] Gallais,F.(1963).Chimie minérale théorique et expérimentale.France :Masson et C^{ie}.398p.
- [B9] Lejeune, X. (1989).*Définition, Classification, mode d'utilisation des matières colorantes*.Bâle: Ciba Geigy.
- [B10] Multon, J.L. (2002).*Additifs et auxiliaires de fabrication dans les industries agroalimentaires*,3ème édition, Collection sciences et techniques alimentaires, Editions Tec et Doc,746p.
- [B11] Naidja,L.(2010).*Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption*. Mémoire en magister en chimie: chimie analytique, physique et environnement-faculté des sciences exactes ; Université Mentouri Constantine
- [B12] Norman et A.L.Michael, P.C. (1990).*Chimie organique application 3*.Paris : McGRAW-HILL.

WEBOGRAPHIES

[w1] Azorubine E122 : utilité et ses effets sur la santé <http://www.catoire-fantasque.be/Sante/e122.html> (consulté en avril 2013).

[w2] Bleu brillant E133 : utilité et ses effets sur la santé <http://www.catoire-fantasque.be/Sante/e133.html> (consulté en avril 2013).

[w3] Classification de colorant <http://www.utc.fr/~cochet/BT10JPB/additifs3.pdf> (consulté en août 2012).

[w4] COLORANTS; *histoire des colorants synthétiques* www.universalis.fr/encyclopedie/colorants/1-historique-des-colorants/ (consulté en juillet 2012).

[w5] COLORANTS; *les classifications des colorants* : www.universalis.fr/encyclopedie/colorant/5-classification-des-colorants/couleur (consulté en août 2012).

[w6] *Colour index, society of dyers and colourists* http://www.colour_index.org (consulté en octobre 2011).

[w7] COULEUR: www.universalis.fr/encyclopedie/couleur/ (consulté en juillet 2012).

[w8] *Définition des colorants* : <http://substancediet.free.fr/additif.htm> (consulté en octobre 2011).

[w9] Directive 95/45/CE de la commission du 26 juillet 1995, établissement des critères de pureté spécifiques pour les colorants pouvant être utilisés dans les denrées alimentaires http://ec.europa.eu/food/fs/sfp/addit_flavor/flav13_fr.pdf (consulté en juillet 2011).

[w10] Flavine : structure, structure de base http://fr.wikipedia.org/wiki/Flavine_%28groupe%29 (consulté en décembre 2012).

[w11] Foodcolours <http://www.sensientfoodcolors.com/> (consulté en juin 2012).

[w12] *Histoire des colorants (un article des colorants alimentaires)* http://tpecolorants1s1.free.fr/index.php?title=Histoire_des_colorants (consulté en juillet 2012).

[w13] Le chlorure, généralités présences dans l'environnement, effets sur la santé besoins essentiels <http://www.obvcapitale.org/plans-directeurs-de-leau-2/2e-generation/diagnostic/section-1-problematiques-associees-a-la-qualite-de-leau/1-presence-de-chlorures> (consulté en avril 2013).

[w14] Les colorants alimentaires : *définition, procédé de fabrication, rôle et actions spécifiques, conservation et précaution d'emploi, position règlementaire* <http://www.syfab.fr/ActiviteDetails.aspx?act=121&lid=5&rid=267> (consulté en novembre 2012).

[w15] Les colorants alimentaires ; *les structures chimique des colorants* : http://tpecolorants1s1.free.fr/index.php?tittle=Structure_chimique_des_colorants (consulté en aout 2012).

[w16] Les colorants ; *les couleurs, leur origines, leurs structures chimiques et leur utilisation* : <http://www.dotapea.com> (consulté en aout 2012).

[w17] *Les colorants alimentaires*: [http://colorant.aliments.free.fr/Production.html#I\)%20hommes%20et%20colorants](http://colorant.aliments.free.fr/Production.html#I)%20hommes%20et%20colorants) (consulté en octobre 2011).

[w18] Les métaux lourds : *méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation* <http://www.lenntech.fr/metaux-lourds.htm> (consulté en août 2012).

[w19] Les sulfates <http://fr.shvoong.com/exact-sciences/chemistry/2107813-sulfates/> (consulté en avril 2013).

[w20] *Les types de colorant et leur définition*: <http://www.lexique-alimentation-sante.com/Definition/colorant> (consulté en juin 2012).

[w21] *Liste d'additif alimentaire* : <http://fr.wikipedia.org/wiki/liste-des-additifs-alimentaires> (consulté en septembre 2011)

[w22] Livre memorial journal officiel du Grand-Duché de Luxembourg ; recueil de législation A-N°20 8 avril 1997 <http://www.careproject.eu/database/upload/LUGDLPaysBas/LUGDLPaysBasText.pdf> (consulté en juillet 2012).

[w23] Métaux lourds dangereux <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/sources-dexpositions-au-plomb-aspects-toxicologiques-et-therapeutiques-839> (consulté en avril 2013).

[w24] *Noms de catégorie et système international de numérotation des additifs alimentaires* http://www.codexalimentarius.net/download/standards/9/CXA_006s.pdf (consulté en septembre 2012).

[w25] Norme générale codex pour les additifs alimentaires CODEX STAN 192-1995, rév-7-2006
<http://books.google.mg/books?id=J63QV3HktKkC&printsec=frontcover&hl=fr#v=onepage&q&f=false> (consulté en juillet 2012).

[w26] Organique contre inorganique <http://www.dotapea.com/organiquesvsinorganiques.htm> (consulté en décembre 2012).

[w27] Pharmacorama : vitamine B2ou riboflavine
<http://www.pharmacorama.com/Rubriques/Output/Vitaminesa14.php> (consulté en décembre 2012).

[w28] Propriétés chimiques - Effet du plomb sur la santé - Effets du plomb sur l'environnement <http://www.lenntech.fr/data-perio/pb.htm> (consulté en avril 2013).

[w29] Propriétés chimiques - Impact du chrome sur la santé - Impact du chrome sur l'environnement <http://www.lenntech.fr/data-perio/cr.htm> (consulté en avril 2013).

[w30] *Quels sont les colorants azoïques ?* <http://www.ecotintes.com/fr/content/quels-sont-les-colorants-azoique> (consulté en juillet 2012).

[w31] *Structures moléculaires des colorants et la couleur*
<http://technique3.brayard.fr/0000009d2d018a31d/index.html> (consulté en juillet 2012).

[w32] *Tableau de listes de colorants et les autres additifs* <http://www.achats-industriels.com/matieres/colorants2.asp> (consulté en novembre 2012).

[w33] *Tableau des colorants et des autres additifs alimentaires:* <http://www.achats-industriels.com/matières/colorantns2.asp> (consulté en juin 2012).

[w34] Tartrazine E102: utilité et ses effets sur la santé
<http://lhommeunearmededestructionmassive.e-monsite.com/pages/destruction-massive/des->

hommes/les-dangers-de-l-alimentation/tartrazine-e102-appelle-a-tort-le-safran.html (consulté en avril 2013).

[w35] *Tartrazine et colorant* http://fred.elie.free.fr/tartrazine_et_colorants.pdf (consulté en septembre 2012).

ANNEXES

Annexe I

Système cubique : le cube est la forme qui possède le plus d'éléments de symétrie, centre, axes, et plans. Les axes en particulier sont au nombre de sept.

Les trois droites joignant deux à deux les centres de deux faces opposées sont des axes quaternaires, c'est-à-dire que, en faisant pivoter le cristal d'un même angle $2\pi/4=90^\circ$ autour de l'un de ces axes il se retrouve identique à lui-même.

Les quatre diagonales du cube qui joignent les sommets deux à deux sont des axes ternaires, c'est-à-dire que le cristal se retrouve identique à lui-même toutes les fois qu'il a tourné de $2\pi/3=120^\circ$ autour de l'un d'entre eux.

Les trois plans dans lesquelles sont situés les trois couples d'axes quaternaires et les six plans de symétrie.

Enfin le centre du cube est un centre de symétrie.[B11]

Annexe II

Malléabilité : est la propriété qu'ont les métaux de se laisser façonner en feuilles par laminage ou battage ou encore de se laisser emboutir à la presse.

Ductile : est la mesure de l'aptitude de l'étirement en fil. Le tableau suivant donne les valeurs approximatives de cette grandeur pour quelques métaux usuels:

Métaux usuels	Ductilités (allongement à la rupture)
Aluminium(Al)	20 pour cent
Fer(Fe)	40 pour cent
Nickel(Ni)	40 pour cent
Or (Au)	30 pour cent
Cuivre(Cu)	25 pour cent

Quelques métaux usuels : magnésium(Mg), aluminium(Al), étain(Sn), fer(Fe), cuivre(Cu), plomb(Pb), mercure(Hg), argent(Ag), or(Au), zinc(Zn), nickel(Ni), ...

Echelle de dureté de Mohs :

Pour un procédé simple de mesure de la dureté consiste à essayer le métal par les dix termes de dureté :

Caractéristique du métal étudié	Dureté	Termes de dureté
Rayable à l'ongle	1	Talc
	2	Gypse
Rayable par l'acier	3	Calcite
Ne rayent pas le verre	4	Fluorine
	5	Apatite
	6	Orthose
Rayent le verre	7	Quart
	8	Topaze
	9	Corindon
	10	Diamant

Annexe III

Mécanique quantique : en physique, théorie qui utilise le concept d'unités discrètes, appelées quanta, pour décrire les propriétés dynamiques de la matière et l'énergie rayonnante ont une structure discontinue. La théorie quantique est le fondement de toute la physique moderne.

(*) **nm**: est le symbole de nanomètre. $1 \text{ nm} = 1 \text{ mètre divisé par } 1 \text{ milliard} = 0,000\,000\,001 \text{ m}$. En spectroscopie, la limite violette du spectre visible se caractérise par des radiations électromagnétiques de 400nm. En dessous, nous entrons dans le domaine des rayonnements ultraviolets, par exemple, l'ultraviolet lointain possède une longueur d'onde très courte, inférieure à 200 nm. Le seuil de visibilité de l'œil humain se situe vers 380nm, mais il est variable d'un individu à l'autre, et aussi en fonction de son âge. Etrange remarque, une personne opérée de la cataracte risque fort de voir sa vision s'étendre dans le domaine des ultraviolets, ceci du fait que la limite de la sensibilité des éléments détecteurs de la rétine ne sont pas en cause, mais c'est l'absorption des éléments traversés par les rayons, donc du cristallin: c'est ce qui explique les effets d'une intervention chirurgicale sur le cristallin. En général, l'œil humain perçoit les rayonnements compris entre 400 (violet) et 800 nm (rouge), c'est ce que nous appelons le «visible».

Annexe IV

Préparation de solution Carrez I

Dissoudre dans l'eau 21,9g d'acétate de zinc dihydraté $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ et 3g d'acide acétique cristallisable dans une fiole à 100 mL. Compléter jusqu'au trait de repère de l'eau.

Préparation de solution Carrez II

Dissoudre dans l'eau 10,6g d'hexacyanoferrate de potassium trihydraté : $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$. Compléter à 100 mL avec de l'eau.

Annexe V

Loi de Beer-Lambert

Les bandes d'absorption sont caractérisées par leur position et leur intensité. Les lois de l'absorption ont été formulées en 1730 par Lambert et généralisées par Beer en 1852.

Ainsi, lorsqu'une lumière monochromatique traverse une cuve transparente incolore, de longueur l et contenant une solution de la substance absorbante de concentration C , on mesure l'absorption de ce système par une grandeur appelée **absorbance** et notée A .

C'est une grandeur sans unité, également appelée **densité optique**.

Une solution qui laisse passer intégralement la lumière incidente a pour absorbance $A=0$; lorsque c'est le cas, son absorbance est supérieure à 0.

L'absorbance dépend de la longueur d'onde de la lumière monochromatique utilisée. Son expression est alors donnée par la loi de Beer-Lambert.

$$A = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot C,$$

où $\varepsilon(\lambda)$ est appelé *coefficient d'extinction molaire* ; il dépend de la substance absorbante étudiée et de la longueur d'onde.

Le plus souvent, la longueur l de la cuve est exprimée en cm, la concentration de la substance étudiée en mol.L⁻¹ et ε en L.mol⁻¹.cm⁻¹.

L'absorbance est mesurée expérimentalement à l'aide d'un spectrophotomètre.

Annexe VI

ETALONNAGE : Ensemble des opérations établissant, dans des conditions spécifiées, la relation entre les valeurs de la grandeur indiquées par un appareil de mesure ou un système de mesure, ou les valeurs représentées par une mesure matérialisée ou par un matériau de référence, et les valeurs correspondantes de la grandeur réalisées par des étalons.

Nom: RAZAFINJANAHARY

Prénoms: Laingo Herilalao Voavinirina

Contact : 0347432317

E-mail : herilaingou@gmail.com

Titre de mémoire : « *Détermination de quelques éléments minéraux et métaux lourds dans des colorants synthétiques alimentaires, cas E102, E122, E133* »

Nombre de page : 101

Nombre de tableau : 16

Nombre des figures : 14

Résumé :

Les colorants alimentaires occupent une place très importante dans l'alimentation depuis quelques décennies. Les colorants étaient d'abord d'origine naturelle puis les hommes ont appris à créer des colorants de synthèse. La couleur de ces colorants est conférée par leur structure moléculaire qui constitue le chromophore et l'auxochrome. Le chromophore est une molécule très saturée et l'auxochrome fixe ou change la couleur. Les colorants contiennent aussi d'autres constituants, pour améliorer ses caractéristiques, autres que les molécules responsables de sa couleur appelé adjuvants. Les analyses de ces colorants (E133, E102, E122), effectuées par méthode spectroscopique, dans la deuxième partie, nous a permis d'obtenir les teneurs de quelques éléments minéraux dans ces colorants. Une fiche préparation pédagogique de travaux pratiques d'apprentissage de test des ions en classe de seconde est également proposée. Ainsi qu'une fiche pédagogique de cours sur les colorants alimentaires soit proposée dans la troisième partie.

Mots clés : *colorants* (E133, E122, E102), *chromogène, DJA, spectroscopie, dosage, éléments minéraux, métaux lourds.*

Directeur de mémoire : Monsieur RAJAOMANANA Hery

Année universitaire : 2011-2012