

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère De L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Dr Moulay Tahar De Saida
Faculté Des Sciences



Département de: chimie

Mémoire de: licence

Filière: Génie de procédés

Spécialité: Gestion et valorisation des déchets

Thème

Extraction des colorants d'un aliment et leur caractérisation

Présenté par:

♦ AHTABI OUM CHIKH NADIA

Président	M ^{te} Y .Aimer	Maitre assistant A	Univ.Saida
Examineur	M ^{me} O.Kourat	Maitre assistant A	Univ.Saida
Examineur	M ^{me} F .Zaoui.	Maitre de conférence A	Univ.Saida
Encadreur	M ^{me} . M.Reguig.	Maitre assistant A	Univ.Saida

2013/2014

Dédicace

La vie n'est pas qu'un éclair, et un jour de réussite est un jour très cher.

Avant tous j'ai remercié Allah qui me a accordé la santé, la possibilité ainsi que la volonté d'entamer et de continuer mon étude.

Je dédie ce modeste travail :

A mes parents

A mes trois frères Yacine et redouane et Ali

A ma sœur Fatima et Rekeia

A ma grande mère

A mes cousines et mes cousins

A mes oncles et mes tantes

A toute la famille

A tous mes amis Hakim et Asmaa et Khadidja et Yasmine

A tous ceux qui me sont chers

Je leur adresse mes plus chaleureux remerciements. Leurs soutiens moraux tout au long de mes études m'ont permis de tenir bon dans les moments difficiles.

Remerciements

En prEmiEr l iEu, j E rEmErciE DiEu tout puissant qui nous a DonnÉ l a forcE de mener à terme ce travail .

Je tiens très sincèrement à remercier notre enseignante, qui mon encadré dans cette étude dans l e cadre de l a préparation du projet de fin d'études, MMe O. ReGuIG,

SanS SeS encouragements et Son aide, j e ne Serai j amaiS arrivé à ce stade de notre formation. el l e a toujours su nous faire confiance et j e apporter l 'aide nécessaire, tant sur l e pl an scientifique que moral . Je souhaite l ui exprimer nos sincères et respectueuses reconnaissances.

Ce témoignage et ses remerciements vont aussi à tous l es enseignants qui ont assuré notre formation dans l a spécial ité gestion et val orisation des déchets.

Je rends hommage aux efforts fournis par l es responsabl es de maintenance des l aboratoires du département de chimie pour mettre à notre disposition l es moyens nécessaires pour notre travail pratique surtout m. ben mhamed

Enfin, j E tiEns à rEmErciEr tous cEux qui, dE près ou dE l oin, ont contribué à l a réal isation de ce travail .

AhtAbinAdiA

SOMMAIRE

Introduction	2
Chapitre I : Généralité sur les colorants	
I.1. Introduction	5
I.2. Histoire des colorants.....	5
I.3. Nature des colorants.....	6
I.4. Les colorantes Synthétiques.....	6
I.5. Généralités.....	6
I.6. Classification des colorants.....	7
I.6.1.Classification chimique.....	8
I.6.2.Classification tinctoriale.....	10
Chapitre II : Application et toxicité sur les colorants	
II.1. Application des colorants.....	16
II.2. Utilisation et application des colorants.....	16
II.3. Toxicité des colorants synthétiques.....	16
II.3.1. Toxicité des colorants azoïques	16
II.3.2. Toxicité des triphénylméthanes.....	17
II.3.3. Toxicité des colorants Indigoïdes.....	17
II.3.4. Toxicité des colorants xanthènes.....	18
II.4. Nécessite de traiter les effluents textiles.....	18
II.4.1. les dangers des rejets textiles.....	18
II.4.1.1. Les dangers évidents	18
II.4.1 .2. Les dangers à long terme	18
II.4.2. Actions curatives: Traitements des colorants.....	19
II.4.2.1.Méthodes physiques.....	20
II.4.2.1.1. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux.....	20

II.4.2.1.2. Filtration sur membrane.....	20
II.4.2.1.3. Méthodes physico-chimiques: coagulation floculation.....	21
II.4.2.2. Méthodes chimiques.....	21
II.4.2.3. Méthodes biologiques.....	21
II.4.2.3.1. Traitement aérobie.....	22
II.4.2.3.2. Traitement anaérobie.....	22

Chapitre III : Méthodes d'investigations

III.1.Spectrophotometrie.....	24
III.1.1. Principe.....	24
III.2. La spectroscopie infrarouge.....	25
III.2.1. Principe.....	25
III.3.1. Définition et appareillage.....	27
III.3.2. Principe de la technique.....	27
III.3.3. Application de la CCM.....	27
III.3.4. Adsorbants et plaque chromatographiques.....	27
III.3.5. Choix de l'éluant.....	28
III.3.6. Dépôt de l'échantillon	28
III.3.7. Développement de la plaque.....	28
III.3.8. Révélation.....	29
III.3.9.Calcul de Rf (retarding factor ou rapport frontal).....	29
III.3.10. Description d'une analyse par CCM selon l'ordre chronologique)	29

Chapitre IV ; Partie expérimentale

IV.1. Extraction des colorants a partir du sirop de menthe.....	32
IV.1.Extraction des colorants.....	32
IV.2. Chromatographie sur couche mince.....	33
IV.3. Spectroscopie infrarouge.....	34
IV.4.Spectrophotometrie.....	36

IV.4.1.Préparation des solutions	36
Conclusion	40

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur les colorants

Figure I.1 : structure du colorant azoïque.....	8
Figure I.2 : structure du colorant triphénylméthane.....	9
Figure I.3 : structure du colorant indigoïde.....	9
Figure I.4 : structure du colorant de cuve.....	11

Chapitre III : Méthodes d'investigations

Figure III.1. Schéma de principe du spectrophotomètre UV-Visible mono faisceau...	25
Figure III .2. Schéma de fonctionnement d'un spectromètre IR à transformée de fourrier (FTIR).....	26
Figure III.3.Schéma de principe d'un interféromètre de Michelson.....	26

Chapitre IV : partie expérimentale

Figure III.1. Chromatographie du sirop de menthe.....	34
FigureIV.2. Spectre infrarouge de sirop de menthe.....	35
Figure IV.3. Concentration du tartazine en fonction de l'absorbance.....	37
Figure IV.4. Concentration du bleu patenté en fonction de l'absorbance.....	37

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralité sur les colorants

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité décroissante.....	7
Tableau I.2 : Les colorants autorisés, caractéristiques et utilisation.....	13

Chapitre II : application et toxicité et traitement des colorants

Tableau II.1 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de Colorants.....	19
Tableau II.2 : Types de traitement des rejets textiles.....	20

Chapitre III : partie expérimental

TableauIV.1 : Concentration du tartazine en fonction de l'absorbance.....	36
TableauIV.2 : Concentration du bleu patenté en fonction de l'absorbance.....	36
TableauIV.3 : L'absorbance des colorants contenants dans la solution inconnu.....	36
TableauIV.4 : Concentration des colorants contenants dans le sirop de menthe.....	38

Introduction

Introduction

L'utilisation des colorants dans l'alimentation est devenue très importante aujourd'hui. Nous rechercherons les raisons pour lesquelles l'homme se sert des colorants alimentaires et leurs origines et leur nature. Enfin nous verrons la place de ces colorants dans l'industrie.

Les hommes donnent une grande importance aux colorants alimentaires. Ainsi l'aspect esthétique des aliments affecte, dans une certaine mesure, la vente des produits. Des enquêtes ont montré que la couleur de l'aliment influe fortement sur le goût que perçoit le consommateur. En effet, ceux-ci préféreront acheter une tomate bien rouge plutôt que légèrement tachetée de vert. Ce qui est vrai même si le goût n'est pas modifié par la couleur des aliments. D'un point de vue nutritionnel, l'usage des colorants alimentaires n'est généralement pas nécessaire.

En fait, dans certains cas, ils sont utilisés pour abuser du consommateur en donnant une fausse impression sur la qualité du produit (par exemple, lorsqu'un colorant jaune est ajouté aux pâtes ou aux gâteaux pour faire croire à une plus grande quantité d'œufs qu'il y a véritablement). Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des aliments. Ils permettent de palier une perte de coloration pendant la production, de colorer des aliments incolores et de renforcer une idée gustative spécifique (comme dans la confiserie, le vert ou le jaune pour le goût citron...). Ils compensent également les variations saisonnières : par exemple, le beurre n'est jaune qu'en été, alors qu'en hivers, il est jugé trop pâle par les industriels qui lui ajoutent un colorant jaune, le β -carotène.

L'utilisation de ces colorants alimentaires reflète nos habitudes alimentaires et notre société de consommation : repas rapides sortant du congélateur, désir de consommer des produits "exotiques" en toutes saisons, etc. Habités à manger du beurre jaune et des glaces à la pistache colorées en vert, les consommateurs sont souvent déconcertés devant des couleurs inhabituelles, même naturelles comme celle des pommes de terre "vitelotte noire" dont la chair est d'un beau violet.

On distingue deux grandes familles de colorants :

- les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques),
- les colorants issus de la synthèse chimique.

Jusqu'en 1850, les colorants alimentaires ont été d'origine naturelle. C'était des colorants pour la plupart organiques qui provenaient :

- de végétaux comestibles (carotte [orange], betterave [rouge], peau de raisin noir [noir],...);
- d'extraits d'origine animale ou végétale non habituellement consommée (rouge cochenille provenant d'un insecte d'Amérique centrale [Coccus Cacti], stigmate de crocus [safran], ...);

Introduction

- du résultat de la transformation de substances naturelles (caramel [marron], ...).

Ensuite, à partir de 1856 sont apparus les colorants synthétiques. C'est à cette date que fut découvert par hasard, par William Henry Perkin, le premier colorant de synthèse : la mauvéine (un dérivé des hydrocarbures aromatiques contenu dans le goudron de la houille, obtenue à partir de l'aniline).

Les colorants synthétiques sont créés industriellement par l'homme et soient ils sont des copies conformes des colorants naturels, soit ils n'existent pas dans la nature. Ils ont pris une place de plus en plus importante et ont fini par supplanter les colorants naturels (dont la plupart sont encore utilisée aujourd'hui). Ceux-ci sont sensibles à la lumière, à l'oxygène ou à l'action des bactéries, c'est à dire qu'ils ne sont pas stables. Ainsi, les colorants de synthèse, plus stables, ont une durée de vie plus longue et ont une coloration plus forte, ce qui permet de réduire leur utilisation à de petite quantité. Un autre avantage, c'est qu'ils sont moins coûteux et peuvent être fabriqués en grande quantité.

Aujourd'hui, l'industrie des colorants constitue un secteur capital de la chimie moderne. Depuis quelques décennies, l'industrie alimentaire mondiale utilise une quantité de plus en plus importante de colorants naturels ou artificiels (en France, de 100 à 150 tonnes par an) surtout dans les conserves, les confiseries, les boissons, mais aussi dans la charcuterie, les fruits et légumes, les matières grasses (huile, beurre, fromage) et le sucre.

Dans cette étude nous avons établie une partie théorique composée de trois chapitres et une partie pratique.

La première partie s'articule sur les colorants et leur application dans le domaine industrielle ainsi leur toxicité.

Dans la partie expérimentale du présent travail, on a fait l'extraction des colorants à partir d'une boisson (sirop de menthe).

La caractérisation de ces colorants a été faite par chromatographie sur couche mince et la spectroscopie infrarouge. Le calcul des quantités de ces derniers est effectué par la spectroscopie UV-visible.

Chapitre I

Généralité sur les colorants

I.1. Introduction

Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C. Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique. L'industrie des colorants synthétiques était alors née [1].

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [2,3].

Ces rejets, composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles. Dans ce chapitre nous avons dans un premier temps rappelé les grandes familles chimiques de colorants qui constituent la grande part du marché des colorants Industriels. Les techniques de dépollution des rejets textiles les plus répandues, sont succinctement abordées dans cette partie.

I.2. Histoire des colorantes

Depuis le début de l'humanité, les colorantes ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétique est née en 1856 quand le chimiste anglais W.H. Perkin [1], dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé [1]. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétique ont presque complètement supplantés les colorants naturels [4].

La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes /an en 1991 [5]. La consommation de colorants et de pigments dans le secteur de textile en Tunisie s'élève à 2 646 t/an ; la consommation de produits chimiques auxiliaires atteint 1 622 t/an. Quant à la consommation de l'eau dans ce secteur, il semble que le secteur de l'ennoblissement consomme 11 418 m³/jour et celui du lavage du jean, 10 029 m³/jour. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans la

<couleur index> [6] sous 40 000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acide Orange 7).

I.3. Nature des colorants :

Les colorants sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques, en général organiques. Dans certaines conditions, ils possèdent la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués. Ils se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible par l'œil humain (de 400 à 800nm). Tous les composés répondant à cette définition se différencient par leur structure chimique, organique ou inorganique, ou par leur origine, naturelle ou synthétique. 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».

Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. La distinction faite entre les colorants et les pigments est bien plus importante puisqu'elle tient compte de l'interaction entre la matière colorante et le substrat (support de la matière colorante).

Les colorants sont différents des pigments, composés solides finement divisés qui doivent être mélangés avec des liants avant leur application sur les surfaces. Les pigments ont la particularité d'être insolubles dans le milieu où ils sont appliqués, ce qui nécessite de faire appel à des produits auxiliaires, comme certains polymères dans la peinture, pour assurer la cohésion avec le support.

Depuis toujours, l'être humain a été fasciné par la couleur, notion indispensable dans les domaines de l'art, de la décoration et de l'artisanat mais pouvant également devenir signe de reconnaissance, marque hiérarchique ou moyen d'expression de sentiments.

I.4. Les colorants Synthétiques :

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation auxochromes.

I.5. Généralités :

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 800 nm). La transformation de la lumière

Généralité sur les colorants

blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les Chromophores sont des systèmes à liaisons conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [7].

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité décroissante

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

Un colorant doit posséder, en outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultante d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine de principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [8].

I.6. Classification des colorants :

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 800 nm). ces colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués, comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, peryléne, etc).

Généralité sur les colorants

Lorsque le nombre de noyau aromatique augment, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons diminue tandis que l'activité des électrons ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, ...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système P, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [9]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I-1[10]. La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoides etc.)

I.6.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

• 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 basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [11]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [8].

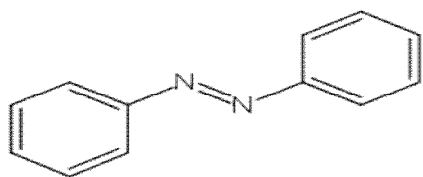


Figure I.1 : structure du colorant azoïque

• Les colorants triphénylméthanés

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

Généralité sur les colorants

soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

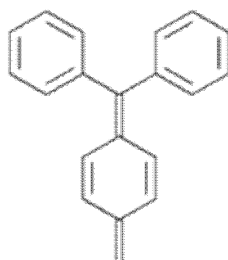


Figure I.2: structure du colorant triphénylméthane

- **Les colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [8-10].

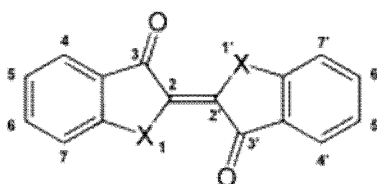


Figure I.3 : structure du colorant indigoïde

- **Les colorantes xanthines**

Les colorantes xanthines sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [11,12].

- **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. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose.

- **Les phtalocyanines**

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

- **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 électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

I.6.2. Classification tinctoriale

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

- **Les colorants acides ou anioniques**

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

- **Les colorants basiques ou cationiques**

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

- **Les colorants développés ou azoïques insolubles**

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

- **Les colorants de cuve**

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

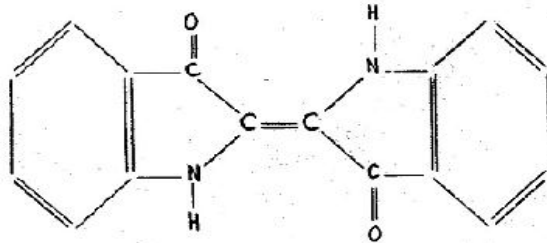


Figure I.4 : structure du colorant de cuve

- **Les colorants réactifs**

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

- **Les colorants directs**

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

- **Les colorants à mordants**

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

- **Les colorants dispersés**

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

- **Les colorantes alimentaires**

Les hommes donnent une grande importance aux colorants alimentaires. Ainsi l'aspect esthétique des aliments affecte, dans une certaine mesure, la vente des produits. Des enquêtes

Généralité sur les colorants

ont montré que la couleur de l'aliment influe fortement sur le goût que perçoit le consommateur [13]. En effet, ceux-ci préféreront acheter une tomate bien rouge plutôt que légèrement tachetée de vert. Ce qui est vrai même si le goût n'est pas modifié par la couleur des aliments. D'un point de vue nutritionnel, l'usage des colorants alimentaires n'est généralement pas nécessaire.

En fait, dans certains cas, ils sont utilisés pour abuser le consommateur en donnant une fausse impression de qualité (par exemple, lorsqu'un colorant jaune est ajouté aux pâtes ou aux gâteaux pour faire croire à une plus grande quantité d'œufs qu'il y a véritablement). Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des aliments. Ils permettent de palier une perte de coloration pendant la production, de colorer des aliments incolores et de renforcer une idée gustative spécifique (comme dans la confiserie, le vert ou le jaune pour le goût citron...). Ils compensent également les variations saisonnières : par exemple, le beurre n'est jaune qu'en été, alors qu'en hivers, il est jugé trop pâle par les industriels qui lui ajoutent un colorant jaune, le β -carotène [14].

L'utilisation de ces colorants alimentaires reflète nos habitudes alimentaires et notre société de consommation : repas rapides sortant du congélateur, désir de consommer des produits "exotiques" en toutes saisons, etc. Habités à manger du beurre jaune et des glaces à la pistache colorées en vert, les consommateurs sont souvent déconcertés devant des couleurs inhabituelles, même naturelles comme celle des pommes de terre "vitelotte noire" dont la chair est d'un beau violet

Les colorants alimentaires sont utilisés pour ajouter de la couleur à une denrée alimentaire, ou pour en rétablir la couleur originale [15]

Le terme de colorant désigne toute substance colorée utilisée pour changer la couleur d'un support (textile, papier, aliment, etc.) ; un colorant est appelé « teinture » s'il est soluble dans le milieu qu'il colore, ou « pigment » s'il est insoluble. Son origine peut être naturelle (organique ou minérale) ou de synthèse.

Les colorants alimentaires ajoutent artificiellement de la couleur aux aliments, pour les rendre théoriquement plus appétissants ; seuls ceux-ci sont répertoriés ici

Généralité sur les colorants

Tableau. I.2 : Colorants autorisés, caractéristiques et utilisations

Couleur	Orig.	Code	Désignation	Utilisations et commentaires
Jaune	Naturel (curcuma)	E 100	Curcumine	Curry, moutarde, potages, produits de charcuterie et enveloppes, produits laitiers, boissons
Jaune	Naturel, Naturel synthétisé	E 101 (i) E 101 (ii)	Riboflavine Phosphate-5' de riboflavine	Produits laitiers, crèmes, pâtisseries, confiserie, condiments, produits de charcuterie et enveloppes
Jaune	Artificiel	E 102	Tartrazine	Pâtisserie, confiserie, glaces et crèmes glacées, boissons, sirops, fruits confits, liqueurs, enveloppes des produits de charcuterie, croûtes de fromage, desserts
Jaune	Artificiel	E 104	Jaune de quinoléine	Boissons, confiseries, Médicaments
Jaune	Artificiel	E 107	Jaune 2G	Très peu utilisé de nos jours
Jaune	Naturel	E161	Xanthophylle	Charcuteries, confiseries
Or	Naturel	E175	Or	Décors de confiserie
Orangé	Naturel synthétisé	E110	Jaune orangé S	Pâtisseries, sirop
Orangé	Naturel	E160 E160b E160c	Caroténoïdes	Charcuteries et Pâtisseries Gâteaux.
Rouge	Naturel	E120	Cochenille	Charcuteries, laitages
Rouge	Artificiel	E122	Azorubine	Viandes
Rouge	Naturel synthétisé	E123	Amarante	Caviar, Fortement allergène
Rouge	Naturel synthétisé	E124	Rouge Cochenille ou Ponceau4R	Pâtisseries, Charcuteries
Rouge	Artificiel	E127	Erythrosine	Sirops, confiseries
Rouge	Artificiel	E128	Rouge 2G	Peu utilisé. Allergène
Rouge	Naturel	E162	Bétanine	Potages, charcuteries
Rubis	Naturel synthétisé	E180	Pigment rubine	Peu utilisé
Bleu	Artificiel	E131	Bleu patenté v	Sirop, pâtisseries
Bleu	Artificiel	E132	Indigotine	Pâtisseries, charcuteries
Bleu	Artificiel	E133	Bleu brillant	Confiseries
Vert	Naturel	E140	Chlorophylles	Peu utilisé
Vert	Naturel	E141	Complexe cuivre-Chlorophylles	Peu utilisé

Généralité sur les colorants

Vert	Naturel synthétisé	E142	Vert lissamine	Boissons, confiseries
Brun	Naturel	E150	Caramel	Boissons (coca-cola), bouillons, pâtisseries
Brun	Artificiel	E154	Brun FK	Extrêmement toxique
Brun	Artificiel	E155	Brun (chocolat)HT	Pâtisseries
Nuances diverses	Naturel	E160	Caroténoïdes	Il existe différent types de Caroténoïdes comme la Béta- carotène ou le Lycopène (6 en tout)
Nuances diverses	Naturel	E161	Xanthophylles	Il existe différent types de Xanthophylles comme la Canthaxanthine ou la Rubixanthine (7 en tout)
Blanc	Naturel	E170	Carbonates de Sodium	Peu utilisé
Blanc	Naturel	E171	Bioxyde de Titane	Peu utilisé
Métallisé	Naturel	E173	Aluminium	Décore de confiserie
Métallisé	Naturel	E174	Argent	Décore de confiserie

"Naturel synthétisé" veut dire que l'on trouve ce colorant dans la nature, mais pour des raisons économiques ou matérielles, on ne l'extrait pas d'un produit naturel mais on le fabrique à l'aide de l'industrie.

chapitre II

Application et toxicité sur les colorants

II.1 Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles:

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture ;
- Préparation des couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits sur bâtiments ;
- Colorants pour l'impression des papiers peints ;
- Préparation des encres ;
- Colorations des denrées alimentaires ;
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.

II.2 Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants (Crepy, 2004) :

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

II.3. Toxicité des colorants synthétiques

II.3.1. Toxicité des colorants azoïques

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [2]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [16].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [17].

Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [16,18-19].

L'azo benzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et la rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [20] et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [18]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-réductase P450 [2]) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [18,20].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ($-NO_2$) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA [20], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 $\mu\text{g/L}$ en colorant azoïque dans l'eau potable.

II.3.2.. Toxicité des triphénylméthanés

Les composés de la famille des triphénylméthanés sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [21,22]. Fernandes et al. [23], Rao [24] et Culp et al. [25] ont établi que la verte malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères. La nature cancérigène des triphénylméthanés se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-diméthylé sont obtenus par voie bactérienne [26] ou levure [27,28]. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN [24]. Dans le cas de la verte malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [25]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol [27]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [28]. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

II.3.3. Toxicité des colorants Indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'oeil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatals, car ils sont cancérigènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguée [29]. On a également établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application [30]. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients [31–32]. Il peut, également causer des irritations gastro-intestinales avec la nausée, vomissement et diarrhée [33,34]. Des essais de toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris [35] et une toxicité à court terme chez le porc [36].

II.3.4. Toxicité des colorants xanthènes

Les colorants xanthènes ont été démontrés pour être toxique à un large spectre d'insectes [37-38]. Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins par Hawkins [39] et Hawkins et al. [40,41] quand ils ont démontré que l'érythrosine B, un colorant xanthène décrit chimiquement comme tetraiodofluorescéine, était phototoxique pour la troisième étape des larves de ces parasites. Le plus récemment, les colorants xanthènes ont été montrés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques [42].

II.4. Nécessite de traiter les effluents textiles

II.4.1. Le danger des rejets textiles

II.4.1.1 Les dangers évidents

- **Eutrophisation:** Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.
- **Sous-oxygénation:** Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Monahan [43] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.
- **Couleur, turbidité, odeur:** L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. [44] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5 10-6g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

II.4.1.2 Les dangers à long terme

- **La persistance:** Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [45]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:
 - Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,

Application et toxicité sur les colorants

- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
 - La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
 - Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.
- **Bioaccumulation:** Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.
 - **Cancer :** Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [46]. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérogènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérogène pour les azoïques [47], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [48].
 - **Sous-produit de chloration (SPC):** Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) [49] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [50,51].

II.4.2. Actions curatives: Traitements des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau I.2). Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Tableau II.1: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [52,53].

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80 – 93	Laine, nylon
Azoïque	90 – 95	Cellulose
Basique	97 – 98	Acrylique
De cuve	80 – 95	Cellulose
Direct	70 – 95	Cellulose
Dispersé	80 – 92	Synthétique
Réactif	50 – 80	Cellulose
Soufré	60 – 70	Cellulose

Application et toxicité sur les colorants

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [54] et Kurbus et al. [55] se divisent en trois types.

Tableau II.2 : Types de traitement des rejets textiles.

Biologique	Physique	Chimique
Traitement aérobie, Traitement anaérobie	Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation), Adsorption (sur charbon actif), Osmose inverse, filtration, Incineration.	Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation), Adsorption (sur charbon actif), Osmose inverse, filtration, Incineration

II.4.2.1 Méthodes physiques

II.4.2.1.1. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Nous y reviendrons par la suite.

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [56].

II.4.2.1.2. Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse.

La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une «membrane écran» [57-58].

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension [59], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants [60] à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés.

II.4.2.1.3. Méthode physico-chimique: coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [54,61]. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

II.4.2.2 Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour

- Le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations,
- En prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante
- Le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation
- En post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [62].

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont H₂O₂ et le chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [63]. Mais l'oxydation seule par H₂O₂ n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al. [64] ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme [49].

II.4.2. 3. Méthodes biologiques

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et

traitement en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

II.4.2.3.1. Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [65]. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [66,67]. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

II.4.2.3.2. Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [68,69]. Venceslau et al. [70] ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse à présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de rétractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

Chapitre II

Méthodes d'investigation

III.1. Spectrophotométrie

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

III.1.1.Principe

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance de la solution comme :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

On parle aussi de **transmittance** définie par la relation :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{C'est-à-dire que} \quad A = -\log T$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration, et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution).

Alors, pour une solution limpide contenant une seule substance absorbante :

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda l c$$

- A_λ est l'absorbance ou la densité optique (sans unité) de la solution pour une longueur d'onde λ ;
- c (en mol.m^{-3}) est la concentration de la substance absorbante ;
- l (en m) est la longueur du trajet optique ;

- ϵ_{λ} (en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$) est le coefficient d'extinction molaire de la substance absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette substance à absorber la lumière, à la longueur d'onde λ .

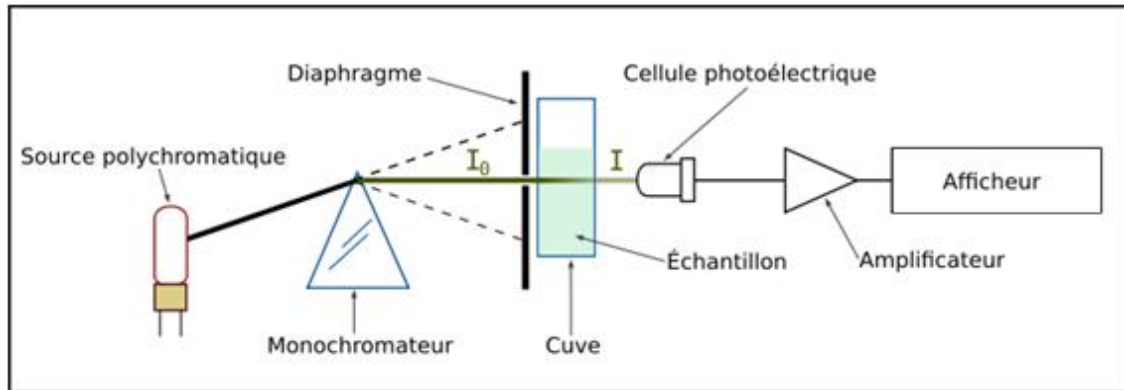


Figure III.1 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono faisceau

III.2. La spectroscopie infrarouge :

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des molécules. Il y a plusieurs raisons pour expliquer son succès, la spectroscopie IR est en effet une méthode de caractérisation rapide et sensible. De plus, son utilisation est simple et le coût de son instrumentation en fait un outil accessible à la plupart des laboratoires.

Le rayonnement infrarouge (IR) est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle des micro-ondes

III.2.1. Principe :

Une molécule peut-être représentée par un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Or sous l'action de l'agitation thermique (caractérisée par l'énergie thermique $E_{\text{therm}} = kT$ avec $k =$ cte de Boltzmann et T la température en Kelvin), les molécules vont être animées de mouvements de translation, de rotation et de vibrations de leurs liaisons chimiques. Les vibrations des liaisons chimiques se font à différentes fréquences (ν_{vib}) qui dépendent de la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. De plus il est à noter que la plupart des fréquences de vibration moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde

Méthodes d'investigations

électromagnétique dans le domaine infrarouge, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à une des ν_{vib} de la molécule.

Et si on trace un graphe représentant l'intensité du rayonnement transmis en fonction de la fréquence on verra apparaître des bandes d'absorption aux différentes ν_{vib} . On obtient alors un spectre infrarouge dont l'analyse des bandes d'absorption permettra de remonter à la structure des molécules. C'est pourquoi la spectroscopie est qualifiée de spectroscopie d'absorption.

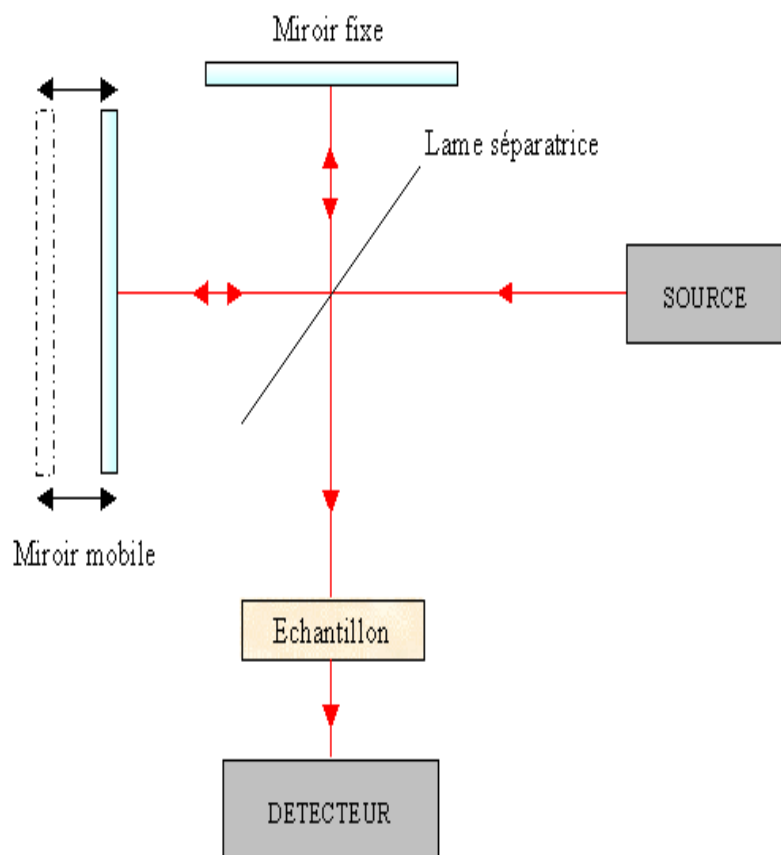
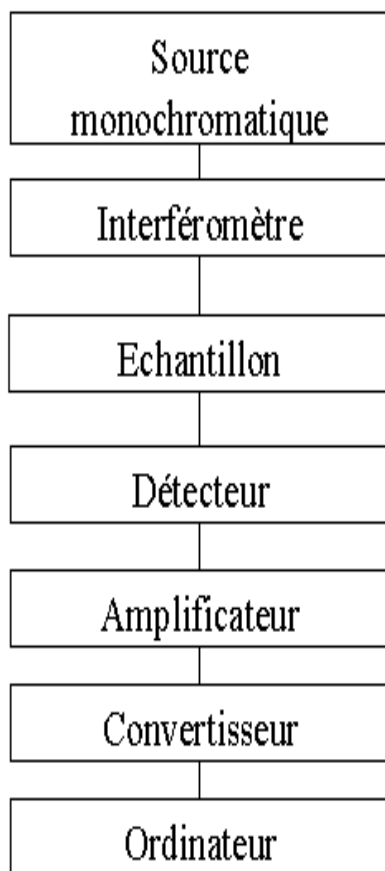


Figure III.2 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre IR à transformée de Fourier (FTIR)

Figure III.3 : Schéma de principe d'un interféromètre de Michelson

III.3.1. Définition et appareillage.

La chromatographie sur couche mince (CCM) repose principalement sur des phénomènes d'adsorption : la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants, qui progresse le long d'une phase stationnaire fixée sur une plaque de verre ou sur une feuille semi-rigide de matière plastique ou d'aluminium.

Après que l'échantillon ait été déposé sur la phase stationnaire, les substances migrent à une vitesse qui dépend de leur nature et de celle du solvant.

Les principaux éléments d'une séparation chromatographique sur couche mince sont :

- la cuve chromatographique : un récipient habituellement en verre, de forme variable, fermé par un couvercle étanche.
- la phase stationnaire : une couche d'environ 0,25 mm de gel de silice ou d'un autre adsorbant est fixée sur une plaque de verre à l'aide d'un liant comme le sulfate de calcium hydraté (plâtre de Paris) l'amidon ou un polymère organique.
- l'échantillon : environ un microlitre (ml) de solution diluée (2 à 5 %) du mélange à analyser, déposer en un point repère situé au-dessus de la surface de l'éluant.
- l'éluant : un solvant pur ou un mélange : il migre lentement le long de la plaque en entraînant les composants de l'échantillon.

III.3.2. Principe de la technique.

Lorsque la plaque sur laquelle on a déposé l'échantillon est placée dans la cuve, l'éluant monte à travers la phase stationnaire, essentiellement par capillarité. En outre, chaque composant de l'échantillon se déplace à sa propre vitesse derrière le front du solvant. Cette vitesse dépend d'une part, des forces électrostatiques retenant le composant sur la plaque stationnaire et, d'autre part, de sa solubilité dans la phase mobile. Les composés se déplacent donc alternativement de la phase stationnaire à la phase mobile, l'action de rétention de la phase stationnaire étant principalement contrôlée par des phénomènes d'adsorption. Généralement, en chromatographie sur couche mince, les substances de faible polarité migrent plus rapidement que les composants polaires.

III.3.3. Applications de la CCM.

Lorsque les conditions opératoires sont connues, elle permet un contrôle aisé et rapide de la pureté d'un composé organique. Si l'analyse, réalisée avec divers solvants et différents adsorbants, révèle la présence d'une seule substance, on peut alors considérer que cet échantillon est probablement pur.

De plus, étant donné que la chromatographie sur couche mince indique le nombre de composants d'un mélange, on peut l'employer pour suivre la progression d'une réaction.

III.3.4. Adsorbants et plaques chromatographiques.

Par ordre d'importance décroissante, les adsorbants employés en CCM sont : le gel de silice, l'alumine, le kieselguhr et la cellulose. Les plaques vous seront fournies prêtes à l'emploi.

III.3.5. Choix de l'éluant.

L'éluant est formé d'un solvant unique ou d'un mélange de solvants. Un éluant qui entraîne tous les composants de l'échantillon est trop polaire ; celui qui empêche leur migration ne l'est pas suffisamment.

Choix de l'éluant dans le cas d'analyses :

- d'hydrocarbures : hexane, éther de pétrole ou benzène.
- de groupements fonctionnels courants : hexane ou éther de pétrole mélangés en proportions variables avec du benzène ou de l'éther diéthylique forment un éluant de polarité moyenne.
- de composés polaires : éthanoate d'éthyle, propanone ou méthanol.

III.3.6. Dépôt de l'échantillon

L'échantillon est mis en solution (2 à 5 %) dans un solvant volatil, qui n'est pas forcément le même que l'éluant : on emploie fréquemment le trichlorométhane (chloroforme), la propanone ou le dichlorométhane. La solution est déposée en un point de la plaque situé à environ 1 cm de la partie inférieure. Il est important que le diamètre de la tache produite au moment du dépôt soit faible ; idéalement, il ne devrait pas dépasser 3 mm. Ce sont généralement les dépôts les moins étalés qui permettent les meilleures séparations. Pour augmenter la quantité déposée, il est toujours préférable d'effectuer plusieurs dépôts au même point, en séchant rapidement entre chaque application plutôt que de déposer en une seule fois un grand volume d'échantillon qui produirait une tache plus large. L'échantillon est déposé à l'aide d'une micropipette ou d'un tube capillaire en appuyant légèrement et brièvement l'extrémité de la pipette sur la couche d'adsorbant en prenant soin de ne pas le détériorer.

On vérifie l'identité des composants présumés d'un échantillon, en procédant à un dépôt séparé d'une solution de chacun d'eux puis à celui de leur mélange. Ces solutions témoins permettent de comparer la migration de chaque composé avec celle de l'échantillon à analyser.

III.3.7. Développement de la plaque

Le développement consiste à faire migrer le solvant sur la plaque. Dans les analyses usuelles de laboratoire, le principal type de développement est la chromatographie ascendante : la plaque est placée en position verticale dans une cuve et le solvant qui en recouvre le fond monte par capillarité. Le niveau de liquide est ajusté à environ 0,5 cm du fond de la cuve puis on introduit la plaque. Pendant le développement du chromatogramme, la cuve doit demeurer fermée et ne pas être déplacée. Lorsque la position du front du solvant arrive à environ 1 cm

de l'extrémité supérieure, la plaque est retirée de la cuve, le niveau atteint par le solvant est marqué par un trait fin, puis la plaque est séchée à l'air libre ou à l'aide d'un séchoir.

III.3.8. Révélation

Lorsque les composants de l'échantillon analysé sont colorés, leur séparation est facilement observable sur la plaque ; dans le cas contraire, on doit rendre les taches visibles par un procédé de révélation. Les taches sont ensuite cerclées au crayon. Les méthodes usuelles de révélation sont les suivantes :

radiations UV, fluorescence, iode, atomisation. Sauf indications contraires, nous utiliseront les radiations UV. En exposant la plaque à une source de radiation UV, certains composés apparaissent sous forme de taches brillantes. Si un indicateur fluorescent est incorporé à l'adsorbant, la plaque entière devient fluorescente lorsqu'elle est soumise à une radiation UV ; les composés y sont révélés sous forme de taches sombres.

III.3.9. Calcul de R_f (retarding factor ou rapport frontal)

d_i : distance parcourue par le composé (mesuré au centre de la tache)

d_s : distance parcourue par le front du solvant

III.3.10. Description d'une analyse par CCM selon l'ordre chronologique

Préparation de la cuve chromatographique.

- Introduire l'éluant ou le mélange de solvants.
- Ajuster le niveau à environ 0,5 cm du fond de la cuve.
- Garnir l'intérieur de la cuve d'un papier filtre imprégné d'éluant et plaqué contre les parois ; une ouverture est ménagée dans le filtre pour observer le développement du chromatogramme.
- Fermer le récipient (la cuve doit être saturée de vapeur de solvant)
- Dépôt de l'échantillon sur la plaque.
- Procéder au nettoyage de la plaque si nécessaire.
- Dissoudre l'échantillon dans un solvant approprié en solution de 2 à 5 % .
- Déposer environ 0,5 ml de la solution en un point situé à 1 cm de l'extrémité inférieure de la plaque; le diamètre de la tache doit être d'environ 2 mm pour la disposition de plusieurs produits.
- Sécher à l'aide d'un séchoir ; éventuellement faire de nouvelles applications.
- Développement du chromatogramme.

Méthodes d'investigations

- Placer la plaque dans la cuve en position verticale.
- Refermer le récipient qui ne doit plus être déplacé.
- Lorsque le front du solvant se trouve à environ 1 cm de l'extrémité supérieure de la plaque, la retirer et marquer cette position. (le trait peut être tracé à l'avance et servir de repère pour arrêter l'élution).
- Révélation et calcul de R_f .
- Sécher la plaque à l'aide d'un séchoir
- Révéler les taches sous une lampe U V
- Cercler les taches et pointer leur centre.
- Calculer les R_f

Chapitre IV

Partie Expérimentale

Partie expérimentale

IV.1. Extraction des colorants à partir du sirop de menthe

Le sirop de menthe est un mélange de sirop de glucose, de sirop de fructose, de sirop de saccharose, d'eau, d'arôme naturel de menthe et de colorants.

Il faut d'abord extraire les colorants du sirop de menthe à cause du sucre qui va nous gêner dans notre expérience. Cette dernière va passer par deux étapes :

- Extraction des colorants par fixation sur la laine ;
- identification par chromatographie et infrarouge.

IV.1.1 Extraction des colorants

Les colorants du sirop extraits à l'aide d'un morceau de laine préalablement traité par une solution basique. Dans un 1^{er} temps. Ils sont extraits du sirop dans un milieu acide ou ils se fixent sur la laine. Dans un second temps, la laine est plongée en milieu basique pour relarguer les colorants et donc les faire passer en solution qu'il faudra la concentrer en évaporant l'eau.

1) Séparation des colorants du sirop :

- Mettre sept ou huit brins de laine de 10cm dans un bécher contenant une solution d'ammoniac (50ml d'eau et 10 gouttes d'ammoniac concentré).
- Faire bouillir pendant 2min puis retirer la laine avec des pinces métalliques rincées à l'eau. Faire bouillir à nouveau 2 min dans 50 ml d'eau.

2) Fixation des colorants sur la laine :

- Verser 25ml de sirop dans un bécher ;
- ajouter sous la hotte, 3 goutte d'acide éthanoïque pur ;
- ajouter les brins de la laine et faire bouillir doucement 10 min (agiter sans cesse la laine dans le sirop à l'aide d'une baguette en verre ;
- Sortir la laine du bécher à l'aide de pinces métalliques et rincer à l'eau chaude.

3) Résultat :

- La laine est verte donc les colorants sont fixés sur la laine.

4) Extraction des colorants :

Il faut faire dégorger les colorants qui se sont fixés sur la laine.

- Mettre la laine dans un bécher contenant une solution d'ammoniac (20ml d'eau et 2 gouttes de solution concentrée d'ammoniac) ;
- Faire bouillir très doucement jusqu'à ce que la solution se colore (Ajouter si nécessaire quelque gouttes de solution d'ammoniac) ;
- Retirer la laine à l'aide de pinces et concentrer la solution par évaporation d'eau.

En milieu basique, les colorants repassent en solution en s'accrochant à la molécule d'ammoniac (basique).

Partie expérimentale

5) Résultat :

- La laine est plus claire ;
- La solution est verte.

IV.2.Chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince ou chromatographie planaire est une technique de chromatographie couramment utilisée pour séparer des composants dans le but de faire une analyse.

1) Mode d'opérateur

On prépare les plaques CCM.

- On mélange le gel de silice avec une quantité nécessaire de plâtre et l'eau distillé pour former un mélange homogène ;
- On étale ce mélange sur les plaques en verre et on laisse sécher à température ambiante ;
- On active les plaques dans la cuve à une température de 100°C pendant 1heure ;
- Après l'activation, on trace un trait horizontal (la ligne de base) à environ 1 cm du bas et de haut de la plaque de CCM ;
- On marque 3 points qui représentent les produit de départ ;
- On dépose une goutte de la solution qu'on a préparée et une goutte de Tartrazine(E102), et une goutte de bleu patenté(E131) ;
- On met la plaque dans un bécher remplis avec l'eau distillé environ 1 cm du bas de bécher ;
- On visualise les différentes taches.

2) résultats

Selon la plaque CCM, on constate une bonne séparation entre les différents constituants de la solution à analyser.

Partie expérimentale

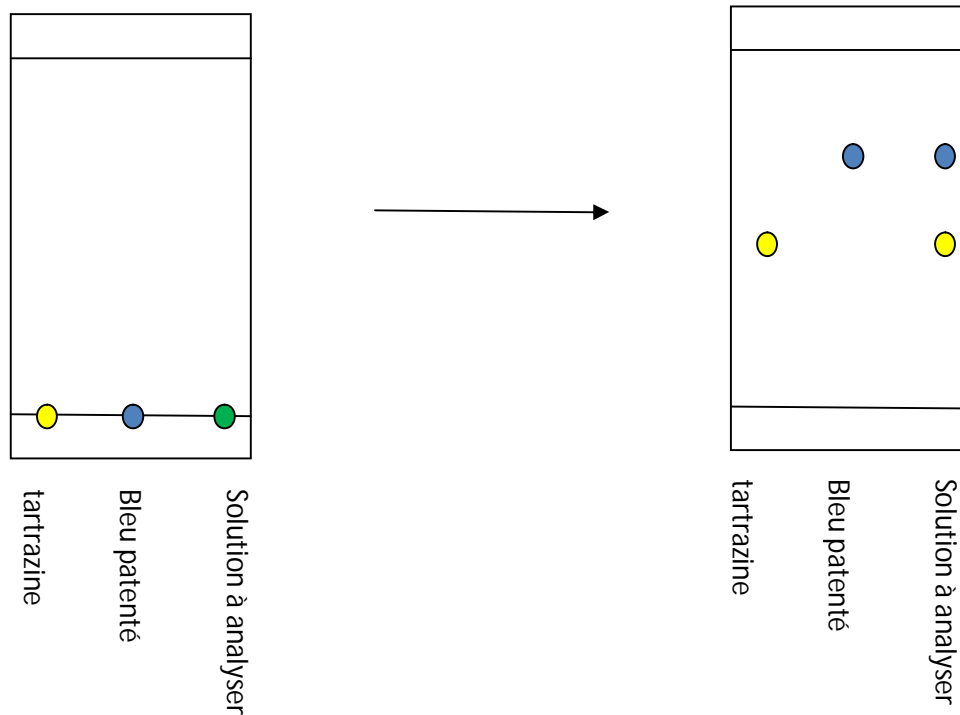


Figure IV.1. chromatographie du sirop de menthe.

3) Interprétation

Cette analyse montre que le sirop de menthe contient deux colorants, l'un d'eux est plus soluble car ce dernier a parcouru une distance supérieure à l'autre et que les deux taches sont à la même distance que ceux des produits standards, ce qui confirme que ces deux colorants sont le tartrazine (E102) et le bleu patenté V (E131).

IV.3. Spectroscopie infrarouge

L'examen du spectre d'infrarouge n'a pas permis de donner de bons résultats à cause de la solution qui contient deux colorants. Ces derniers ont créé une certaine interférence entre les différentes fonctions des produits, ce qui explique la disparition de certaines fonctions et l'apparition d'une large bande à 3278cm^{-1} . Cette bande correspond à de multiples fonctions dans les deux produits comme OH et NH, donc c'est très difficile de dire que cette bande correspond à telle fonction.

Il y a une bande d'absorption à 1600cm^{-1} due à C-C aromatique.

Partie expérimentale

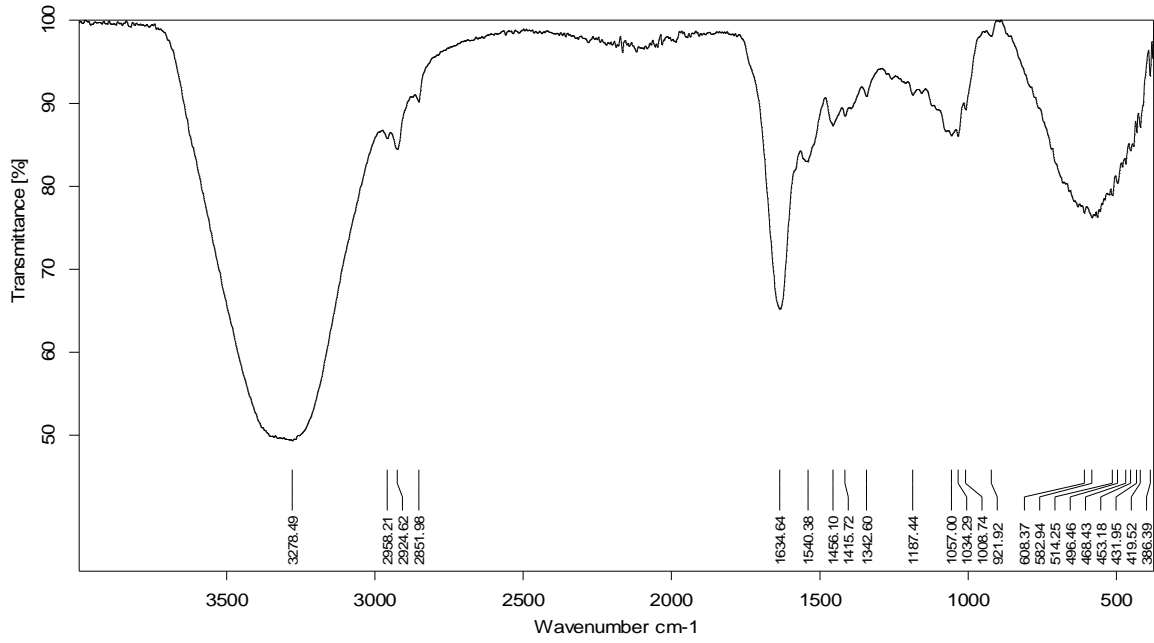


Figure IV.2. spectre infrarouge de sirop de menthe.

Partie expérimentale

IV.4. Spectrophotométrie

Pour déterminer la quantité des colorants dans le sirop de menthe, on trace la courbe d'étalonnage en mesurant l'absorbance de solutions de concentrations connues puis on mesure l'absorbance de la solution à doser.

IV.4.1. Préparation des solutions

* le colorant du tartrazine

On prépare la solution mère de concentration de 100mg/l. a partir du quel, on prépare les solutions filles (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 et 60mg/l).

* le colorant du bleu patenté

On prépare la solution mère de concentration de 100mg/l. a partir du quel, on prépare les solutions filles (10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 et 60mg/l).

La concentration en colorant est suivie par la mesure de l'absorbance à l'aide du spectromètre UV-visible (UV mini- 1240). La longueur d'onde maximale d'absorption des deux colorants : tartrazine $\lambda_{\max}=420\text{nm}$ et bleu patenté $\lambda_{\max}=630\text{nm}$.

La mesure de l'absorbance en fonction de la concentration permet d'obtenir les tableaux suivants.

Tableau IV.1. Concentration du tartrazine en fonction de l'absorbance.

C (mg/l)	15	20	25	30	35	40	45	50	75
absorbance	0,105	0,113	0,126	0,131	0,14	0,151	0,159	0,167	0,179

Tableau IV.2. Concentration du bleu patenté en fonction de l'absorbance.

C (mg/l)	50	55	60	65	70	75
absorbance	0,097	0,122	0,139	0,151	0,17	0,181

Tableau IV.3. L'absorbance des colorants contenant dans la solution inconnue.

Longueur d'onde	420nm	630nm
La solution	0,178	0,133

Partie expérimentale

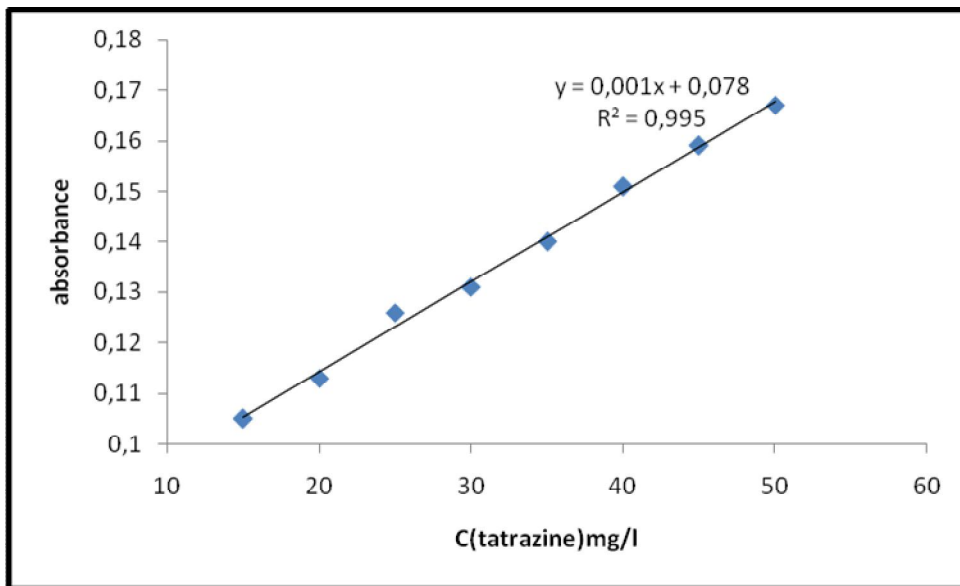


Figure IV.3. Concentration du tartrazine en fonction de l'absorbance.

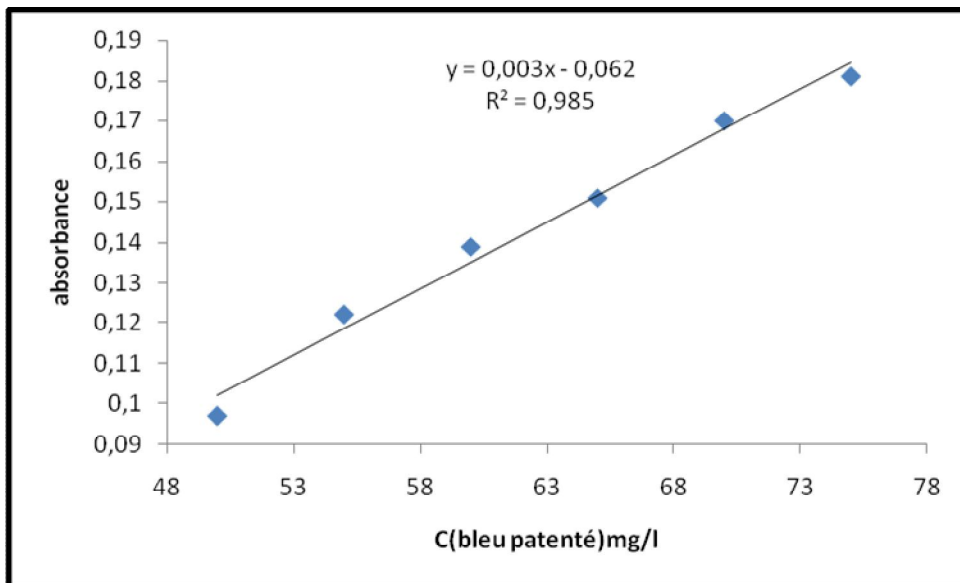


Figure IV.4. Concentration du bleu patenté en fonction de l'absorbance.

Partie expérimentale

Les concentration calculé des colorants a partir des courbes d'étalonnages sont regroupées dans tableau IV.4.

Tableau IV.4. Concentration des colorants contenant dans le sirop de menthe.

colorants	tartrazine	Bleu patenté
C (mg/l)	55.22	59.21
DJA (mg/kg de mc)	7.5	1.5
Pour adulte de 60kg	450	90

DJA : Dose journalière admissible.

mc : masse corporelle.

Conclusion

Le résultat obtenu montre que la dose journalière admissible est respectée dans le sirop de menthe et que sa consommation n'est pas néfaste.

COUSINS
LINDA
MILLS

Conclusion

Ce travail avait pour objectif l'extraction des colorants à partir d'un aliment (sirop de menthe), et leur caractérisation par chromatographie sur couche mince et la spectroscopie infrarouge. Ainsi le calcul de leur concentration en le comparant avec la dose journalière admissible (DJA) pour un adulte.

Dans cette étude, on a choisi de travailler avec le sirop de menthe à cause de la facilité d'extraire des colorants. La caractérisation par CCM a montré que la boisson contient deux types de colorants :

- Tartrazine ;
- Bleu patenté.

Tandis que l'identification de ces colorants avec la spectroscopie infrarouge n'a pas permis de donner de bons résultats à cause des interférences entre ces deux derniers.

La spectrophotométrie a permis de déterminer les quantités des deux colorants à l'aide des courbes d'étalonnage. Ces valeurs ont été comparées avec la DJA.

Les quantités des colorants dans le sirop de menthe calculées pour un adulte de 60kg sont acceptables par rapport à la DJA.

Finalement, la consommation modérée de ce produit n'est pas néfaste pour l'être humain.

REWARDS
FOR
BIOFILMS

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Encyclopédie UNIVERSALIS, Les colorants, 2003.
- [2] H. Zollinger, Colorchemistry, Syntheses, properties and applications of organicdyes and Pigments. VCH, 1987.
- [3] P. Cooper, Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press, 1995.
- [4] Welham A., The theory of dyeing (and the secret of life). J. Soc. Dyers Colour. 116 (2000) 140-143.
- [5] Zollinger H., colorchemistry. Synthesis, Properties and applications of Organic Dyes and Pigments, 2nd Ed, VCH, 1991.
- [6] Colour Index, The society of Dyes and Colourists. Revised third edition, UK, 1975.
- [7] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [8] U. Pagga, D. Brown, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.
- [9] Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L., The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th World Conference on Non-destructive Testing, 15-21 October 2000, Rome.
- [10] Guivarch E. traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée <Electro-Fenton>. Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne-la Vallée, 2004
- [11] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140 (2001) 87-92.
- [12] M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 31 (2) (2001) 125-130.
- [13] C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, Am. J. Obstet. Gynecol. 185 (6) (2001) 1368-1373.
- [14] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. Rev. 43 (1991) 109-142.
- [15] « Noms de catégorie et système international de numérotation des additifs alimentaires » [[archive](#)], CAC/GL 361989, sur codexalimentarius.net, Codex Alimentarius, 1989 (consulté le 14/09/2008), p. 1-35 [16] D. Robert, S. C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber, Appl. Surf. Sci. 167(2000) 51-58
- [17] C.A. Costa, A.E. Rodrigue, Adsorption at the gas-solid and liquid-solid interface. Ed., Elsevier Sci. Publisher Compa. Amsterdam. (1982)
- [18] G. Bereket, A.Z. Aroguz, M.Z. Ozel, J. Colloid. Interf. Sci. 187 (1997) 338-343.
- [19] C. Namasivayam, K. Thamaraiselvi, R.J. Yamum, Pest. Sci. 41(1994) 7-12.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [20] A.K. Bhattachary, C. Venkobachar, *J. Environ. Eng.* 110(1982) 110-115.
- [21] A.H Mollah, C.W. Robinson, *Water Res.*30(1996) 2901-2906.
- [22] A.K. Singh, D.P. Singh, K.K. Panaday, V.N. Singh, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 42(1988) 39-45
- [23] G.P Yang, Y.H. Zhao, X.L. Lu, X.C. Gao. *Colloid. Surf. A*264(2005)179-186
- [24] C.H. Giles, T.H. Maacewan, D. Smith, *J. Chem. Soc. XI*(1960)3973-3993
- [25] I. Bouzaida, C. Ferronato, J.M. Chovelon, M.E. Rammah, J.M. Hermann, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* 168(2004)23-30
- [26] H. Chun, W. Yizhong T. Hongxiao, *Chemosphere*41 (200) 1205-1209
- [27] C. Hu, Y. Tang, J.C. Yu, P.K. Wong, *Appl. Catal. B-Environ.* 40(2003)131-140.
- [28] J. Bandara, J.A. Mielczarski, J. Kiwi, *Langmuir* 15(1999)7670-7679.
- [29] K.K. Panday, G. Prasad, V.N. Sing, *Water Air Soil Pollut.* 27(1986)287-296.
- [30] S. Malato, J. Blanco, J. Caceres, A.R. Fernandez-Alba, A. Aguera, A. Rodriguez, *Catal. Today*76(2002) 209-220.
- [31] J. Blanco, S. Malato, P. Fernandez, A. Vidal, A. Morales, P. Trincado, J.C. Oliveira, C. Minero, M. Musci, C. Casalle, M. Vincent, M. Collares-Pereira, J.F. Mendes, C.M. Rangel, *Sol. Energy* 67(2000)317.
- [32] U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat, A. Varma, *Chem. Phys. Lett.* 205(1993) 55.
- [33] J.C. Yu, W. Ho, J. Lin, H. Yip, P.K. Wong, *Environ. Sci. Technol.* 37(2003)2296.
- [34] N.N. Lichtin, M. Avudaithai, E. Berman, J. Dong, *Res. Chem. Interm.* 20(1994)755.
- [35] S.A. Larson, J.A. Widegren, *J. Catal.* 157(1995) 611.
- [36] D.Y. Goswami, D.M. Trivedi, S.S. Block, *J. Sol. Energy Eng.* 119(1997) 92.
- [37] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J-M. Herrmann, *J. Photochem. Photobiol. A : CHEM.* 158(2003) 27-36.
- [38] C. Guillard, J. Disdier, J.M. Herrmann, C. Monnet, J. Dussaid, S. Malato, J. Blanco, *Serie Ponencias, Centro de Investigaciones, Medioambientales y Tecnológicas (Ciemat). Ed(madrid) (2002)59-66.*
- [39] C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussand, S. Malato, J. Balanco, M.I. Maldonado, J-M. Herrmann, *Appl. Catal. B : Environ.* 46(2003)319-332.
- [40] R. Mathew, S.U Khan, *J. Agric. Food Chem.* 44(1996)3996-4000.
- [41] A.E. Kinkennon, D.B. Green, B. Hutchinson, *Chemosphere* 31(1995)3663-3671.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [42] A.C. Gerecke, S. Canonica, S.R. Muller, M. Scharer, R.P. Schwarzenbach, *Environ. Sci. Technol.* 35(2001)3915-3923.
- [43] Y. Xu, C.H. Langford, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 133 (2000) 67-71.
- [44] (Stylidi M, Kondarides DI et Verykios XE, mécanistes et étude cinétique de dégradation photocatalytique solaire induite par de l'acide Orange 7 dans une solution aqueuse de TiO₂ Suspensions: *Int J l'énergie photo-5* 59 - 67 (2003).
- [45] P.V. Messina, P.C. Schulz, *J. Colloid Interf. Sci.* 299 (2006) 305-320.
- [46] (Kormann C, Bahnemann DW et M. Hoffmann, La photolyse de chloroforme et d'autres molécules organiques en milieu aqueux TiO₂ suspensions). *Environ Sci Technol* 25: 494 À 500 (1991).
- [47] L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat, *Water Res.* 30 (1996) 1137-1142.
- [48] G. Bereket, A.Z. Aroguz, M.Z. Ozel, *J. Colloid. Interf. Sci.* 187 (1997) 338-343.
- [49] (Wolfrum EJ et Ollis DF, peroxyde d'hydrogène en photocatalyse hétérogène, aquatiques et terrestres *Photochimie*, éd. by HelzG, ZeppR and CrosbyD. par HelzG, ZeppR et CrosbyD. Lewis Publishers, CRC Press, UK, Chapter 32, p. 261 (1994). Lewis Publishers, CRC Press, Royaume-Uni, chapter 32, p. 261 (1994)).
- [50] J. Kiwi, A. Lopez, V. Nadtochenko, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 2162-2168.
- [51] I. Arslan, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, *Appl. Catal. B-Environ.* 26 (2000) 193-206.
- [52] M. Stylidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Inter J. Photochemistry* 05 (2003) 59-67.
- [53] G.K.C. Low, S.R. McEvoy, R.W. Matthews, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 460-467.
- [54] M. Kositzki, A. Antoniadis, I. Poulis, I. Kiridis, S. Malato, *Sol. Energy* 77 (2004) 591-600.
- [55] (ORANUSI, N A; OGUGBUE, C J.J. *Appl. Sci. Environ. Mgt.* 2005 Vol. 9 1) 39 – 43).
- [56] C. Raghavacharya, *Chem. Eng. World* 32 (1997) 53-54
- [57] J.S. Taylor, E.P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, McGraw-Hill, New York, (1996) p. 9.1-9.70.
- [58] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, *Environ. Sci. Techn.* 37(17) (2003) 3733-3738.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [59] C. Anselme, E.P. Jacobs, Water treatment membrane processes, McGraw Hill, New York,
(1996) p. 401-1087.
- [60] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli, Desalination 78(2) (1990) 257-277
- [61] P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, J. Chem. Technol. Biotechnol. 72 (1998) 289-302.
- [62] W.W. Eckenfelder, Chemicaloxidation, Lancaster: Eckenfelre, Bowers, Roth, Technomic PublishinfCompany Inc., (1992) p. 1-10
- [63] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, J. Hazard. Mat. 98 (2003) 91-106.
- [64] K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi, Dyes Pigments 36 (1998) 313-322.
- [65] R.K. Sani, U.C. Banerjee, Enzyme and microbial Tech. 24 (1999) 433-437.
- [66] U. Pagga, K. Taeger, Wat. Res. 28(5) (1994) 1051-1057.
- [67] H.R. Hitz, W. Huber, R.H. Reed, J. Soc. Dyers and colorists 94(2) (1978) 71-76.
- [68] E. Weber, N.L. Wolfe, Environ. Toxicol. Techn. 6 (1987) 911-920.
- [69] C.M. Carliell, S.J. Barclay, N. Naidoo, Water SA 21(1) (1995) 61-69.
- [70] M.C. Venceslau, S. Tom, J.J. Simon, Environ. Technol. 15 (1994) 917-929.