

ACCUEIL

Tartrazine et colorants

Frédéric Élie, juillet 2004

CopyrightFrance.com

La reproduction des articles, images ou graphiques de ce site, pour usage collectif, y compris dans le cadre des études scolaires et supérieures, est INTERDITE. Seuls sont autorisés les extraits, pour exemple ou illustration, à la seule condition de mentionner clairement l'auteur et la référence de l'article.

Sous le code E102 se cache la tartrazine qui est un colorant. Un article récent de la revue "Que Choisir?" (n° 412, février 2004) souligne le caractère néfaste pour la santé de ce colorant. Dans le présent article, on va voir que, en général, les colorants de la famille des dérivés azoïques, dont fait partie la tartrazine, présentent des risques d'allergies. Une petite digression sur la nature chimique des colorants, conservateurs et anti-oxydants sera faite à cette occasion...

un cas d'espèce: la tartrazine

Comme le signale l'article de la revue "Que Choisir?" mentionné ci-dessus, la tartrazine, référencée sous le numéro E102, est un colorant de couleur jaune qui a été retiré des aliments et des médicaments (vitamine C) depuis plus de dix ans, mais que l'on trouvait encore récemment dans les poudres destinées à obtenir un mélange comestible dans le jouet Harry Potter. Ce même article alerte sur le danger élevé d'allergie lié à ce composé (urticaire, asthme, colite, purpura), et conclue à un retrait de ce produit.

Dans ce qui suit, on va décrire succinctement la tartrazine en tant que produit chimique, le situer dans la famille des composés azoïques qui va être présentée, et des colorants en général.

des lettres "E" dans vos assiettes...

Il existe toutes sortes de colorants dont les alimentaires (et pharmaceutiques). Ceux-ci ont été repérés par un code commençant par la lettre "E" suivie d'un nombre compris entre 100 et 199, conformément aux normes européennes. Tout autre nombre désigne un colorant qui n'est pas destiné à égayer nos aliments (excipient divers...) Pas question ici de présenter une étude systématique des composés E, le tableau suivant donne un court extrait avec des effets biomédicaux notoires.

composé	code E	mode de contact	dose seuil	effets possibles
acide benzoïque et benzoate	E210, 211, 212, 213	topique, parentérale	pas de seuil	par voie topique: irritation de la peau et des

				muqueuses - par voie parentérale: risque jaunisse du nouveau-né
acide sorbique et sels	E200, 201, 202, 203	topique	pas de seuil	urticaire de contact
Aspartam	E951	systémique	pas de seuil	apporte de la phénylalanine donc contre-indiqué aux personnes souffrant de phénylcétonurie
butylhydroxyanisole	E320	topique	pas de seuil	eczéma de contact, irritation des yeux et muqueuses
butylhydroxytoluène	E321	topique	pas de seuil	eczéma de contact, irritation des yeux et muqueuses
parahydroxybenzoates et leurs sels	E214, 215, 216, 217, 218, 219	topique, parentérale	pas de seuil	dermatite de contact, réaction immédiate avec urticaire et spasmes bronchiques
sulfites, métabisulfites	E220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228	toutes les voies	pas de seuil	réactions allergiques, symptômes anaphylactiques, bronchospasmes
tartrazine et composés azoïques	E102, 110, 122, 123, 124, 151	toutes les voies	pas de seuil	réactions allergiques, urticaires, eczéma

Quelques exemples de colorants alimentaires:

- colorants ou pigments minéraux: dioxyde de titane (E171), oxydes et oxyhydroxydes de fer (E172), aluminium (E173), argent (E174), or (E175)
- riboflavine ou vitamine B2 (E101): colorant naturel, sous forme de poudre orangée. Employé en pâtisserie. Doit être protégé de la lumière car il est photosensible
- colorants du groupe caroténoïdes (E160): ils contiennent des pigments naturels issus des fruits et légumes (couleur orange ou jaune). Parmi eux: lycopène (pigment des fruits mûrs, tomates)
- tartrazine (E102): employé en pâtisserie, liqueurs, charcuterie (couleur jaune). Caractère allergisant. Voir sa structure chimique plus loin...
- amarante (E123): c'est aussi un composé azoïque (voir plus loin). Coloration rouge, employé pour les sirops de grenadine ou le caviar. Ce produit est controversé pour son éventuel caractère cancérigène non encore sérieusement établi...

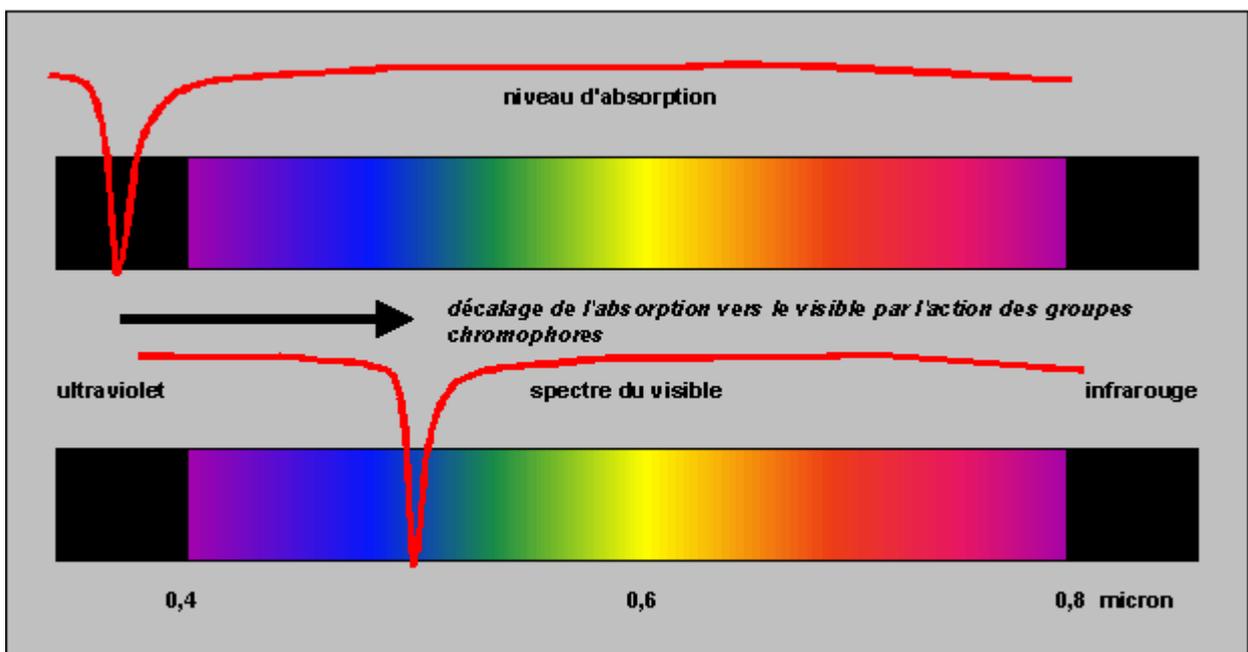
quelle est la nature chimique des colorants?

Qu'il soit alimentaire ou non, de façon générale, un colorant est une substance chimique caractérisée par sa couleur, résultant de ses réactions aux rayonnements UV et visibles, et par sa capacité à s'associer à un support (fibre textile par exemple). Ils sont classés suivant un indice de couleur ("colour index", CI) établi par les pays anglosaxons. Il existe aujourd'hui plus de 10000 colorants dans le monde!

La couleur est intimement liée à la structure et à la composition des molécules du colorant. On sait (voir par exemple [article molécules](#)) que les états d'énergie des électrons d'une molécule sont définis de manière quantique par des orbitales moléculaires. Un électron ne peut changer d'état d'énergie, c'est-à-dire changer d'orbitales, que s'il lui est communiquée une énergie suffisante, égale à la différence des niveaux d'énergie des orbitales. En général l'écart entre les différents niveaux d'énergie des orbitales moléculaires est assez élevé: plusieurs centaines de kJ/mole.

Les transitions électroniques ne sont alors possibles que sous l'action d'un rayonnement d'énergie élevée, donc de courte longueur d'onde (en vertu de la relation de **Niels Bohr** donnant, pour un objet quantique, l'équivalence entre son énergie et sa fréquence). Typiquement ce sont les rayonnements ultraviolets UV (0,2 à 0,4 μm) et visibles (0,4 μm à 0,8 μm). Lorsqu'elles ont lieu, ces transitions absorbent l'énergie incidente, donc la longueur d'onde associée: si on est dans le domaine visible du spectre électromagnétique, la substance présentera alors une couleur associée au spectre incident moins la ou les raies associées aux longueurs d'onde absorbées. En effet, les longueurs d'onde non absorbées sont réfléchies: la substance agit comme une source secondaire dont le spectre est le complémentaire des raies d'absorption. Par exemple, si la longueur d'onde absorbée correspond au violet, la substance sera de couleur jaune, parce que le mélange des longueurs d'onde non absorbées et réfléchies (vertes et rouges) a une dominante dans le jaune.

Une absorption dans l'ultraviolet correspond à une substance incolore puisqu'elle renvoie tout le spectre du visible. C'est le cas de la plupart des molécules. Cependant, pour les colorants, il existe des groupes chromophores qui ont la propriété d'absorber les UV tout en augmentant et en décalant vers les plus grandes longueurs d'onde (donc le visible) l'intensité du maximum d'absorption. Il s'ensuit que les longueurs d'onde réfléchies sont également dans le visible: la substance devient colorée.



Sans entrer dans les détails, le comportement des groupes chromophores tient principalement

aux doubles liaisons conjuguées des électrons. Il existe aussi des groupes auxochromes où les doublets libres d'électrons viennent participer aux liaisons conjuguées des doublets, ce qui a pour effet de décaler les bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde.

Les liaisons azoïques sont un exemple de groupes chromophores: ils font intervenir la liaison azo (— N=N—), découvert par **P. Griess** en 1858.

Voici quelques exemples d'autres groupes chromophores:

- méthine: — CH = ou — CR =
- azométhine: — CH = NH
- nitroso: — N = O
- carbonyle: $> \text{C} = \text{O}$ (qui donne les colorants anthraquinoniques: voir texte plus loin)
- thiocarbonyle: $> \text{C} = \text{S}$
- nitro: — NO_2

et de groupes auxochromes:

- amine tertiaire: — NR_2
- amine secondaire: — NHR
- amine primaire: — NH_2
- hydroxyle: — OH

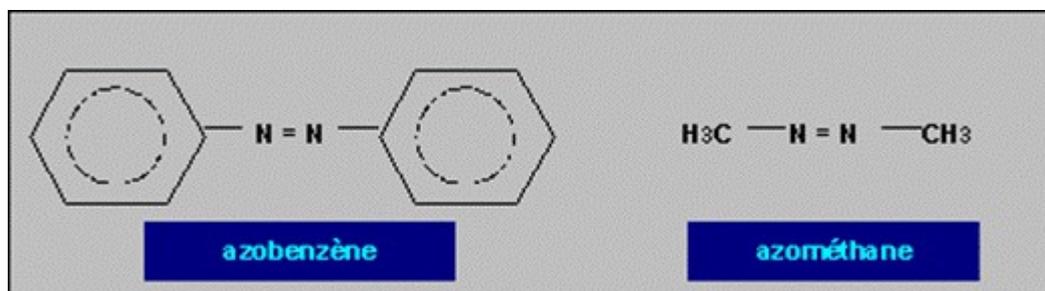
colorants et composés azoïques

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

- monoazoïques: une seule liaison azo
- bisazoïques: 2 liaisons (à ne pas confondre avec les diazoïques, voir annexe...)
- polyazoïques: 3 et plus

Pour tous les azoïques, de part et d'autre du groupe chromophore (— N=N—) sont fixés des groupements **alkyles** ou bien aryles que l'on trouve dans les hydrocarbures. Le nom du composé azoïque est donc composé du préfixe azo- suivi du nom de cet hydrocarbure. Si les groupements extrêmes alkyles ou aryles sont différents on nomme d'abord celui qui possède le plus grand nombre de constituants.

Exemples:



Si l'oxygène est à une extrémité du groupe azo on a un groupement azoxy, lequel possède un moment dipolaire assez important.

Exemple: azoxybenzène, qui se présente comme l'azobenzène mais avec un atome d'oxygène lié à l'un des atomes d'azote.

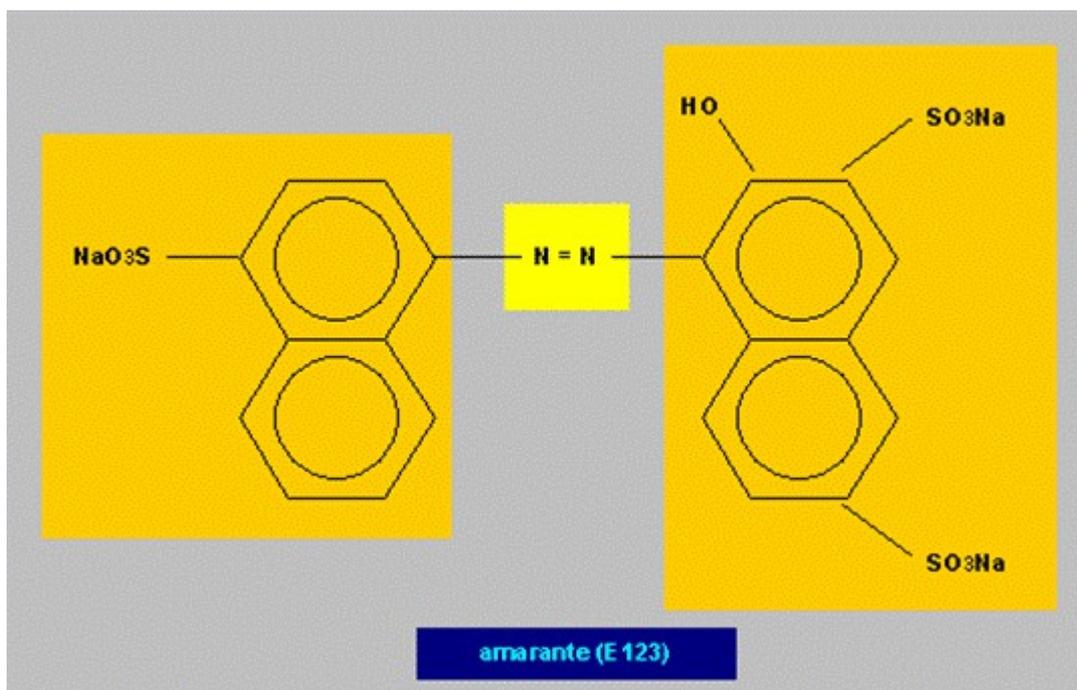
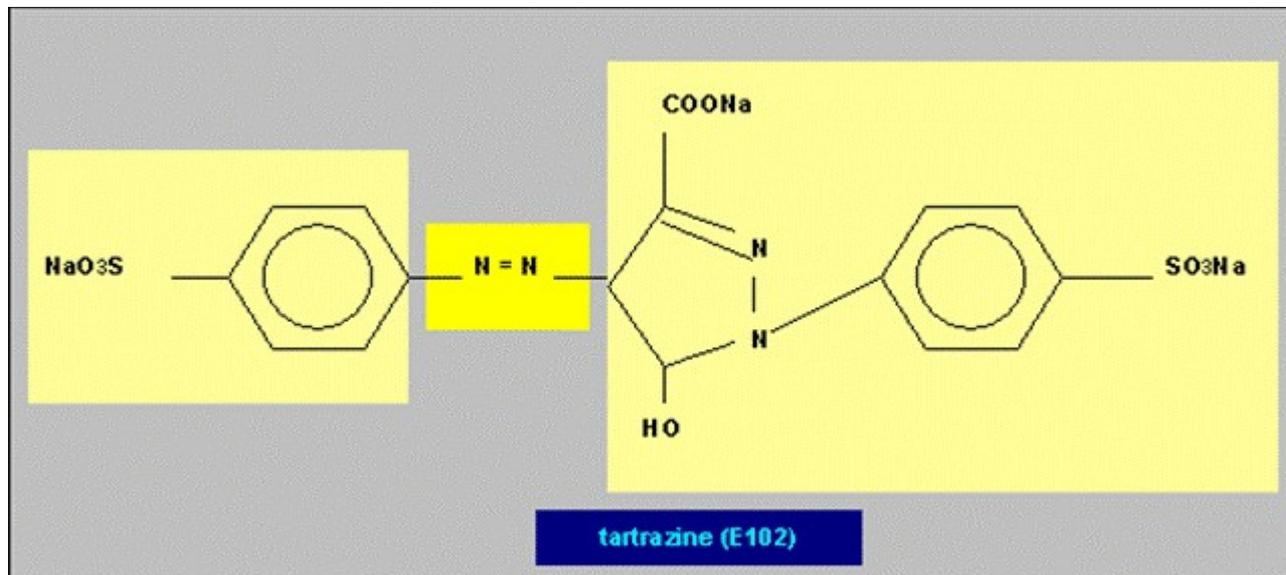
Les composés azoïques dont les extrémités sont des alkyles R se décomposent facilement à la

chaleur en dégageant du diazote:



Obtention d'un composé azoïque: par diazotation d'amines aromatiques et réaction de copulation avec amines aromatiques ou des phénols. Ces termes et procédés sont expliqués en [azoïque](#).

La tartrazine et l'amarante évoquée plus haut sont des composés azoïques de formules:



Quelques colorants d'origine naturelle ou non...

Classification des colorants selon leur mode d'action:

Colorants à complexe métallique:

Ces colorants peuvent être retenus sur les fibres en présence de mordants (sels métalliques). Ils sont essentiellement à base de chrome, cuivre, cobalt, nickel. Utilisation: coloration du coton,

de la laine, du polyamide, du cuir.

Colorants dispersés (ou plastosolubles):

Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...)

Colorants basiques (ou cationiques):

Ils contiennent des ions positifs à l'état libre, donc sont solubles dans l'eau. Utilisation: coloration du papier, du cuir, fibres de polyester...

Colorants dits de cuve:

Initialement insolubles dans l'eau, ils sont rendus solubles après réaction de réduction. Le produit de cette réduction s'appelle leucodérivé. Il se fixe alors sur les fibres, mais lorsque celles-ci sont ensuite exposées à l'oxygène de l'air, ou tout oxydant, il devient insoluble dans l'eau. Ce colorant permet donc d'obtenir des couleurs qui résistent à l'eau.

Colorants acides (ou anioniques):

Leurs molécules possèdent plusieurs groupements acides qui permettent d'obtenir des sels de sodium. Utilisation: coloration et impression de la laine, les polyamides, la soie, le papier, le cuir.

Colorants directs:

Sous l'action des groupes auxochromes les colorants sont devenus légèrement acides ou basiques. Ils peuvent alors se fixer directement aux fibres qui possèdent des groupes respectivement basiques et acides. C'est le cas des fibres telles que la laine, la soie, la cellulose.

Colorants réactifs:

Ils contiennent des groupes pouvant réagir avec des groupes spécifiques de certaines fibres (groupement hydroxyle -OH, amino, et mercapto -S-H-). Ils sont solubles dans l'eau. Utilisation: coton, laine, soie, polyamides.

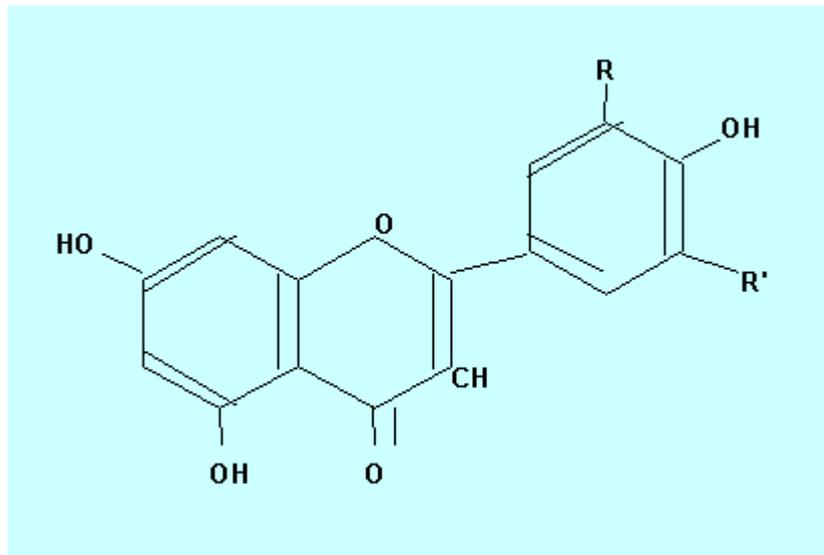
Pigments:

Ce ne sont pas des colorants car ils sont insolubles dans l'eau et ne se fixent pas sur les fibres. Leur action colorante provient d'une diffusion dans la masse du matériau auquel ils se mélangent. C'est le cas pour la coloration des matières plastiques, caoutchouc, laques, ...

Principaux colorants:

Anthocyanines:

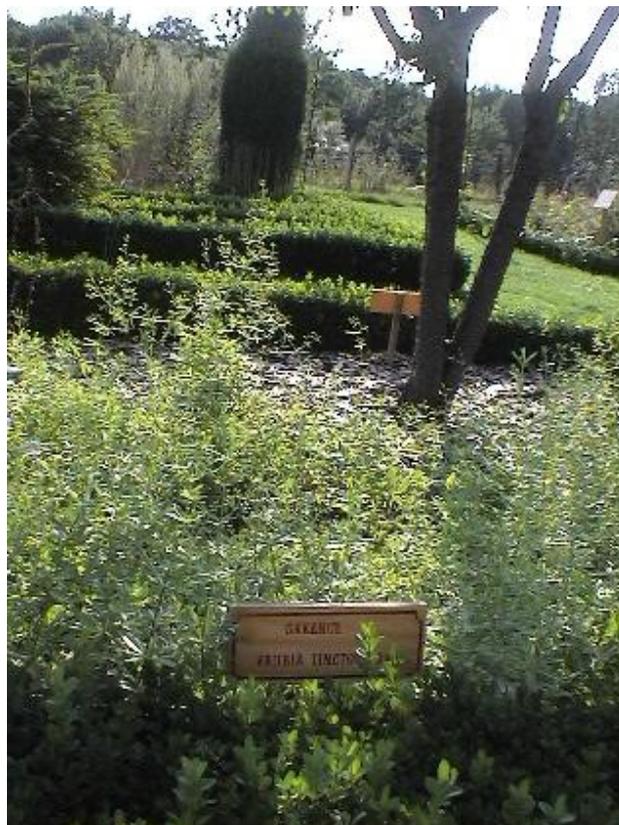
Leurs structures de base sont les flavones (voir figure) qui sont les chromophores. La couleur dépend du pH et est principalement le rouge. Par exemple, le roussissement des feuilles d'automne provient de cette substance.



Colorants anthraquinoniques:

Leurs chromophores sont des groupes carbonyles $> C = O$. On les obtient par substitution de l'hydrogène H par des groupements hydroxyles et amino. En particulier, le rouge d'alizarine est obtenu par remplacement de deux atomes d'hydrogène H par deux groupements hydroxy OH (**C. Graebe** et **G. Liebermann**, 1869). Avec les azoïques, ce sont les colorants les plus répandus.

On obtient par exemple le rouge d'alizarine à partir des racines de la garance, plante herbacée des zones chaudes (ses racines pulvérisées peuvent d'ailleurs aider à l'élimination des calculs rénaux).



garance

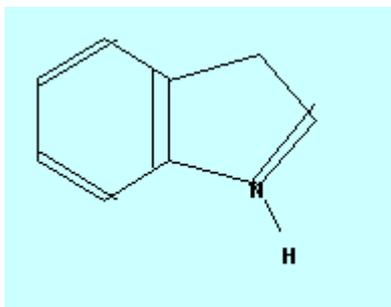
(photo: F. Élie, archéomusée de Malagne, Belgique)

Caroténoïdes:

Ils concernent les teintes jaunes et rouges et sont constitués de polyterpènes. Parmi eux le β -carotène ($C_{40}H_{56}$) 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.

Colorants indigoïdes:

Leur principe actif est l'indole (composé bicyclique, voir figure) que l'on trouve dans certains escargots de mer et la plante indigo.



La couleur indigo (bleue) était obtenue par fermentation en tonneau des plants d'indigotiers en fleurs pendant une durée de 15 heures. Le liquide obtenu s'écoulait jaune et lorsqu'on le frappait il produisait des flocons bleus indigo bruts. L'indigo artificiel a été synthétisé la première fois en 1897.

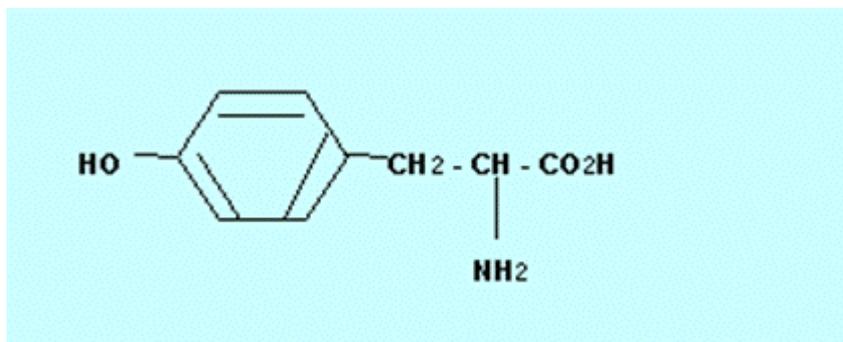
Un autre colorant indigoïde (de même substance) est le pourpre antique dont le principe actif est contenu dans une glande du mollusque Murex (il faut 9000 glandes pour 1g de pourpre, ce qui en faisait une couleur destinée aux riches !) Depuis sa synthèse en 1909 par **P. Friedlander** le pourpre est maintenant un produit économiquement banal.



Murex

Mélanines:

Ces colorants donnent le brun et le noir, leur principe est la tyrosine (union d'un groupe amino et d'un groupe carbonyle, voir figure):



Ils sont insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la teinture des cheveux et des fourrures.

Pigments tétrapyrroliques:

Les principaux pigments de ce type se trouvent sous forme de bilirubine, de chlorophylle ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ si type A, ou $C_{55}H_{70}O_6Mg$ si type B, qui sont des complexes métalliques) et d'hémoglobine. La bilirubine est sous forme de cristaux rouges ou jaunes solubles dans le chloroforme. La chlorophylle naturelle est un mélange de type A et de type B. Elle fut synthétisée en 1960 par R. B. Woodward ce qui lui valut le prix Nobel !

Codification des colorants naturels:

Ils sont eux aussi référencés suivant des appellations internationales:

matériau	nom et codification	origine des colorants
feuille d'aloès	barbaloïne	aloe ferox
sang	hème	érythrocytes
feuilles vertes	chlorophylle, carotène	luzerne
citrine	ériodictine, hespéridine	écorce de citron
cochenille	CI 75470	cochenille
bile	bilirubine	vésicule biliaire
henné	CI 75480	feuille de lawsonia alba
garance	CI 75438 (alizarine)	racine de rubia tinctorium
carottes	CI 75130 (carotène)	racine de daucus carotta
safran	CI 75100	fleur de crocus sativus
raisin	anthocyane	peau de vitis vinifera

Annexe

Obtention des composés azoïques et digression sur les composés diazoïques

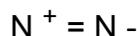
Composés azoïques et diazoïques:

Les composés azoïques sont obtenus à partir des deux réactions successives:

- création d'un dérivé diazoïque par réaction de diazotation d'une [amine](#) ou du phénol (formule générale R-OH) avec une autre amine
- réaction de copulation du sel de diazonium avec du phénol (C_6H_5OH), un éinol ou une amine primaire

Ceci mérite quelques définitions:

- les dérivés diazoïques contiennent, par définition, le groupe diazo: ($-N_2^+$), c'est-à-dire deux atomes d'azote reliés par une double liaison et dont l'un a perdu un électron, ce qu'on représente par



Exemple: diazométhane $H_2C=N=N$. Ce gaz, de couleur jaune, synthétisé la première fois par **H. Von Puchmann** (1894) est très toxique, carcinogène et très explosif. Sa réaction avec l'eau donne du diazote comme c'est le cas pour tout diazoïque:



Autre exemple: le diazoacétate d'éthyle $N_2CHCOOC_2H_5$, substance huileuse jaune très miscible dans l'éther et l'alcool; il se décompose à la lumière pour donner des carbènes.

De façon générale tout composé $R-N=N-X$, avec X non alkyle, est un composé diazoïque. Les sels de diazonium sont les composés présentant le groupe diazo en solution acide.

Les composés diazoïques où X est un groupe **aliphatique** sont des gaz instables, ou des liquides volatils, et qui se décomposent à la lumière comme le diazométhane. Les sels de diazonium se décomposent lentement sous l'effet de la température. A l'état sec ils deviennent généralement explosifs.

Les composés diazoïques aliphatiques, comme le diazométhane, sont très toxiques et pour la plupart cancérigènes. Par contre, ce n'est pas le cas des dérivés diazoïques aromatiques :

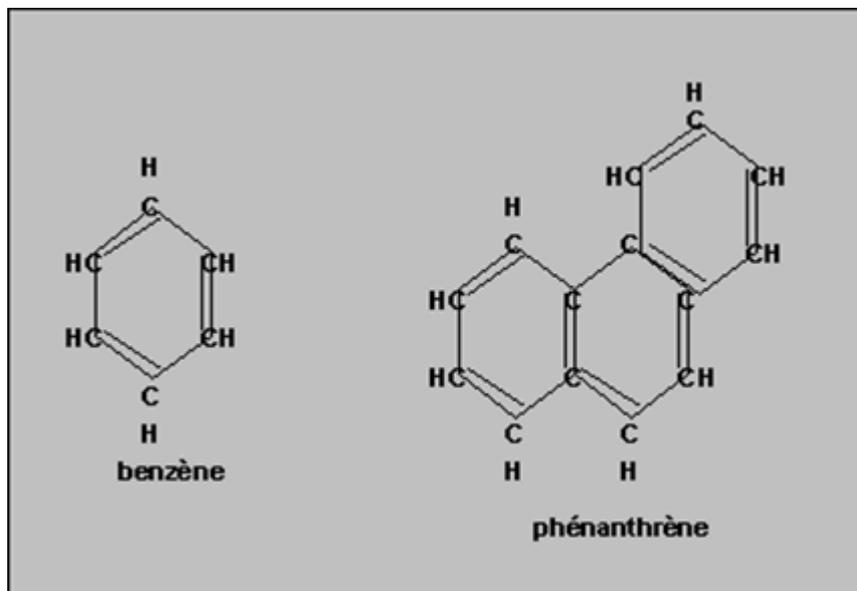
- réaction de diazotation: elle a pour but d'obtenir des sels de diazonium à partir des amines primaires correspondants (les amines primaires ont pour formule $R-NH_2$). Elle consiste à faire réagir l'acide nitreux HNO_2 avec cette amine primaire, l'acide nitreux résultant de la réaction d'un acide fort HR' avec le nitrite de sodium $NaNO_2$:



- réaction de copulation: c'est la réaction d'un sel de diazonium avec un dérivé **aromatique** pour donner un composé azoïque (les diazoïques aliphatiques ne conduisent pas à la fabrication de colorants):



Exemple:



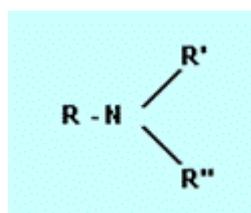
Composés aliphatiques:

Ce sont des composés de formules C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n} ou C_nH_{2n-2} répartis en trois familles:

- hydrocarbures saturés ou alcanes (noms terminés par "-ane"), de formule C_nH_{2n+2} . Les quatre premiers ($n = 1, 2, 3, 4$) s'appellent méthane (CH_4), éthane (C_2H_6), propane (C_3H_8), n-butane ($H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$); les alkyles se déduisent des alcanes correspondants par C_nH_{2n+1} avec $n = 1, 2, 3...$ et leurs noms se terminent par "-yle" au lieu de "-ane". Exemple: le groupement alkyle associé au méthane est le méthyle CH_3 .
- hydrocarbures insaturés ou alcènes (noms obtenus par ceux des alcanes mais terminés par "-ène"), ayant 1 ou plusieurs doubles liaisons =, de formule C_nH_{2n} . Exemple: propène $H_2C=CH-CH_3$.
- hydrocarbures insaturés ou alcynes (noms obtenus par ceux des alcanes mais terminés par "-yne"), ayant 1 ou plusieurs liaisons triples \equiv , de formule C_nH_{2n-2} . Exemple: propyne $HC\equiv C-CH_3$.

Composés aromatiques:

Ce sont des composés constitués de cycles benzéniques. Un cycle benzénique a pour motif de base la structure de la molécule de benzène C_6H_6 , hexagonale ayant à chaque sommet CH, complété par d'autres groupes. Exemple: phénanthrène (voir schéma).



Les amines:

Elles ont pour formule générale $RNR'R''$ où R est le groupe radical, R' et R'' les groupes substitutifs qui peuvent d'ailleurs être identiques (amines symétriques)

Si R' et R'' sont différents on a affaire à des amines tertiaires. Si R' = R'' = H ce sont des amines primaires; si R'' = H et R' différent ce sont des amines secondaires. Exemples: méthylamine CH_3NH_2 , phénylamine ou aniline $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$. Les amines sont des bases.

BIBLIOGRAPHIE

Maurice RAVAILLE: chimie générale, éd. Baillière, Paris, 1968

revue "Que Choisir?": n° 412, février 2004

Robert PERRIN, Jean-Pierre SCHARFF: chimie industrielle, Masson, Paris 1997

Hans BREUER: atlas de la chimie, Librairie Générale Française, 2000

site: <http://www.dotapea.com>, excellent site sur les couleurs, leurs origines, leurs structures chimiques et leurs utilisations