



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie
Département des Sciences de la Matière

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine des Sciences de la Matière
Filière de Chimie
Spécialité Chimie des Matériaux

Présenté et soutenu par :
Ben Ibrahim Meriem & Nouioua NourElhouda

Le : samedi 19 septembre 2020

Synthèse et caractérisation de quelques pigments organique et inorganique

Jury :

Dr. Abba Malika	MCA	Université Med Khider de Biskra	Présidente
Dr. F.Z.Sriti	MCA	Université Med Khider de Biskra	Rapporteur
Dr. Bounab Karima	MCB	Université Med Khider de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2019-2020

Remerciements

« Louange à Allah qui nous a guidés à ceci. Nous n'aurions pas été guidés, si Allah ne nous avait pas guidés »

Ce travail de mémoire s'est déroulé à l'Université de Biskra, aux laboratoires; de Chimie, du département des Sciences de la Matière.

Nos reconnaissances, et nos sincères remerciements vont à notre encadreur docteur Sriti Fatima Zohra pour nous avoir dirigés tout au long de la réalisation de ce travail. Ses orientations, ses encouragements, sa compréhension, sa disponibilité constante nous ont été d'une précieuse aide.

Nous remercions vivement les membres de jury : Dr Malika Abba et Dr Bounab Karima pour avoir accepté d'examiner notre travail.

Nous voudrions exprimer notre immense gratitude à tous les enseignants qui nous ont enseigné tout au long de notre chemin éducatifs.

Nous remercions également tout le personnel de laboratoire de chimie surtout Hayet Benmachiche, Dalel Farhi et Mourad Dekhili.

On remercie les personnels du laboratoire de physique des couches minces et applications« lpcma » de l'université de Biskra.

Un merci aux personnels du laboratoire de génie mécanique à la faculté des sciences et de la technologie de l'université de Biskra.

*Ben Ibrahim Meriem.
Nouïoua HourElhouda.*



Dédicace

Je dédie ce mémoire :

À mes très chers parents, mon père et ma mère qui m'ont doté leurs vies, qui n'ont pas cessé de prier pour moi, je vous remercie pour tous le soutien, l'encouragement, vos sacrifices, vous étiez mon inspiration. Puisse Dieu, le plus puissant vous protèges, bonheur et longue vie.

Mes chères sœurs Sara, Sirine, Nouha et mes chers frères Ahmed, Oussama, Aymen, pour leurs encouragements et leurs amours. Que Dieu vous protèges, je vous souhaite un avenir plein de bonheur, de joie, de réussite.

À ma chère grande mère Sahbi Nafissa.

À toute ma famille, mes proches pour leur encouragement durant ces années d'études.

À mes amies et collègues.

Ben Ibrahim Meriem.



Dédicace

Je dédie ce modeste mémoire :



À mes très chers parents.

À mes très chères sœurs.

À mes très chers frères.

À toute ma famille grande et petite qu'ils soient.

À tous mes amis.

À toute la promotion de chimie des matériaux.

Nouioua NourElhouda.

Résumé

Les pigments sont des matériaux de couleur, utilisés dans toutes les civilisations à travers l'histoire de l'humanité. Ils sont utilisés en raison de leurs propriétés optiques, protectrices et décoratives.

L'objectif principal de ce travail repose sur la synthèse et la caractérisation de deux types de pigments : l'un inorganique de couleur bleu (bleu de Cobalt) et l'autre organique de couleur verte (la chlorophylle).

Pour les pigments inorganiques, nous avons étudié quatre compositions de la solution solide $Zn_xMg_{0,5-x}Co_{0,5}Al_2O_4$ ($x= 0, 0.2, 0.3$ et 0.5). La synthèse de ces composés étaient réalisés selon la voie sol-gel et nous avons aussi mis en évidence une nouvelle méthode de synthèse qui est « Single step solid-state fusion ». La caractérisation de ces pigments a été effectuée par différentes techniques telles que : la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse spectroscopique infrarouge (IRTF).

Pour le pigment organique nous avons choisi les épinards comme une source principale pour extraire la chlorophylle verte. La méthode d'extraction utilisée était l'extraction solide-liquide. Les techniques utilisées pour l'isolement, la séparation et l'analyse de ce pigment étaient : la chromatographie sur couche mince (CCM), la chromatographie sur colonne (CLC) et la spectroscopie UV visible.

Mots clés : pigments, organique, inorganique, bleu de cobalt, chlorophylle.

Abstract

Pigments are coloured materials used by people in all civilizations through human history. They are used due to their optical, protective and decorative properties.

The main objective of the present work is based on the synthesis and characterization of two types of pigments. A blue (cobalt blue) inorganic pigment and an organic green one (chlorophyll).

Concerning inorganic pigments, four compositions of the solid solution $Zn_xMg_{0,5-x}Co_{0,5}Al_2O_4$ ($x= 0, 0.2, 0.3$ et 0.5) were studied. The synthesis of these compositions was realised following the sol-gel process. Another new method 'Single step solid-state fusion' has been highlighted. The characterization of these pigments has been carried out following different techniques such as X-ray diffraction (XRD) technique, scanning electron microscopy (SEM) technique and infrared spectroscopic analysis (FTIR) technique.

For the organic pigment, we have chosen spinach as a main source for the extraction of green chlorophyll. Solid-liquid method was used in the process of extraction. Thin layer chromatography (TLC), column chromatography (CLC) and UV-visible spectroscopy are techniques which were used in the processes of isolation, separation and analysis of the pigment.

Keywords: pigments, organic, inorganic, cobalt blue, chlorophyll.

Table de matières

Introduction générale.....	2
Référence bibliographique	5

Chapitre I : Généralités sur les pigments

Introduction	7
I. Définitions	7
II. Un peu d'histoire	8
III. La classification des pigments	10
III.1. Les pigments inorganiques	12
III.1.1. Définition.....	12
III.1.2. Les pigments inorganiques naturels	13
III.1.3. Les pigments inorganiques synthétiques	13
III.2. Les pigments organiques.....	13
III.2.1. Définition.....	13
III.2.2. Les pigments organiques naturels.....	13
III.2.3. Pigment organique de synthèse	14
III.3 La consommation mondiale des pigments.....	14
IV. Nomenclature des pigments.....	15
V. Les propriétés des pigments	16
V.1. Indice de réfraction d'un pigment	16
V.2. La granulométrie	16
V.3. Le pouvoir colorant d'un pigment	16
V.4. Résistance Chimique.....	17
VI. Exemples de quelques pigments.....	18
VII. Utilisations des pigments, risques et prévention	21
VII.1. Utilisations des pigments.....	21
VII.2. Les risques des pigments sur la santé.....	22
VII.3. La prévention des risques chimiques des pigments.....	23

VIII.	Généralités sur les pigments choisis pour cette étude	24
VIII.1.	Les pigments inorganiques: L'aluminat de cobalt	24
VIII.1.1.	La structure spinelle.....	24
VIII.1.2.	Description de la maille	25
VIII.1.3.	Les différents types des spinelles	26
VIII.2.	Les pigments organiques.....	27
VIII.2.1.	La chlorophylle : Pigment organique naturel	27
VIII.2.2.	Les caroténoïdes	29
	Référence bibliographique	32

Chapitre II: Les méthodes de synthèse et les techniques de caractérisation

Partie A :	Les pigments inorganiques	39
	Les méthodes de synthèse	41
I.	La méthode sol gel	42
I.1.	Principe	42
I. 2.	Les précurseurs	43
I.3.	Les étapes de la méthode sol gel	44
I. 3.1.	La synthèse de Sol.....	45
I.3.2.	La synthèse de gel	45
I. .3.3.	Séchage.....	45
I. 3.4.	Le traitement thermique	46
I.4.	Avantages et inconvénients du procédé sol-gel.....	46
I.4.1.	Les avantages	46
I.4.2.	Les limites du procédé sol-gel.....	46
II.	La méthode « single step solid- state fusion » ou Fusion à l'état solide en une seule étape	47
II.1.	Les précurseurs.....	47
II.2.	Le principe de la méthode	47
II .3.	Les étapes de synthèse.....	47
II.4.	Les avantages de la méthode	48
III.	La méthode de précipitation	48
III.1.	Les étapes de la précipitation	49

Les techniques de caractérisation	50
I. La diffraction des rayons X.....	51
I.1. Le principe de DRX.....	51
I.2. Analyse du diagramme de diffraction X sur poudre.....	53
I.3. Appareillage.....	53
II. Microscopie électronique à balayage (MEB)	54
II.1. Le principe de la microscopie électronique à Balayage (MEB).....	54
II.2. L'appareillage.....	55
III. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	56
III.1. Principe de la spectroscopie infrarouge	57
III.2. L'analyse des spectres infrarouges	58
III.3. Appareillage	59
IV. La spectroscopie UV visible	60
IV.1. Principe	60
IV.2. La loi de Beer-Lambert.....	61
IV.3. Appareillage.....	62
Partie B : les pigments organiques	64
La méthode de préparation d'un Pigment organique	65
I. L'extraction.....	66
I.1. Définitions	66
I.2. Extraction par solvant.....	66
I.2.1 Extraction solide-liquide	67
II. Techniques de caractérisation par chromatographie	71
II.1. principe.....	71
II.2. Les différents types de la chromatographie.....	71
II.2.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)	72
II.2.1.1. Principe de la technique.....	72
II.2.1.2. Appareillage.....	72
II.2.2. Chromatographie sur Colonne	73

II.2.2.1. les étapes de la chromatographie sur colonne	74
II.2.2.2. Paramètres influençant la séparation	75
II.2.2.3. Les inconvénients de la méthode	75
II.3. Choix de l'éluant	75
Référence bibliographique	76

Chapitre III : Résultats et Discussions

Partie A : Pigments inorganiques	81
1. « Bleu de Cobalt »	82
I. Méthodes de synthèse des composés	82
I.1. Synthèse par la méthode sol-gel (Citrates)	82
I.2. Synthèse par « Single step solid-state fusion » : Fusion à l'état solide en une seule étape	85
II. Techniques de caractérisations	87
II.1. Analyse par diffraction des rayons X	87
II.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	93
II.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)	96
2. L'AZURITE	99
I. Introduction	99
II. Description de la synthèse de l'azurite	100
II.1. Matériels et produits	100
II.2. Préparation des solutions	100
II.3. La synthèse	100
Partie B : Pigments organiques	102
La Chlorophylle	102
I. Extraction de la chlorophylle	103
I.1. Principe	103
I.2. Le protocole expérimental	103
II. Caractérisations	105

II.1. Par chromatographie sur couche mince (CCM).....	105
II.1.1. Protocole expérimentale.....	105
II.1.2. Analyse du chromatogramme	107
II.2. Par chromatographie liquide sur colonne (CLC)	109
II.2.1.Principe	109
II.2.2. Le protocole expérimental	110
II.2.3. L'identification des constituants de Chlorophylle	112
II.2.4. Analyse UV-Visible des constituants de Chlorophylle	113
Référence bibliographique	116
Conclusion générale	119

Listes des figures

Chapitre I

Figure I.1: Pigments: bleu indigo (1), bleu outremer (2), bleu de cobalt (3), vert émeraude (4), terre verte (5), jaune de chrome (6), ocre jaune (7), vermillon (8), hematite (9).	07
Figure I.2 : Grotte de Lascaux.	08
Figure I.3 : Présentation du bleu et du vert égyptien.	09
Figure I.4 : La consommation mondiale en pigment (2012).	15
Figure I.5 : (a) La peinture des porcelaines et tableau (Van Gogh 1980) par le bleu de Cobalt, (b) la teinture par l'indigo et (c) Exemple de cosmétiques à base de chlorophylle.....	21
Figure I. 6 : (a) Schéma de la structure spinelle dont son mis en évidence les tétraèdres et les octaèdres et (b) Nouvelle description de la structure spinelle.	26
Figure I.7: (a) Les activités de la chlorophylle, (b) exemples de produits pharmaceutiques à base de chlorophylle.	28
Figure I.8: La structure des chlorophylles A et B.	29
Figure I.9 : Structure chimique de β carotène et xanthophylle.	30
Figure I.10 : Exemples de produits pharmaceutiques à base de caroténoïdes.	31

Chapitre II

Figure II .1: les étapes du procédé sol gel.	43
Figure II.2: les deux types de séchage.	45
Figure II .3: le principe de la loi de Bragg.	52
Figure II .4: le principe du diffractomètre à poudre.	52
Figure II.5: le diffractomètre des rayons X sur poudre.	54
Figure II .6: principe de formation de l'image.	55
Figure II .7: Microscope Electronique à Balayage MEB "TESCAN VEGA3".	56
Figure. II.8 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.	58
Figure II .9: (a)la vibration de valence.(b)la vibration de déformation angulaire.	59
Figure II .10: Présentation de l'appareil infrarouge.	59
Figure II .11: Le principe de la loi de beer lambert.	62
Figure II .12: Le principe de spectrophotomètre.	63
Figure II .13: Spectromètre UV-VISIBLE.	63

Figure II .14: (a)Broyage du solide avec le solvant,(b) Filtrationet (c) évaporation des extraits per l'évaporateur rotatif.	69
Figure II.15: Les étapes de la chromatographie sur couche mince.	73
Figure II .16: (a) préparation d'une colonne à chromatographie.(b) Les principaux étapes d'une séparation CC.	74

Chapitre III

Figure III.1: Les différentes étapes de synthèse des composés $Zn_xMg_{0.5-x}Co_{0.5}Al_2O_4$ par la méthode sol-gel.	84
Figure III.2 : Les différentes étapes de synthèse du composé $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ par la méthode « Single step solid-state fusion ».	86
Figure III.3 : Diffractogramme des échantillons $Zn_xMg_{0.5-x}Co_{0.5}Al_2O_4$: a) $x = 0$; b) $x = 0,2$; c) $x = 0,3$ et d) $x = 0,5$	87
Figure III.4 : Comparaison du diffractogramme de l'échantillon $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ et $Zn_{0,2}Mg_{0,3}Co_{0,5}Al_2O_4$ avec celui de la fiche ASTM N° (98-007-7743).	88
Figure III.5: Comparaison du diffractogrammes des échantillons $Zn_{0,3}Mg_{0,2}Co_{0,5}Al_2O_4$ et $Zn_{0,5}Co_{0,5}Al_2O_4$ avec celui de la fiche ASTM N° (98-016-3273).	90
Figure III.6: Comparaison des diffractogrammes de l'échantillon $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ élaboré par la méthode sol-gel ($x = 0$) et par single step solid-stat fusion [$x' = 0$ (1h de broyage) et de $x'' = 0$ (12h de broyage)].	91
Figure III. 7 : Comparaison du diffractogramme des échantillons $x' = 0$ et $x'' = 0$ avec celui de la fiche ASTM N° (98-007-7743).	92
Figure III. 8 : Démonstration de la variation de l'intensité des pics et leurs décalages avec la substitution (l'augmentation de x).	93
Figure III. 9: Micrographes de MEB pour $Zn_xMg_{0.5-x}Co_{0.5}Al_2O_4$:(a) $x = 0$;(b) $x = 0,2$; (c) $x = 0,3$ et (d) $x = 0,5$	94
Figure III. 10: Micrographes de MEB pour $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$:(a)broyage 1h; (b) broyage 12h.	95
Figure III.11: Comparaison des spectres infrarouge du composé $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$, obtenus par les deux méthodes.	98
Figure III.12: Spectres infrarouge des échantillons $Zn_xMg_{0.5-x}Co_{0.5}Al_2O_4$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$), préparés par la méthode sol-gel.	98
Figure III.13 : Les étapes de synthèse de l'azurite.	101
Figure III.14 : Les étapes de l'extraction de chlorophylle.	104
Figure III.15 : Les étapes de l'analyse par CCM.	107

Figure III.16 : Séparation des pigments chlorophylliens par CCM.	108
Figure III.17 : Les étapes du protocole CLC.	111
Figure III.18 : Les différents pigments du chlorophylle.	112
Figure III.19 : Cercle chromatique : Couleurs complémentaires et longueurs d'onde correspondantes.	113
Figure III.20: Comparaison des spectres UV-vis. de (a) chlorophylle A, B et (b) du carotène et xanthophylles.	114
Figure III.21: le spectre UV-vis de chlorophylle A, B, du carotène et xanthophylles.	115

Liste des tableaux.

Chapitre I.

Tableau I.1 : Exemples de pigments.	11
Tableau I.2 : Les propriétés de quelques pigments.	17
Tableau I.3 : Les principaux pigments dans les aliments.	22
Tableau I.4 : Caractéristiques physico-chimiques des chlorophylles A et B.	29

Chapitre III

Tableau III.1 : Caractéristiques des précurseurs de synthèse.	82
Tableau III.2 : Les réactions chimiques pour chaque composition et photos des poudres obtenues.	83
Tableau III. 3.a: Liste des pics de diffraction pour les échantillons $x = 0$ et $x = 0.2$	89
Tableau III. 3.b: Paramètres cristallographiques théoriques des composés $x=0$ et $x = 0.2$	89
Tableau III. 4.a: Liste des pics de diffraction pour les échantillons $x = 0.3$ et $x = 0.5$	90
Tableau III. 4.b: Paramètres cristallographiques théoriques des composés $x=0.3$ et $x = 0.5$	90
Tableau III. 5: Attribution des bandes IR des composés $Zn_xMg_{5-x}Co_{0.5}AlO_4$ ($x = 0,2;$ $0,3 ; 0,5$).	97
Tableau III. 6 : Discussion des résultats de CCM.	108

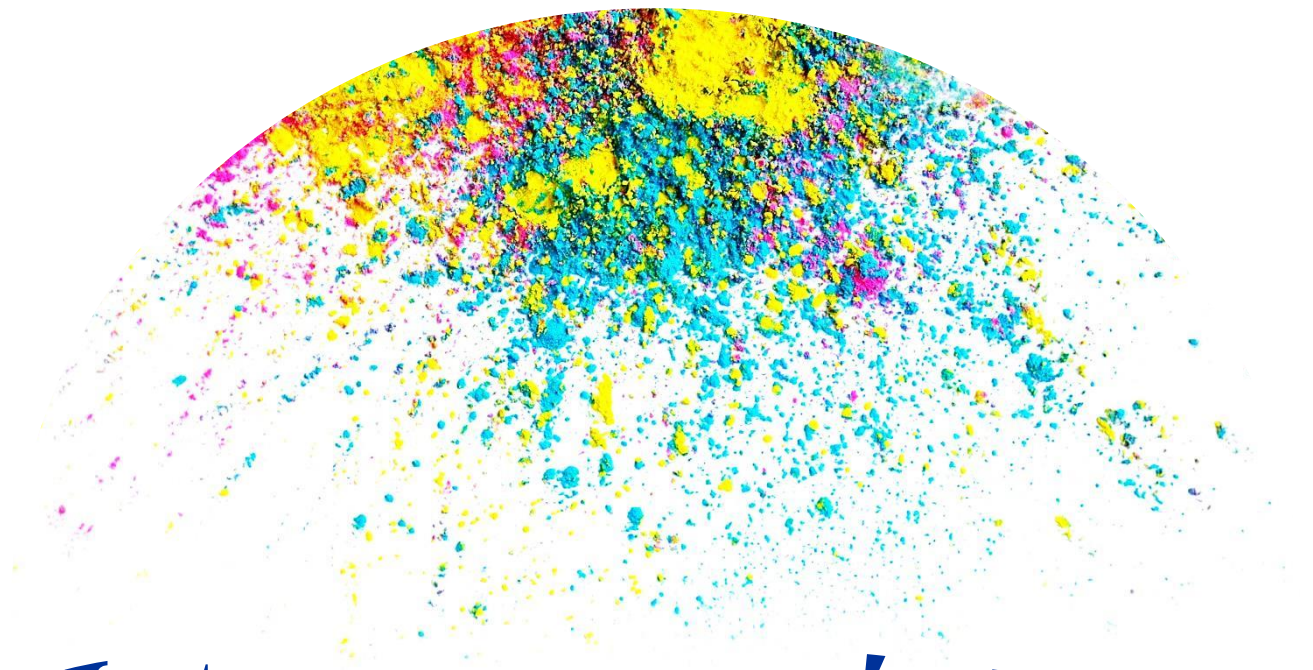
Liste des organigrammes.

Chapitre I

Organigramme I.1 : Classifications des pigments.	10
Organigramme I.2 : Classification des pigments inorganiques.	12
Organigramme I.3 : Les catégories des pigments issus des végétaux.	14
Organigramme I.4 : Les deux grandes familles de pigments végétaux.	27

Chapitre II

Organigramme II.1: Les différentes étapes de synthèse par la méthode sol-gel.	44
Organigramme II.2: Les différentes étapes de synthèse par la méthode single step solid-state fusion.	48
Organigramme II.3: Les différentes étapes de synthèse par la méthode de précipitation....	49



Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Si le vert est la couleur de la terre et de la nature, alors le bleu est la couleur de tout ce qui l'entoure, le ciel et les océans dégagent tous une sensation relaxante de calme et bien être. Ainsi, la couleur fait partie de notre environnement quotidien. Elle est partout présente dans la nature mais elle existe aussi sous d'autres formes artificiellement créées par l'homme depuis les temps les plus reculés. La matière colorée peut exister dans le monde sous forme des pigments ou colorants [1].

Les pigments sont définis de manière moderne comme des substances composées de petites particules qui sont pratiquement insolubles dans le milieu de dispersion, ils sont divisés en deux grandes classes, organiques et inorganiques, et sont utilisés grâce à leurs propriétés optiques, protectrices et décoratives. Ils diffèrent des colorants principalement par le fait que les colorants sont complètement solubles dans le milieu d'application. Les applications les plus importantes des pigments sont les revêtements automobiles, l'industriels, les peintures, les plastiques, encres d'impression, formulations cosmétiques et matériaux de construction. D'autres utilisations des pigments sont dans le papier, le caoutchouc, le verre, la porcelaine, les glaçures et les couleurs des artistes.

Dans la terminologie biologique, ils sont toujours appliqués pour indiquer les colorants végétaux et animaux qui sont présents sous forme des particules extrêmement petites dans les cellules ou les membranes cellulaires, comme dépôts dans les tissus, ou suspendus dans les fluides corporels [2].

L'homme aurait utilisé les pigments pour la première fois dans les grottes, il y a plus de 30 000 ans, pour réaliser des peintures rupestres. Ces pigments étaient extraits de la terre puis mélangés à de l'eau et de la graisse animale qui faisaient offices de liants. Les deux couleurs qui prédominaient nettement sont le rouge et le noir. Le rouge provient d'un oxyde de fer appelé hématite qu'on trouve à l'état naturel dans le sol. Le noir est issu du charbon de bois ou d'os, du charbon minéral ou bien d'oxyde de manganèse. Dans l'antiquité les Égyptiens furent les premiers à préparer un pigment bleu (tétrasilicate de cuivre de calcium, ou cuprorivaite) [3]. Depuis ces temps l'utilisation des pigments minéraux a été approfondie et ce n'est qu'au 18ème siècle que les couleurs de synthèse apparaissent (exemple : le bleu de Prusse et le jaune de chrome). La nouveauté à notre époque vient du développement de la chimie organique qui a permis la création de pigments organiques de synthèse (composé du carbone). La chimie du pétrole est la grande responsable de l'arrivée de fines nuances pigmentaires.

Introduction générale

Ainsi, il y'a des centaines d'années les pigments avaient une valeur inestimable, mais aujourd'hui, nous avons la possibilité de synthétiser n'importe quelle couleur, ne serait-ce qu'à partir de notre ordinateur.

Dans le cadre de ce travail nous nous sommes intéressés à la synthèse de quelques pigments inorganiques et organiques. Nous avons choisi deux différents types de pigments inorganiques de couleur bleue, le premier type est le « bleu de cobalt » de formule $Zn_xMg_{0.5-x}Co_{0.5}Al_2O_4$ ($x= 0, 0.2, 0.3$ et 0.5) et le deuxième type est « l'azurite » de formule $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$. Pour les pigments organiques nous avons choisi la chlorophylle comme un pigment naturel de couleur verte. Les résultats de ce travail sont présentés dans ce mémoire sous forme de trois chapitres:

- Le premier chapitre présente un rappel bibliographique sur les pigments : leur définition, les grandes classes, leurs propriétés, leurs applications, ...etc. Et vers la fin de ce chapitre nous avons exposé les points les plus importants concernant les pigments choisis pour notre étude, à savoir, leur structure, leur propriétés, leur utilisations, ...etc.
- Le deuxième chapitre se divise en deux parties : la partie A décrit les différentes méthodes de synthèse et les techniques expérimentales employées (diffraction des rayons X (DRX), Microscopie électronique à balayage (MEB), Infrarouge à transformée de Fourier (IRFT)) pour la caractérisation des pigments inorganiques. La partie B présente les différents procédés d'extraction de la chlorophylle, tel que l'extraction solide-liquide, les différentes techniques d'isolement et d'analyse de ce pigment tel que la chromatographie sur couche mince, sur colonne et l'UV-Visible.
- Le troisième chapitre rassemble les résultats expérimentaux ainsi que leurs discussions. Ce chapitre est aussi divisé en deux parties : partie A consacré aux résultats obtenus sur les pigments inorganiques bleus (bleu de cobalt et le bleu azur) et la partie B pour les résultats obtenus sur le pigment organique la chlorophylle.

Notre intérêt s'est porté sur ces deux types de pigments du fait que :

- L'aluminate de Cobalt ($CoAl_2O_4$) est un pigment céramique bien connu des oxydes de type spinelle, il a attiré l'attention en raison de ses propriétés remarquables comme une forte stabilité thermique et chimique, une forte résistance aux acides, un indice de réfraction élevé, une activité catalytique élevée et une stabilité des couleurs. Il est largement utilisé dans les pigments, les catalyseurs, les verres, les matériaux de luminescence, les fibres, les ciments et les domaines aérospatiaux [4].

Introduction générale

•La chlorophylle est un pigment de couleur verte que l'on trouve dans les plantes, les algues et les cyanobactéries, responsable de l'absorption de l'énergie de la lumière et susceptible de la convertir en énergie chimique dans le processus de photosynthèse [5].

Référence bibliographique

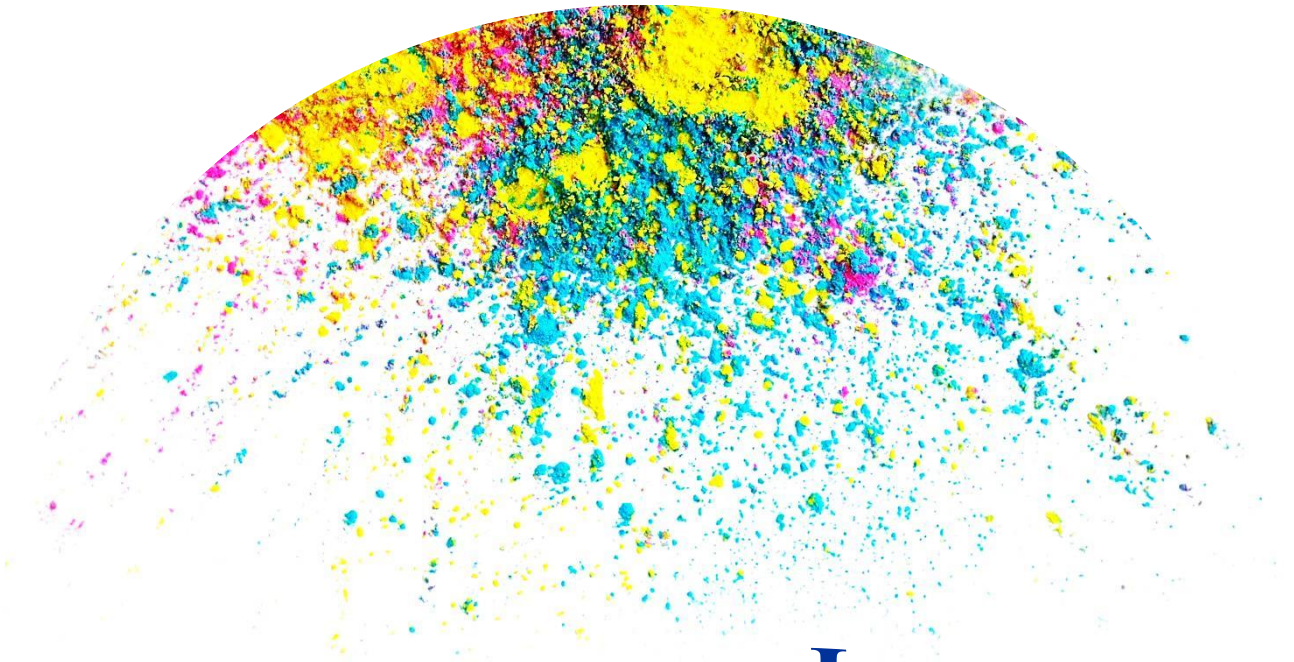
[1] Institut de recherche et d'histoire des textes, Centre de recherche sur les collections et Équipe Étude des pigments, histoire et archéologie ,Pigments et colorants de l'Antiquité et du Moyen Âge, Paris, CNRS Éditions, 2002.

[2] **G. Pfaff**, Inorganic Pigments, Berlin, Walter de Gruyter GmbH & Co KG. 2017.

[3] **M. V. Orna**, The chemical history of color, New York, Springer, 2012.

[4] **S. Wang, H. Gao, C., Chen, Y. Wei, & X. Zhao**, Irradiation assisted polyacrylamide gel route for the synthesise of the $Mg_{1-x}Co_xAl_2O_4$ nano-photocatalysts and its optical and photocatalytic performances. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 92(1), 186-199, 2019.

[5] **M. Makarska-Bialokoz1, A. A. Kaczor**, Computational analysis of chlorophyll structure and UV-Vis spectra: a student research project on the spectroscopy of natural complexes, Spectroscopy Letters, 47, 147-152, 2014.



Chapitre I : **Généralité sur les pigments**



Introduction

Ce chapitre présente une description générale de tous ce qui concerne les pigments, à savoir leurs : origine, classification, propriétés, utilisations ainsi que leurs risques sur la santé, ...etc. A la fin de ce chapitre nous présentons des généralités sur les pigments choisis pour notre étude. Notre choix a été porté sur des pigments de deux types différents :

- Le premier type est l'inorganique, dont on a pris comme exemple le bleu de Cobalt et l'azurite,
- Le deuxième type est l'organique, où nous avons pris comme exemple la chlorophylle.

I. Définitions

- Le mot pigment vaste et ancien est dérive du latin pigmentum, signifier matière coloré [1,2]. Les pigments sont des particules solides organiques ou inorganiques colorés, noirs, blancs ou fluorescents [3], sous forme d'une poudre fine, insoluble dans le milieu de suspension (liant et solvant), apportant au revêtement son aspect mat ou brillant, son pouvoir réflecteur, son pouvoir isolant, et plus particulièrement sa couleur (Fig. I.1), absorbant complètement ou absorbé sélectivement les différentes longueurs d'onde du spectre UV-visible [4,5].

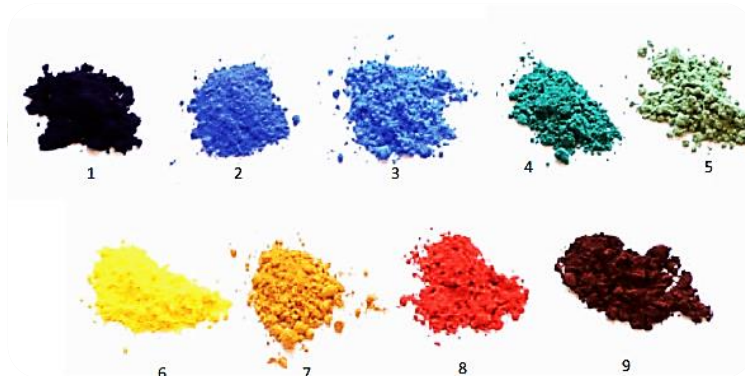


Figure I.1:Pigments: bleu indigo (1), bleu outremer (2), bleu de cobalt (3), vert émeraude (4), terre verte (5), jaune de chrome (6), ocre jaune (7), vermillon (8), hematite (9) [6].

- Un pigment qui absorbe toutes les longueurs d'onde a une couleur noire, un pigment qui reflète toutes les longueurs d'onde est blanc. Un pigment qui absorbe principalement les longueurs d'onde rouge, orange et jaune montrera une couleur bleue verte. Le pigment montre donc la couleur de la lumière réfléchié [7].
- Les pigments sont définis dans le dictionnaire des matériaux du peintre comme de « fines poudres blanches ou colorées, insolubles ou très peu solubles dans le milieu de



dispersion, utilisées pour leurs caractéristiques optiques dans la préparation de crayons, encres, enduits, pastels, peinture, etc. » [8]. Les couleurs sont utilisées en les dispersant par broyage dans un liant (huile, eau, jaune et/ou blanc d'œuf...) avant leur application sur un support [8].

- Contrairement aux colorants, les pigments adhèrent généralement mal à l'objet à colorer, habituellement un liant est nécessaire. En règle générale, les pigments ne sont pas dissous en tant que colorants, mais sont dispersés. Les pigments continuent alors à exister sous forme de petits granules. La taille des grains détermine également partiellement la couleur [9].
- Appliqué au biote, un pigment est une substance colorée produite par un être vivant. Le pigment est donc un composé coloré présent dans divers tissus animaux et végétaux et leur confèrent une couleur spécifique et parfois une fonction spécifique. Presque toutes les cellules à la surface d'un humain contiennent des pigments, tels que la peau, les yeux et surtout les cheveux. Les personnes ou les animaux qui ne contiennent pas de pigment sont appelés albinos [10, 11].
- Les pigments sont absents dans l'albinisme, majoritairement noirs dans le mélanisme, majoritairement blancs dans le leucitisme, majoritairement jaune dans le xanthisme [11].

II. Un peu d'histoire

➤ *Période préhistorique*

L'utilisation des pigments a débuté il y a environ 32,000 ans [12] dans les grottes de Gargas (Fig. I.2). Les premiers artistes employaient des pigments minéraux tels que terres d'ocres, argiles rouges et jaunes, oxyde de fer, craie, et des pigments organiques (à base de carbone) animaux, noir d'os calcinés, ou végétaux, noir de charbon de bois [13].

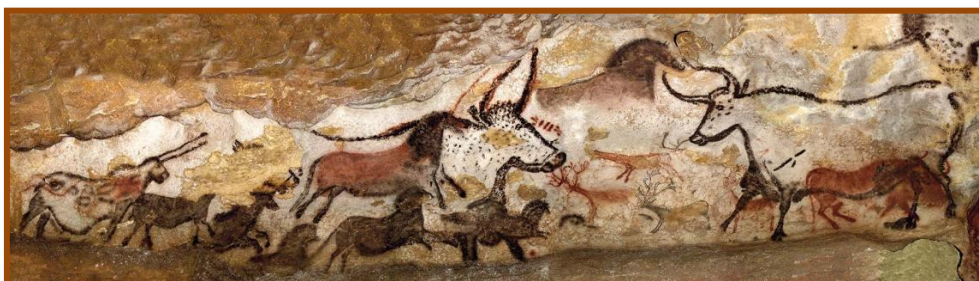


Figure I.2 : Grotte de Lascaux.

➤ *Période antique*



Durant l'antiquité, de nouvelles couleurs font leur apparition, avec de fortes disparités selon les zones géographiques. En Égypte, le bleu du lapis-lazuli et le bleu égyptien (Fig. I.3) étaient fabriquées à partir de silice, de cuivre et de produits calcaires et nécessitaient de longues heures de cuisson [14]. Les Phéniciens et les Grecs inventèrent le blanc de céruse, le rouge de Saturne ou minium et le jaune qui était un oxyde de plomb. On doit aux Romains la pourpre obtenue à partir des Murex, escargots marins. Etrusques, Grecs et Romains connaissaient la sépia, extrait de la poche des sèches.

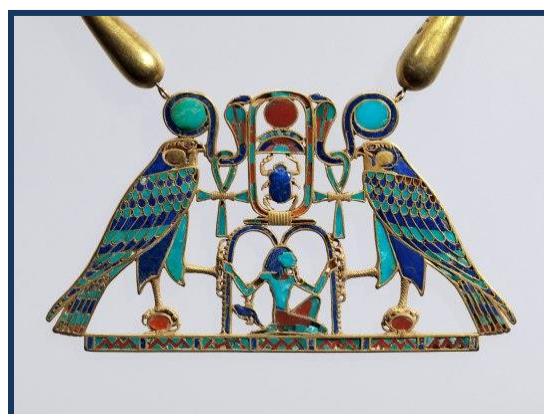


Figure I.3 : Présentation du bleu et du vert égyptien.

➤ *Moyen-âge*

Les pigments minéraux comme les terres vertes ou organiques comme le jaune Indien (venu des Indes vers l'Europe par le canal des Perses), le vert-de-gris, blanc plomb, le bitume (brun), l'or et l'argent, complètent la palette des anciens [15].

➤ *Epoque moderne*

L'ère des pigments minéraux commence au XVII^{ème} siècle avec les allemands Dieppel et Diesbach qui inventèrent en 1704 le bleu de Prusse. Vers 1740 apparait le jaune de Naples (antimoine de plomb). En 1778, Sheelle crée le vert de Sheelle (arséniate de cuivre). Au XIX^{ème} siècle, l'essor de l'industrie chimique entraîne la création de nouveaux et nombreux pigments: jaune de chrome, vert Véronèse, bleu de cobalt, vert émeraude, bleu outremer, jaune et rouge de cadmium, jaune de barium, vermillon d'antimoine, jaune de zinc, violet, bleu céruléum, oxyde de titane [16], etc.

➤ *Période contemporaine*

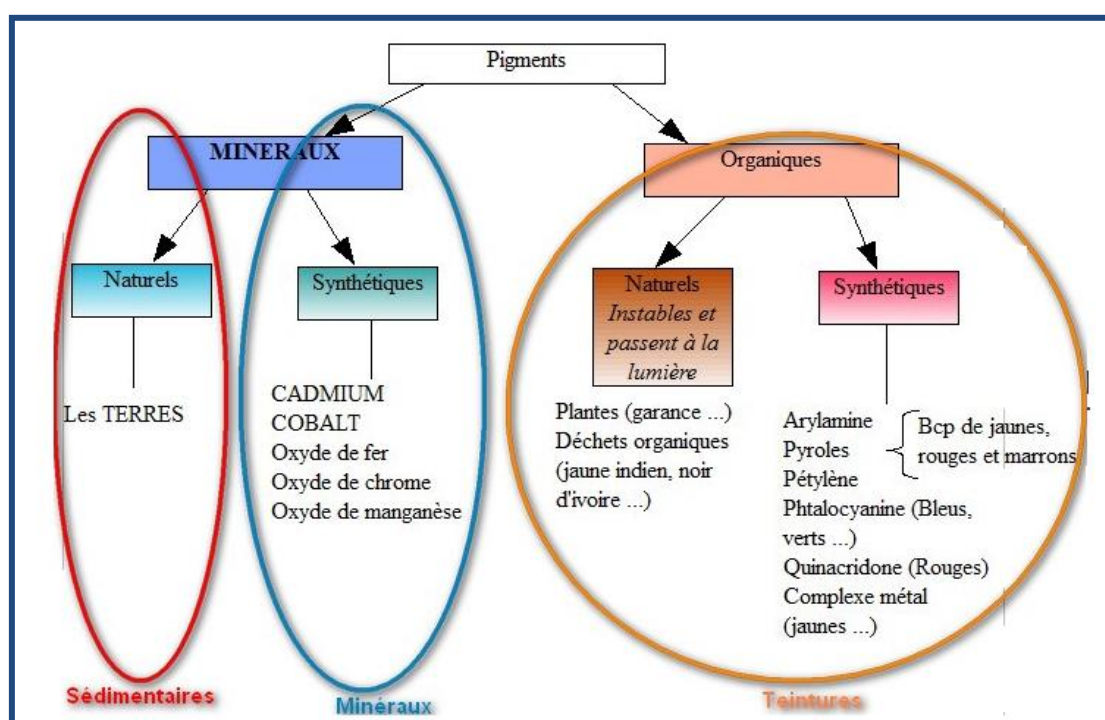
La nouveauté à notre époque vient du développement de la chimie organique qui a permis la création de pigments organiques de synthèse tels que les pigments azo de la



série benzimidazolone en 1960, et les pigments pyrroles d'iketopyrolo en 1986 [17]. La chimie du pétrole est la grande responsable de l'arrivée de fines nuances pigmentaires.

III. La classification des pigments

Il existe plusieurs types de classification des pigments, nous avons choisis la classification selon leur nature qui est indiquées à l'organigramme I.1. En fait, les pigments se répartissent en deux grandes classes chimiques : Organique et Inorganique (minéral), ils peuvent être naturels, synthétiques ou artificiels :



Organigramme I.1 : Classifications des pigments.

Espèce naturelle : c'est une espèce qui est extraite de la nature. Elle peut être d'origine :

- Minérale : terre (ocre), pierre semi-précieuse (malachite), oxydes de métaux (de fer, de cuivre, ...etc)
- Végétale : fleurs, racines, tiges,... Ce sont les plus fréquents. Par exemple, la garance (plante provenant d'Asie occidentale et centrale) peut produire une couleur rouge vif. L'indigo et le tournesol permettent de produire des couleurs bleues. La chlorophylle, quant à elle, permet la production de vert.



- Animale : moins fréquents, ils sont issus le plus souvent des insectes. Par exemple, le rouge peut être produit par le kermès (parasite des chênes) ou la cochenille du nopal.

Espèce synthétique : elle est identique à une espèce naturelle mais reproduite en laboratoire.

Espèce artificielle : c'est une espèce créée en laboratoire, n'existant pas dans la nature. Elle rentre donc dans la catégorie des espèces synthétiques [18].

Dans le tableau I.1 on donne quelques exemples de pigments selon leurs natures et leurs couleurs.

Tableau I.1 : Exemples de pigments.

Couleur	Nom	Naturel / Artificiel	Minéral / Organique
Bleu	Indigo	N	O
	Lapis-Lazuli	N	M
Rouge	Carmin	N	O (puce cochenille)
	Pourpre	N	O (Murex)
	Ocre	N	M
	Laque d'Alizarine	A	O
	Oxydes de Fer	A	M
Jaune	Safran	N	O
	Jaune de Chrome	A	M
	Jaune Azoïque	A	O
Vert	Vert de Malachite	N	M
	Oxyde de Chrome	A	M
	Phtalocyanine	A	O
Noir	Noir d'ivoire	N	O
	Bitume	N	M
	Noir de fumée	A	M
Blanc	Blanc de Meudon	A	M
	Blanc de Zinc	A	M

Il faut signaler qu'à partir du XIX^{ème} siècle, beaucoup de pigments naturels ont été reproduits par synthèse chimique. D'autres pigments de synthèse n'existent pas dans la nature, ont été synthétisés, comme la fuchsine, la mauvéine, les pigments azoïques, les quinacridones, et de nombreux autres.

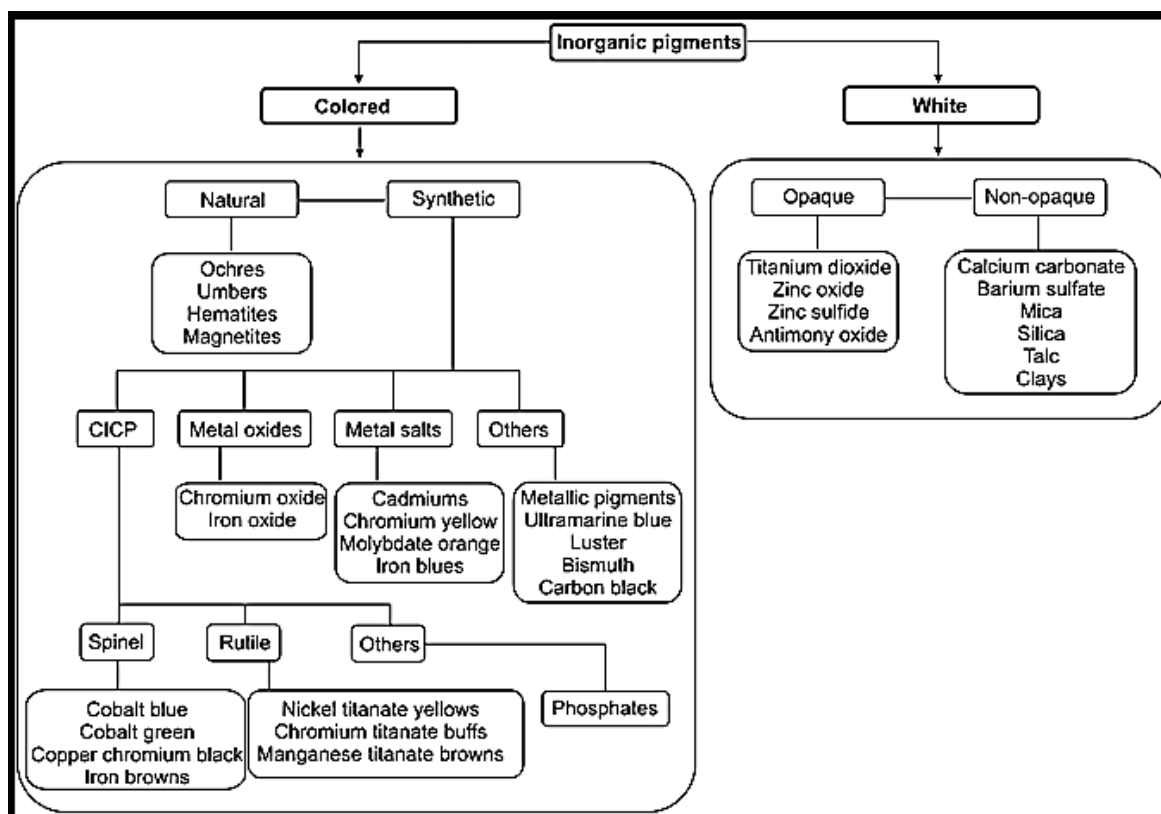


III.1. Les pigments inorganiques

III.1.1. Définition

Les pigments inorganiques se composent d'éléments chimiques autres que le carbone, donc d'une grande variété des composés inorganiques principalement de l'oxyde métallique et des sels de sulfure, les hydroxydes d'oxyde, le silicate, le sulfate, le carbonate [19]. Ce sont les pigments les plus stables à la lumière et à la chaleur [20].

Les pigments inorganiques les plus importants sont les pigments blancs (dioxyde de titane), noirs (noir de carbone) et colorés comme l'oxyde métallique (fer et chrome), sulfure de cadmium, chromates de plomb, ultramarin et bleu prussien [21]. La cause de la couleur du pigment inorganique est principalement due à la transition de charge. L'électron peut être transféré soit du ligand au métal, soit entre les métaux de différents états d'oxydation [21]. Ces pigments peuvent être classés en fonction de leur structure chimique, de leurs propriétés optiques ou de leurs propriétés technologiques. Une classification détaillée des pigments inorganiques en fonction de leur structure chimique et des sous-groupes de couleur est illustrée à l'organigramme I.2 [22].



Organigramme I.2 : Classification des pigments inorganiques [22].



III.1.2. Les pigments inorganiques naturels

Étaient déjà utilisés à l'époque préhistorique, pigment naturel ont été obtenus à partir de minéraux ou les roches contenant de l'oxyde de fer, ils étaient jaune, orange, rouge, brun et noir. Pour être utilisés, ces pigments sont triés, concassés, lavés et pulvérisés [23].

III.1.3. Les pigments inorganiques synthétiques

Pigments minéraux qui n'existent pas de façon naturelle; ils doivent être fabriqués de façon synthétique par l'homme (blanc de zinc, blanc de plomb, blanc de titane, jaune de Naples, bleu de Prusse, bleu de cobalt, bleu de céruléum, vert de cobalt, vert oxyde de chrome, etc.). Plusieurs opérations sont utilisées dans l'industrie pour fabriquer les pigments : la calcination (voie sèche ou humide), précipitation, filtration, lavage, broyage. Ces opérations ne sont pas nécessairement toutes utilisées pour un seul pigment [24].

III.2. Les pigments organiques

III.2.1. Définition

Les pigments organiques sont des composés à base de carbone. Ce sont des composés cycliques conjugués principalement basés sur le benzène, bien qu'existent certains composés hétérocycliques. Cette conjugaison produit un système chromophorique, avec d'autres groupes chimiques connus sous le nom d'auxochromes, qui donnent la couleur. Ces groupes auxochromiques tels que OH ou NH₂ sont des groupes donneur d'électrons, tandis que les groupes halogènes, carbonyles ou nitros sont accepteurs d'électron, l'effet global produit une population étendue d'électrons délocalisés qui sont excités facilement par la lumière visible et donc apparaît coloré [25].

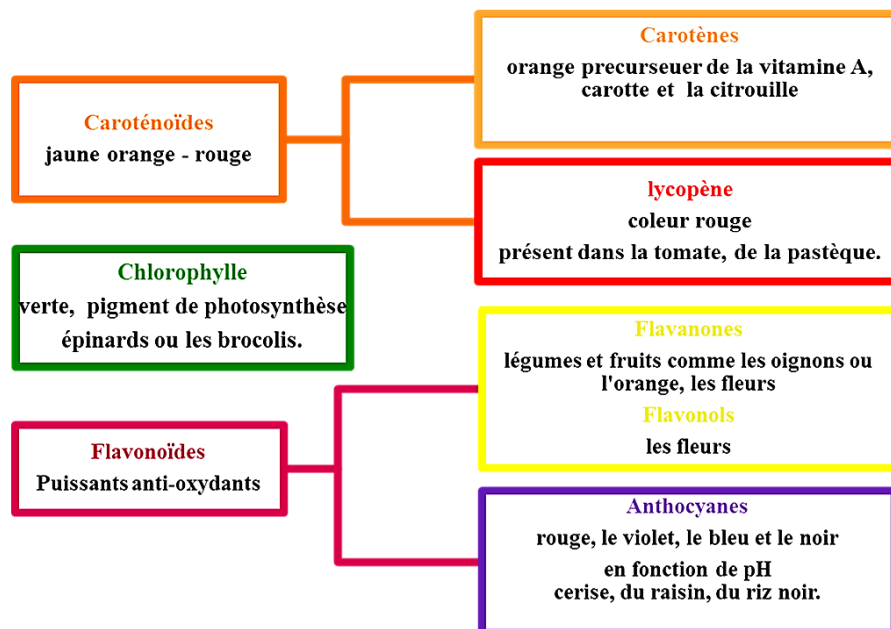
Les pigments organiques généralement plus brillants, plus purs et plus riches en couleur que les pigments inorganiques. Ils sont généralement plus sensibles à des influences de la lumière du soleil et à l'attaque chimique [26].

III.2.2. Les pigments organiques naturels

Les pigments organiques naturels sont connus depuis longtemps. Les pigments les plus importants étaient les extraits de plantes ou les extraits d'animaux. Ces pigments sont plus importants pour l'industrie textile, pour la production cosmétique et /ou alimentaire [27]. En fait, la couleur naturelle des aliments est due à des pigments. Ce sont des molécules contenant une structure chimique particulière appelée chromophore capable d'absorber certains rayons de la lumière visible. Leur



couleur dépend de leur spectre d'absorption et de réflexion des rayons lumineux. Les pigments issus des végétaux sont répartis en différentes catégories en fonction de leurs propriétés physiques (Organigramme I. 3) [28].



Organigramme I.3 : Les catégories des pigments issus des végétaux.

III.2.3. Pigment organique de synthèse

Les pigments organiques synthétiques sont dérivés de l'aniline, des phénols, de l'anthracite etc...[29]. La classe la plus nombreuse est celle des 'azoïques' dont la molécule contient une (monoazo) ou deux (disazo) liaisons $N=N$. Elle se subdivise ensuite selon la nature des groupements chimiques conjugués. Plus divers, les pigments 'non azoïques' sont classés suivant leur structure chimique (phtalocyanine, oxazine, anthraquinone, quinacridone, nitroso) [30].

III.3 La consommation mondiale des pigments.

La majorité des pigments inorganiques conviennent parfaitement à une utilisation dans une variété de produits de consommation tels que les peintures et les laques, les plastiques, les encres, les matériaux de construction, le papier, le verre et la céramique. La consommation mondiale de pigments pour 2012 illustrée à la figure I.4 confirme clairement la plus grande importance des pigments inorganiques par rapport aux pigments organiques[31].

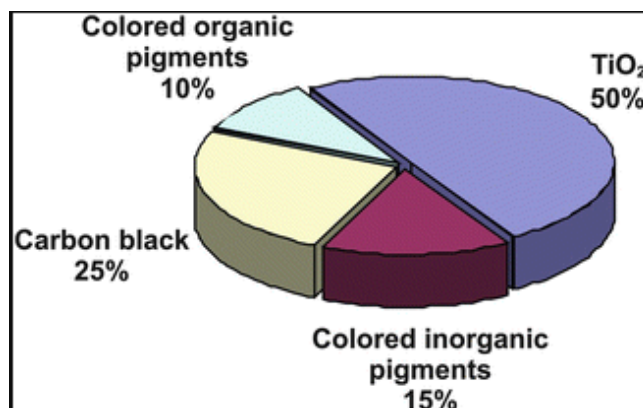


Figure I.4 : La consommation mondiale en pigment (2012).

IV. Nomenclature des pigments

Les pigments sont référencés dans un index, le “color index”, nomenclature internationale maintenue conjointement par la Society of Dyers and Colourists et par l’American Association of Textile Chemists and Colorists, qui permet aux fabricants de formuler leurs différentes nuances. Le nom des couleurs proposés par les fabricants peut différer d’un fabricant à l’autre mais le (ou les) pigment(s) utilisé(s) est précisé sur l’emballage. Dans cette nomenclature, un code à deux ou trois lettres et un à trois chiffre(s), associé à une formule chimique et un nom spécifique, définit chaque nuance :

- La première lettre détermine le type de pigment : **P** pour pigment et **N** pour pigment naturel.
- La deuxième (ou les suivantes) précise(nt) le ton (famille de couleur). Elle correspond à la première (ou aux) première(s) lettre(s) du ton en anglais :

- W pour White « blanc » ;
- Y pour Yellow « jaune » ;
- O pour Orange « orange » ;
- R pour Red « rouge » ;
- B pour Blue « bleu » ;
- G pour Green « vert » ;
- V pour Violet « mauve » ;
- Br pour Brown « brun » ;
- Bk pour Black « noir ».



Cette deuxième lettre est suivie d'un numéro qui catégorise le pigment. A titre d'exemple dans les tons jaune, PY35 = Pigment Yellow nuance 35, soit un pigment jaune de cadmium [32].

V. Les propriétés des pigments

Les informations données concernant chaque pigment sont [33] :

- Nom commun (Nomenclature Color Index)
- Origine (organique, inorganique, minérale, animale ou végétale)
- Composition chimique
- Opacité/Transparence (1 = Opaque, 4 = Transparent)
- Résistance à la lumière (I = Excellente, IV = Faible)
- Absorption (Quantité d'huile pour 100g de pigments)
- Toxicité (A = Non toxique, D = Toxique)
- Autres noms (Les différentes appellations historiques et marchandes)
- À propos (Couleur, utilisation, mises en gardes...)
- Observations (Remarques lors de la dispersion, du broyage et de l'application de la couleur)
- Pigments de même famille (Pigments ayant une composition chimique semblables)

V.1. Indice de réfraction d'un pigment

Toute matière réfracte les rayons lumineux qui lui parviennent selon un certain angle appelé indice de réfraction. Chaque substance possède donc un indice de réfraction propre. Pour déterminer l'indice de réfraction d'une pâte colorée, il faut tenir compte de l'indice de réfraction du pigment et de celui du liant qui la compose.

V.2. La granulométrie

C'est-à-dire la taille et la forme des particules d'un pigment, influence à l'opacité ou la transparence d'un pigment pour chaque type de pigment. Il existe une dimension de particules optimales favorisant une plus grande réfraction de la lumière. Donc un pigment peut être transparent, semi-transparent ou opaque.

V.3. Le pouvoir colorant d'un pigment

Liée à la taille des particules, généralement, plus les particules d'un pigment sont petites, plus son pouvoir colorant est important, les pigments organiques de synthèse, possèdent un pouvoir colorant très élevé [32].



V.4. Résistance Chimique

Pour déterminer la résistance chimique de pigment il faut le soumettre à un milieu alcalin ou acide. Les tests de résistance chimique peuvent être effectués soit par contact direct entre le pigment et le réactif, soit par contact du réactif au milieu dans lequel le pigment a été dispersé [34].

Le tableau I.2 présente les propriétés de quelques pigments de couleurs différentes.

Tableau I.2 : Les propriétés de quelques pigments.

Famille	Nom de pigment	Stabilité à la lumière	Pouvoir couvrant	Pouvoir colorant
Blancs	blanc de plomb	xxx	O	C
	blanc de zinc	xxx	O à T/2	C
	blanc de titane	xxx	O	TC
noirs	noir de fumée	xxx	O	C
	noir d'ivoire	xxx	T/2 à T	N
	noir de pêche	xxx	T	C
Rouges	ocre rouge	xxx	O	C
	vermillon	xx	TO	C
	carmin de garance	x à xx	O à T	C
Jaunes	ocre	xxx	O à T/2	C
	de Naples	xxx	O	C
	de cadmium	xx	O	TC
Bleus	de cobalt	xxx	O à T/2	C
	outremer	xxx	T/2 à T	C à N
	de céruléum	xxx	TO à O	C
Divers	orange de cadmium	xxx	TO	TC
	terre vere	xxx	TO	TC
	terre d'ombre naturelle	x	T/2 à T	C
	terre d'ombre brûlée	xx	O à T	TC
	terre de Sienne brûlée	xxx	O à TO	C à TC
	sepia	xxx	TO	TC



N.B.:

La stabilité à la lumière:

XXX : très solide
XX : solide
X : moyennement solide

Le pouvoir couvrant :

TO : très opaque
O : opaque
T/2 : demi-transparent
T : transparent

Le pouvoir colorant :

TC : très colorant
C : colorant
N : peu colorant [35].




VI. Exemples de quelques pigments

Partant de notre travail expérimental, nous avons pris comme exemple les pigments de deux couleurs différentes : le bleu et le vert. La liste des autres pigments est donnée à l'annexe 1.

✚ **Le Bleu :** nous avons choisie seulement 5 types de pigments, le reste des pigments de la couleur bleu est listé dans l'annexe 1.

	<p>Bleu de Prusse Autres appellations: Bleu de Berlin, Bleu hussard. Composition: Ferrocyanure ferrique. Formule chimique: $\text{Fe}_4[(\text{CN})_6]_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$[36]. Origines: Est un pigment inorganique de synthèse de couleur bleue. Découvert au hasard en 1706 à Berlin par par Johann Jacob vonDiesbach et Johann Conrad Dippel.[37]. Commentaire: le bleu de Prusse n'est pas toxique. En revanche, il est peu stable à la lumière et les milieux alcalins le détruisent. Mais son pouvoir colorant est très élevé et, mélangé à d'autres couleurs, il produit des tons admirables et transparents. [38] . Opacité: Semi opaque, Numéro du pigment: PB 27.</p>
	<p>Indigo Composition: couleur d'origine végétale. Formule chimique: $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$. Origines: L'indigo, tiré de l'indigotier, produit essentiellement aux Indes. L'indigo arrive en Europe au XIIIème siècle. Commentaire: L'indigo possède un très fort pouvoir colorant stable à la lumière de soleil, ne détruits pas avec l'ébullition, insoluble dans l'eau savonneuse, utilisé surtout pour teinter les textiles [38]. À la fin du XIX^e siècle, en 1878, le chimiste allemand A. von Baeyer découvre un procédé de synthèse chimique de l'indigotine.[39]. Opacité: Semi-transparent, Numéro du pigment: PB 1.</p>
	<p>Bleu outremer (substitut) Autres appellations: Ultramarine, bleu outremer français. Composition: Silico-aluminate de sodiums polysulfurés. Formule chimique: $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}$ (Formule de base). Origines: Découvert au 1827par Jean-Bstiste Guimet, le bleu outremer artificiel remplace le Lapis Lazuli connu depuis l'antiquité, mais dont le</p>



	<p>coût est très élevé [40]. Commentaire: a un pouvoir colorant faible, résiste la chaleur stable à la lumière, le pigment n'est pas affecté par l'ammoniac ou les milieux alcalins, mais il est très facilement décomposé par les acides minéraux dilués comme HCl [41]. Opacité: Semi opaque, Numéro du pigment: PB 29.</p>
	<p>Azurite Autres appellations: malachite bleue, chessylite, bleu d'Allemagne, bleu des montagnes. Composition: Carbonate hydraté de cuivre. Formule chimique: $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$. Origines: Utilisé comme pigment de peinture dès la quatrième dynastie en Égypte, c'est un minéral naturel est trouvé dans les zones supérieurement oxydées, utilisé sous forme d'un pigment par les Européens dans les moyen-âges [42]. Commentaire: Pour préparer l'azurite il doit simplement broyer, réduit en poudre, lavé et tamisé, donnant des tons allant du bleu au bleu vert lorsque le pigment est broyé grossièrement donne une couleur bleue foncée, si broyé finement il donne une couleur plus claire [43]. Opacité: Transparent, Numéro du pigment: PB 30.</p>
	<p>Bleu de cobalt Autres appellations: le bleu de Thénar. Composition: Aluminat de cobalt. Formule chimique: $CoAl_2O_4$. Origines: Le beau bleu de cobalt découverte la première fois par Thénard en 1803 par mélange l'oxyde d'aluminium avec du phosphate de cobalt ou d'arséniate de cobalt. Commentaire: Très beau bleu stable dans la chaleur, les acides... Pigment assez cher [44]. Opacité: Opaque, Numéro du pigment: PB 28.</p>

✚ **Le Vert :** nous avons choisie seulement 4 types de pigments, le reste des pigments de la couleur verte est listé dans l'annexe 1.

	<p>Malachite (Russie) Autres appellations: Vert de montagne. Composition: Carbonate hydraté de cuivre. Formule chimique: $Cu_2(CO_3)(OH)_2$. Origines: Malachite est un minéral présent dans de nombreuses régions du monde dans les zones supérieurement oxydées sous forme</p>
--	--



	<p>des gisements de cuivre d'une couleur verte. Il est généralement associé dans la nature à l'azurite, il se trouve dans la Russie.</p> <p>Commentaire: stable à la lumière et l'atmosphère normale. Lorsqu'il est chauffé à un rythme lent, la malachite finement divisée perd du poids par une perte d'eau à partir d'environ 200°C, et à 600°C. La malachite n'est pas affectée par l'hydroxyde de sodium dilué à froid, mais noircit lorsqu'il est réchauffé dans ce réactif; il est décomposé par des acides dilués, même de l'acide acétique, avec la libération de bulles de gaz carbonique [41].</p> <p>Opacité: Transparent, Numéro du pigment: PG 39.</p>
	<p>Terre verte (Vérone)</p> <p>Autres terres "cousines": Terre de Bohême, terre verte de Chypre.</p> <p>Composition: Terre naturelle qui se compose des différents matériaux siliceux de couleur verte grisâtre est constituée principalement de deux minéraux d'argile étroitement liés, le cédonite et la glauconite, le cédonite est traditionnellement considéré comme un mica d'octahedral riche en magnésium et glauconite ce sont des argiles riches en fer.</p> <p>Origines: Les terres vertes largement trouvées dans le monde les pigments sont largement utilisées tout au long des XVIIIe et XIXe siècles [45].</p> <p>Commentaire: utilisé dans la peinture à fresques. La terre verte est partiellement soluble dans les acides et les milieux alcalins, fournissant facilement les ions ferreux et ferriques lorsqu'est chauffé, le pigment devient brunâtre en formant ce qu'on appelle la terre verte brûlée [46].</p> <p>Précautions d'utilisation: aucune</p> <p>Opacité: Transparent, Numéro du pigment: PG 23.</p>
	<p>Vert de chrome</p> <p>Composition: oxyde verte de chrome.</p> <p>Formule chimique: Cr₂O₃.</p> <p>Origines: Découvert par J.M.W. Turner, Somer Hill, au XIXème siècle, Ce pigment inorganique de synthèse ou minéral naturel (l'Eskolaire).</p> <p>Commentaire: Le pigment est résistant aux acides et aux alcalines, très opaque et très solide, utiliser par les artistes comme colorant dans les usines de porcelaine et céramique, c'est un pigment toxique.</p> <p>Précautions d'utilisation: Ne pas avaler [47].</p> <p>Opacité : opaque, Numéro du pigment: PG 17.</p>
	<p>La chlorophylle</p> <p>Origines: Extrait des feuilles des plantes.</p> <p>Commentaire: Pigment organique naturel de couleur vert, présent dans toutes les parties vertes des plantes. Elle peut absorber l'énergie lumineuse qui est utilisé dans le chloroplaste pour la photosynthèse [48].</p>



VII. Utilisations des pigments, risques et prévention

VII.1. Utilisations des pigments

- Les pigments sont utilisés principalement dans les peintures et les teintures (Fig. I.5.a et b respectivement).
- De nombreuses substances naturelles sont utilisées dans les médicaments, les aliments, les cosmétiques et dans d'autres produits. Les chlorophylles, caroténoïdes et xanthophylles sont les principaux pigments naturels utilisés (Fig. I.5.c). Beaucoup de pigments ont une activité pharmacologique bien connue dans les maladies telles que le cancer et les maladies cardiovasculaires et cela a souligné l'importance pigmentaire pour les êtres humains [49].

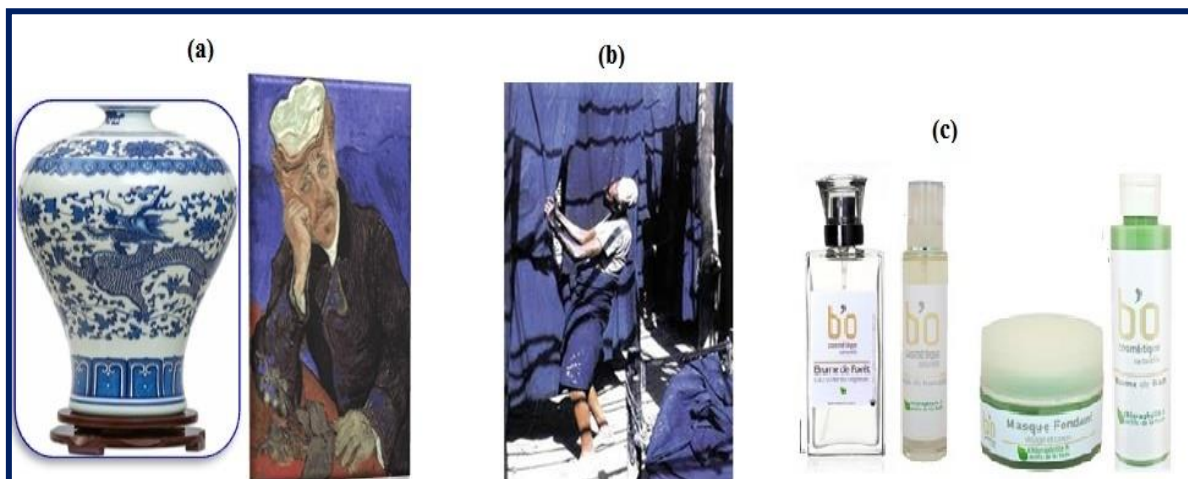


Figure I.5 : (a) La peinture des porcelaines et du tableau (Van Gogh 1980) par le bleu de Cobalt, (b) la teinture par l'indigo et (c) exemple de cosmétiques à base de chlorophylle.

- Les pigments donnent des couleurs spécifiques aux aliments (Tab. I.3). Les pigments naturels ont des fonctions importantes: photosynthèse (chlorophylle et caroténoïdes), antioxydants (polyphénols, caroténoïdes), transport de l'oxygène et le dioxyde de carbone (hémoglobine, myoglobine), protection contre les UV chez l'homme et d'autres vertébrés (mélanine) [49].



Tableau I.3 : Les principaux pigments dans les aliments.

Aliments*	Principaux pigments
Viandes	Hémoglobine, myoglobine
Légumes verts (chou, brocoli, avocat, kiwi...)	Chlorophylle, lutéine, indoles
Fruits violets/bleus (mûres, prunes, cassis, prunes, olives, aubergines...)	Anthocyanines, composés phénoliques
Fruits rouges (poivrons rouges, framboises, fraises, cassis...)	Anthocyanes, lycopène, bêta-carotène
Abricots, ananas, carottes, citrouille, oranges, pommes de terre	Bêta-carotène, flavonoïdes
Maïs	Cryptoxanthine, antheraxanthine et zéaxanthine
Pommes, citron, cacao, raisin, oignons jaunes	Flavonoïdes
Thé, café	Tannins, composés phénoliques
Saumon, crevettes, crabes, truite, omble arctique	Astaxanthine, cathaxanthine et astacène

VII.2. Les risques des pigments sur la santé

➤ Les pigments inorganiques :

De nombreux pigments inorganiques sont responsables de pathologies particulières dues à la présence des métaux lourds.

Les pigments de plomb :

Les pigments de plomb sont largement utilisés comme constituants anticorrosifs dans les peintures protectrices de corrosion. Le plomb divalent peut remplacer le calcium et ainsi peut être conservé dans le corps de longues périodes par accumulation dans l'os. La solubilité complète dans l'acide rend ce pigment dangereux à utiliser dans toutes les peintures [50].

Les principales maladies causées par les pigments du plomb, maladies cardiovasculaires. Ces pigments dangereux chez les enfants sont associés à un diagnostic accru de problèmes de comportement liés à l'attention et à une diminution de la performance cognitive [51].

Les pigments de chromates :

L'inhalation chronique des pigments Cr(VI) contenus dans les poussières est cancérigène chez les animaux et pour l'homme, les pigments des chromates peuvent provoquer cancer du tube digestif et en particulier du cancer de l'estomac, de cancer du



poumon, cancers du pancréas. Ils induisent irritations cutanées et d'autres dangers chimiques [52,53].

Les pigments de cadmium :

Le cadmium est un métal lourd toxique est présent dans une large gamme de produits plastiques contemporains aussi et céramique et les peintures. Le plus grand risque pour les consommateurs est l'utilisation de pigments Cd dans les émaux des verres à boire décorés et les vieux jouets aux couleurs vives [54] :

- Le cadmium est excrété très lentement, s'accumulant dans le foie et les reins.
- L'exposition par inhalation provoque la fièvre et l'œdème pulmonaire.
- Les lésions rénales peuvent être causées par l'inhalation répétée de toutes les formes de cadmium [55].

Les pigments de cobalt :

Le cobalt provoque des allergies cutanées et une irritation, sa poussière cause de l'asthme professionnel. La poudre de métal de cobalt et l'oxyde cobaltique sont des cancérigènes chez les animaux et pour l'homme [56].

➤ **Les pigments organiques :**

La plupart des pigments organiques naturels ne sont pas toxiques. Seul un faible pourcentage des pigments synthétiques. Les pigments synthétiques sont dangereux parce qu'ils contiennent des impuretés hautement toxiques telles que les amines aromatiques et les métaux lourds. Les pigments de benzidine peuvent provoquer le cancer de la vessie [57], irritation de la peau et de la muqueuse. L'encre peut être dangereuse pour la santé. Certaines encres, utilisées dans les imprimantes et même celles trouvées dans un stylo commun, peuvent être nocives [57].

VII.3. La prévention des risques chimiques des pigments

Cette large utilisation des pigments dans l'industrie et l'artisanat nécessite, par des mesures de prévention appropriées, de réduire toutes ces expositions pour diminuer fortement les risques professionnels associés : substitution des produits les plus nocifs par des produits non toxique ou moins toxique, généralement les dioxydes de titane, oxyde de zinc, oxyde de fer, bleu outremer, le bleu prussien sont considérés comme des pigments non toxiques [19].



mise en place d'une organisation du travail adaptée (installations automatiques, machines fermées étanches), aménagement des postes et des lieux de travail (systèmes d'aspiration de poussières et de fumées, ventilation), équipements individuels de protection adéquats, respect des règles d'hygiène au travail, information et formation à la sécurité des opérateurs, surveillance médicale renforcée...

VIII. Généralités sur les pigments choisis pour cette étude

VIII.1. Les pigments inorganiques: L'aluminate de cobalt

Le pigment bleu CoAl_2O_4 était à l'origine connu comme le bleu de Thenard après sa première synthèse par Louis-Jacques Thenard en 1802. Il a été produit en chauffant un mélange de sels de cobalt et l'oxyde d'aluminium et avait une teinte très pure. Il est resté un choix populaire pour plus d'artistes et a dominé la palette d'artistes jusqu'à ce que le bleu outremer synthétique soit découvert [58].

Ce pigment est inorganique avec des effets optiques impressionnants et une stabilité chimique [59]. C'est un pigment céramique crucial parce qu'il a d'excellentes performances de couleur, une force de teinture exceptionnelle et une résistance à haute température, par conséquent, le pigment bleu CoAl_2O_4 a été largement utilisé pour les applications de coloriage de céramiques, revêtement de réflecteur proche infrarouge élevé, émaux de porcelaine, verre, l'application à grande surface de la technologie d'impression d'encre [60] et ainsi de suite.

L'oxyde d'aluminium de cobalt se forme dans le système cubique avec la structure spinelle dont on va faire sa description dans ce qui suit.

VIII.1.1. La structure spinelle

La structure spinelle a été déterminée pour la première fois par Bragg (1915) et Nishikawa (1915), [61,62]. Le nom est obtenu à partir du minéral dont la composition est MgAl_2O_4 [63]. Les oxydes à structure spinelle répondent à la formule chimique $(A)[B]_2\text{O}_4$. Les parenthèses représentent les sites interstitiels tétraédrique (A) et les crochés représentent les plus grands sites interstitiels octaédrique [B] [64].



VIII.1.2. Description de la maille

La structure spinelle peut être décrite comme empilement cubique à face centrées d'anions (Fig. I.6.a) dans lequel la moitié des sites octaédrique est occupée par un cation (B) et un huitième des sites tétraédriques par le deuxième cation (A) [65].

La maille unitaire est une maille rhomboédrique contenant deux groupes formulaires AB_2O_4 . Comme elle n'est pas commode pour décrire la structure, nous décrivons dans la suite la plus petite maille multiple cubique. Cette maille contient 8 groupes formulaire AB_2O_4 , donc 32 anions (et 24 cations) associés à 32 sites octaédriques dont 16 sont occupés par [B] et 64 sites tétraédriques dont 8 seulement sont occupés par des cations métalliques (A) [66,67].

Une autre façon de voir la structure spinelle est la suivante (Fig. I.6.b) : on construit un réseau CFC d'atomes A. Cela définit 8 octants contenant chacun un cube. Les anions oxygène sont positionnés de la même façon : ils forment les sommets d'un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$. Il y a deux types de cubes : les cubes A qui contiennent un cation A en position tétraédrique et dont un sommet sur deux est un atome d'oxygène ; les cubes B sont vides et leurs sommets sont constitués d'atomes d'oxygènes qui alternent avec des cations B. Ainsi, les sites A forment dans la maille cubique deux sous réseaux cubiques à faces centrées translattés l'un par rapport à l'autre de $a\sqrt{3}/4$ le long de la direction [111]. Les sites B occupés, comme les atomes d'oxygène, ils sont situés au quart de la diagonale de l'octant en partant de quatre des huit sommets de l'octant. Ils forment un tétraèdre inscrit dans un cube d'arête $a/4$.

Dans cette structure, la position des ions oxygène est précisée par la valeur du paramètre u qui est exprimé par une fraction du paramètre de maille. Ce paramètre détermine la distance (R) entre un anion O^{2-} et un cation dans le site Td ou un cation dans le site Oh [68] :

$$R_{td} = a\sqrt{3(u - 1/8)},$$

$$R_{Oh} = a\sqrt{(3u^2 - 2u + 3/8)}$$

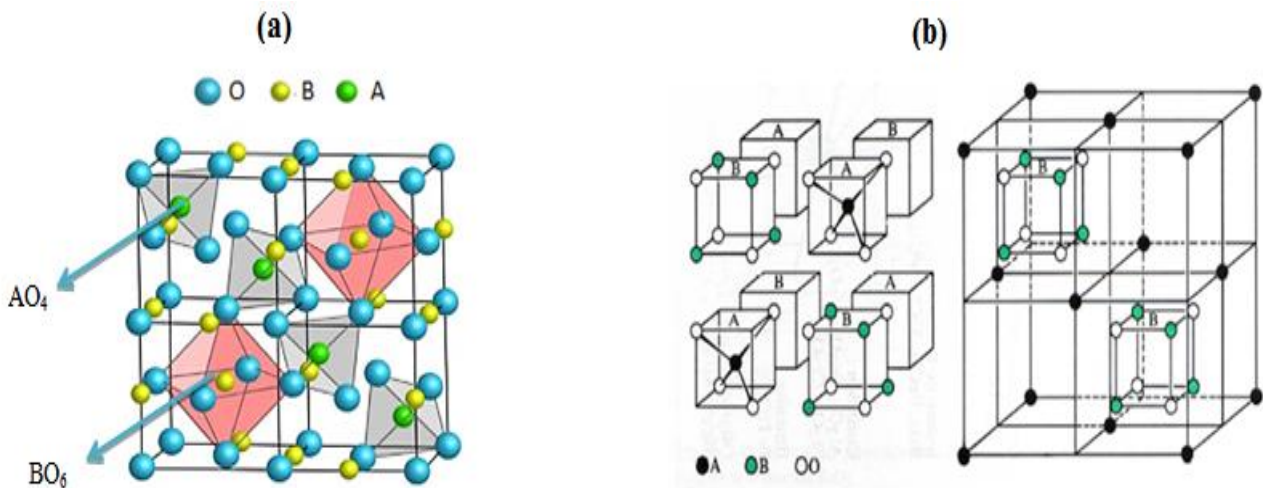


Figure I. 6 :(a) Schéma de la structure spinelle dont son mis en évidence les tétraèdres et les octaèdres et (b) Nouvelle description de la structure spinelle [64].

La structure cristalline de type spinelle adopte le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Les cations A occupent les positions 8a de Wychoff (centre de symétrie $\bar{4}3m$, au $1/8, 1/8, 1/8$), les cations B occupent les positions 16d de Wychoff (centre de symétrie $\bar{3}m$ au $1/2, 1/2, 1/2$) [69]. Pour l'oxygène l'emplacement dépend du paramètre u ($u = 0.25$ pour un spinelle idéale) qui occupent les positions 32e (u, u, u) = $(1/4, 1/4, 1/4)$ [70].

La charge formelle donnée par la condition d'électro-neutralité : $Q_A + 2Q_B + 4Q_O = 0$ où Q_A et Q_B la charge des cations A et B, Q_O la charge de l'anion (-2) pour les spinelles oxyde, si $Q_A = 2$ et $Q_B = 3$ on définit les spinelles 2-3 et si $Q_A = 4$ et $Q_B = 2$ on définit les spinelles 4-2 [71].

VIII.1.3. Les différents types des spinelles

- ❖ **Le spinelle normal:** La formule est $(A)[B_2]O_4$, les cations A^{2+} occupent les sites tétraédriques et les cations trivalents B^{3+} occupent les sites octaédriques.
- ❖ **Le spinelle inverse :** La formule est $(B)[AB]O_4$, la moitié des cations B^{3+} occupe les sites tétraédriques, l'autre moitié des cations B^{3+} et les cations A^{2+} étant situé sur les sites octaédriques.
- ❖ **Les spinelles mixtes :** Ou appelé désordonné, dans de nombreux cas, la répartition des cations sur les deux sites est plus complexe. On parle alors de spinelles mixtes [72].

On utilise le paramètre λ qui donne des informations sur la répartition des cations dans les sites interstitiels de l'arrangement compact des ions O^{2-} , la formule d'un tel oxyde



s'écrit de la façon suivante : $A_{1-2\lambda}^{2+} B_{2\lambda}^{3+} [A_{2\lambda}^{2+} B_{2-2\lambda}^{3+}] O_4^{2-}$, où λ représente le taux d'inversion ou degré d'inversion ($0 \leq \lambda \leq 0.5$) :

$\lambda = 0$: le spinelle est dit « normal », la formule chimique du composé est : $A^{2+} B_2^{3+} O_4$.

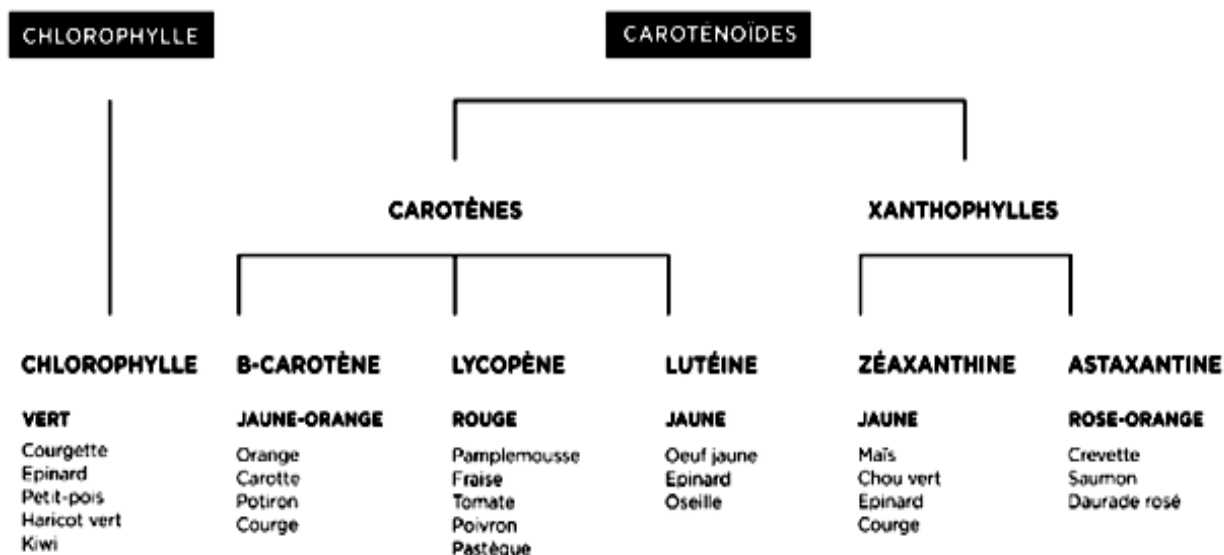
$0 < \lambda < 0.5$: le spinelle est dit statiquement désordonné

$\lambda = 0.5$: le spinelle est dit « inverse », la formule chimique du composé est : $B^{3+} (B_{0.5}^{3+} A_{0.5}^{2+})_2 O_4$

Généralement le degré d'inversion dépend de la technique de préparation, il convient donc de noter que λ ne peut être considéré comme propriété intrinsèque du spinelle; pendant qu'il peut être sensiblement changé par un traitement thermique approprié [72].

VIII.2. Les pigments organiques

Les plantes produisent une incroyable diversité de pigments associés à de nombreuses fonctions physiologiques et/ou biologiques : photosynthèse, reproduction. Il existe plusieurs types de pigments dans les feuilles (ou les végétaux) : les chlorophylles (vert), les caroténoïdes (jaune, orange) (organigramme I.4) [49] et les anthocyanes (rouge). Le vert masque les autres pigments dont les couleurs n'apparaissent que lorsque la chlorophylle a disparu, à l'automne pour les feuilles ou à maturité pour les fruits.



Organigramme I.4 : Les deux grandes familles de pigments végétaux.

VIII.2.1. La chlorophylle : Pigment organique naturel

Son étymologie remonte au grec: kloros signifie « vert » et phyllon signifie « feuille » [73].



La chlorophylle est le principal pigment photosynthétique (fabrication du sucre à partir du gaz carbonique capté dans l'atmosphère et de l'eau), elle est présente chez presque tous les organismes photosynthétiques et est à l'origine de leur couleur verte car elle absorbe fortement la lumière visible dont les longueurs d'onde correspondant au bleu et au rouge mais laisse filtrer une grande partie de la lumière verte [74].

Notons que la chlorophylle a d'important et bon effet sur la santé, nous les avons résumés dans la figure I.7.a. La figure I.7.b présente quelques produits pharmaceutiques à base de chlorophylle.



Figure I.7: (a) Les activités de la chlorophylle, (b) exemples de produits pharmaceutiques à base de chlorophylle.



❖ Structure chimique de la chlorophylle

La chlorophylle est une chlorine (quatre noyaux pyrroles en cercle), chélatant un atome de magnésium au centre, ainsi qu'un alcool à longue chaîne, le phytol. La présence de nombreuses doubles liaisons conjuguées, dans sa structure, permet une interaction avec le rayonnement lumineux et son absorption [75].

Il existe différentes formes de chlorophylles, dont les seules présentes chez les végétaux supérieurs sont la chlorophylle A et la chlorophylle B. Les autres formes (chlorophylles C et D) présentes chez certaines algues ou bactéries et sortent du cadre de notre étude. Comme le montrent la figure I.8 et le tableau I.4, la structure des formes A et B de la chlorophylle est quasi identique, à l'exception d'une fonction aldéhyde située sur la chlorine [74].

Tableau I.4 : Caractéristiques physico-chimiques des chlorophylles A et B [74].

	Chlorophylle A	Chlorophylle B
Formule chimique	$C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$	$C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$
Masse molaire (g.mol)	893.5	907.5

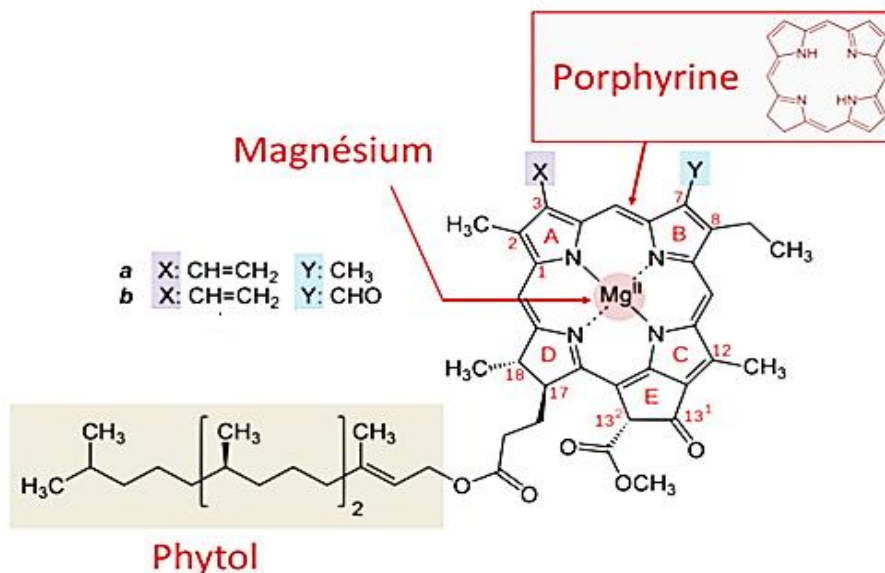


Figure I.8: La structure des chlorophylles A et B.

VIII.2.2. Les caroténoïdes

Les caroténoïdes sont naturellement présents toute l'année dans la feuille, même lorsque la chlorophylle disparaît.



Les caroténoïdes sont présents chez de nombreux êtres vivants, végétaux, animaux et microorganismes. Ce sont des pigments photosynthétiques d'apparence orangée ou jaune, liposolubles, appartenant à la famille des terpénoïdes en C40.

❖ **La structure :** Les caroténoïdes sont des molécules lipidiques appartenant à la famille des terpènes. Les terpènes représentent une grande classe de composés à fonctions très variées. Les caroténoïdes sont des tétraterpènes [74]; ce sont des composés hydrophobes à structure hydrocarbonée de quarante atomes de carbone. Deux classes de caroténoïdes peuvent être différenciées en fonction de leur structure (Fig. I.9) :

- Les carotènes : caroténoïdes essentiellement hydrocarbonés. On distingue 2 formes principales : α -carotène et β -carotène [74];

- Les xanthophylles : caroténoïdes modifiés par un groupement fonctionnel oxygéné (synthétisés à partir des carotènes). Ils comportent un atome d'oxygène généralement sous forme de fonction alcool. On distingue 5 de xanthophylles : lutéine, zéaxanthine, violaxanthine, anthéroxanthine et néoxanthine [74].

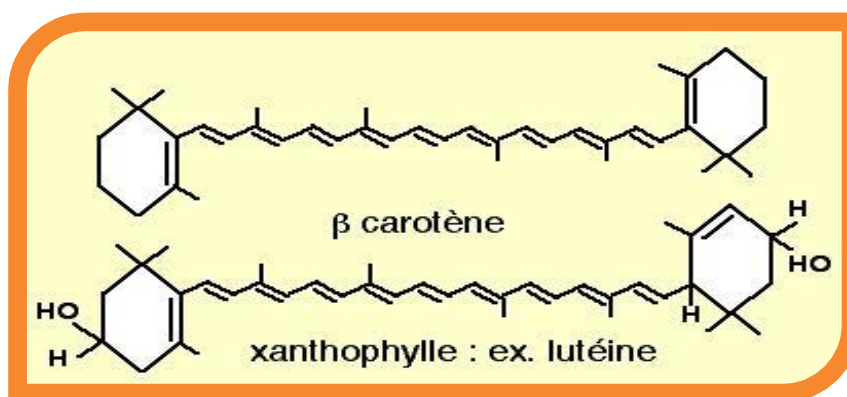


Figure I.9 : Structure chimique de β carotène et xanthophylle.

❖ **Les bienfaits des caroténoïdes:**

- ✓ Certains pigments caroténoïdes comme le carotène sont transformés en vitamine A dans le corps humain. C'est une vitamine très antioxydante. Elle a un rôle protecteur contre les infections. Elle favorise la croissance des os et une bonne vision. Elle préserve la bonne santé de la peau.



- ✓ Les caroténoïdes sont tous de puissants antioxydants. Ils sont très efficaces pour protéger les membranes des cellules en formant, avec les radicaux libres, des composés très stables et inoffensifs.
- ✓ Ils ont aussi un impact sur le ralentissement du vieillissement cérébral.

La figure I.10 présente quelques produits pharmaceutiques à base de caroténoïdes.



Figure I.10 : Exemples de produits pharmaceutiques à base de caroténoïdes.

Références bibliographiques

Référence bibliographique

- [1] **R. lambourne , T.A. strivens**, Eds, Paint and surface coatings theory and partice, Abington, Woodhead Publishing, 1999.
- [2] **W. A. Ahmad, W. Y. W. Ahmad, Z. A. Zakaria, N. Z. Yusof**, , In Application of Bacterial Pigments as Colorant, Heidelberg, Springer, 2012.
- [3] **L. D. Rhein, M. Schlossman, A. O'Lenick, P. Somasundaran**, Surfactants in Personal Care Products and Decorative Cosmetics. Boca Raton. CRC Press. 2006.
- [4] **Q.Fan**, Chemical Testing of Textiles, Britches, CRC Press, 2005.
- [5] **G. Pierre, P. Paul**, Peintures et Vernis, France, Hermann, 1994.
- [6] **A. orin**, Tomographie par cohérence optique spectroscopique en plein champ : application à l'analyse des pigments des couches picturales, Thèse de doctorat Universite Pierre et Marie Curie, 2012.
- [7] **G. Pfaff**, Special effect pigments: technical basics and applications, Vincentz Network GmbH & Co KG, Germany,2008 .
- [8] **F. Perego**, Dictionnaire des matériaux du peintre, Belin, 2005.
- [9] <https://www.aquaportail.com/definition-1814-pigment.html>.
- [10] **D. E. Metzler**, Biochemistry (2 Volume Set): The Chemical Reactions of Living Cells,USA Elsevier, 2003.
- [11] **N. Redfern**, The Bigfoot Book: The Encyclopedia of Sasquatch, Yeti and Cryptid Primates, Visible Ink Press, 2015 .
- [12] **M. V. Orna**, The chemical history of color, New York, Springer, 2012.
- [13] **G. Rapp**, Archaeomineralogy, Berlin, Heidelberg New York, Springer, 2009.
- [14] **H. G. Edwards, & P. Vandenabeele**, (Eds.), Analytical archaeometry: selected topics, Royal Society of Chemistry, 2012.
- [15] **R. A. Faleer**, Church woodwork in the British Isles, 1100-1535: an annotated bibliography, Scarecrow Press, 2009.

Références bibliographiques

- [16] **G. Buxbaum, G. Pfaff**, Industrial Inorganic Pigments, Weinheim, WILEY-VCH, 2005.
- [17] **W. Herbst, & K. Hunger**, Industrial organic pigments: production, properties, applications, Weinheine, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2006.
- [18] **W. Merriam**, Webster's New Dictionary of Synonyms: A Dictionary of Discriminated Synonyms with Antonyms and Analogous and Contrasted Words, Merriam Webster, 1984 .
- [19] **G. Pfaff**, Inorganic pigments, Germany, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2017.
- [20] **J. Murphy**. Ed, Additive for plastics handbook. USA, Elsevier Science, 2001.
- [21] **D. Sirikittikul**. Modification of pigment surface with polymer Monolayers , Gottingen, CUVLLIER VERLAG, 2004.
- [22] **T. Jesionowski, F. Ciesielczyk**, Pigment, Inorganic. In: Luo R. (eds) Encyclopedia of Color Science and Technology. Springer, New York, 2013.
- [23] **N. Wacker**, La peinture à partir du matériau brut et le rôle de la technique dans la création d'art. Paris, Éditions Allia, 2004.
- [24] **William J. Barrett George A. Morneau, John J. Roden**, Waterborne Wastes of the Paint and Inorganic Pigments Industries, National Environmental Research Center, Office of Research and Development, US Environmental Protection Agency, USA, 1974.
- [25] **H. Butler**, Ed, Poucher's perfumes, cosmetics and soaps, Dordrecht, Springer Science & Business Media, 2000.
- [26] **R. d'Agostino, P. Favia, F. Fracassi**, Eds, Plasma processing of polymers, USA, Kluwer academic publisher, 1997 .
- [27] **A. Pandey, C. R. Soccol, C. Larroche**. Eds, Current developments in solid-state fermentation. New York, Springer Science, 2008.
- [28] **K. M. Davies**, Plant Pigments and Their Manipulation, Oxford, Blackwell, 2004.
- [29] **P. Philippot, L. Mora**, Technique et conservation des peintures murales, Editrice Bologna, compositori, 1977.

Références bibliographiques

- [30] **N. Sonoda, J. P. Rioux, A. R. Duval**, Identification des matériaux synthétiques dans les peintures modernes. II. Pigments organiques et matière picturale, *Studies in conservation*, 38, 99-127, 1993.
- [31] **D.Garo**, Pigments – a growth market. *Eur. Coat. J.* **1**, 10–13 2012.
- [32] **I. Roelofs, F. Petillion**, la couleur expliquée aux artistes, France, Groupe Eyrolles, 2012.
- [33] De Langlais, Xavier, La technique de la peinture à l'huile, Paris : Flammarion, p.281 à p.321, 1959.
- [34] Oil and Colour Chemists' Association, *SURFACE COATINGS RAW MATERIALS AND THEIR USAGE*, British, Springer, 1993.
- [35] **R. MQRAN**, Secrets de peintres, Éditions Fleurus, 1 994.
- [36] **R. M. Christie**, Colour Chemistry, Britain Royal Society of Chemistry, 2015.
- [37] **A. Wurtz**, Dictionnaire de chimie pure et appliquée 2^{ème} partie. 1897. Hachette, France/Wurtz, C. A. Dictionnaire de chimie pure et appliquée (Vol. 2). France, Librairie Hachette et Cie, 1876.
- [38] **R. Buchanan**, A Weaver's Garden: Growing Plants for Natural Dyes and Fibers, New York, Dover publications, 1999.
- [39] **M. Pastoureau**, Bleu Histoire d'une couleur, France, Le Seuil, 2015.
- [40] **P. Bouysse, F. Girault**, Gemmes, pierres, métaux, substances utiles: Florilège, de l'Antiquité aux Temps modernes, France, Connaissances et Savoirs, 2018.
- [41] **A. Roy**, Artists' Pigments: A Handbook of Their History and Characteristics, Washington, National Gallery of Art, 1993.
- [42] **A. F. Cannella**. Gemmes, verre coloré, fausses pierres précieuses au Moyen, Âge Belgique, Librairie Droz, 2006.
- [43] **W. R. Gerald.Ward** The Grove Encyclopedia of Materials and Techniques in Art . Oxford New York. Oxford University Press, 2008.

Références bibliographiques

[44] **N. Eastaugh, V. Walsh, T. Chaplin, R. Siddall**, The Pigment Compendium A dictionary of historical pigments, British, Elsevier's Science, 2004.

[45] **D. Hradila, T. Grygar, J. Hradilová, P. Bezdička**, Clay and iron oxide pigments in the history of paintin, Applied Clay Science, 22, 223-236, 2003.

[46] **R. L. Feller**, Artists' pigments: A handbook of their history and characteristics, Vol 1, National Gallery of Art, Washington, 1987.

[47] **E. West Fitzhugh**, Artists' pigments: A handbook of their history and characteristics, vol 3, Washington, National Gallery of Art, 1997.

[48] **M. Delame, J. Flament, A. Omont**, Les niveaux d'organisation du vivant, 3e édition, France, Educagri Editions, 2013.

[49] **F. Delgado-Vargas, A. R. Jiménez, & O. Paredes-López**, Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains—characteristics, biosynthesis, processing, and stability. Critical reviews in food science and nutrition, 40, 173-289, 2000 .

[50] **O. Hutzinger**, The Handbook of Environmental Chemistry, Berlin Heidelberg, Springer, 1980.

[51] **P. Gottesfeld**, Time to ban lead in industrial paints and coatings, Frontiers in public health, 3, 144, 2015.

[52] **J.T. Wise, X. Shi, Z. Zhang**, Toxicology of Chromium (VI), United States, Encyclopedia of Environmental Health, 2019.

[53] **F. Deschamps, J. J. Moulin, P. Wild, H. Labriffe, J. M. Haguenoer**, Mortality study among workers producing chromate pigments in France. International archives of occupational and environmental health, 67, 147-152. ,1995.

[54] **A. Turner**, Cadmium pigments in consumer products and their health risks, Science of The Total Environment, 657, 1409-1418, 2019.

[55] **J. Smedley, F. Dick. , S. Sadhra**, Eds, Oxford handbook of occupational health, British, Oxford University Press, 2013.

[56] **G. Akovali**, Plastics, rubber and health, British, Smithers Rapra Technology, 2007.

Références bibliographiques

- [57] **T. S. S. Dikshith**, Hazardous chemicals: safety management and global regulations, New York. CRC Press, 2013.
- [58] **P. Ball**, Bright Earth - The invention of colour Penguin/Viking, 2001.
- [59] **C. M. Álvarez-Docio, et al**, "2D particles forming a nanostructured shell: a step forward cool NIR reflectivity for CoAl₂O₄ pigments." Dyes and Pigments 137, 1-11. 2017.
- [60] **Q. Wang, Y. Wang, K. Liu, J. Liu, C. Wang, Y. Wang, Q. Chang**, Synthesis and characterization of high-performance spherical urchin-like CoAl₂O₄ pigment prepared via microemulsion-6 hydrothermal-precipitation method Advanced Powder Technology, 5, 1-12, 2020.
- [61] **V. M. Talanova, V. B. Shirokova**, Atomic order in the spinel structure – a grouptheoretical analysis Acta Cryst. A70, 49–63, 2014.
- [62] **C. BARRY CARTER. M. GRANT NORTON**, CERAMIC MATERIALS. New York, Springer, 2007.
- [63] **A. Casalot, J. Claverie, & P. Hagenmuller**, Etude De La Conductivite Electrique Des Ferrites Oxyfluores A Structure Spinelle, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 34(2), 347-354, 1973.
- [64] **B. Issa, I. M. Obaidat, B. A. Albiss, & Y. Haik**, Magnetic nanoparticles: surface effects and properties related to biomedicine applications. International journal of molecular sciences, 14, 21266-21305, 2013.
- [65] **R. Valls**, chimie inorganique de la classification périodique au cristal, Britain, ISTE EDITION, 2018.
- [66] **L. Cornu**, Matériaux X-Chromo-luminescents de type spinelle et elpasolite: relation structure-propriétés, Thèse de doctorat, Université Bordeaux, 2014.
- [67] **K. E. Sickafus, J. M. Wills, N. W. Grimes**, Structure of spinel, Journal of the American Ceramic Society, 82, 3279-3292, 1999.
- [68] **T. M. A. Bui**, Etude de la décomposition de cobalite de fer sur couche mince, Thèse de doctorat université Toulouse, 2015.

Références bibliographiques

- [69] **G. J. Redhammer, G. Tippelt**, Crystal structure of spinel-type $\text{Li}_{0.64}\text{Fe}_{2.15}\text{Ge}_{0.21}\text{O}_4$, Acta Crystallographica Section E: Crystallographic Communications, 72, 505-508, 2016.
- [70] **F. J. Manjon, I. Tiginyanu, V. Ursaki**, Pressure-Induced Phase Transitions in AB_2O_4 Chalcogenide Compounds, Berlin Heidelberg, Springer, 2014.
- [71] **H. S. C. O'Neill, A. Navrotsky**, Simple spinels; crystallographic parameters, cation radii, lattice energies, and cation distribution, American Mineralogist, 68, 181-194, 1983.
- [72] **F. Bosi**, Chemical and structural variability in cubic spinel oxides. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials, 75, 279–285, 2019.
- [73] **A. Levent İnanç**, Chlorophyll: Structural Properties, Health Benefits and Its Occurrence in Virgin Olive Oils, Akademik Gıda 9, 26-32, 2011.
- [74] **J. B. Féret**, Apport de la modélisation pour l'estimation de la teneur en pigments foliaires par télédétection, thèse doctorat, l'université pierre et marie curie, paris 6, 2009.
- [75] **A. SOLTANI**, Ecologie de l'ailante glanduleux (*Ailanthus altissima*) dans la région de Constantine, thèse magister, université Constantine, 2014.



Chapitre II:
Chapitre II: Les méthodes de synthèse et les
techniques de caractérisation

**Partie A : Les pigments
inorganiques**



Introduction

La chimie du solide offre divers modes de préparation des matériaux d'oxydes mixtes (spinelle, pérovskite, pyrochlore,...). Les propriétés de ces derniers dépendent du mode et des conditions de préparation ainsi que de la température de synthèse, le but est l'étude de ces propriétés pour l'utilisation dans différents domaines.

Différentes méthodes sont connues pour la synthèse des oxydes mixtes, comme la voie sol-gel, la méthode de co-précipitation, synthèse par voie à l'état solide,...etc [1].

Dans ce chapitre nous exposons les différentes méthodes de préparation utilisées pour la synthèse des pigments et aussi les différentes techniques de caractérisation.

Les méthodes de synthèse

Méthode sol gel

Méthode single step solid-state fusion

La méthode de précipitation

I. La méthode sol gel

Le processus sol-gel est connu depuis plus de 150 ans grâce aux travaux d'Ebelmen qui a été le premier à décrire la synthèse de la silice à partir d'un alkoxyde de silicium [2]. Ce procédé qui s'est développé d'une façon importante au cours des trois dernières décennies, consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation de précurseurs moléculaires en solution. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse.

I.1.Principe

Le procédé sol-gel est un processus de polymérisation analogue à la polymérisation organique : en partant de précurseurs moléculaires en solution, on aboutit à un réseau d'oxyde via des réactions d'hydrolyse-condensation [3]. Entre la solution et le solide final, on passe par des étapes intermédiaires constituées de colloïdes qui forment des sols ou des gels, d'où le nom de procédé « sol-gel ». Ces réactions s'effectuent en majorité à température ambiante ou modérée.

A cette étape, il convient de définir les principaux termes employés lorsque l'on étudie la chimie du sol-gel :

-Un sol est une dispersion stable de particules colloïdales (1-1000 nm) [4] au sein d'un liquide. Ces colloïdes sont animés d'un mouvement brownien qui les maintient en suspension et sont principalement soumis aux forces d'interaction de Van der Waals et électrostatiques.

-Un gel est un ensemble solide, amorphe, tridimensionnel, de macromolécules, gonflé par un solvant et contenant des pores sub-micrométriques. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal ou gel physique [5]. Un gel est défini aussi comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant (eau, alcool) sont emprisonnées dans un réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel, si c'est de l'alcool on parle d'alco gel.

La transition du sol vers le gel peut donc s'effectuer soit en déstabilisant une solution colloïdale ou en retirant le solvant (apparition du phénomène d'aggrégation), soit en initiant une réaction de polymérisation au sein de cette solution. Le passage par ces états

intermédiaires sol et gel permet de mettre en forme le matériau final selon l'application à laquelle on le destine : poudres, fibres, films minces ou encore matériaux massifs. Après le séchage du gel, on obtient le matériau final grâce à un traitement thermique donnant lieu à la densification du gel.

Les différentes étapes conduisant à l'obtention du matériau final sont schématisées à la figure II.1.

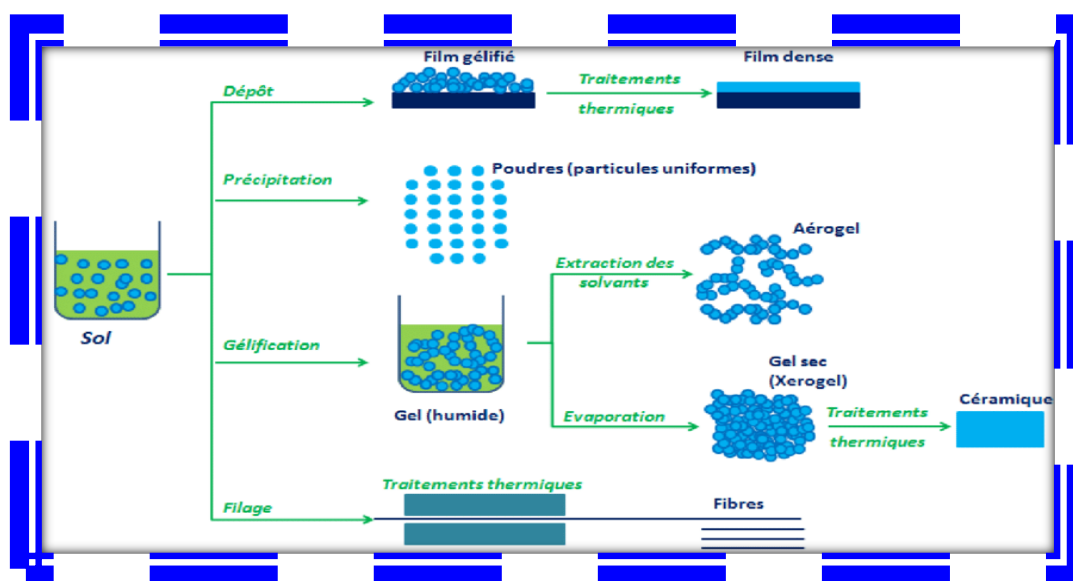


Figure II.1 : Les étapes du procédé sol gel.

I. 2. Les précurseurs

Les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formules générale $M(OR)_n$, où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$. Ces précurseurs doivent être d'une très grande pureté et présente une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques [3].

Le choix des précurseurs et les réactions chimiques mises en jeu aura une influence déterminante sur la suite du procédé sol-gel. Deux sortes de précurseurs moléculaires peuvent être utilisés: des sels métalliques en milieu aqueux et des composés métal-organique en milieu organique. Selon la nature des précurseurs moléculaires utilisés, on distingue deux voies de synthèse : organique et inorganique [6].

a. Voie inorganique ou colloïdale

Le précurseur utilisé est un sel métallique (chlorures, nitrates, oxychlorures) dissous dans une solution aqueuse. Cela conduit à des hydrolyses successives, suivies de précipitation par condensation grâce à la formation d'édifices polymériques par liaison oxo ($C=O$). Cette voie coûte moins chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée.

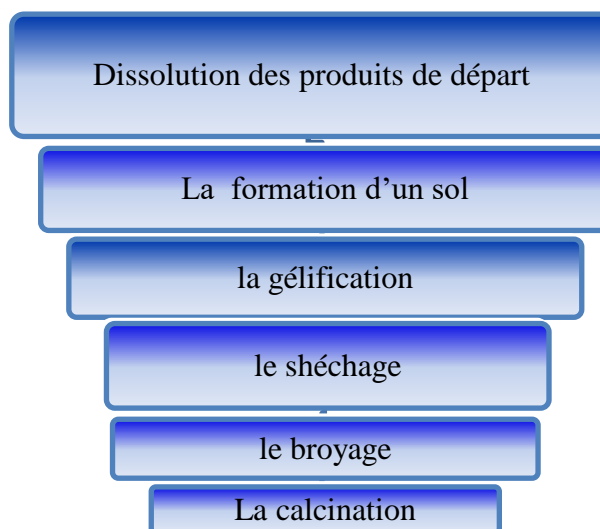
b. Voie organique ou polymérique

La précipitation se produit par le mélange en solution organique d'un précurseur organométallique avec de l'eau ce qui conduit à une succession de réactions d'hydrolyse condensation. Cette voie est la plus utilisée vu la facilité de contrôle de la réaction mais elle est coûteuse.

✚ Pour la synthèse de nos composés nous avons opté pour la voie inorganique car nous avons utilisé les nitrates comme précurseurs du fait de leur faible coût et leur disponibilité au laboratoire.

I.3. Les étapes de la méthode sol gel

Ces étapes sont indiquées ci-contre :



Organigramme II.1: Les différentes étapes de synthèse par la méthode sol-gel.

I. 3.1. La synthèse de Sol

La solution (sol) est constituée en général par un précurseur, un solvant (en général un alcool), parfois un catalyseur (acide ou basique) et de l'eau. Chaque composé est dosé de façon très précise car les propriétés du gel en dépendent. La nature du matériau souhaité impose le précurseur. Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur. Ce dernier étant le composé central de la solution [3].

Ainsi, la synthèse d'un « sol » se fait à température ambiante par ajout d'eau dans une solution organique acidulée ou basique contenant des précurseurs. C'est la réaction d'hydrolyse.

I.3.2. La synthèse de gel

La condensation des produits hydrolysés conduit à la gélification du système donc formation du gel. Après le *point de gel*, il reste encore des molécules d'eau et/ou de solvant non mobilisées, et une phase de vieillissement du gel est alors entamée, où des modifications physico-chimiques importantes surviennent.

I. 3.3. Séchage

L'opération de séchage consiste à extraire le solvant contenu dans les pores du gel afin de le remplacer par de l'air, en tentant de conserver au mieux la structure et l'intégrité du réseau solide formé. L'extraction totale du solvant est envisageable. Il existe deux modes de séchage (Fig. II.2) [7]:

- Séchage évaporatif qui donne un xérogel;
- Séchage supercritique qui donne un aérogel.

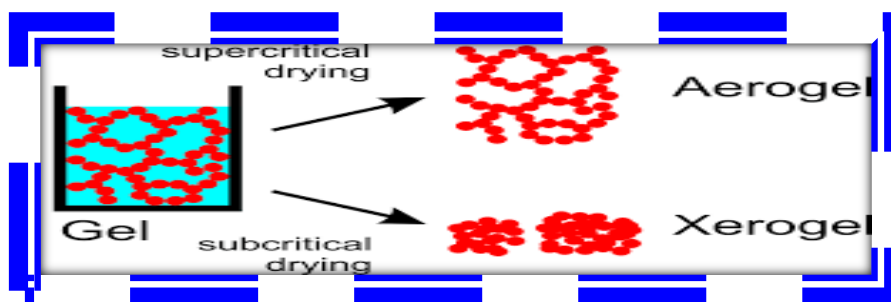


Figure II.2 : Les deux types de séchage.

I. 3.4. Le traitement thermique

Le traitement thermique opéré après l'élaboration des aérogels permet d'éliminer les résidus des précurseurs utilisés dans le sol. Il permet également de densifier le matériau et éventuellement de le cristalliser dans la phase désirée.

I.4. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel**I.4.1. Les avantages**

Les principaux avantages de la méthode sol-gel sont [8,9] :

- L'élaboration du matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication;
- Les nombreux paramètres de synthèse sur lesquels il est possible d'agir pour contrôler la structure et la composition, permettent par exemple d'obtenir des matériaux très poreux (jusqu'à 90% de porosité);
- Mise en œuvre simplifiée : la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs ...
- Des matériaux sur mesure : le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée;
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau élaboré;
- Le procédé sol-gel permet d'élaborer des verres de plusieurs variétés qui peuvent ainsi s'adapter aux domaines d'applications envisagés. Ces verres ont les mêmes propriétés que ceux fabriqués par les méthodes traditionnelles.

I.4.2. Les limites du procédé sol-gel

L'énumération des avantages du procédé sol-gel conduit également à lister ses inconvénients[9,10] :

- Coût des précurseurs alcoxydes élevé;
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus long;
- Manipulation d'une quantité importante de solvants;

- Faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures ;
- Difficulté de reproduire le mode opératoire tant le nombre de paramètres à contrôler est important : humidité et température ambiante, vieillissement des précurseurs, pureté des précurseurs, etc. Par exemple, les alkoxydes de métaux de transition réagissent violemment à l'humidité et ont tendance à précipiter en surface des flacons au bout de plusieurs utilisations.

II. La méthode « single step solid- state fusion » ou Fusion à l'état solide en une seule étape

C'est une nouvelle méthode de préparation des matériaux en chimie, elle ressemble à la méthode de synthèse sol gel à l'exception que le mélange des produits de départ se fait à l'état solide en une seule étape.

II.1. Les précurseurs

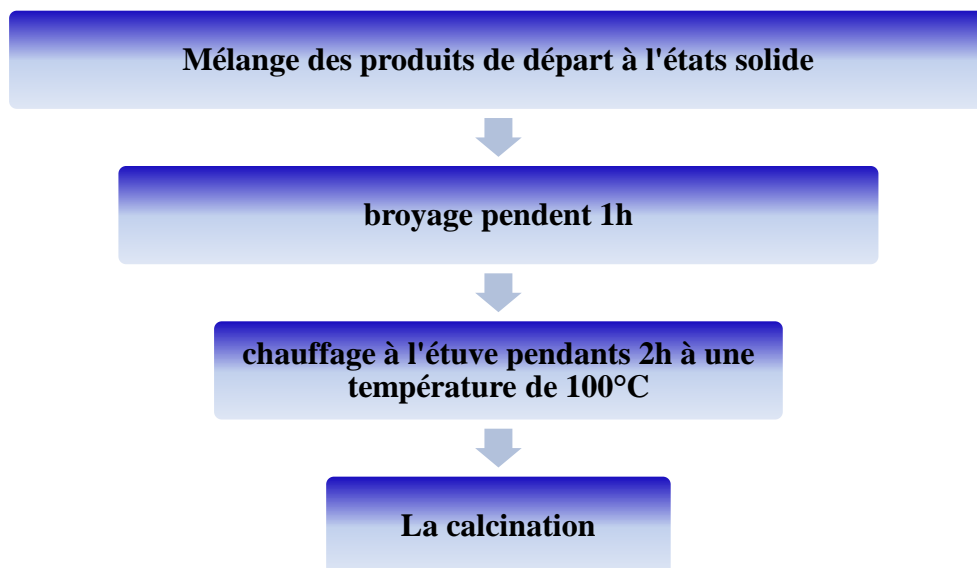
Comme pour la méthode sol gel, les précurseurs utilisés sont les nitrates et l'acide citrique (dans leurs états solides).

II.2. Le principe de la méthode

Cette méthode est basée sur la fusion des produits à l'état solide. Grâce à la présence de l'acide citrique la fusion se fait par chauffage pendant 2 heures dans l'étuve à une température de 100 ° C.

II .3. Les étapes de synthèse

Les étapes suivies durant cette méthode de synthèse sont très simples et sont indiquées ci-dessous :



Organigramme II.2: Les différentes étapes de synthèse par la méthode single step solid- state fusion.

Les proportions stœchiométriques des précurseurs métalliques, à savoir les nitrates, et de l'acide citrique ont été préparées puis broyées, à l'état solide, dans un mortier pendant 1heure,un temps suffisant pour réduire la taille des grains et pour assurer l'homogénéité de mélange. Le mélange obtenu est placé dans l'étuve à 100 °C pendant 2 heures, pour faciliter la fusion propre des précurseurs, ensuite calciné sous air à différentes températures.

II.4. Les avantages de la méthode

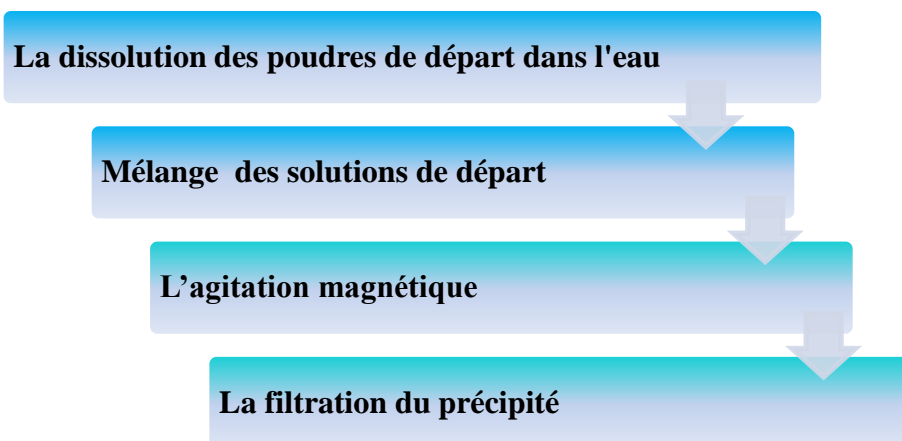
- ✓ Méthode généralement simple ;
- ✓ Très facile à mettre en œuvre
- ✓ Très rapide et peu couteuse
- ✓ Nécessite un faible temps de broyage,
- ✓ Le traitement thermique se fait à une basse température.

III. La méthode de précipitation

La précipitation chimique est une méthode largement utilisée à la préparation des matériaux solides. La réaction de précipitation se déroule en phase liquide, donc on définit la précipitation par l'obtention d'un matériau solide à partir des solutions liquides.

III.1. Les étapes de la précipitation

Les différentes étapes du déroulement de la synthèse par précipitation sont comme suit :



Organigramme II.3: Les différentes étapes de synthèse par la méthode de précipitation.

Cette méthode consiste à préparer des solutions des différents précurseurs. En fait, ces solutions sont préparées par dissolution des quantités suffisantes des poudres (produits de départ), pesées dans les proportions stœchiométriques, dans des volumes d'eaux calculés.

Les différentes solutions sont ensuite mélangées puis mises sous agitation magnétique pendant quelques temps. Le temps de l'agitation dépend du déroulement de la réaction de synthèse et donc de la formation du précipité qui est le produit final. Après l'étape de précipitation, le précipité est récupéré par filtration ou par centrifugation et séché à l'air.

Les techniques de caractérisation

DRX

MEB

IR

UV-Visible

I. La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de cristaux [11].

A l'aide de cette technique on peut obtenir des informations structurales (symétrie cristalline, paramètres de maille, distribution des atomes au sein de la maille élémentaire), texturales (dimensions des cristallites, tensions internes du réseau) et de composition (qualitatives et quantitatives) en comparant la position et l'intensité des raies de diffraction obtenues [12].

I.1. Le principe de DRX

Chaque cristal possède une unité chimique qui se répète régulièrement selon un système de trois axes formant ainsi des mailles. Ces mailles ont des longueurs d'arêtes et des angles qui leur sont propres. On peut donc identifier les solides cristallins selon leurs mailles. On peut aussi associer à un cristal plusieurs familles de plans (hkl), appelés réticulaires. Ces plans sont caractérisés par leur orientation, leur distance interarticulaire d_{hkl} , la densité des points dans chacun d'eux et le nombre de plans équivalents [13].

La diffraction des rayons X consiste à bombardé un matériau par un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$). Ce rayonnement, qui est produit par une anticathode de cuivre, pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques (hkl) (Fig. II.3) qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg [14].

$$2 d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda$$

Où : d_{hkl} : la distance inter-réticulaire.

λ : la longueur d'onde de l'anticathode utilisée.

θ : l'angle de diffraction.

n : l'ordre de la réflexion.

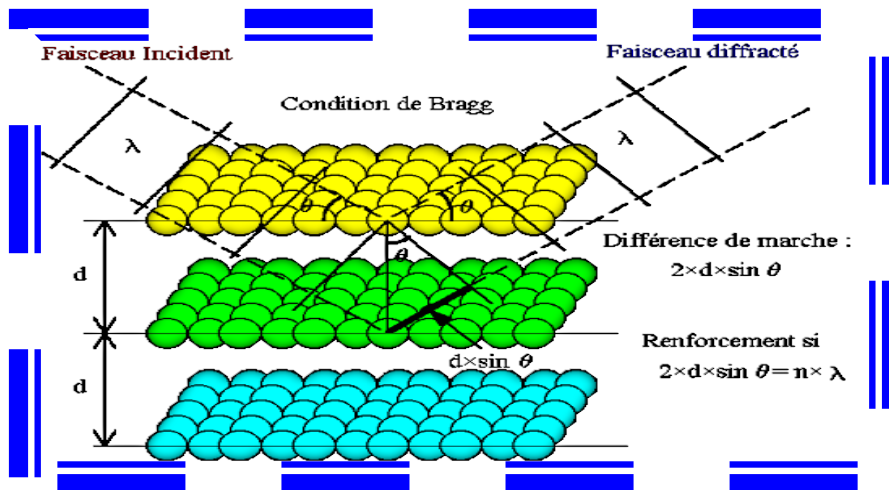


Figure II. 3 : Le principe de la loi de Bragg.

Cette technique de base à toute étude cristallographique repose sur les deux faits suivants :

- structure périodique du cristal.
- nature électromagnétique des rayons X.

En fait, l'échantillon est placé au centre d'un dispositif rotatif et tourne lui-même d'un mouvement uniforme autour de l'axe situé dans son plan (cercle goniométrique). Le faisceau incident qui se diffracte sur la structure cristalline du matériau vérifie la loi de Bragg.

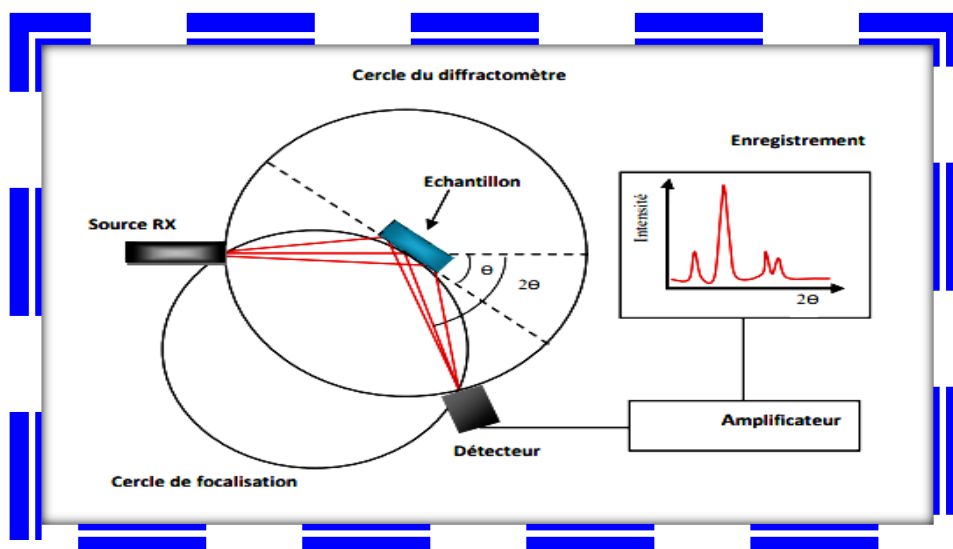


Figure II. 4 : Le principe du diffractomètre à poudre.

Le cercle goniométrique mesure l'intensité du rayonnement X diffracté sur le matériau.

Un détecteur tourne autour du même axe de l'échantillon. L'angle mesuré par le déplacement du compteur sera (2θ). Le rayon diffracté sera transmis sous forme de signal qui est enregistré sous forme de diagramme (Fig. II.4) : l'intensité du faisceau diffracté (telle qu'elle est mesurée par le détecteur) en fonction de (2θ) [13].

I.2. Analyse du diagramme de diffraction X sur poudre

Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffractions; chaque pic correspond à une famille de plan réticulaire d'indice (hkl). L'identification de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (fiches ASTM : American Society for Testing Materials). Une analyse soignée des diffractogrammes permet d'accéder à diverses caractéristiques d'un matériau cristallisé [15].

- **La position:** la détermination des positions des raies permet l'identification de la phase cristalline et le calcul de ses paramètres de maille.
- **La forme:** la forme des raies donne des informations sur la taille des domaines cohérents de diffraction et sur le taux de défauts de structure présents dans l'échantillon.
- **Intensité relative :** la détermination des intensités relatives des raies permet de remonter à la position des différents atomes dans la maille cristalline.

I.3. Appareillage

L'analyse par diffraction des rayons X est réalisée par un diffractomètre de poudres du type (MiniFlex600 Rigaku), au sein du laboratoire **de physique des couches minces et applications** « **lpcma** » de l'université de Biskra (Figure II.5), en utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à 1.54056\AA . Les profils des raies seront mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° pendant un temps de comptage de 2 secondes sur un domaine angulaire compris entre 10° - 90° .



Figure II.5 : Le diffractomètre des rayons X sur poudre.

II. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Par l'analyse microstructurale d'un échantillon, on comprend la nature des phases en présence, leurs morphologies, la densité, la taille des grains et les arrangements des défauts qui sont presque toujours présents dans les phases cristallines.

II.1. Le principe de la microscopie électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse basée sur les interactions électrons-matière, permettant de produire des images en haute résolution de la surface ou de la tranche d'un échantillon

Lors du balayage de l'échantillon, dans une enceinte sous vide, par le faisceau d'électrons, accélérés par un champ électrique et focalisés à l'aide des lentilles magnétiques, plusieurs interactions se produisent (Fig. II.6) : absorption et perte d'énergie des électrons, diffusion et diffraction d'électrons, émission d'électrons secondaires, d'électrons Auger et de photons, etc..... Chacun de ces effets peut être exploité pour l'imagerie, en utilisant une technique de détection adéquate qui peut transformer en signal électrique le résultat de l'interaction électrons-matière. Le microscope électronique à balayage (MEB) utilise principalement l'analyse des électrons secondaires qui est d'habitude couplée à celle des électrons rétrodiffusés pour obtenir des «image» de l'échantillon :

- En mode électrons secondaires : de par leurs faibles énergies (environ 50 eV), ces électrons (SE) sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Ils peuvent

être facilement déviés avec une faible différence de potentiel et recueillis par les détecteurs pour former une image topographique de la surface de l'échantillon (la forme, la taille des grains et la microporosité des matériaux) dans une large gamme de grossissements.

- En mode électrons rétrodiffusés : ce sont des électrons résultant de l'interaction quasi-élastique des électrons du faisceau primaire avec les noyaux des atomes de l'échantillon. Ce type d'électrons est généralement sensible au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Ainsi, ces électrons peuvent fournir des images permettant une analyse chimique qualitative d'un échantillon (homogénéité chimique).

Très souvent le MEB est couplé à un dispositif d'analyse EDX (X-ray Energy Dispersion) qui utilise les rayons X émis par l'échantillon et qui sont caractéristiques de chaque élément présent [16].

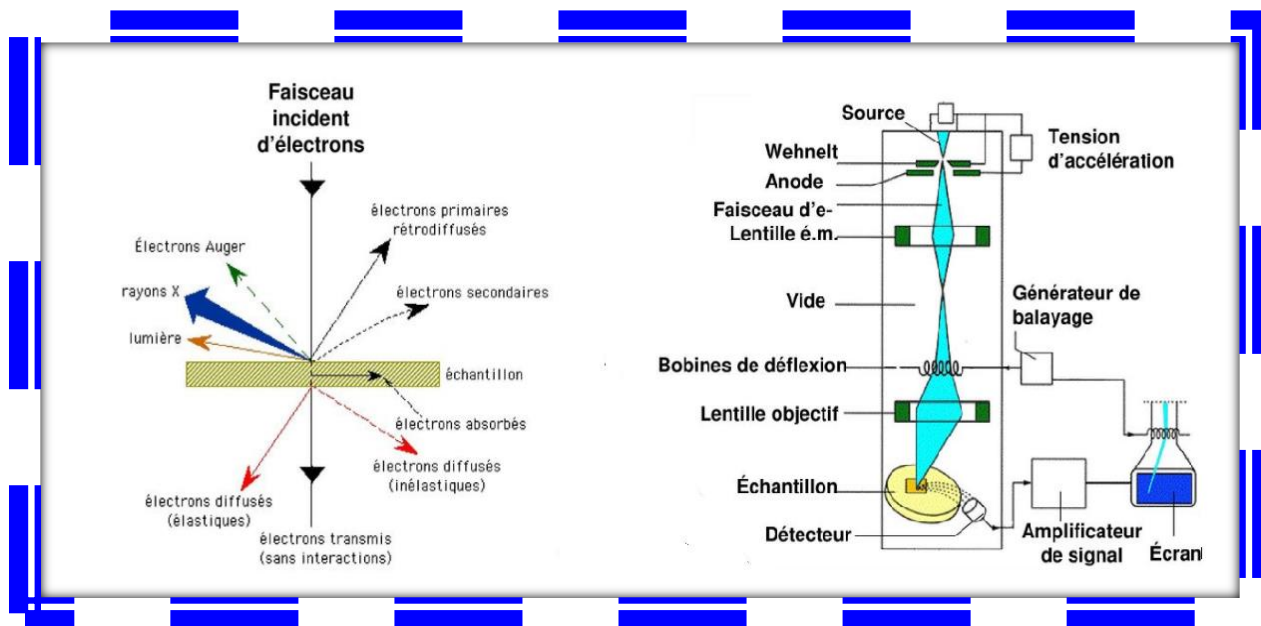


Figure II.6 : Principe de formation de l'image.

II.2. L'appareillage

Dans le cadre de notre travail, les observations ont été effectuées par l'utilisation d'un appareil de type TESCAN VEGA3 (Fig. II.7) qui se trouve au sein du laboratoire de physique des couches minces et applications « lpcma ».

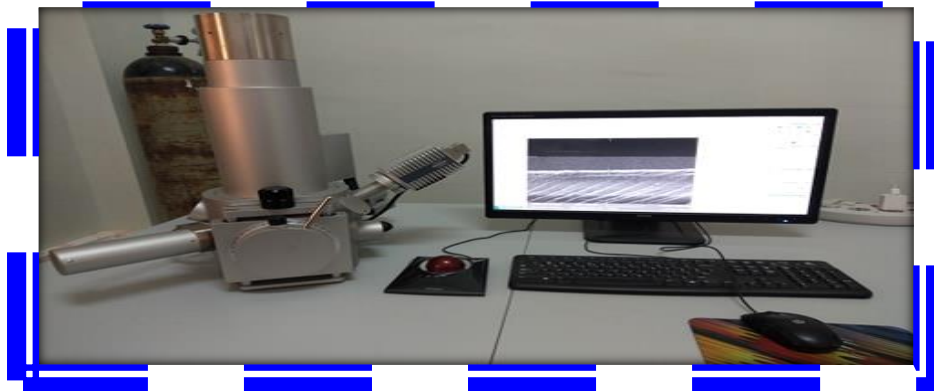


Figure II.7 : Microscope Electronique à Balayage MEB " TESCAN VEGA3".

En raison du caractère semi-conducteur de nos échantillons, l'observation à l'aide du MEB a nécessité la métallisation préalable des échantillons par une fine couche d'argent, qui assure l'évacuation des charges suite au bombardement de l'échantillon par le faisceau primaire d'électrons. Cette technique permet d'obtenir une meilleure résolution de l'image.

III. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF (ou encore FTIR, de l'anglais Fourier Transform Infra Red spectroscopy) est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans les matériaux et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques. Elle peut donner des renseignements sur des particularités des structures puisque la fréquence de vibration cation-oxygène dépend de la masse du cation, de la forme de la liaison cation-oxygène et du paramètre de maille [11].

Dans le domaine des sciences de matériaux, la spectroscopie infrarouge est utilisée en complément des analyses de caractérisation, pour connaître les liaisons entre les atomes, ou encore connaître les substitutions qui s'y sont produites. L'infrarouge permet aussi d'en déduire l'évolution de ces matériaux vis à vis de leur environnement, c'est-à-dire elle permet de caractériser les composés qui se sont introduits dans le matériau [17].

Les spectres des poudres étudiés représentent soit leur absorbance, soit leur transmittance T_r , en fonction du nombre d'onde dans un domaine de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . La

transmittance de chaque échantillon est définie comme étant le rapport entre l'intensité (I) du rayonnement infrarouge ayant traversé l'échantillon et l'intensité (I_0) du rayonnement de référence [13], ainsi :

$$Tr=I / I_0$$

III.1.Principe de la spectroscopie infrarouge

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

Le faisceau infrarouge, provenant de la source, est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique. Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est à dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir (Fig. II.8).

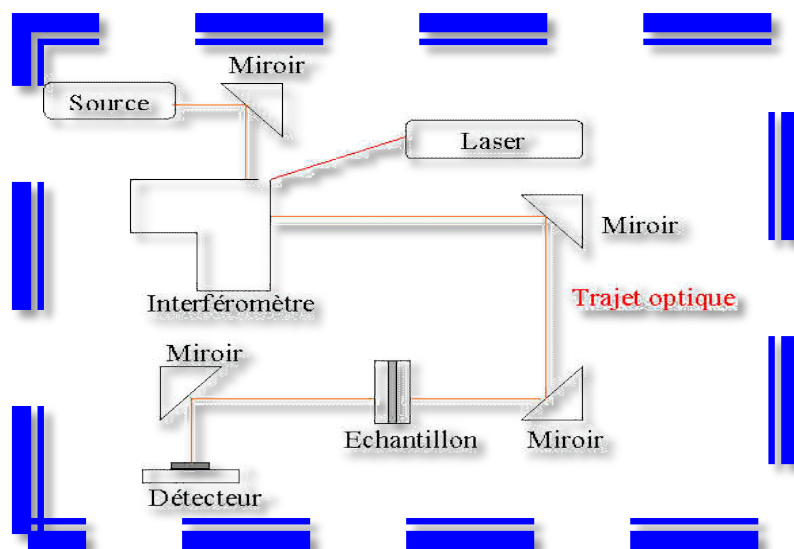


Figure. II.8 : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

III.2.L'analyse des spectres infrarouges

Pour analyser l'échantillon, 0.001g de la poudre à analyser et 0.2g de KBr seront préparés. Sous pressions on forme une pastille translucide, ensuite on fait l'analyse à l'aide d'un spectromètre à Transformée de Fourier.

Des modes de vibrations spécifiques et caractéristiques des liaisons chimiques seront effectuées par le rayonnement infrarouge. Le rayonnement incident pénètre la pastille, alors on aura une transmission par l'échantillon, ce phénomène conduit à identifier les espèces chimique [18]. Les modes de vibrations rencontrés sont :

- **Vibration de valence ou d'élongation** (Fig. II.9.a) : vibrations entre deux atomes donnés au cours desquelles la distance interatomique varie selon l'axe de la liaison [19].
- **Vibration de déformation angulaire** (Fig. II.9.b) : vibrations au cours desquelles l'angle formé par deux liaisons contiguës varie. On distingue : les vibrations de déformation dans le plan symétrique (rocking) et asymétrique (en ciseaux), les vibrations de déformation hors du plan symétrique (en balancement) et asymétrique (twisting) [20].

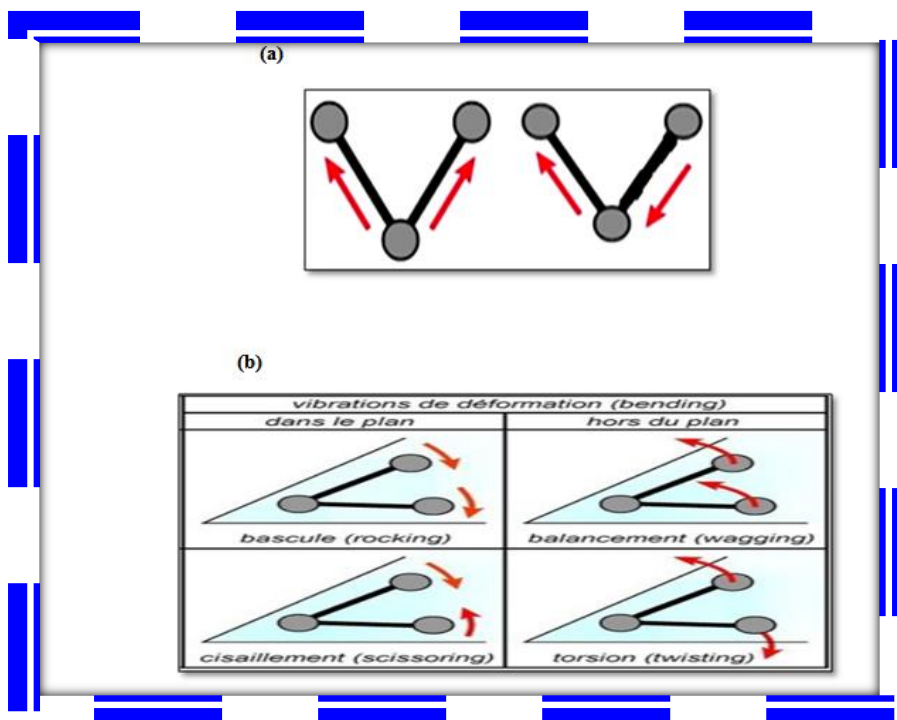


Figure II.9:(a) La vibration de valence. (b) La vibration de déformation angulaire.

III.3. Appareillage

L'appareil utilisé est un spectromètre à transformée de Fourier FTIR-8400S de type SGIMADZU dans le domaine de longueurs d'ondes compris entre $4000-400\text{cm}^{-1}$ (Fig. II.10).

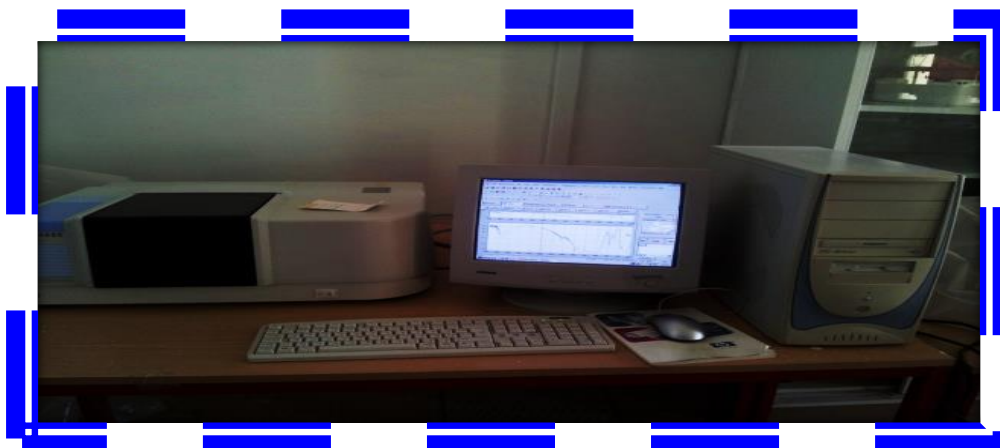


Figure II.10 : Présentation de l'appareil infrarouge.

IV. La spectroscopie UV visible

C'est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, dans un domaine d'application compris entre 200 et 800 nm, pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbante [21]. Le résultat correspond à des spectres d'émission ou d'absorption [22], qui ressemble à des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'ondes. Ces spectres sont obtenus par un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique, où le chromophore est le site dont la structure de l'élément à étudier possède l'aptitude à absorber les photons UV ou visible. Il est caractérisé par la longueur d'onde la plus absorbée (λ_{\max}), et l'aptitude la plus importante à absorber les photons à cette longueur d'onde (ξ_{\max}) [23].

IV.1.Principe

L'absorption d'un rayonnement électromagnétique par des molécules, d'ion ou atome, dans le domaine énergétique de l'ultraviolet (λ : 200- 400 nm) et le visible (λ : 400- 800 nm) donne lieu a des transitions entre différents niveaux électroniques. La spectroscopie UV-Visible vise les transitions des électrons de valence, ces électrons passent d'un état fondamental (σ , p ou π) à un état excité (anti liante σ^* ou π^*). Ces transitions s'accompagnent de changements de niveaux rotationnels et vibrationnels. Elle requiert une énergie assez forte qui correspond aux longueurs d'onde UV-visible [24].

En effet, lors d'une telle transition électronique, l'énergie absorbée dépend de la différence d'énergie entre les deux états, donc de la longueur d'onde de cette transition selon la relation de Bohr :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = h \nu$$

Où : ΔE : différence d'énergie (J).

h : constante de Planck $6,62 \cdot 10^{-34}$ J s.

c : vitesse de la lumière $3 \cdot 10^8$ m/s.

λ : longueur d'onde (m).

ν : fréquence (s^{-1}).

Ainsi, l'envoi d'un photon de fréquence ν provoque une variation de l'état d'énergie de l'espèce chimique.

IV.2. La loi de Beer-Lambert

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre [21].

Soit une lumière monochromatique traversant une solution absorbante de concentration C contenue dans une cuve d'épaisseur l (Fig. II.11), la loi de Beer-Lambert indique que pour une longueur d'onde λ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversé par la lumière). Cette loi est définie comme suit:

$$A = \varepsilon Cl$$

A : absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (**sans unité**).

ε : Coefficient d'extinction, il dépend de la longueur d'onde λ et de la nature chimique de l'entité ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$).

C : Concentration de la substance absorbante (**mol/L**).

l : Epaisseur de la cuve (cm).

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées : une lumière monochromatique, des solutions très diluées et pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident [25].

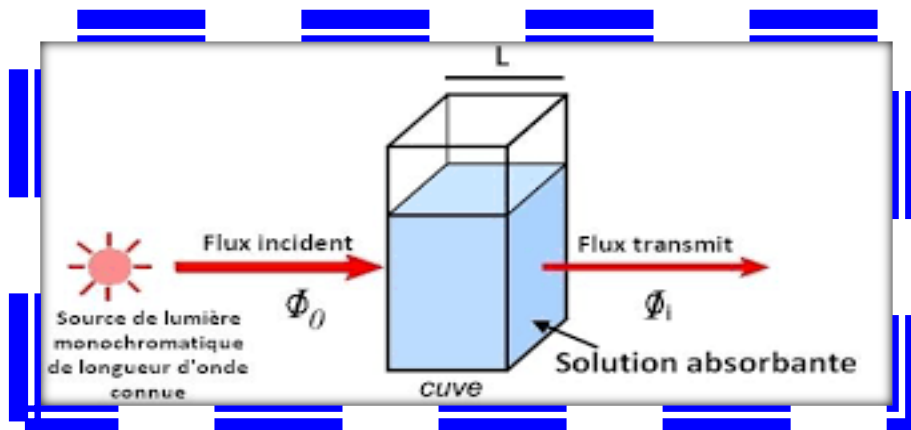


Figure II.11 : Le principe de la loi de Beer Lambert.

IV.3. Appareillage [26]

Un spectrophotomètre UV-Visible (Fig. II.12) est constitué schématiquement :

- d'une source lumineuse ;
- d'une cellule de mesure ;
- d'un sélecteur de longueur d'onde ou monochromateur ;
- d'un système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur ;
- d'un dispositif d'affichage et de traitement du signal.

Les analyses pour nos échantillons, en solution, ont été réalisées sur un spectromètre UV-Visible de type Perkin Elmer Lambda 25 UV (Fig. II.13).

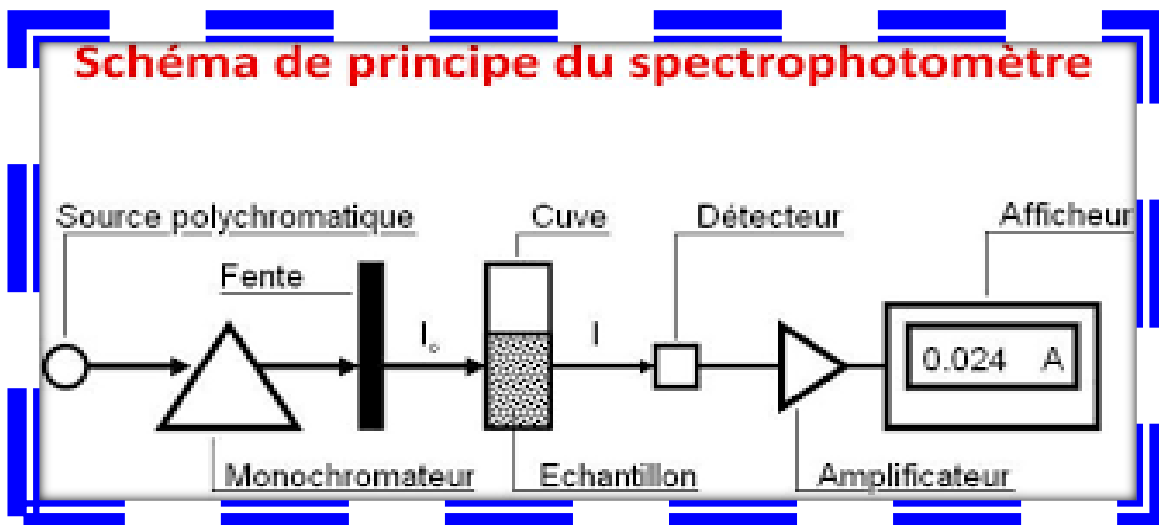


Figure II.12 : Le principe de spectrophotomètre.



Figure II.13 : Spectromètre UV-VISIBLE.

**Partie B : les pigments
organiques**



La méthode de préparation d'un Pigment organique

Extraction solide liquide

Filtration

Evaporation rotative

I. L'extraction

L'extraction est utilisée pour extraire sélectivement un ou plusieurs composés d'un mélange initial, sur la base de propriétés chimiques ou physiques. Il existe plusieurs techniques d'extraction des produits de haute valeur présents dans les plantes. Ces techniques peuvent être dites conventionnelles (utilisées depuis longtemps) et nouvelles (développées plus récemment).

I.1. Définitions

L'extraction consiste à transférer un composé d'une phase à une autre:

- D'une phase liquide à une autre phase liquide.
- D'une phase solide à une phase liquide.

C'est une opération qui consiste à séparer certains composés d'un organisme (animal ou végétal) selon diverses techniques. Ainsi, le but de l'extraction est d'isoler une ou plusieurs molécules à partir d'un organisme.

Il existe plusieurs méthodes d'extraction dont certaines ont été développées par les artisans parfumeurs bien avant l'essor de la chimie moderne :

La méthode qui nous intéresse est l'extraction par solvant.

I.2. Extraction par solvant

Elle consiste à faire passer, par solubilisation, la substance à extraire dans un solvant. Celui-ci peut être de l'eau, mais généralement il s'agira d'un solvant organique: éthanol, cyclohexane, éther de pétrole, toluène, etc.

Le choix du solvant obéit à des critères et nécessite la connaissance des paramètres physiques caractéristiques de ce solvant [27] :

- **L'état physique du solvant:** Le solvant doit être liquide à la température et à la pression où l'on réalise l'extraction.
- **La miscibilité du solvant:** Le solvant doit être non miscible à la phase qui contient initialement le composé à extraire.

- **La solubilité:** Le composé à extraire doit être très soluble dans le solvant. C'est-à-dire, beaucoup plus soluble dans le solvant que dans le milieu où il se trouve initialement (milieu aqueux en général).
- **La densité du solvant:** Il est nécessaire de connaître ce paramètre car c'est lui qui détermine si la phase organique, contenant le composé à extraire, se trouve au-dessus ou en dessous de la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter.

Les solvants d'extraction doivent être aussi facilement éliminés après extraction et donc avoir un point d'ébullition bas, leur point d'ébullition doit être le plus éloigné possible de celui des produits à extraire. Inertes chimiquement vis-à-vis de la solution à extraire et peu toxiques que possible.

Il existe plusieurs types d'extraction par solvant, dans notre travail, nous nous intéressons au procédé d'extraction à partir d'un système solide, la plante (extraction solide-liquide).

I.2.1 Extraction solide-liquide

L'extraction solide-liquide est un phénomène lent qui permet d'extraire une substance présente dans un solide pour la faire passer dans un solvant liquide. On peut utiliser successivement des liquides dont le pouvoir solvant vis-à-vis des constituants de la phase solide est différent (dissolution fractionnée). La macération, l'infusion et la décoction sont des méthodes d'extraction solide-liquide. En laboratoire de chimie organique, ils utilisent parfois des appareils plus efficaces, les extracteurs de Soxhlet et de Kumagawa, qui fonctionnent en continu.

Les étapes de cette extraction sont :

a. Mise en contact : un corps solide (le végétal) est mis en contact d'un fluide (le solvant), les composés à extraire étant emprisonnés dans la cellule par la membrane cellulaire, il faudra donc des solvants capables de la traverser [27]. Les composés d'intérêts végétaux sont alors solubilisés et contenus dans le solvant. La solution ainsi obtenue est l'extrait recherché. Afin d'obtenir une extraction aussi rapide et complète que possible, le solvant nécessite de grandes surfaces d'échange et des chemins diffusionnel courts. Ceci peut être obtenu par le broyage de la matière solide à extraire avec le solvant (Fig. II.14.a).

b. Filtration : La filtration est une méthode mécanique utilisée pour séparer un solide d'un liquide ou d'un gaz en faisant passer le mélange par une membrane ou un chiffon fin, par l'aide d'un entonnoir. La filtration est une séparation selon le diamètre des particules solides de différentes tailles, qui sont dispersées dans un liquide. La différence de pression force le liquide à passer à travers le filtre alors que les particules solides restent à la surface (Fig. II. 14.b).

c. L'évaporation des extraits : On utilise l'évaporateur rotatif qui permet d'éliminer rapidement un solvant volatil par évaporation. Pour cela on opère comme suit :

-Placer la solution contenant le solvant à évaporer dans le ballon 1 (Fig. II.14.c) et le mettre ensuite sous rotation.

-Ouvrir le robinet d'eau froide relié au réfrigérant et fermer ensuite la vanne reliant le montage à la pression extérieure (vanne de fermeture) et faire le vide à l'intérieur de l'appareil à l'aide d'une trompe à eau. Si l'évaporation n'est pas assez rapide, plonger le ballon 1 dans le bain marie d'eau chaude.

-Procéder à l'évaporation jusqu'à disparition complète du solvant. Ouvrir la vanne de fermeture pour remettre la pression atmosphérique à l'intérieur du dispositif. Couper l'eau du réfrigérant et de la trompe à eau.

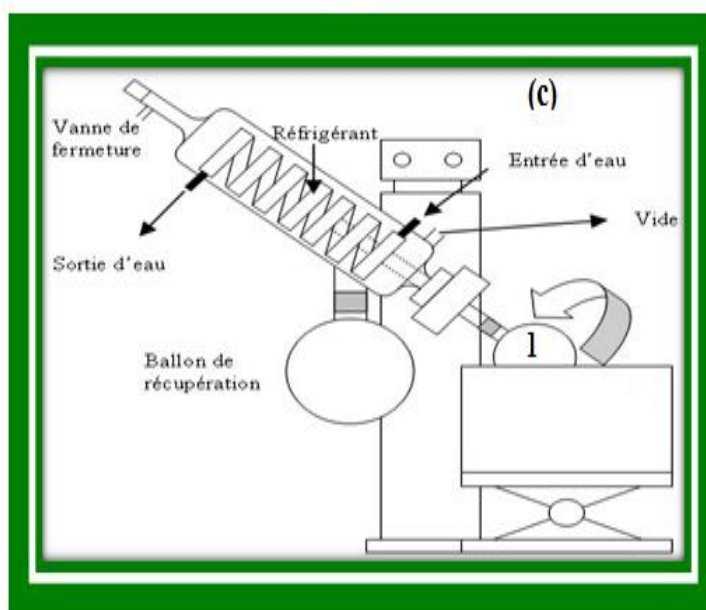
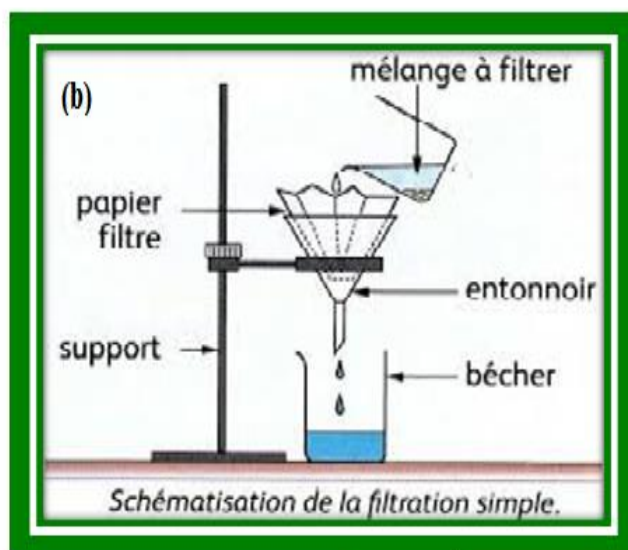
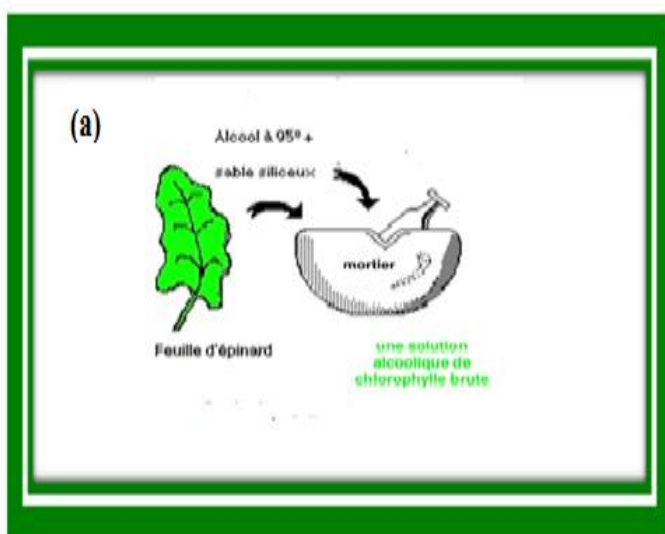


Figure II.14 : (a) Broyage du solide avec le solvant, (b) Filtration et (c) évaporation des extraits par l'évaporateur rotatif.

Les méthodes de caractérisation d'un Pigment organique

La chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur colonne

II. Techniques de caractérisation par chromatographie

II.1. principe

La chromatographie est une méthode physique de séparation, non destructrice, en son principe basée sur les différentes affinités d'un (des) composé(s) à l'égard de deux phases (stationnaire et mobile). A cette étape, il convient de définir les principaux termes employés lorsque l'on étudie la chromatographie :

- **La phase stationnaire** : est une phase qui reste en place, soit dans une colonne, soit sur une surface plane.
- **La phase mobile** : Une phase mobile liquide est appelée éluant, c'est une phase qui se déplace sur ou à travers la phase stationnaire, entraînant l'analyte avec elle, son choix est donc important.
- **L'éluion** : est un processus au cours duquel les analytes sont entraînés à travers une phase stationnaire par le mouvement d'une phase mobile.

L'échantillon est entraîné par la phase mobile au travers de la phase stationnaire qui a tendance à retenir plus ou moins les composés de l'échantillon à l'aide d'interactions comme les forces de Van-der-waals ou les liaisons hydrogène. Une fois la phase stationnaire traversée, les composés sont élués. Les différents composants de l'échantillon ont généralement une affinité différente pour l'une et l'autre des deux phases. Il en résulte une différence de vitesse de progression des produits et donc d'éluion. Ceci permet de les séparer les uns des autres voire de les identifier. Cette vitesse de séparation est fortement dépendante de la nature des phases mobile et stationnaire [24,28].

II.2. Les différents types de la chromatographie

Il existe divers types de chromatographie. On peut les classer selon la nature de la phase mobile [24] :

- La chromatographie en phase gazeux(CPG).
- La chromatographie en phase liquide (CPL).
- Chromatographie sur couche mince(CCM).
- Chromatographie de partage centrifuge(CPC).
- Chromatographie liquide haute pression(CLHP).
- La chromatographie en phase supercritique(CPS).

Ou selon le support de la phase stationnaire [24].

- La chromatographie sur colonne (CLHP, la CPG et les colonnes de silice).
- La chromatographie sur surface (CCM et chromatographie sur papier).

Dans notre cas on s'intéresse à la chromatographie sur couche mince et la chromatographie sur colonne.

II.2.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)

II.2.1.1. Principe de la technique

Cette méthode se repose sur la séparation des différents constituants d'un extrait selon leur force de migration dans la phase mobile qui est en générale un mélange de solvant; adapté au type de séparation recherché, et leur affinité vis-à-vis la phase stationnaire. Lorsque la plaque sur laquelle on dépose l'échantillon est placée dans la cuve, la phase mobile 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 [29].

Les différentes étapes de CCM sont données dans la figure II.15.

II.2.1.2. Appareillage

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, l'amidon ou un polymère organique.

- **L'échantillon:** environ un microlitre (μL) de solution du mélange analyser, déposé 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 [29].

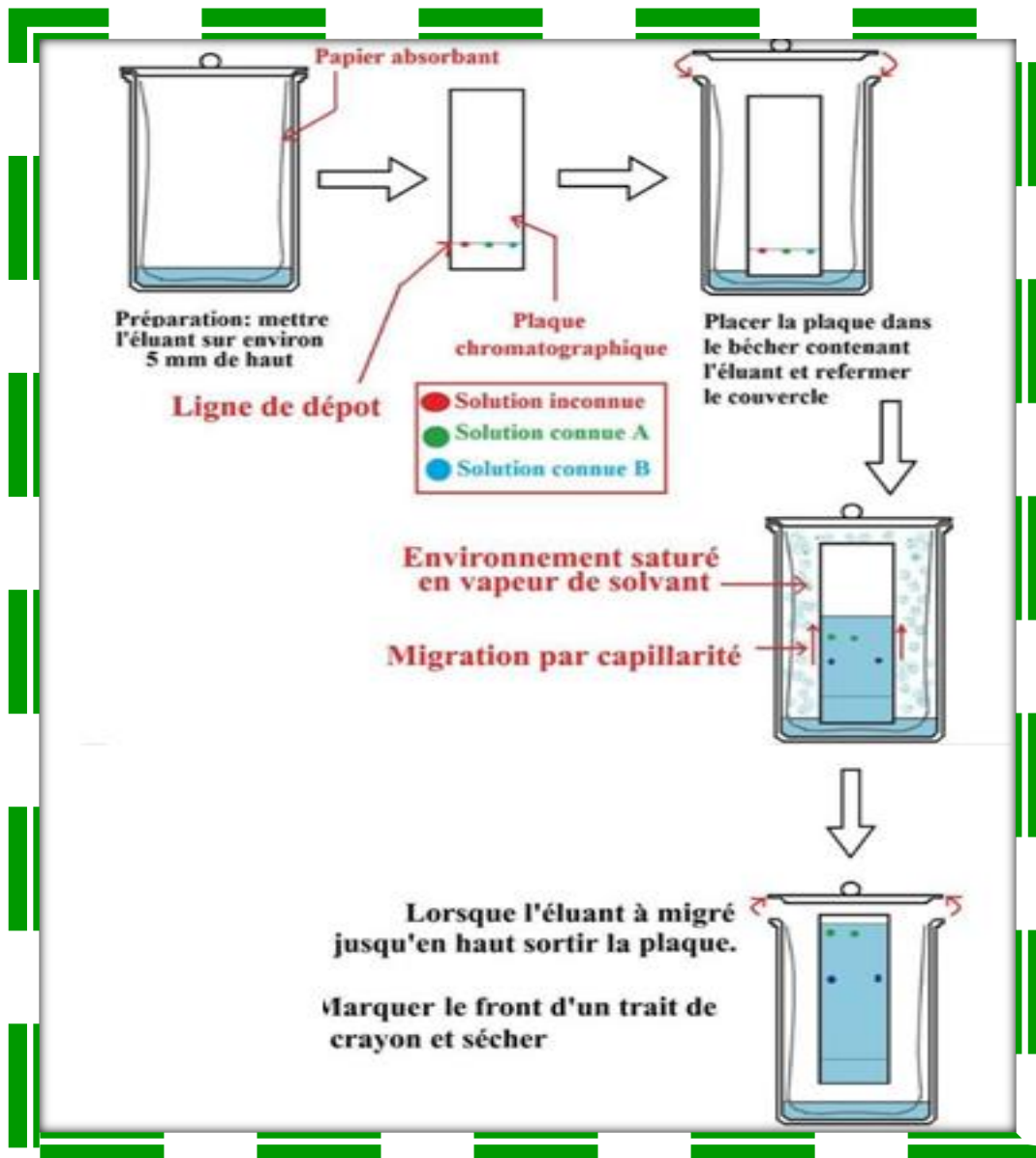


Figure II.15 : Les étapes de la chromatographie sur couche mince.

II.2.2. Chromatographie sur Colonne

Cette chromatographie est basée sur le même principe que la CCM, sauf que la silice est placée dans une colonne et non sur une plaque.

Le but est toutefois différent: la chromatographie sur colonne sert à séparer des produits, soit à purifier un produit de réaction. C'est la méthode standard de purification dans un laboratoire de chimie organique. C'est une méthode préparative, elle permet de purifier 50 mg à environ 20 g en laboratoire, et jusqu'à 1 kg en industrie.

II.2.2.1. les étapes de la chromatographie sur colonne

Les principaux éléments d'une séparation chromatographique sur colonne sont:

- Préparation de la colonne (Fig. II.16.a),
- Dépôt de l'échantillon,
- Elution et collecte des fractions.

Tous ces points sont résumés dans la figure II.16.b et seront détaillés dans le chapitre III (partie B).

Il est important de signaler que la « colonne » peut être n'importe quelle pipette ou tube de verre, du moment qu'une des pointes est effilée (pipette pasteur, pipette graduée, tube en verre que vous affinerez...).

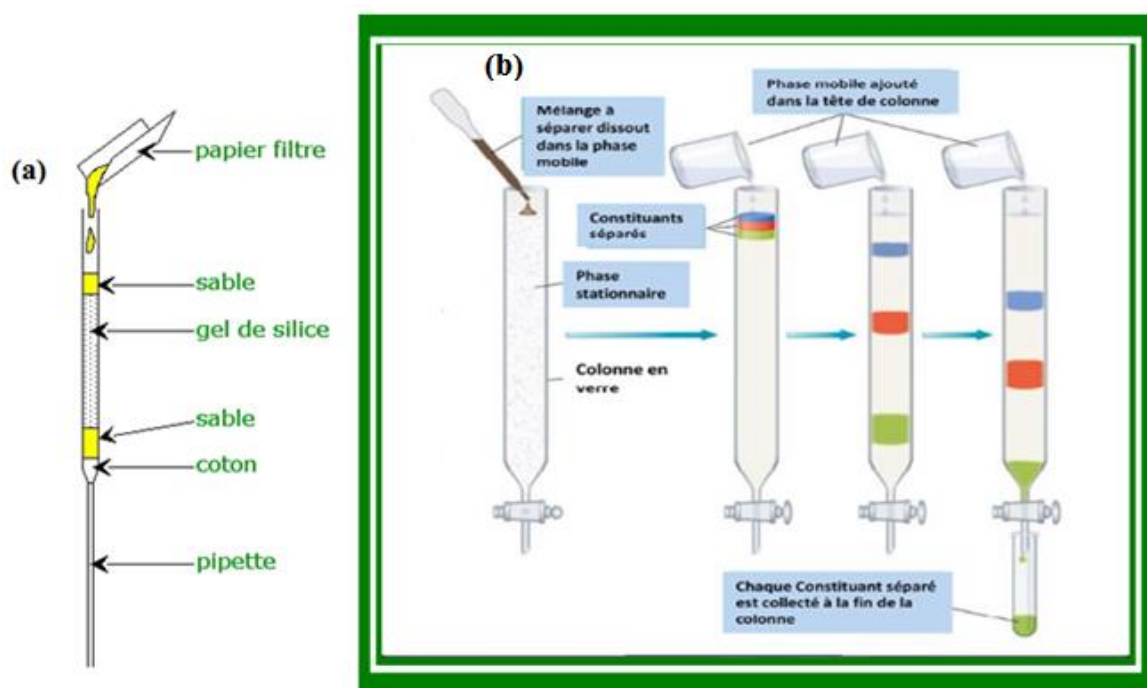


Figure II.16 :(a) Préparation d'une colonne à chromatographie. (b) Les principaux étapes d'une séparation CC.

II.2.2.2. Paramètres influençant la séparation

• Diamètre et hauteur de la colonne, • Quantité de silice, • Débit de l'éluant, • Granulométrie de la silice, • Polarité de l'éluant, • Volume du dépôt

II.2.2.3. Les inconvénients de la méthode

Elle présente cependant plusieurs inconvénients:

- de grandes quantités de solvant sont nécessaires à l'élution,
- la durée de l'élution est généralement très grande, la détection des composés exige une attention constante.
- Elle est adaptée à la purification de faibles quantités de produit, lorsque les conditions opératoires sont au point. Cependant, la méthode étant très empirique, sa mise au point nécessite souvent de nombreux essais [30].

II.3. Choix de l'éluant

Le choix de l'éluant est un paramètre très important lors d'une analyse chromatographique. Deux facteurs interviennent lors de l'interaction entre l'éluant et le soluté (mélange de composés à séparer) [31] :

• **La solubilité:** on doit être en mesure de dissoudre le soluté dans l'éluant pour que la migration se fasse.

• **La polarité** de l'éluant va déterminer à quelle vitesse le composé migre :

1/ Moins un composé est polaire, moins il s'accroche à l'adsorbant, plus il migre avec l'éluant —→ Choix d'un éluant peu polaire

2/ Plus un composé est polaire, plus il s'accroche à l'adsorbant, moins il migre avec l'éluant —→ Choix d'un éluant polaire.

Référence bibliographique

- [1] **KIM, J. W., SHIN, P. W., LEE, M. J., et al.** Effect of particle size on the strength of a porous nickel aluminate fabricated by polymer solution route. *Journal of Ceramic Processing & Research*, vol. 7, no 2, p. 117-121, 2006.
- [2] **V, GÂTÉ** , Ecriture de motifs périodiques submicrométriques sur film TiO₂sol-gel par Lithographie Interférométrique Dynamique sur de grandes surfaces, Université Jean MONNET de Saint-Etienne , Lyon , 2013.
- [3] **N. Bettahar**, Synthèse par voie Sol-Gel et caractérisation physique de BaTiO₃, mémoire de magister, Université de Tiaret, Algérie, 2006.
- [4] **A. Bellifa**, Synthèses, caractérisations et étude de l'acido-basicité d'oxydes mixtes MO_x/TiO₂ et MO_x/Al₂O₃ (M= Cr, V). Essais de tests catalytiques, thèse de doctorat, Université de Tlemcen, Algérie, 2009.
- [5] **DISLICH, Helmut et HINZ, Paul.** History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings. *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 48, no 1, p. 11-16, 1982.
- [6] **R. Azouani**, Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible, thèse de doctorat, Université de Paris 13, France, 2009.
- [7] **F. Aoudjit** , Synthèse et caractérisation des catalyseurs xérogels et aérogels à base de molybdène et de tungstène et leur application dans l'isomérisation des paraffines C₅-C₆, thèse magister, université de Boumerdes, Algérie, 2008
- [8] **S. Benramache**, Elaboration et caractérisation des couches minces de ZnO dopées cobalt et indium, thèse doctorat, université de Biskra, Algérie, 2012
- [9] **N. Tchenar** , Synthèse et caractérisation des oxydes mixtes M_xO_y-Al₂O₃ (M = Cr, Cu, V) et de 5% RuO₂/V₂O₅-Al₂O₃. Application à l'oxydation du cyclohexane, thèse doctorat, université de Tlemcen, Algérie , 2013.
- [10] **H. Jie Jin, M. Jong Song et C. Bae Park** -A novel phénomène : p-Type ZnO : Al films deposited on n-Si substrate, *Physica B*, volume (404), pages 1097-1101, 2009.
- [11] **A. Zaradi**, Elaboration de spinelle MgAl₂O₄ à partir de nanopoudres synthétisées, thèse doctorat, Université Ferhat Abbas - Sétif 1, Algérie, 2019.
- [12] **I. Chadli**, Synthèse et caractérisation des sels précurseurs Par la méthode sol-gel, thèse doctorat, Université Mohamed Khider-Biskra, Algérie, 2017.

Références bibliographiques

- [13] **W.TIBERMACHINE**, Etude structurale et propriétés des oxydes de structure spinelle Ni_{1-x}F_xAl₂O₄, these doctorat, université Mouhamedkhider .Biskra, Algérie, 2019.
- [14] **MichelGUYMONT**, Structure de la matière Atomes, liaisons chimiques et cristallographie, 2003.
- [15] **G.Beri, R.Deihez, S.Norval, B.Peplinski, E.Tolle, J.Verollet**, **Standardisation of X-ray**
- [16] **ARNOLDY, P. et MOULIJN, J. A.** Temperature-programmed reduction of CoOAl₂O₃ catalysts. Journal of catalysis, vol. 93, no 1, p. 38-54, 1985.
- [17] **CHAKRABARTI, Nibedita et MAITI, HimadriSekhar**. Chemical synthesis of PZT powder by auto-combustion of citrate-nitrate gel. Materials Letters, vol. 30, no 2-3, p. 169-173, 1997.
- [18] **F.Saouli**, Synthèse et caractérisation d'un matériau de structure pérovskite à base de lathane, thèse doctorat, université Mohamed Khider de Biskra, 2011.
- [19] **J.L.Bonardet, J. Fraissard**, L'indispensable en liaisons chimiques: classes préparatoires, 1er cycle universitaire scientifique, IUT de chimie, ISBN : 2749500559, 2003.
- [20] **P.M.Skrabal**, Spectroscopy: An interdisciplinary integral description of spectroscopy from UV to NMR, ISBN: 9783728133854, 2012.
- [21] **N. Yahiaoui .**, Mémoire de magister « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », Université Mouloud Mammerim Tizi Ouzou, (Algérie), 2012.
- [22] **S. Ramdani , F. Soltana**, mémoire ingénieur « Détermination simultanée de l'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero- Crossing », Université A. M Bejaia, Algérie, 2003.
- [23] **Meyer et Denier** « spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet », Bull. Un. Phys. 784. P (895 – 908), 1996.
- [24] **Erika Bourguet et Christophe Aucre**, les techniques de laboratoire, purification et analyse des composés organiques, Technosup, ELLIPSES, 2008.
- [25] **A.Benaissa**, Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, these doctorat, Université Mentouri Constantine, Algérie, 2011.
- [26] **L.Chebil**, acylation des flavonoïdes par les lipases de *Candida antarctica* et de *Pseudomonas cepacia*: études cinétique, structurale et conformationnelle, these doctorat, institut national polytechnique de lorraine, Algérie, 2006.

Références bibliographiques

[27] **H.Benabdallah**, Techniques d'extraction, de purification et de conservation Master I: Analyses biochimiques, Polycopié du Cours, université de setif, 2016.

[28] **G. Burgot, J. Burgot**, méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications, chromatographie électrophorèse et méthodes spectrales, 2eme édition, 2006.

[29] **Durandea., Durupthy.**, Editeur: Hachette, "Journal of Chemical Education" Chimie des couleurs et des odeurs", Association Cultures et Techniques Nantes, page 306- 309, (1996).

[30] **A.Kalla**; Etude et valorisation des principes actifs de quelques plantes du sud algérien : *Pituranthos scoparius*, *Rantherium adpressum* et *Traganum nudatum*; Thèse doctorat., université Mantour constantine, Algérie, 2012).

[31] **TECHNIQUES**: Principes de la chromatographie, Université de Sherbrooke. <http://www.zysman-colman.com/courses/chm302/CCM.pdf>.



Chapitre III :
Résultats et Discussions

Dans ce chapitre, nous allons présenter et discuter les résultats obtenus sur quelques pigments, organique et inorganique, qui ont été choisi pour ce travail.

Notre chapitre est divisé en deux partie A et B :

➤ La partie A rassemble tous les résultats expérimentaux sur les pigments inorganiques. Nous avons choisi deux différents types de pigments inorganiques mais de couleur bleu :

- Le premier type est le « bleu de cobalt » de formule $Zn_xMg_{0.5-x}Co_{0.5}Al_2O_4$ ($x=0, 0.2, 0.3$ et 0.5). Ces pigments ont été synthétisés par la méthode sol gel et caractérisés par différentes techniques (DRX, MEB, IR). Nous avons aussi réalisé la synthèse du composé $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ par la méthode « single step solid state fusion » afin de voir la différence entre les deux méthodes.

- Le deuxième type été « l'azurite » de formule $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ et de couleur bleu azur. Ce pigment a été synthétisé par la méthode de précipitation.

➤ La partie B est consacrée à l'élaboration d'un pigment organique naturel issu d'épinard. C'est un pigment photosynthétique appelé la chlorophylle obtenu après l'extraction par solvant. Les techniques de caractérisation utilisées pour identifier et séparer ce pigment sont la chromatographie sur couche mince, la chromatographie sur colonne, la spectrophotométrie UV-visible.

**Partie A : Pigments
inorganiques**

1. « Bleu de Cobalt »**I. Méthodes de synthèse des composés****• Produits de départ**

Les différents produits utilisés dans cette synthèse, avec leurs caractéristiques et propriétés, sont rassemblés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Caractéristiques des précurseurs de synthèse.

Nom	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Marque
Nitrate de Zinc (II) hexa hydraté	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297.46	98.5	BiochemChemop harma
Nitrate de magnésium (II) hexa hydraté	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	256.41	99.0	BiochemChemop harma
Nitrate de cobalt (II) hexa hydraté	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	291.02	99.0	BiochemChemop harma
Nitrate d'aluminium (III) nonahydraté	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	375.13	≥ 98.0	FlukaChemika
Acide citrique	$C_6H_8O_7$	192.12	99.0	Sigma-Aldrich

I.1. Synthèse par la méthode sol-gel (Citrates)

Les poudres $Zn_xMg_{0.5-x}Co_{0.5}Al_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) ont été préparées par la méthode sol-gel (Citrates). Cette méthode est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation, en fait, il possède la propriété de chelater les métaux et former un complexe soluble et très stable en respectant la condition $n \text{ acide citrique} = \sum n \text{ Métaux}$.

Chaque précurseur utilisé, que ce soit les nitrates de Mg, Co, Al et de Zn ou l'acide citrique, a été d'abord dissous dans un volume d'eau distillée approprié. Puis les solutions des nitrates obtenues sont mélangées dans un seul bécher et mis dans un bain marie sous agitation continue à 80-100°C. En utilisant la burette, la solution d'acide citrique ajoutée goutte à goutte au mélange des solutions des nitrates jusqu'à obtention d'un liquide visqueux (gel). Cette opération, formation de gel, dur à peu près quatre heures. Ensuite le gel obtenu est placé

Chapitre III : Résultats et Discussions

à 100°C dans l'étuve pendant 24 heures, pour éliminer l'eau résiduelle, où on obtient un xérogel qui sera broyé pendant 1 heure. La poudre obtenue est calcinée sous air dans un four à 1000°C pendant 4 heures. Finalement on obtient des poudres bleues de différentes intensités (Tab. III.2).

Les réactions chimiques mises en jeu lors de la synthèse des différents oxydes par la méthode sol-gel sont résumées dans le tableau III.2 Et les différentes étapes de cette synthèse sont présentées sur la figure III.1.

Tableau III.2 : les réactions chimiques pour chaque composition et photos des poudres obtenues.





X	les réactions chimiques	Photos des produits synthétisés
0	$0.5 \text{ Mg} (\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.5 \text{ Co} (\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2 \text{ Al} (\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 3 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \frac{7}{2} \text{ O}_2 \longrightarrow \text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4 + 18 \text{ CO}_2 + 4 \text{ N}_2 + 36 \text{ H}_2\text{O}$	
0.2	$0.2\text{Zn} (\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.3\text{Mg} (\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{Co} (\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{Al} (\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 3 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \frac{7}{2} \text{ O}_2 \longrightarrow \text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4 + 18 \text{ CO}_2 + 4 \text{ N}_2 + 36 \text{ H}_2\text{O}$	
0.3	$0.3\text{Zn} (\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.2\text{Mg} (\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{Co} (\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{Al} (\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 3 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \frac{7}{2} \text{ O}_2 \longrightarrow \text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4 + 18 \text{ CO}_2 + 4 \text{ N}_2 + 36 \text{ H}_2\text{O}$	
0.5	$0.5\text{Zn} (\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{Co} (\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{Al} (\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 3 \text{ C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \frac{7}{2} \text{ O}_2 \longrightarrow \text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4 + 18 \text{ CO}_2 + 4 \text{ N}_2 + 36 \text{ H}_2\text{O}$	



Figure III.1: Les différentes étapes de synthèse des composés $Zn_xMg_{0.5-x}Co_{0.5}Al_2O_4$ par la méthode sol-gel.

I.2. Synthèse par « Single step solid-state fusion » : Fusion à l'état solide en une seule étape

Par cette méthode nous avons choisis de synthétiser seulement le pigment de formule $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ ($x = 0$). En utilisant les mêmes précurseurs que la méthode sol gel, nous avons voulu voir la différence entre les deux méthodes au niveau de pureté des produits obtenus, du temps de synthèse,...etc.

Dans ce processus de synthèse on utilise comme précurseurs les nitrates de $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, de $Mg(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ et d' $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, l'acide citrique $C_6H_8O_7$ a été utilisé comme tensioactif pour la fusion des précurseurs métalliques de Co^{2+} , Mg^{2+} et Al^{3+} .

Les proportions stœchiométriques du précurseur métallique et de l'acide citrique ont été préparées puis broyées dans un mortier à différents temps de broyage : 1h et 12h. le rapport molaire métal (Mg : Co : Al) / (AC) a été défini comme (0.5 : 0.5 : 2) / (3). Le mélange obtenu est placé dans l'étuve à 100 °C pendant 2 heures, pour faciliter la fusion propre des précurseurs Co^{2+} , Mg^{2+} et Al^{3+} , et ensuite calciné sous air à 1000°C pendant 4 heures. La figure III.2 présente les différentes étapes de synthèse par cette méthode.

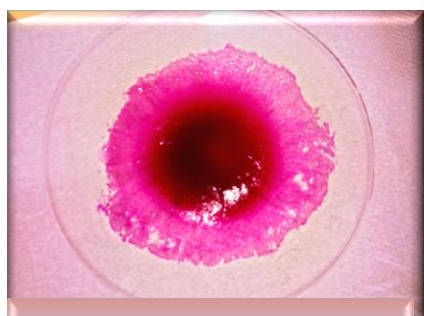
Chapitre III : Résultats et Discussions



1. Mélange et broyage

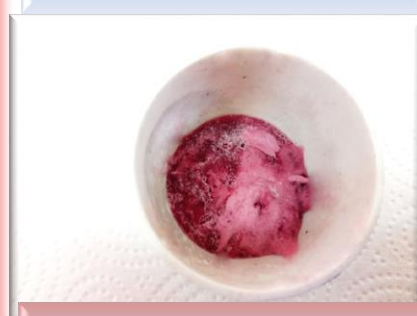


2. séchage à l'étuve 2h à 100°C



3. le mélange obtenu

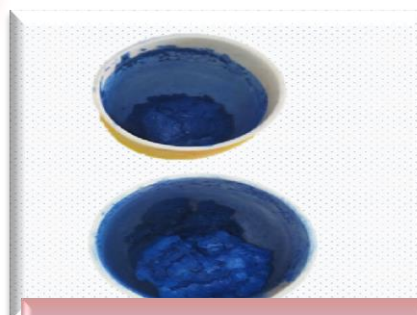
Single step
solide-stat
fusion



4. le mélange est placé dans le creuset



5. calcination à 1000°C 4h



6. produit final



7. le broyage de pigment

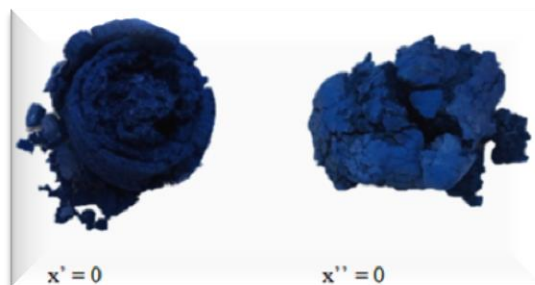


Figure III.2 : Les différentes étapes de synthèse du composé $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ par la méthode « Single step solid-state fusion ».

II. Techniques de caractérisations

II.1. Analyse par diffraction des rayons X

Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé un diffractomètre de poudres du type (MiniFlex600 RigaKu) en utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode en cuivre dont la longueur d'onde est de l'ordre de 1.541874 \AA . Pour la mesure des profils des raies on a utilisé le système automatique de comptage point par point avec un pas de 0.02° et avec un temps d'acquisition de 20 minutes pendant un temps de comptage de 2 secondes et sur un domaine angulaire compris entre 10° et 80° .

Les figures III.3 (a, b, c et d) présentent respectivement les diffractogrammes des échantillons $Zn_xMg_{0.5-x}Co_{0.5}Al_2O_4$, avec $x = 0 ; 0.2 ; 0.3$ et 0.5 , préparés par la méthode sol-gel.

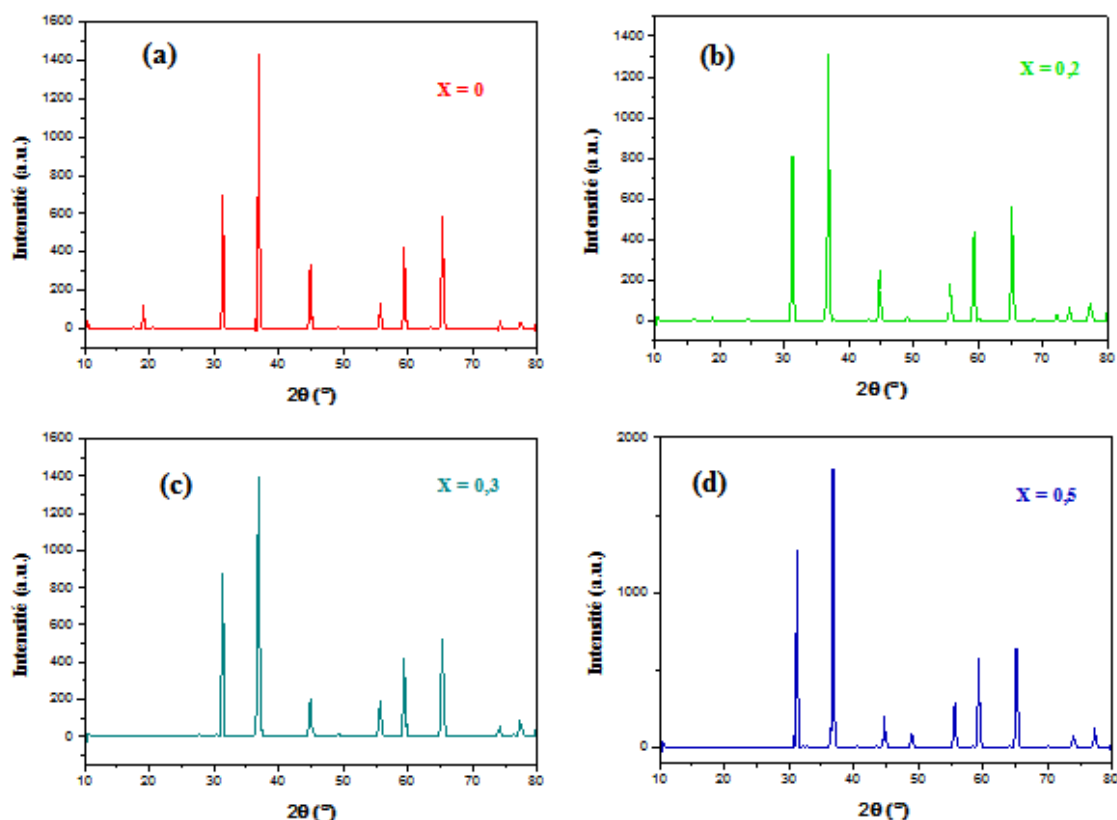


Figure III.3 : Diffractogramme des échantillons $Zn_xMg_{0.5-x}Co_{0.5}Al_2O_4$: a) $x = 0$; b) $x = 0,2$; c) $x = 0,3$ et d) $x = 0,5$.

Les valeurs observées de 2θ sont comparées aux fiches ASTM de ce type de composés par logiciel X'pert highscore plus, nous avons trouvé :

✚ Pour les pigments $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x = 0$) et $\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x = 0.2$) :

On comparant le spectre de diffraction de ces pigments avec celui de la fiche ASTM N° 98-007-7743 (Fig. III.4), on remarque la présence de tous les pics caractéristiques de la structure spinelle et aucune trace d'une phase parasite, ce qui montre que nos composés sont purs.

Les valeurs théoriques des positions des pics en 2θ ainsi que les indices des plans (hkl) correspondants sont reportés dans le tableau III. 3.a.

Ainsi, nos composés cristallisent dans un système cubique de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ avec les paramètres de maille théorique indiqués dans le tableau III. 3 b.

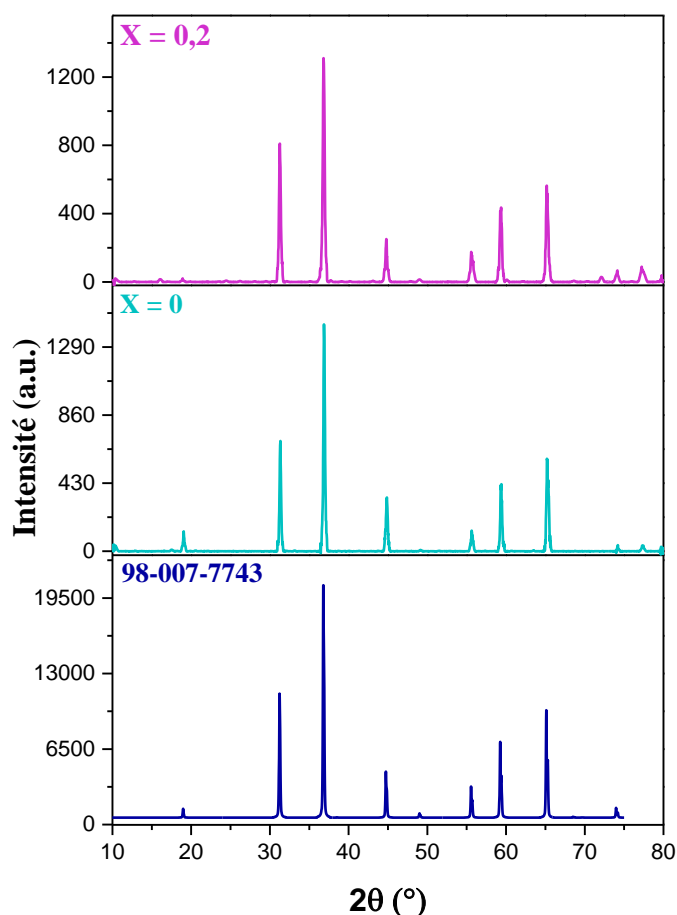


Figure III.4 : Comparaison du diffractogramme de l'échantillon $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ et $\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ avec celui de la fiche ASTM N° (98-007-7743).

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau III. 3.a: Liste des pics de diffraction pour les échantillons $x = 0$ et $x = 0.2$.

h	k	l	d(Å)	2Theta(°)
1	1	1	4,67481	18,969
0	2	2	2,86272	31,219
1	1	3	2,44134	36,785
0	0	4	2,02425	44,734
1	3	3	1,85758	48,998
2	2	4	1,65279	55,558
1	1	5	1,55827	59,251
0	4	4	1,43136	65,117

Tableau III. 3.b: Paramètres cristallographiques théoriques des composés $x=0$ et $x = 0.2$.

a (Å)	b(Å)	c(Å)	Alpha (°)	beta(°)	gamma(°)	Volume de maille (10^6pm^3)
8,0970	8,0970	8,0970	90	90	90	530,85

✚ Pour les pigments $\text{Zn}_{0,3}\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x = 0.3$) et $\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$ ($x = 0.5$) :

On comparant les diffractogrammes de ces échantillons avec celui de la fiche ASTM N° 98-016-3273 (Fig. III.5) on remarque que nos composés présentent bien la structure spinelle. En fait tous les pics caractéristiques de la phase sont présents et aucune trace d'une phase parasite, ce qui montre que nos composés sont purs.

Les valeurs théoriques des positions des pics en 2Θ ainsi que les indices des plans (hkl) correspondants sont reportés dans le tableau III. 4.a.

Ainsi, nos composés cristallisent dans un système cubique de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ avec les paramètres de maille théorique indiqués dans le tableau III.4. b.

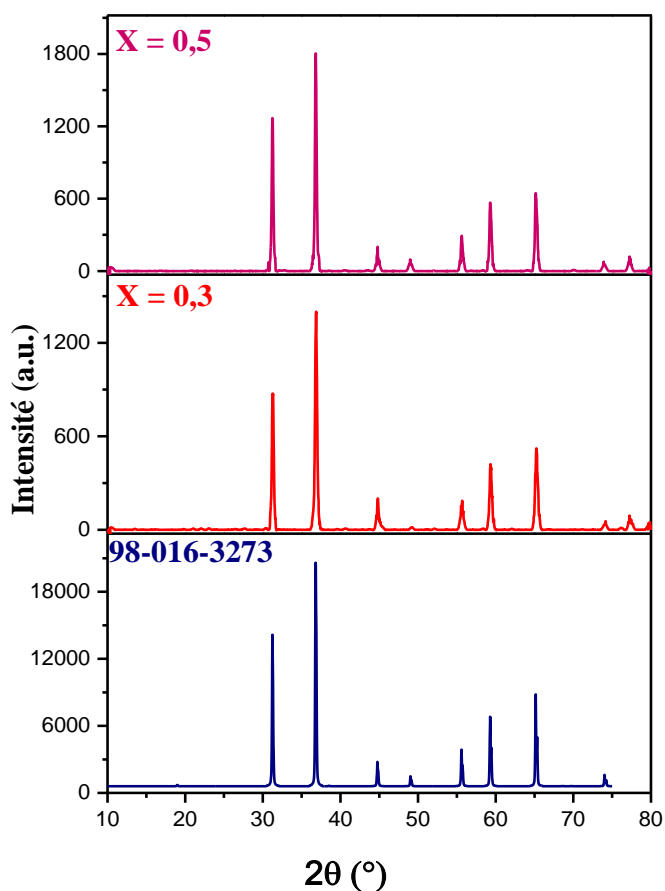


Figure III.5: Comparaison du diffractogrammes des échantillons $Zn_{0,3}Mg_{0,2}Co_{0,5}Al_2O_4$ et $Zn_{0,5}Co_{0,5}Al_2O_4$ avec celui de la fiche ASTM N° (98-016-3273).

Tableau III. 4.a: Liste des pics de diffraction pour les échantillons $x = 0.3$ et $x = 0.5$.

h	k	l	d(Å)	2Theta(°)
1	1	1	4,67250	18,978
0	2	2	2,86131	31,235
1	1	3	2,44013	36,804
0	0	4	2,02325	44,757
1	3	3	1,85666	49,024
2	2	4	1,65198	55,587
1	1	5	1,55750	59,283
0	4	4	1,43065	65,153

Tableau III. 4.b: Paramètres cristallographiques théoriques des composés $x=0.3$ et $x = 0.5$.

a (Å)	b(Å)	c(Å)	Alpha (°)	beta(°)	gamma(°)	Volume de maille ($10^6 pm^3$)
8,0910	8,0910	8,0910	90	90	90	529,67

✚ Pour le pigment $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$

La figure III.6 présente les diffractogrammes de ce composé préparé par la méthode sol gel ($x = 0$) et préparé par la méthode «**Single step solid-state fusion** ». Pour cette dernière méthode nous avons utilisé deux temps de broyage, le premier 1heure qui correspond à la composition $x' = 0$ et le second 12 heures qui correspond à $x'' = 0$. Comme on peut le voir, les diffractogrammes des trois compositions sont presque identiques.

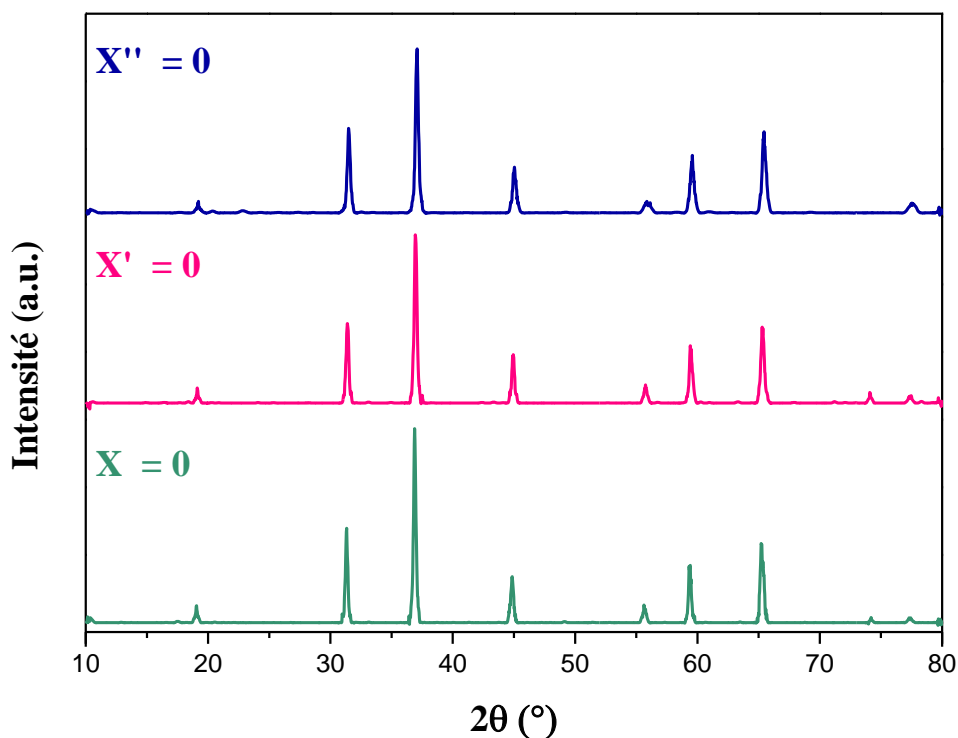


Figure III.6: Comparaison des diffractogrammes de l'échantillon $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ élaboré par la méthode sol-gel ($x = 0$) et par single step solid-stat fusion [$x' = 0$ (1h de broyage) et de $x'' = 0$ (12h de broyage)].

Comme pour le composé $x = 0$, on comparant les spectres de diffraction des composés ($x' = 0$ et $x'' = 0$) avec celui de la fiche ASTM N° 98-007-7743 (Fig. III.7), on remarque que nos composés présentent bien la structure spinelle. En fait, tous les pics caractéristiques de la phase sont présents et aucune phase parasite n'est présente. Ceci indique que nous avons synthétisé une phase pure de $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ par deux voies de synthèse et à différent temps de broyage.

Ainsi, nos composés cristallisent dans un système cubique de groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ avec les paramètres de maille théorique $a = b = c = 8,0970\text{\AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

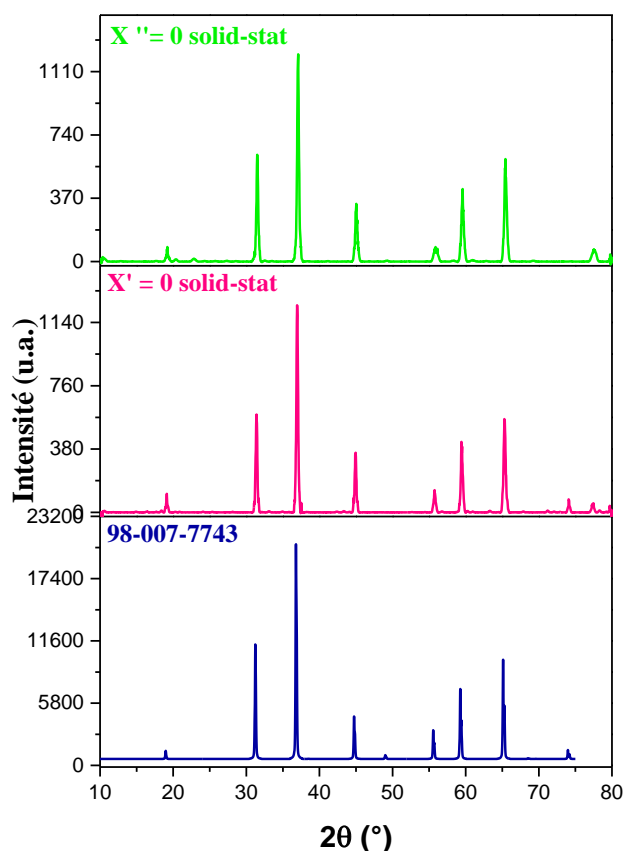


Figure III. 7 : Comparaison du diffractogramme des échantillons $x' = 0$ et $x'' = 0$ avec celui de la fiche ASTM N° (98-007-7743).

On comparant les deux méthodes de synthèse, nous avons trouvé que l'obtention du composé $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ pur par la méthode « **Single step solid-state fusion** » à permet un gain considérable concernant le temps de la synthèse. Il faut bien noter que, par cette méthode aussi, on obtient une phase pure pour un très faible temps de broyage.

➤ Discussion des résultats de DRX

Nos résultats de diffraction des rayons X ont révélé la pureté de toutes nos compositions. En fait :

1/ La structure spinelle existe pour les composés non dopés de formule $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$, et elle existe aussi dans les composés dopés de formule $Zn_{0.2}Mg_{0.3}Co_{0.5}Al_2O_4$, $Zn_{0.3}Mg_{0.2}Co_{0.5}Al_2O_4$ et $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$. Ces composés cristallisent dans un système cubique de groupe d'espace $Fd-3m$.

2/ La substitution d' Mg^{2+} par le Zn^{2+} à induit un décalage des pics vers les angles bas, (Fig. III.8). Ces changements d'intensité et de position maximaux étaient associés au petit changement de déformation du réseau qui était provoqué par la co-substitution de Zn^{2+} et Mg^{2+} .

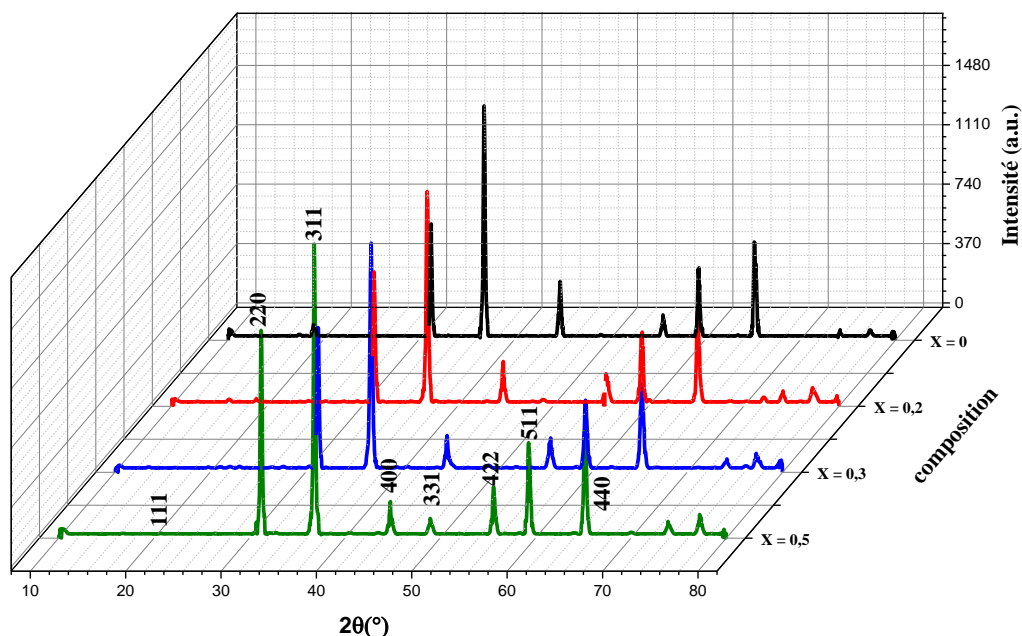
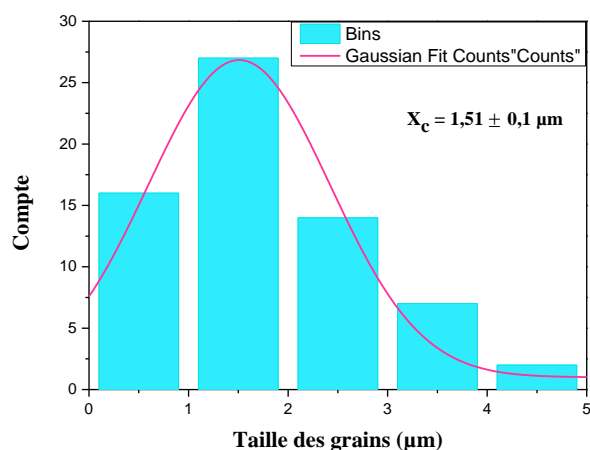
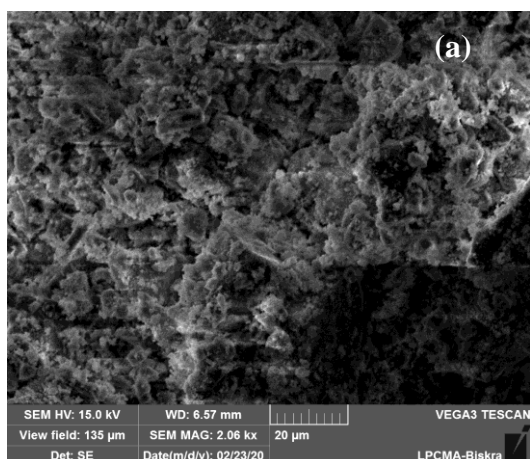


Figure III. 8 : Démonstration de la variation de l'intensité des pics et leurs décalages avec la substitution (l'augmentation de x).

II.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

L'analyse morphologique qui est réalisée sur un microscope électronique à balayage de type TESCAN VEGA3, a permis de déterminer l'état de la surface des différents échantillons. Les figures III.9 (a, b, c et d) et III.10 (a et b) illustrent les photos MEB des pigments $Zn_xMg_{0.5-x}Co_{0.5}Al_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$), préparés respectivement par la méthode sol-gel et la méthode sinle step solid-stat fusion.



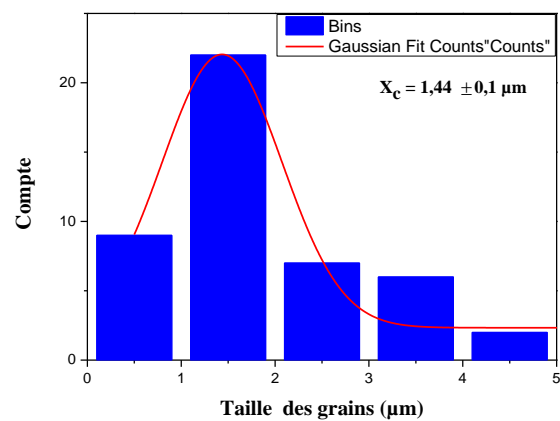
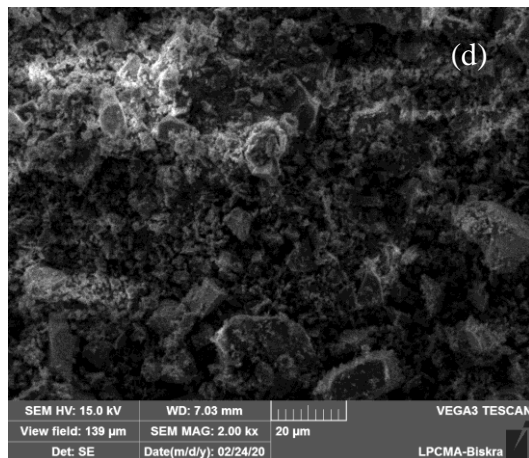
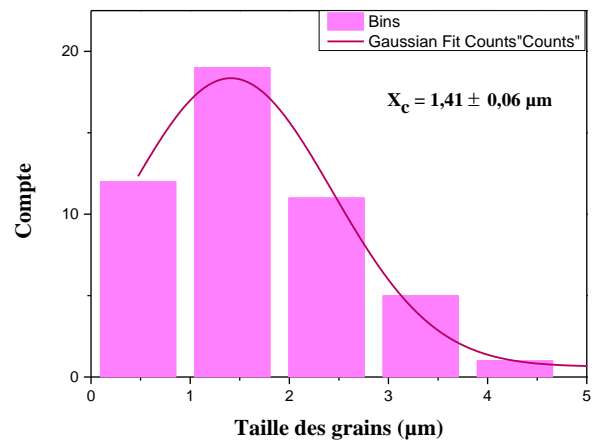
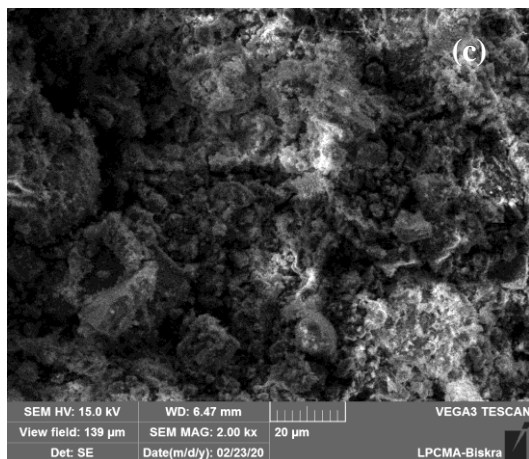
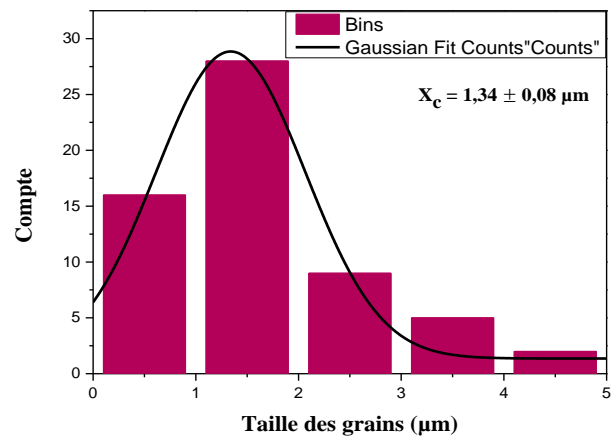
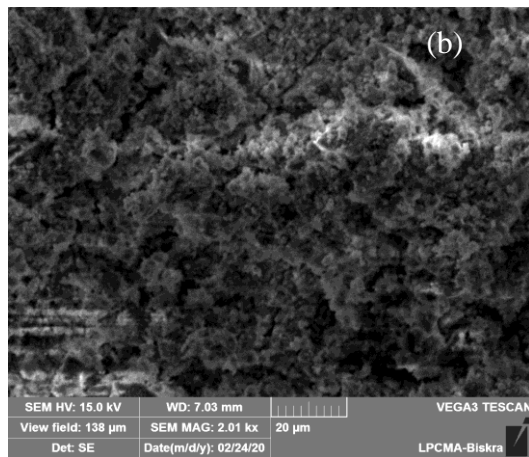


Figure III. 9: Micrographes de MEB pour $Zn_xMg_{0.5-x}Co_{0.5}Al_2O_4$: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,2$; (c) $x = 0,3$ et (d) $x = 0,5$.

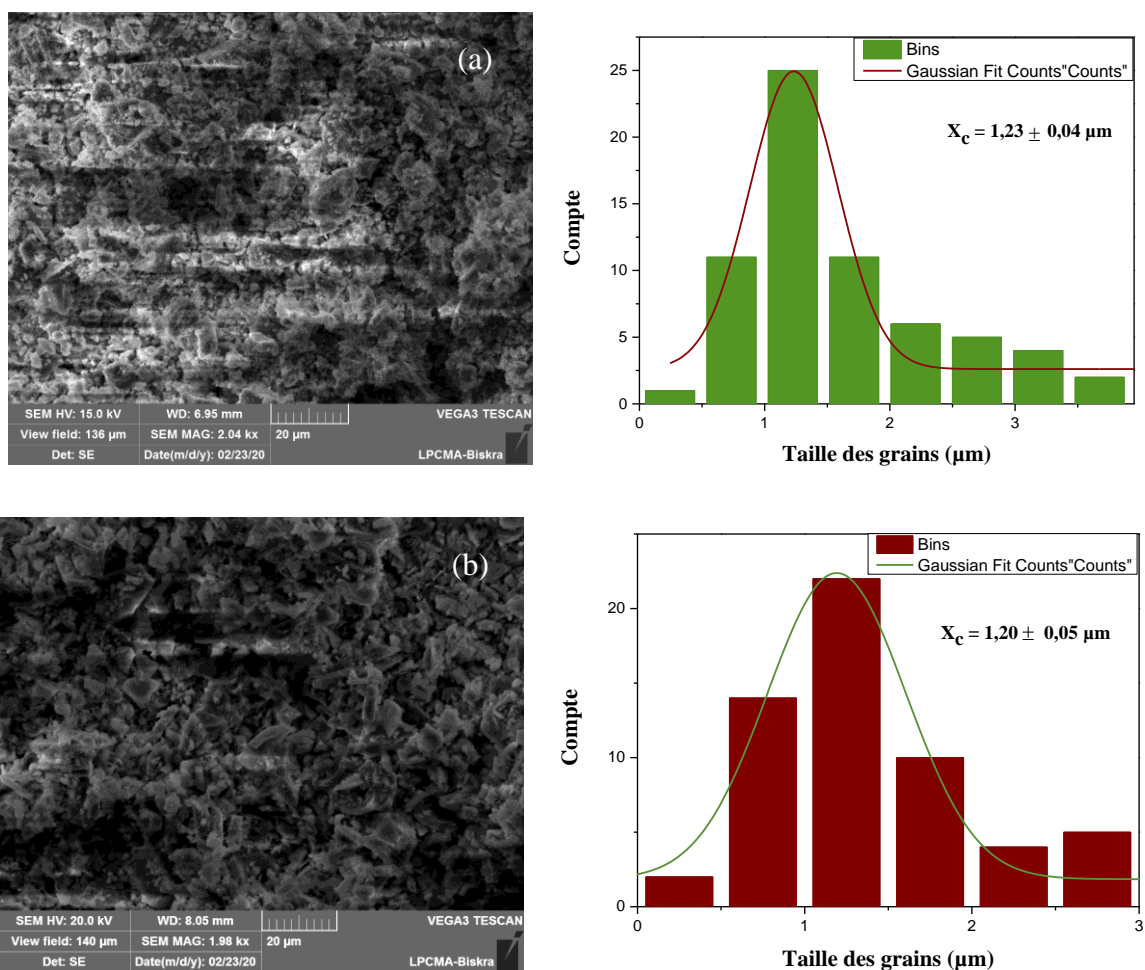


Figure III. 10: Micrographes de MEB pour $\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$: (a) broyage 1h, (b) broyage 12h.

Les micrographies de ces phases, indique que les pigments obtenus se présentent se formes d'agglomérats et ont différentes formes et tailles. Elles montrent que les matériaux sont bien denses avec porosité intergranulaire très faible.

Les histogrammes de distribution de la taille des grains correspondants obtenus par analyse statistique d'environ 60 particules à l'aide du logiciel ImageJ sont affichés dans les figures III.9. Les courbes d'ajustement gaussiennes révèlent que le moyen de la taille des grains varie entre 1.5-1.3 μm . Cependant, les deux compositions synthétisées par single step solid-stat fusion (Fig. III.10) présentent une taille moyenne des grains, aux alentours de 1.20 μm , plus petite comparait à la composition préparée par sol gel (1.5 μm).

II.3. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

Cette analyse a été effectuée sur un spectromètre à transformée de Fourier de type (FTIR-8400S SHIMADZU), dans l'intervalle comprise entre $4000-400\text{ cm}^{-1}$, par la technique de granulé de KBr. Il faut bien noter que dans la plage de $1000\text{ à }400\text{ cm}^{-1}$, les bandes IR pour les solides tels que préparés sont généralement attribuées à la vibration des ions dans le réseau cristallin.

Dans la littérature, les cristaux spinelles devraient présenter trois modes vibrationnels normaux dans la gamme de $800\text{ à }400\text{ cm}^{-1}$, alors que divers facteurs peuvent conduire à une augmentation ou diminution du nombre de modes IR. Deux bandes principales métal-oxygène sont observées dans les spectres IR de tous les spinelles, à savoir tétraédrique (sites A) et octaédrique (sites B) selon la configuration géométrique des plus proches voisins [1]. La bande la plus élevée ν_1 , généralement observée dans la gamme $550-700\text{ cm}^{-1}$, correspond aux vibrations « stretching » d'élongation du métal au site tétraédrique, tandis que la bande la plus basse ν_2 , généralement observée autour de 400 cm^{-1} ($400-520\text{ cm}^{-1}$), correspond à l'élongation du métal au site octaédrique [2].

Les spectres d'absorption infrarouge obtenus pour les quatre pigments $\text{Zn}_x\text{Mg}_{0.5-x}\text{Co}_{0.5}\text{AlO}_4$ ($x = 0 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,5$) de structure spinelle sont représentés sur les figures III.11 et 12 :

- Pour le composé non dopé ($x = 0$) : quel que soit la méthode de synthèse ou le temps de broyage les trois composés présentent la même allure du spectre IR (Fig. III.11). Notons la présence très marquée de deux bandes d'absorption situées à 677 et 515 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux vibrations de 'stretching' des tétraèdres $[\text{MgO}_4]$, $[\text{CoO}_4]$ et à la vibration de 'stretching' des octaèdres $[\text{AlO}_6]$.
- Pour les composés dopés ($x = 0.2, 0.3$ et 0.5) (Fig. III.12) : nous avons trois bandes, dont leurs positions et leurs correspondances sont indiquées dans le tableau III. 5

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau III. 5: Attribution des bandes IR des composés $Zn_xMg_{0.5-x}Co_{0.5}AlO_4$ ($x = 0,2; 0,3 ; 0,5$).

La composition	Le nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
x= 0.2	469.63	vibration de 'stretching' des octaèdres [AlO ₆]
	563, 704	vibrations de 'stretching' des tétraèdres : [MgO ₄], [CoO ₄], [ZnO ₄]
x = 0.3	508	vibration de 'stretching' des octaèdres [AlO ₆]
	551, 672	vibrations de 'stretching' des tétraèdres : [MgO ₄], [CoO ₄], [ZnO ₄]
x = 0.5	506.28	vibration de 'stretching' des octaèdres [AlO ₆].
	556.43, 659	vibrations de 'stretching' des tétraèdres : [CoO ₄], [ZnO ₄].

Donc ces résultats confirment la formation de la phase spinelle. Il est important de noter que les matériaux formés présentent une structure spinelle normale, en raison de l'absence de la bande $\sim 730\text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux vibrations du cation Al^{3+} au niveau des sites tétraédriques [Al³⁺ O₄] [2].

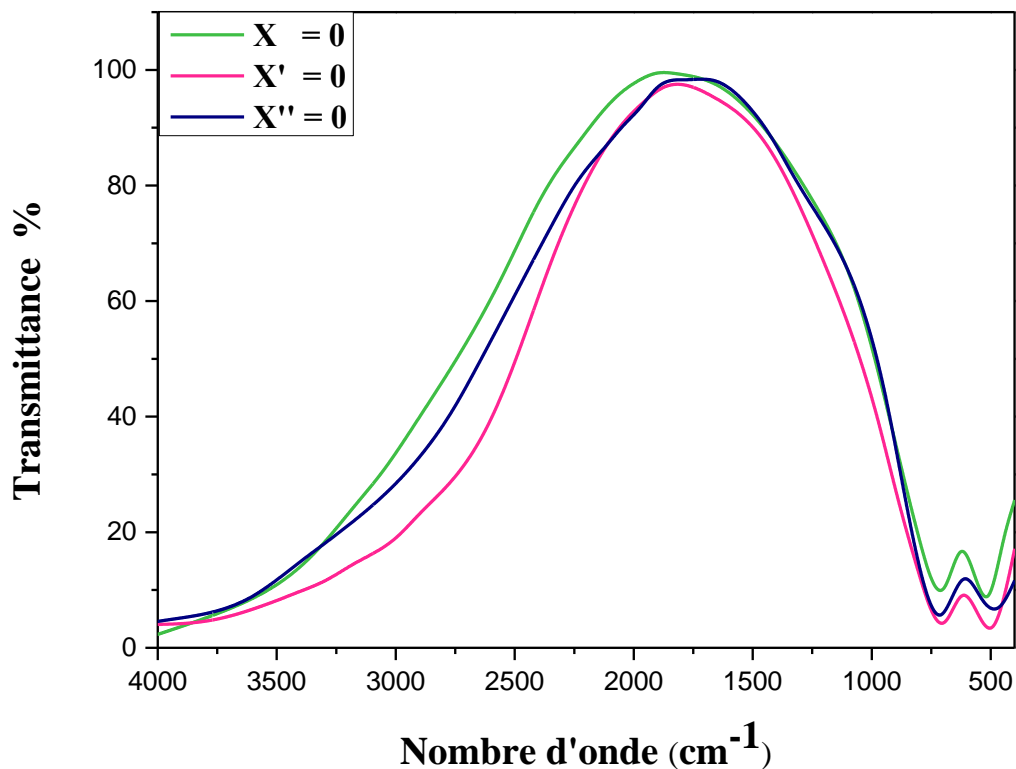


Figure III.11: Comparaison des spectres infrarouge du composé $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$, obtenus par les deux méthodes.

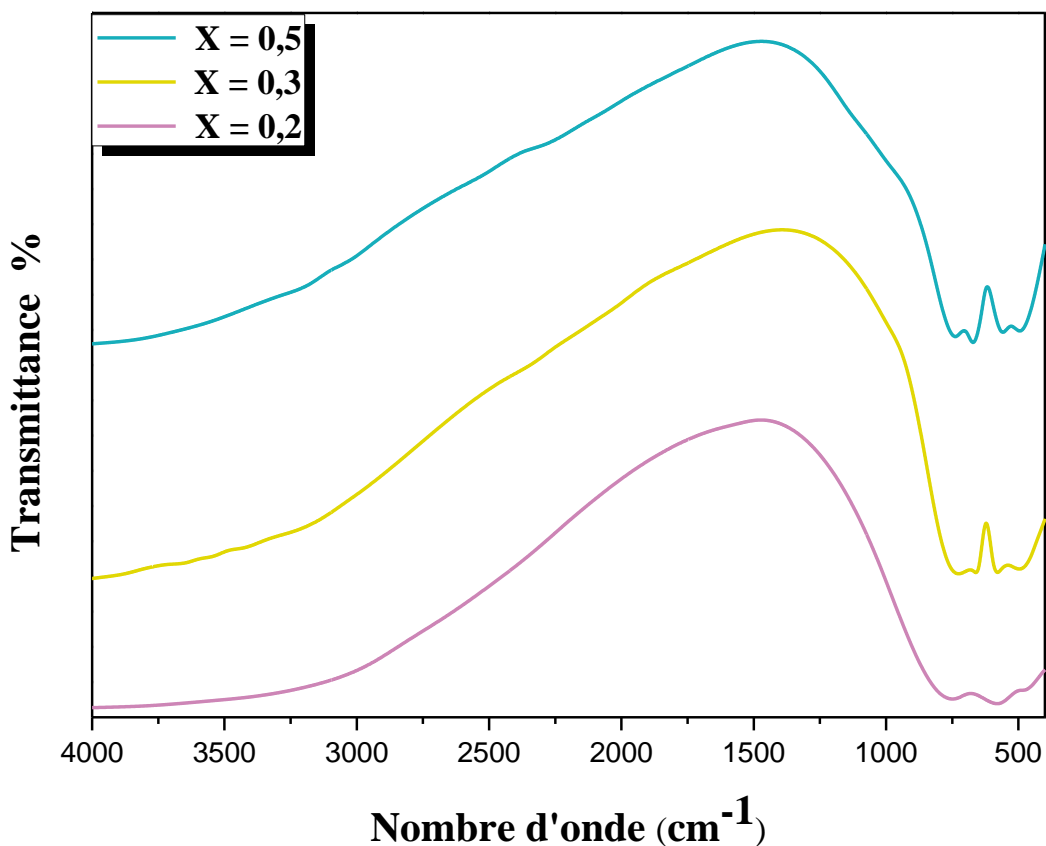


Figure III.12: Spectres infrarouge des échantillons $Zn_xMg_{0.5-x}Co_{0.5}Al_2O_4$ ($0.2 \leq x \leq 0.5$), préparés par la méthode sol-gel

2. L'AZURITE



I. Introduction

L'**azurite** est un minéral naturel de couleur bleu azur ou bleue de Prusse. Elle se compose de carbonate de cuivre suivant la formule chimique $\text{Cu}_3 (\text{CO}_3)_2 (\text{OH})_2$. Elle revêt un aspect de cristaux spectraux ou prismatiques qui cristallisent dans un système cristallin monoclinique. Son groupe d'espace est $P 2_1/a$ et ses paramètres de la maille conventionnelle sont : $a = 5.008$, $b = 5.844$, $c = 10.336$, $Z = 2$; $\beta = 92.333^\circ$ et $V = 302.25$

Le nom de la **Pierre d'azurite** vient du persan « lazward » qui signifie « bleu », en référence à la beauté azurée de ce minéral. La couleur bleu, appelé « azur », ressemble au bleu profond du ciel nocturne que l'on voit souvent au-dessus des déserts. Elle fut longtemps utilisée comme couleur en peinture et en teinture et elle est surtout utilisée dans la conception de divers pigments bleus.

II. Description de la synthèse de l'azurite

La synthèse de l'azurite se fait par la méthode de précipitation.

Nous avons choisi cette méthode car elle est facile, simple, rapide et efficace.

II.1. Matériels et produits

Les produits de départ que nous avons utilisés sont :

- carbonate de sodium à 106g/l
- sulfate de cuivre hydraté à 250g/l

Concernant les matériels, nous avons utilisé un matériel simple tel que :

- Balance pour la pesée
- La verrerie : Bêcher, verre de montre, éprouvette graduée
- Entonnoir et papier filtre
- Mortier et pilon
- Agitateur magnétique

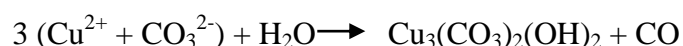
II.2. Préparation des solutions

- ✓ Dissoudre 2,12 g de carbonate de sodium dans un volume de 20ml d'eau distillé.
- ✓ Dissoudre 5 g de sulfate de cuivre (hydraté) dans un volume de 20 ml d'eau distillé

II.3. La synthèse

- ✓ Dans un bêcher de 250 ml verser les deux solutions et mélanger à l'aide d'un agitateur magnétique. Attention, lorsque la réaction démarre, un dégagement de dioxyde de carbone se produit, ce qui pourrait entraîner un débordement.
- ✓ Au bout de 30 min nous avons formation d'un précipité bleu qui est le pigment recherché.
- ✓ Pour récupérer le pigment filtré. On utilise une filtration simple par papier filtre.
- ✓ Laisser le pigment sécher à l'air.
- ✓ Après le séchage et avec un léger broyage on obtient un pigment sous forme de poudre bleu azur.

La réaction de formation de l'azurite est :



Toutes ces étapes de synthèse sont résumées dans la figure III.13.



Figure III.13 : Les étapes de synthèse de l'azurite.

**Partie B : Pigments
organiques**

La Chlorophylle



On estime qu'environ un milliard de tonnes de chlorophylle est synthétisée par tous les végétaux chaque année sur Terre. Certaines plantes possèdent une forte concentration de chlorophylle dans les feuilles comme les épinards d'où nous allons l'extraire.

I. Extraction de la chlorophylle

En chimie organique il existe différentes méthodes et techniques chimiques pour préparer ou extraire les composés souhaitables. Parmi toutes ces méthodes nous avons choisis la méthode d'extraction solide- liquide (extraction par solvant), cette méthode et l'une des meilleures et des plus simples pour l'extraction des composés de la plante d'origine.

I.1. Principe

Nous rappelons que nous avons choisi la technique d'extraction par deux solvants extracteurs : l'éthanol absolu et le dichlorométhane. Les feuilles de la plante sont mises en contact avec de l'éthanol absolu qui va les léser mécaniquement et va détruire les membranes des cellules dans le but d'en extraire les organites (les lipides et les lipoprotéines sont solubles dans l'éthanol). Le broyat ainsi obtenu est filtré et la chlorophylle est extraite grâce au dichlorométhane, solvant d'extraction. Après une seconde filtration, le filtrat est évaporé afin de garder uniquement les pigments de la chlorophylle.

I.2. Le protocole expérimental

- ✓ Peser 10g de feuilles d'épinard dans un bécher et les hacher grossièrement à l'aide d'une paire de ciseaux.
- ✓ Placer les feuilles hachées dans un mortier et les broyer, avec du sable (qui facilite le broyage) et 10ml d'éthanol absolu, jusqu'à ce que le solvant prend une teinte verte marquée.
- ✓ Filtrer le broyat dans un erlenmeyer à l'aide d'un papier filtre.
- ✓ Récupérer la pulpe dans le papier filtre et la placer dans un bécher. Ajouter 12ml de dichlorométhane et agiter pendant deux minutes.
- ✓ Filtrer à nouveau le mélange de la même manière que précédemment et récupérer le filtrat. Le filtrat (le liquide) obtenu doit être d'un vert limpide.
- ✓ Séparer le filtrat en deux : l'un servira à la CCM.
- ✓ Faire évaporer l'autre filtrat en utilisant l'évaporateur rotatif. Il servira à la chromatographie sur colonne.

Chapitre III : Résultats et Discussions

On obtient de la chlorophylle pure collée au fond de l'Erlenmeyer. Les étapes de cette extraction sont présentées dans la figure III.14.

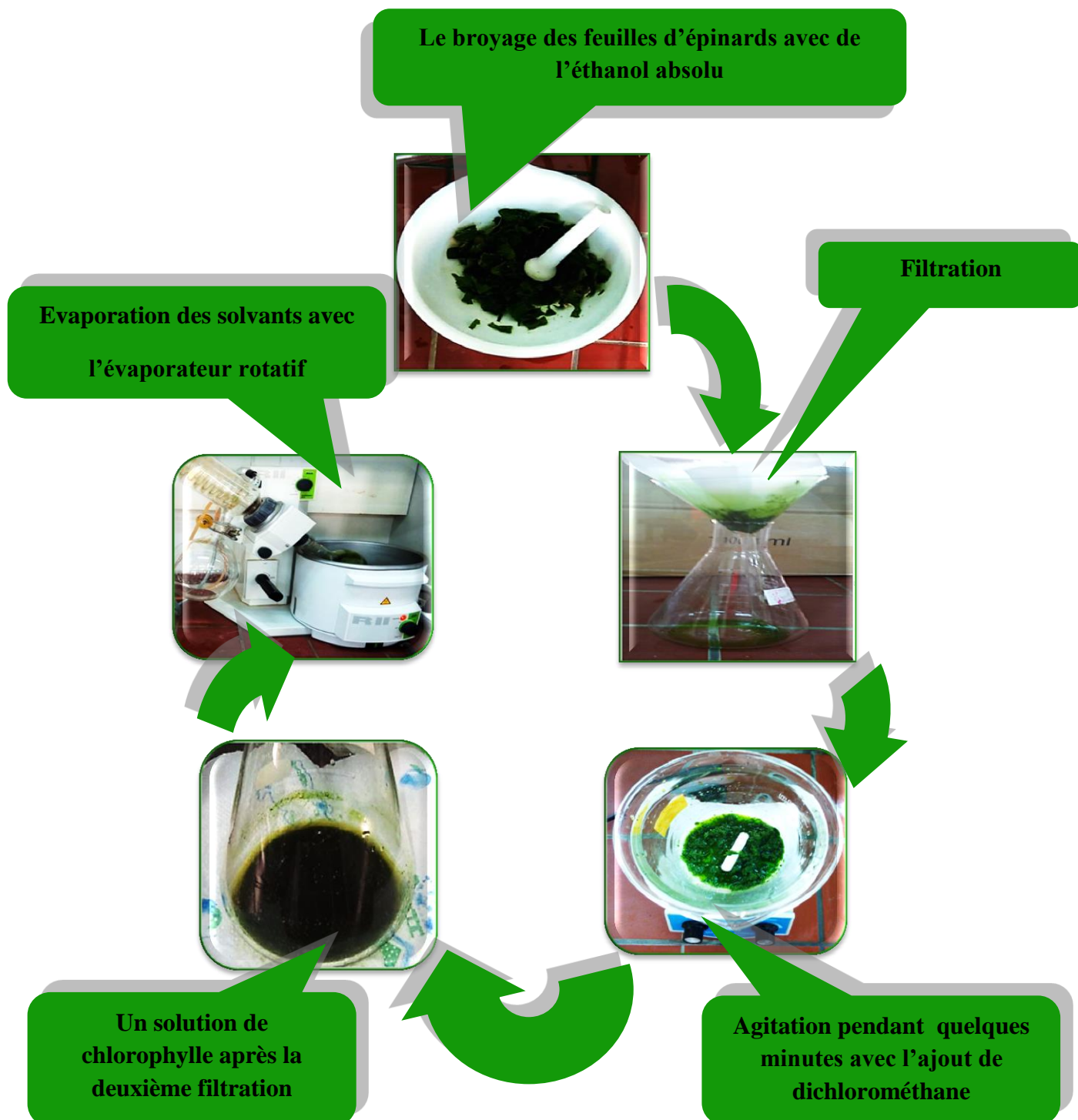


Figure III.14 : Les étapes de l'extraction de chlorophylle.

II. Caractérisations

II.1. Par chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince permet une séparation des pigments dans un but d'analyse. La phase fixe est composée d'une couche solide sur laquelle est déposé un gel de silice servant de support et la phase liquide est constituée d'un éluant qui sépare les différents pigments. Plusieurs gouttes de solution de chlorophylle sont déposées sur la phase fixe à l'aide d'un capillaire pour former une tâche. La plaque de silice est mise en contact avec la phase liquide qui va migrer et entraîner les pigments de la chlorophylle par capillarité. Une fois que la migration est terminée, on obtient plusieurs tâches colorées sur la plaque de silice correspondantes aux différents composants la chlorophylle.

II.1.1. Protocole expérimentale (Fig. III.15)

➤ Préparation de la cuve :

- L'atmosphère de la cuve doit être saturée en vapeur d'éluant. Ceci impose d'avoir une cuve bien fermée et préparée à l'avance.
- Dans une éprouvette graduée de 100ml on verse, sous la hotte, 10ml d'éluant qui est composé de 40% de solvant apolaire (éther de pétrole) et 60% de solvant polaire (éther di éthylique).

➤ Préparation de la plaque chromatographique :

- Découper avec un cutter, une plaque de silice (5 cm x 3 cm).
- Tracer au crayon sans appuyer, une ligne (ligne de dépôt), à 1cm du bord inférieur de la plaque.
- Marquer légèrement au crayon sur cette ligne une croix qui est l'emplacement du dépôt.

➤ Dépôt de l'échantillon :

- A l'aide d'une pipette pasteur ou d'un tube capillaire, prélever une goutte d'extrait vert, la déposer à l'emplacement marqué.
- Laisser sécher avant d'effectuer un nouveau dépôt.
- Effectuer une dizaine de dépôts au même endroit, en laissant sécher entre chaque dépôt.

➤ **Elution :**

- Lorsque les dépôts sont secs, introduire la plaque verticalement dans la cuve (la ligne de dépôt ne doit pas tremper dans l'éluant). Refermer la cuve à l'aide de la boîte à pétri et la mettre à l'obscurité.
- Au cours de l'éluion, l'éluant migre sur la plaque en imprégnant la silice. Une fois que la migration est terminée, on obtient plusieurs tâches colorées sur la plaque de silice correspondantes aux différents composants de la chlorophylle.
 - Retirer la plaque de la cuve avec des pinces, lorsque le front du solvant est à 1 cm du bord supérieur de la plaque.
 - Repérer le front du solvant au crayon. Laisser l'éluant s'évaporer sous la hotte.

➤ **Révélation (développement du chromatogramme):**

Observer le chromatogramme et entourer au crayon, les différentes tâches colorées qui apparaissent.

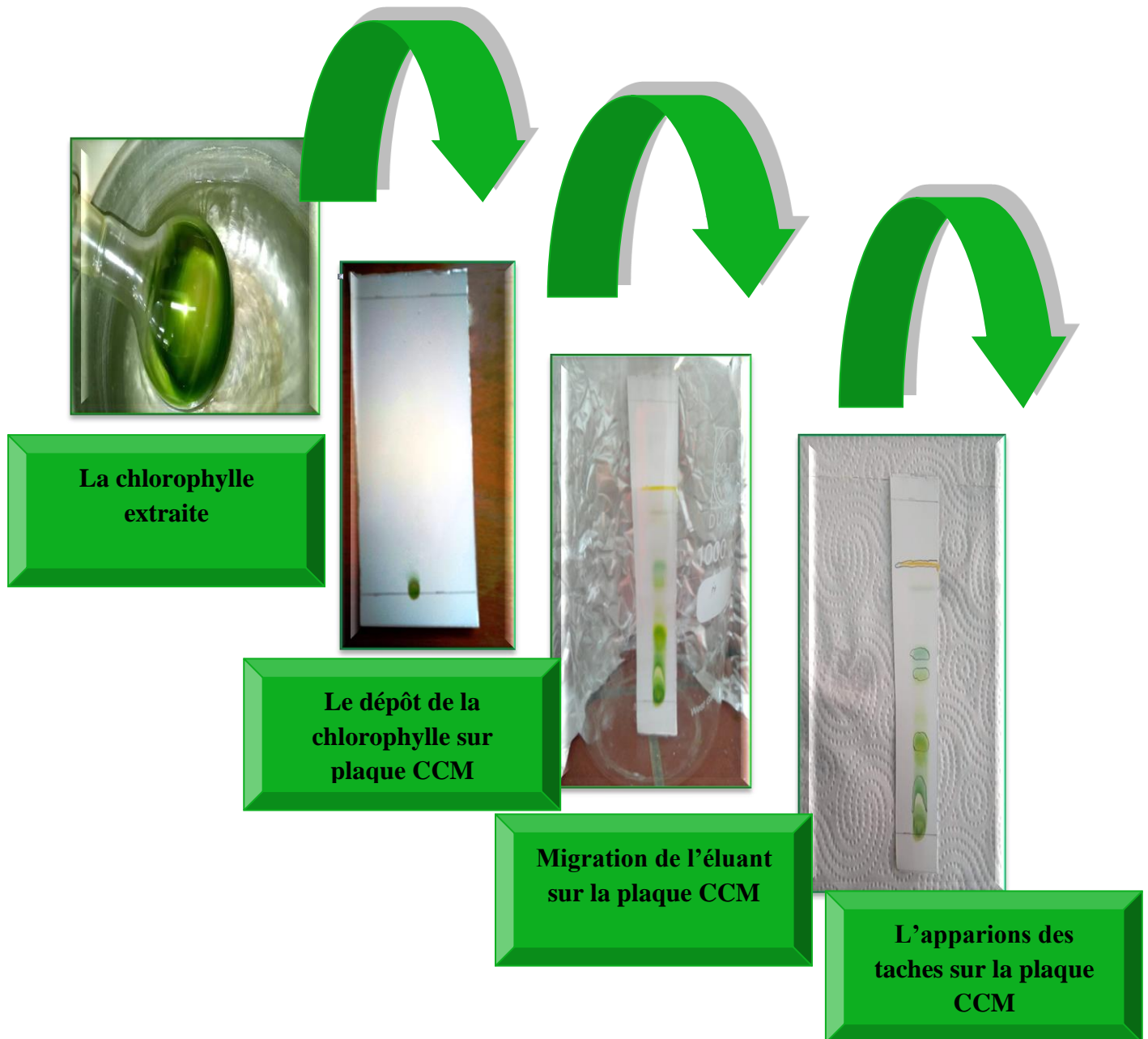


Figure III.15: Les étapes de l'analyse par CCM.

II.1.2. Analyse du chromatogramme

Nous remarquons sur le chromatogramme 4 sortes de pigments (Fig. III.16), du haut vers le bas : Carotène, chlorophylle A, Chlorophylle B et Xanthophylle.

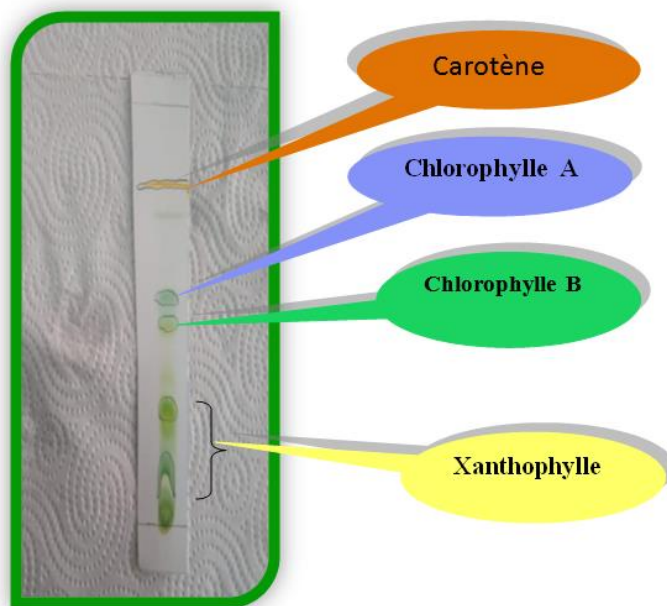
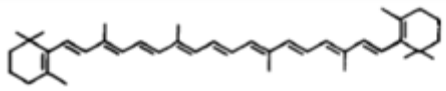
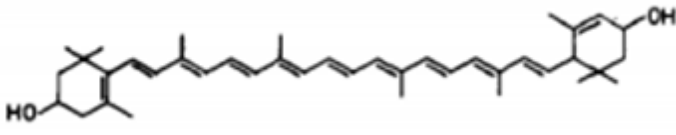


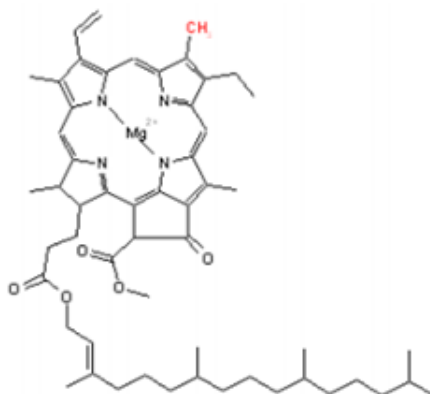
Figure III.16 : Séparation des pigments chlorophylliens par CCM.

Ces résultats ainsi obtenus, qui sont en accord avec la littérature [3, 4], sont discutés dans le tableau III. 6.

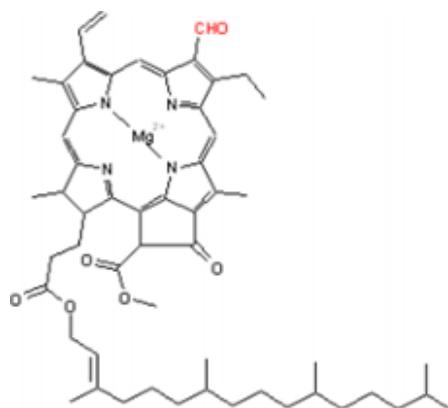
Tableau III. 6 : Discussion des résultats de CCM.

<p>1. Carotènes (jaune-orange) : très peu polaires.</p>	<div style="text-align: center;">  </div> <p>De la famille des Caroténoïdes essentiellement hydrocarbonés. Leurs structures ne comportent pas d'atomes d'oxygène, donc ils ne sont pas retenus par le support solide</p>
<p>4. Xanthophylles (jaune) : polaires.</p>	<div style="text-align: center;">  </div> <p>Caroténoïdes modifiés par un groupement fonctionnel oxygéné. Ils comportent des atomes d'oxygène généralement sous forme de fonction alcool. Ils sont polaires puisqu'ils comportent de nombreux atomes d'oxygènes qui vont pouvoir se lier avec les groupements hydroxyles (-OH) du support solide.</p>

2. Chlorophylle A (vert-bleu) : peu polaire.



3. Chlorophylle B (vert-jaune) : moyennement polaire



La chlorophylle B se différencie de la chlorophylle A par la présence d'un groupement aldéhyde (-CHO) au lieu d'un méthyle (CH₃) sur le noyau de chlorine. La chlorophylle B est donc plus polaire et plus retenue par le support solide que la chlorophylle A.

II.2. Par chromatographie liquide sur colonne (CLC)

II.2.1.Principe

La deuxième méthode que nous avons adoptée pour séparer et isoler les différents constituants de la chlorophylle était la chromatographie liquide sur colonne.

C'est une technique qui consiste en une répartition différentielle de deux solvants qui constituent une phase mobile et une phase stationnaire. La phase mobile (éluant) permet de séparer les pigments de la chlorophylle par affinité. Suivant la polarité du pigment on change d'éluant pour obtenir la meilleure affinité. Ainsi on recueille les différents constituants de la

chlorophylle par fractionnement. On obtient donc plusieurs couleurs suivant les pigments chlorophylliens.

II.2.2. Le protocole expérimental

➤ Préparation de la colonne

- ✓ Préparez 400 mL d'éluant : mélange de solvants éther de pétrole/éther diéthylique (60/40 en volume)
- ✓ Fixez la colonne (burette) en deux points à un support fixe et la remplir avec du gel de silice sur environ 20 cm de hauteur
- ✓ Vider la colonne dans un bécher de 400 ml et la replacer sur son support
- ✓ Ajouter environ 10 cm de l'éluant et chassez les bulles d'air en tapotant légèrement la colonne à l'aide d'un objet quelconque en caoutchouc.
- ✓ Ajouter environ 200 ml d'éluant dans le bécher contenant le sable. Bien agiter pour obtenir un gel un peu visqueux et le verser doucement dans la colonne.
- ✓ Rajouter si besoin de l'éluant dans la colonne de façon à ce que le haut de la couche de sable ne soit jamais sec. Laisser environ 2cm de solvant au-dessus du gel de silice
- ✓ Déposer doucement environ 1cm de sable grossier sur le gel de silice
- ✓ Laisser le solvant s'écouler jusqu'à atteindre la couche de sable grossier.

➤ Dépôt de l'échantillon

- ✓ Prélever la solution d'extrait d'épinard dans le dichlorométhane à l'aide d'une pipette et la déposer goutte à goutte sur tout le pourtour interne de la paroi.
- ✓ Laissez s'écouler un peu de solvant pour faire pénétrer l'extrait dans le sable.

➤ Elution

- ✓ Rajoutez à la pipette de l'éluant propre. Laisser couler le solvant en rajoutant régulièrement de l'éluant en haut de colonne afin que celle-ci ne soit jamais sèche.
- ✓ Observez les couleurs qui semblent avancer sur le gel de silice
- ✓ Récupérer les différentes fractions, en fonction de la couleur, dans des tubes en verre.

Il faut bien noter que le suivi de l'élution de chaque pigment chlorophyllien se fait visuellement en suivant la séparation de chaque couleur lors des différentes éluions.

Toutes ces étapes sont résumées sur la figure III.17.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Remplissage de la colonne avec le gel de silice



Dépôt d'une couche de sable sur le gel de silice



Dépôt des gouttes de la chlorophylle sur le sable



L'éluion et l'apparition des couleurs



Récupération des différents pigments dans des tubes en verre

Figure III.17 : Les étapes du protocole CLC.

II.2.3. L'identification des constituants de Chlorophylle

On obtient ainsi les carotènes, la chlorophylle A, la chlorophylle B et les xanthophylles (Fig. III.18).

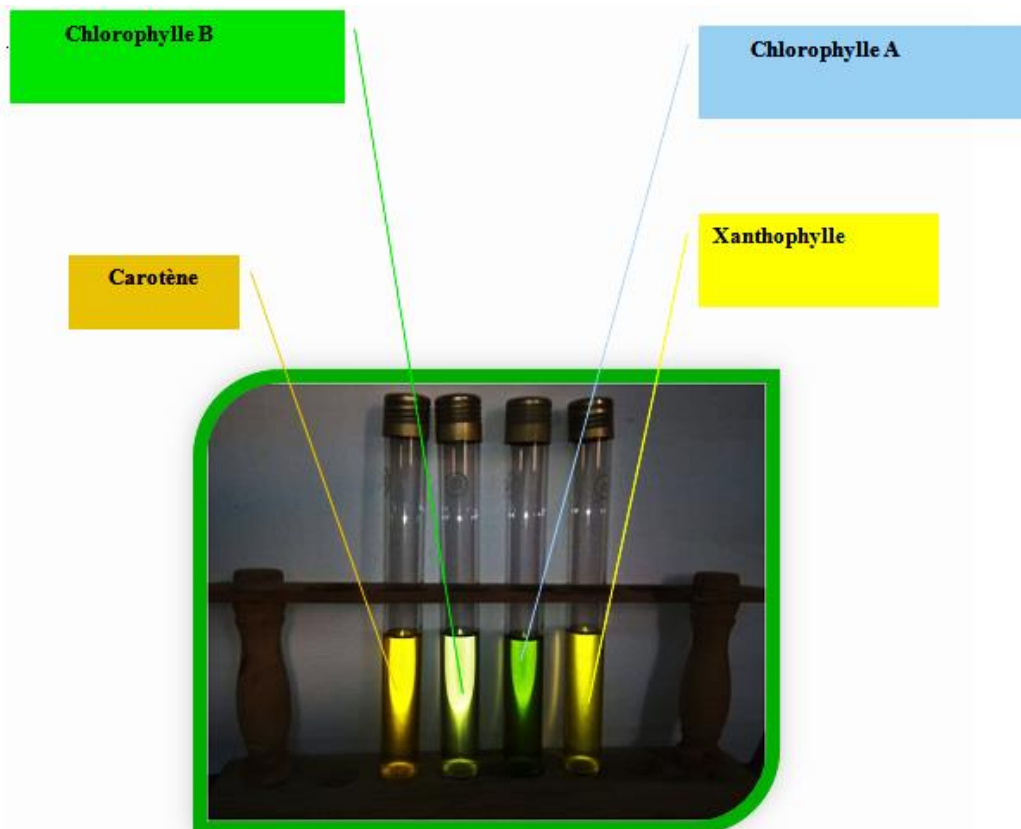


Figure III.18 : Les différents pigments du chlorophylle.

La chlorophylle A est de formule chimique $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ et la chlorophylle B est de formule $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$. La structure des formes A et B de la chlorophylle est quasi identique, à l'exception d'une fonction aldéhyde située sur la chlorine. Cette petite modification chimique suffit pour changer significativement la couleur de la molécule. On remarque que la chlorophylle B compte plus de doubles liaisons que la chlorophylle A (voir Tab. III. 6). On sait que le nombre de double liaison dans une formule topologique porte une importance sur la couleur perçue, ce qui explique la différence entre les deux couleurs des chlorophylles. La chlorophylle A est plus foncée que la chlorophylle B.

De même pour les pigments orangés les caroténoïdes, en fait, les carotènes (β -carotène), de formule chimique $C_{40}H_{56}$, doit lui aussi sa couleur à la présence de nombreuses doubles liaisons conjuguées dans sa formule topologique, et les xanthophylles sont synthétisés à partir

des carotènes et possèdent en plus des atomes d'oxygène. Cette différence de structure explique la différence de couleur.

II.2.4. Analyse UV-Visible des constituants de Chlorophylle

On se propose d'expliquer la couleur des pigments trouvés dans les feuilles d'épinards.

La couleur d'une molécule correspond aux radiations non absorbées par la molécule, elle correspond à la couleur complémentaire du mélange des radiations absorbées. On dit qu'une couleur est complémentaire à une autre lorsque sa composition est inverse. Sur le cercle chromatique, chaque couleur est placée à l'opposé de sa complémentaire (Fig. III.19).

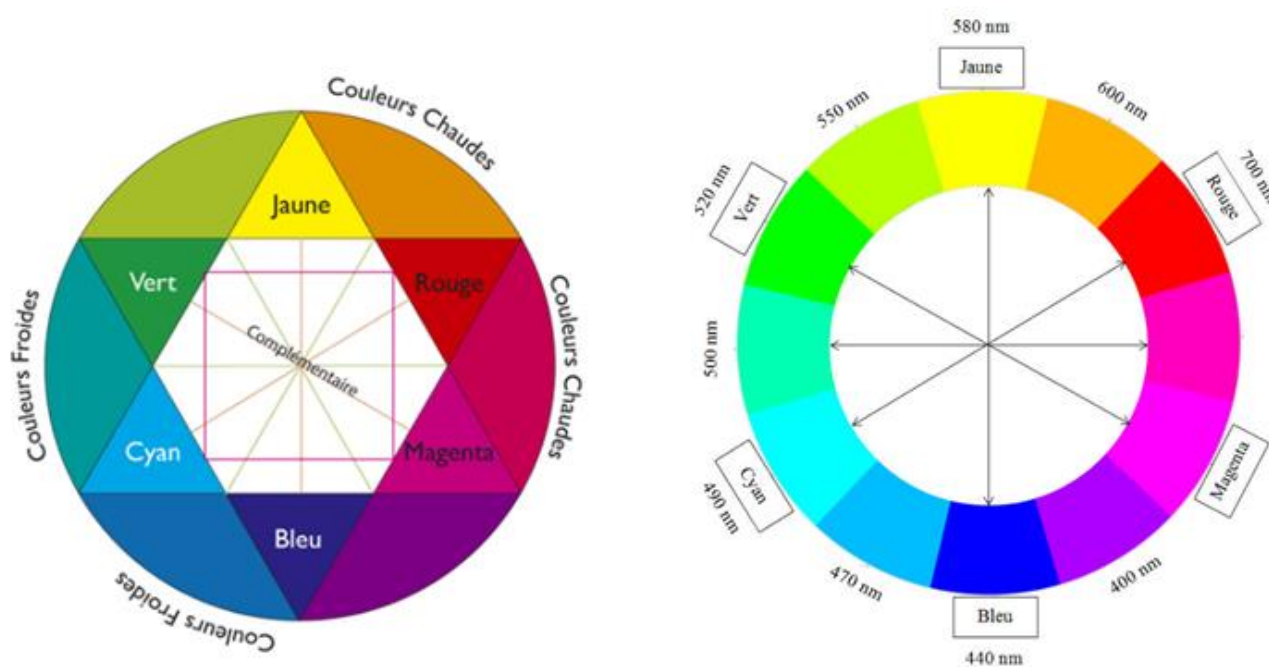


Figure III.19 : Cercle chromatique : Couleurs complémentaires et longueurs d'onde correspondantes.

A l'aide d'un spectrophotomètre, il est possible d'identifier les radiations absorbées par les chlorophylles que nous avons extraites des épinards en réalisant leurs spectres d'absorptions. Ces pigments absorbent dans les radiations visibles par l'œil humain, c'est-à-dire entre des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 800nm. C'est pour cela nous avons analysé les quatre pigments obtenus, par la chromatographie sur colonne, par spectroscopie UV-visible. Cette analyse a été réalisée dans la gamme 400-800 nm sur un spectromètre type "Perkin Elmer Lambda 25".

Sur les figures III.20 et III.21, nous présentons les spectres UV-Visible des quatre pigments.

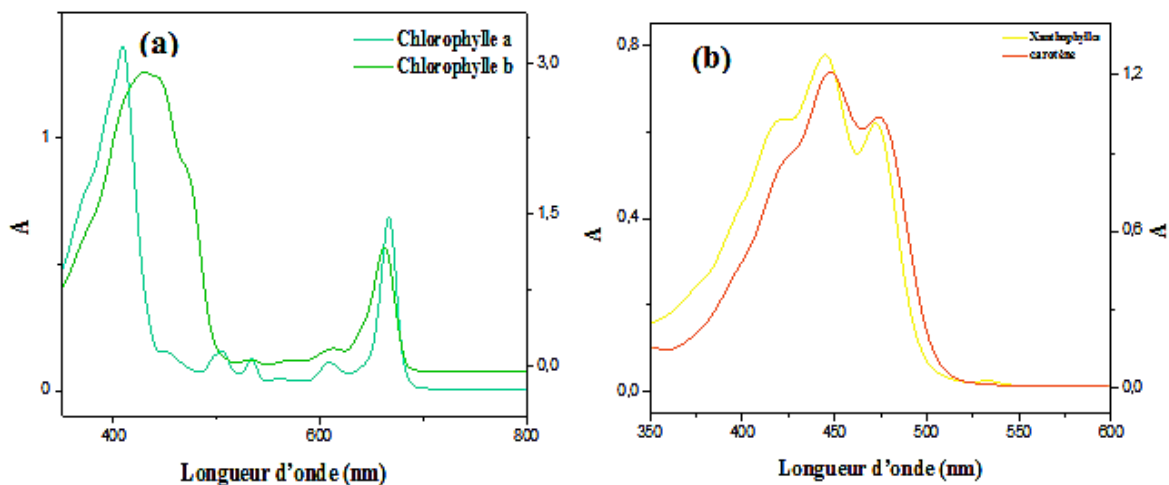


Figure III.20: Comparaison des spectres UV-vis. de (a) chlorophylle A, B et (b) du carotène et xanthophylles.

Les chlorophylles A et B absorbent la lumière de la région qui s'étend :

- du violet au bleu : longueur d'onde d'absorbance entre 400 nm et 500 nm.
- de l'orange au rouge : longueur d'onde d'absorbance entre 650 nm et 700 nm.

Cependant, leurs structures étant différentes, les chlorophylles ont des longueurs d'onde d'absorbance maximales distinctes (Fig. III.20.a). Comme ni la chlorophylle **A**, ni la chlorophylle **B** n'absorbent la lumière verte et la lumière jaune, cela contribue à la couleur verte des plantes.

Concernant les pigments orangés, le spectre d'absorption des xanthophylles est presque similaire à celui des carotènes, ce qui explique sa couleur jaune (Fig. III.20.b).

❖ **La chlorophylle A :** Le spectre d'absorption de chlorophylle A (Fig. III.21.a) présente deux bandes d'absorption une vers 425nm et l'autre à 670nm. Ceci indique qu'elle absorbe respectivement les rayonnements violet et rouge de la lumière blanche qu'elle reçoit. En se rapportant au cercle chromatique, elle diffusera donc les radiations correspondant respectivement aux couleurs jaune-vert et bleu-vert. Ainsi, la couleur dominante du pigment est bleu-vert [5].

Chapitre III : Résultats et Discussions

- ❖ **La chlorophylle B :** Le spectre de chlorophylle B (Fig. III.21.b) présente une large bande d'absorption entre [400,500nm], cela correspond à une partie de la couleur violet et toute la région de la couleur bleu, et présente aussi une bande plus étroite vers 660 nm correspondant à la couleur rouge. Donc cette chlorophylle réfléchit du jaune vert, du jaune et du bleu-vert. Elle diffuse plus de jaune que la chlorophylle A [6,7], ce qui lui confère une couleur vert-jaune.
- ❖ **Le Carotène et Xanthophylles (Fig. III.21.c, d) :** Les caroténoïdes absorbent les rayons lumineux à des longueurs d'onde de 400 à 550 nm. Les caroténoïdes absorbent essentiellement les rayons dans les longueurs d'onde bleues, mais reflètent les longueurs d'onde produisant le jaune, l'orange et le rouge [8,9]. Ainsi, le carotène et jaune-orangé et la xanthophylle est jaune.

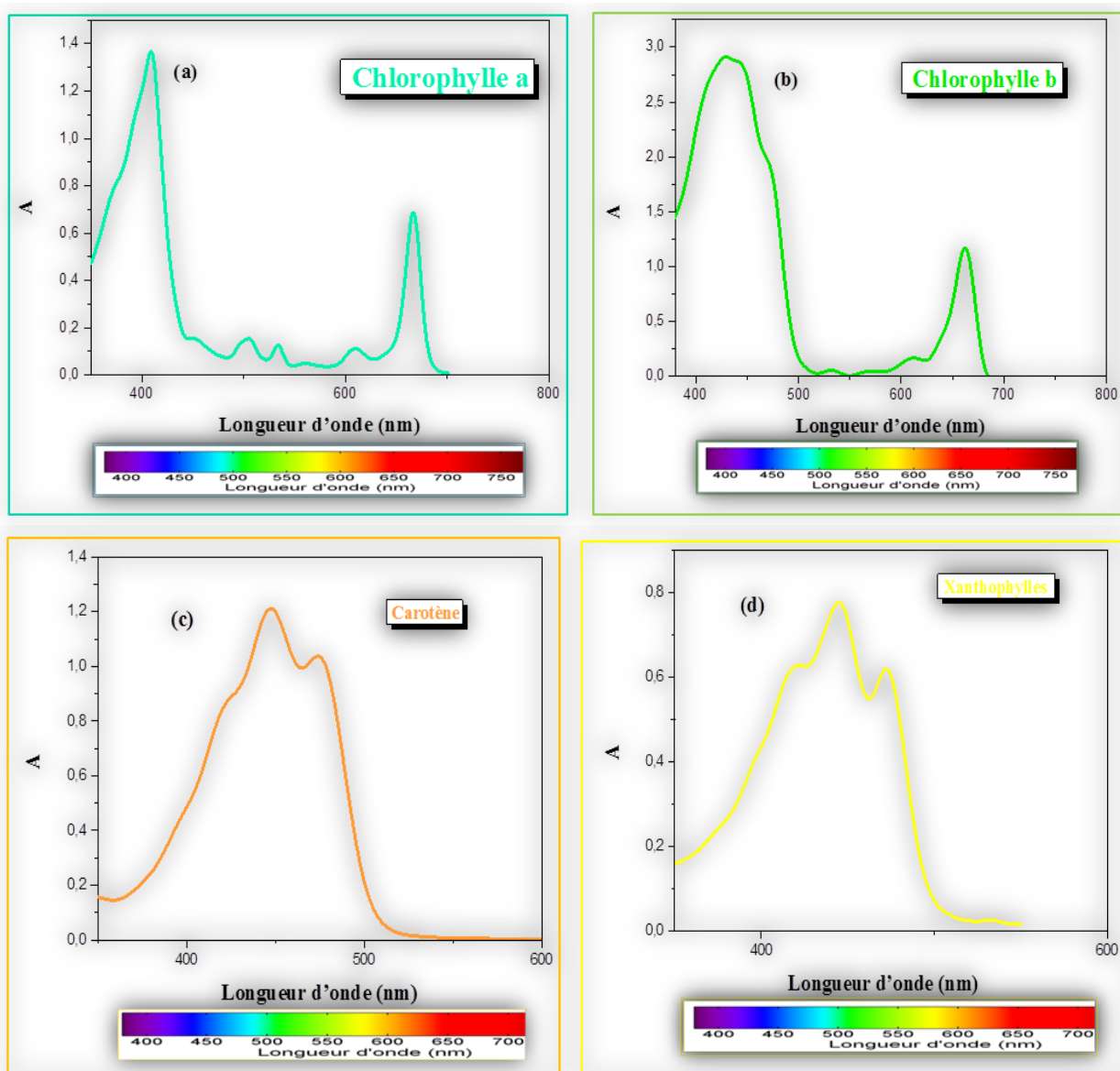
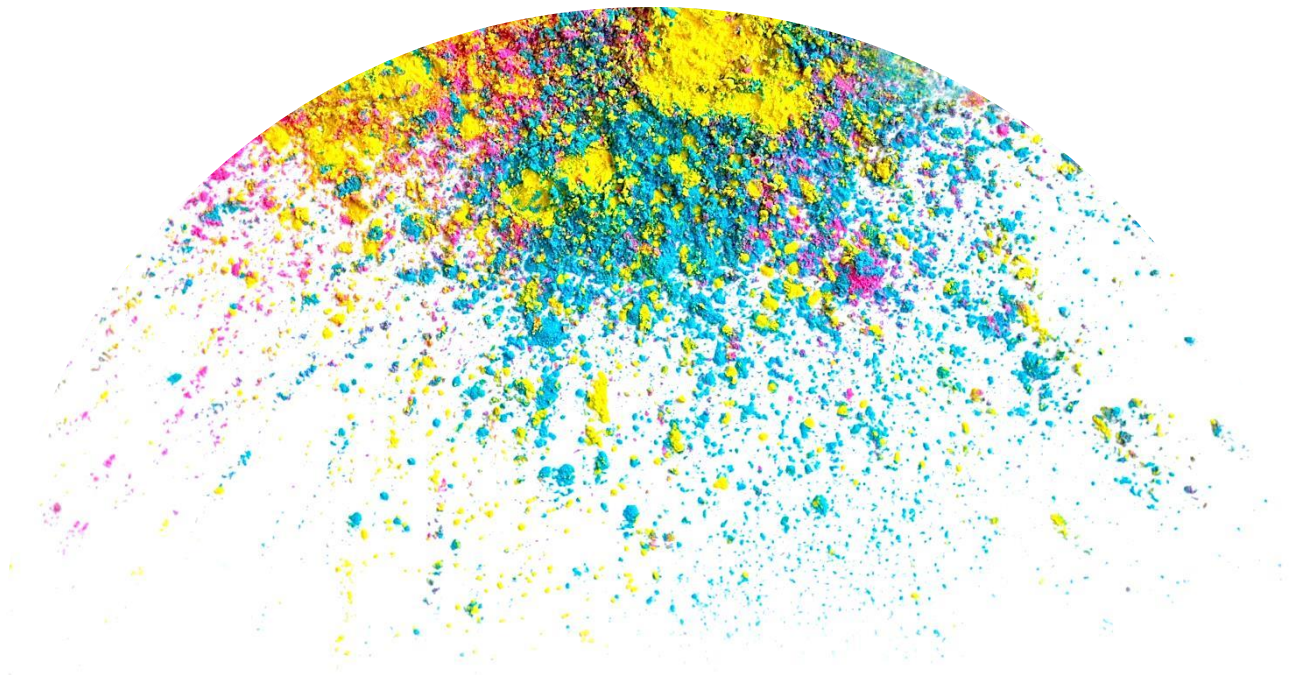


Figure III.21: le spectre UV-vis de chlorophylle A, B, du carotène et xanthophylles.

Référence bibliographique

- [1] **N. M. Deraz, M. M. Fouda** “ Synthesis, Structural, Morphological Properties of Cobalt-Aluminum Nano-Composite” *Int. J. Electrochem. Sci*, 8, 2756-2767, 2013.
- [2] **N. M. Pontes do Nascimento, Machado de B. R. Lima, J. R. Zamian, C. E. Ferreira da Costa, L. Adriano Santos do Nascimento, & R. Luque**, Synthesis of Mesoporous $Zn_{1-x}M_xAl_2O_4$ Substituted by Co^{2+} and Ni^{2+} Ions and Application in the Photodegradation of Rhodamine, *Materials*, 13, 2150, 2020.
- [3] **N. BOULEKRAS** « Chromatographie de pigments verts »
- [4] **F. Cere, A. Burgat et P. Scotto**, « Extraction et séparation de la chlorophylle », Rapport de stage de BTS Anabiotech Auzeville, mars 2014.
- [5] **R. Lopez-Delgado, M. Tostado-Plascencia, M. E. Álvarez-Ramos, A. Ayón**, Silicon solar cell efficiency improvement employing photoluminescent properties of chlorophyll-A, *Microelectronic Engineering*, 216, 111047, 2019.
- [6] **J. Marques-Hueso, T. D. Jones, D. E. Watson, A. Ryspayeva, M. N. Esfahani, M. P. Shuttleworth, M. P. Desmulliez**, Spinach-based photo-catalyst for selective plating on polyimide-based substrates for micro-patterning circuitry, *Chemical Engineering Research and Design*, 153, 839-848, 2020.
- [7] **Lansing M. Prescott, Joanne M. Willey, Linda M. Sherwood, Christopher J. Woolverton**, *Microbiologie*, Louvain, De BoeckSupérieur, 2018.
- [8] **G. Karp, J. Isawa, W. Marshall**, *Biologie cellulaire et moléculaire*, France, De Boeck.
- [9] **V. Domenici, D. Ancora, M. Cifelli, A. Serani, C. A. Veracini, M. Zandomenighi**, Extraction of pigment information from near-UV vis absorption spectra of extra virgin olive oils, *Journal of agricultural and food chemistry*, 62, 9317-9325, 2014.



Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

Durant cette étude, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et la caractérisation de quelques pigments inorganique et organique.

Pigments inorganiques :

Nous avons choisi deux différents types de pigments inorganiques de couleur bleu, le premier type est le « bleu de cobalt » de formule $Zn_xMg_{0.5-x}Co_{0.5}Al_2O_4$ ($x= 0, 0.2, 0.3$ et 0.5) et le deuxième type est « l'azurite » de formule $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$. Nous avons choisie comme méthode de synthèse du bleu de cobalt la voie sol gel et la méthode « single step solid- state fusion ». Par contre, la synthèse de l'azurite a été faite par la méthode de précipitation.

Après avoir établi les diverses étapes de la préparation des poudres, les conditions de traitement thermiques de solide ont été mis au point afin d'obtenir les phases recherchées. Les techniques de caractérisations que nous avons utilisé sont : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage (MEB).

Notons que pour des raisons hors de notre portée nous n'avons pas pu caractérisé l'azurite.

- ✓ D'un point de vue structural, la diffraction des rayons X sur poudre a révélé la pureté des phases synthétisées $Zn_xMg_{0.5-x}Co_{0.5}Al_2O_4$ ($x= 0, 0.2, 0.3$ et 0.5). La structure spinelle existe pour le composé non dopé de formule $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$, et elle existe aussi dans les composés dopés de formule $Zn_{0.2}Mg_{0.3}Co_{0.5}Al_2O_4$, $Zn_{0.3}Mg_{0.2}Co_{0.5}Al_2O_4$ et $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$. Tous ces composés cristallisent dans un système cubique de groupe d'espace Fd-3m.
- ✓ L'étude morphologique, par MEB, a montré que les pigments obtenus se présentent se formes d'agglomérats et ont différentes formes et tailles. Les matériaux sont bien denses avec porosité intergranulaire très faible. Le moyen de la taille des grains varie entre $1.5-1.3\mu m$. Cependant, les deux compositions synthétisées par « single step solid-stat fusion » présentent une taille moyenne des grains, aux alentours de $1.20\mu m$, plus petite comparait à la composition préparée par sol gel ($1.5\mu m$).
- ✓ L'analyse de nos poudres par spectroscopie infrarouge a révélé pour le composé non dopé, quelque soit la méthode synthèse, l'existence de deux bandes de vibration vers 677 et 515 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux vibrations des cations dans les

Conclusion générale

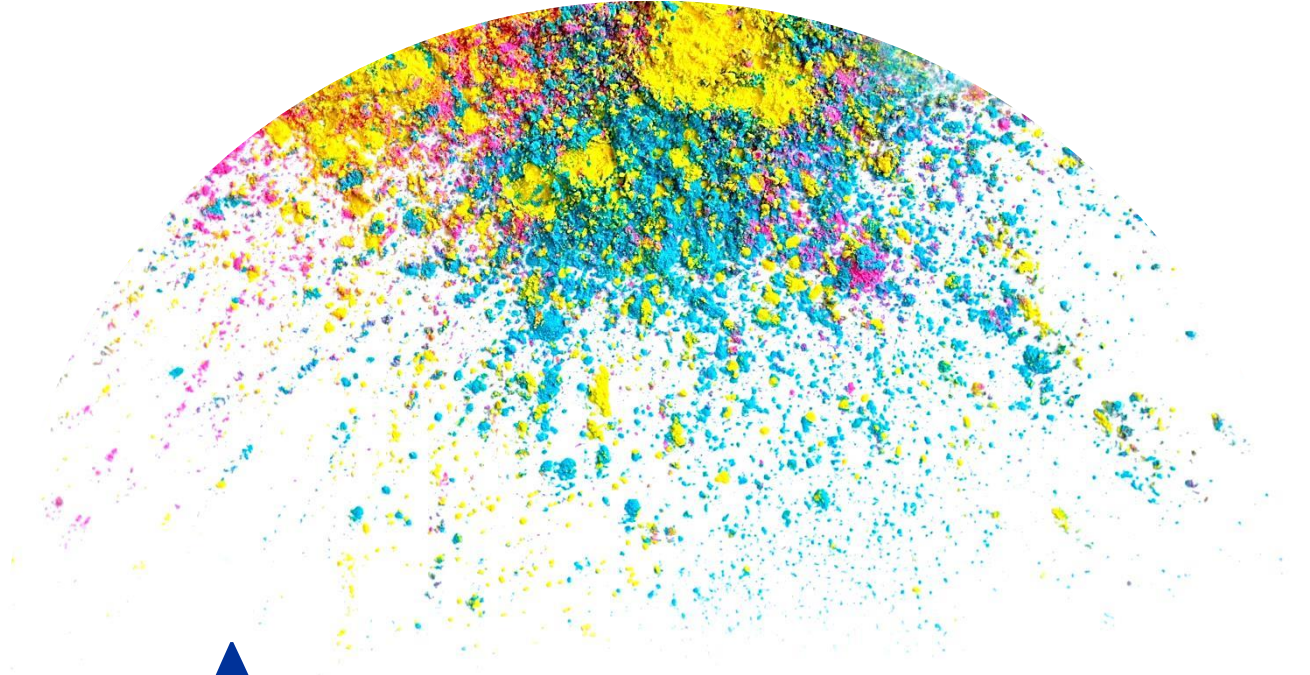
sites tétraédrique et octaédrique. Pour les composés dopés ($x = 0.2, 0.3$ et 0.5) trois bandes apparaissent vers $470-508, 563-551$ et $652-704 \text{ cm}^{-1}$, elles correspondent aux vibrations de 'stretching' des tétraèdres $[\text{ZnO}_4]$ $[\text{MgO}_4]$, $[\text{CoO}_4]$ et à la vibration de 'stretching' des octaèdres $[\text{AlO}_6]$. Donc ces résultats confirment la formation de la phase spinelle. Il est important de noter que les matériaux formés présentent une structure spinelle normale.

Pigment organique :

Nous nous sommes intéressés à l'extraction d'un pigment naturel d'une couleur verte qui est la chlorophylle. Nous avons choisi la plante d'épinard comme source de ce pigment, elle a été soumise à un processus d'extraction solide-liquide. Nous avons ensuite procédé à l'identification des différents composants de l'extrait brut par chromatographie sur couche mince, les résultats ont montré la présence de quatre pigments: carotène, chlorophylle A, Chlorophylle B et Xanthophylle. La séparation et l'isolement de ces pigments ont été établis par chromatographie liquide sur colonne. On obtient ainsi quatre fractions de différentes couleurs : les carotènes (orange), la chlorophylle A (bleu vert), la chlorophylle B (vert jaune) et les xanthophylles (jaune).

Les spectres d'absorption (UV-Visible) des quatre fractions montrent que :

- ✓ Les chlorophylles A et B absorbent la lumière de la région qui s'étend du violet au bleu et la région de l'orange au rouge donc ils reflètent la couleur verte.
- ✓ Les caroténoïdes (les carotènes et les xanthophylles) absorbent essentiellement les rayons dans les longueurs d'onde bleues, mais reflètent les longueurs d'onde produisant le jaune, l'orange et le rouge.



Annexes

Annexe n°1

BLEU

N°	Origine	Nom usuel	Composition
PB15	Organique	Bleu phtalo	Phtalocyanine de cuivre
PB16	Organique	Turquoise de phtalo	Phtalocyanine
PB27	Minéral	Bleu de Prusse	Ferrocyanure de fer
PB28	Minéral	Bleu de cobalt	Aluminate de cobalt
PB29	Minéral	Bleu outremer	Aluminosilicate de sodium
PB33	Minéral	Bleu de manganèse	Manganate de baryum
PB35	Minéral	Bleu céruléum	Oxyde de cobalt et étain
PB36	Minéral	Bleu turquoise de cobalt	Oxyde de chrome et cobalt
PB60	Organique	Bleu d'indanthrène	Indanthrone
PB66	Organique	Indigo	Indigo synthétique
PB72	Minéral	Bleu de cobalt foncé	Aluminate de cobalt et zinc
PB74	Minéral	Bleu de cobalt foncé	Silicate de cobalt et zinc
NR4	Animal	Carmin	Laque de cochenille
NR9	Végétal	Laque de garance véritable	Laque de garance naturelle
PR5	Organique	Rouge naphtol	Azoïque (naphtol)
PR9	Organique	Rouge naphtol	Azoïque (naphtol)
PR48	Organique	Laque écarlate	Azoïque (sels de métaux)
PR49	Organique	Rouge lithol	Azoïque (sels de métaux)
PR83	Organique	Laque d'alizarine	Laque de colorant anthraquinonique
PR88	Organique	Violet thioindigo	Thioindigo
PR101	Minéral	Oxyde de fer rouge	Oxyde de fer hydraté synthétique
PR102	Minéral	Ocre rouge	Terre (oxyde de fer naturel)
PR106	Minéral	Rouge vermillon véritable	Sulfure de mercure
PR108	Minéral	Rouge de cadmium	Sulfo-séléniure de cadmium
PR112	Organique	Rouge naphtol	Azoïque (naphtol AS)
PR122	Organique	Rose/magenta de quinacridone	Quinacridone
PR149	Organique	Rouge de pérylène	Pérylène
PR168	Organique	Rouge anthraquinonique	Dibromo-anthanthrone
PR170	Organique	Rouge naphtol	Azoïque (naphtol AS)
PR177	Organique	Rouge anthraquinonique	Anthraquinonique
PR179	Organique	Bordeaux de pérylène	Pérylène
PR188	Organique	Rouge naphtol	Azoïque (naphtol AS)
PR206	Organique	Bordeaux de quinacridone	Quinacridone
PR209	Organique	Rouge de quinacridone	Quinacridone
PR233	Minéral	Rose de chrome étain	Oxydes d'étain et chrome
PR242	Organique	Rouge azoïque	Azoïque de condensation
PR251	Organique	Rouge de pyrazolo-quinazolone	Pyrazolo-quinazolone
PR254	Organique	Rouge DPP/pyrrole	Diceto pyrrolo pyrrole
PR255	Organique	Rouge DPP/pyrrole	Diceto pyrrolo pyrrole
PR264	Organique	Rouge DPP/pyrrole	Diceto pyrrolo pyrrole
PY1	Organique	Jaune Hansa	Azoïque (Hansa)
PY3	Organique	Jaune Hansa	Azoïque (Hansa)

ROUGES

JAUNES

PY17	Organique	Jaune disazoïque	Azoïque (disazoïque)
PY31	Minéral	Jaune de baryte	Chromate de baryum
PY34	Minéral	Jaune de chrome	Chromate de plomb
PY35	Minéral	Jaune de cadmium	Sulfure de cadmium et zinc
PY37	Minéral	Jaune de cadmium	Sulfure de cadmium
PY40	Minéral	Auréoline	Cobalto-nitrite de potassium
PY41	Minéral	Jaune de Naples véritable	Antimoniate de plomb
PY42	Minéral	Oxyde de fer jaune	Oxyde de fer anhydre synthétique
PY43	Minéral	Ocre jaune	Terre (oxyde de fer naturel)
PY53	Minéral	Jaune de nickel titane	Oxydes de nickel, titane, antimoine
PY65	Organique	Jaune Hansa	Azoïque (Hansa)
PY73	Organique	Jaune Hansa	Azoïque (Hansa)
PY74	Organique	Jaune Hansa	Azoïque (Hansa)
PY83	Organique	Jaune disazoïque	Azoïque (disazoïque)
PY97	Organique	Jaune Hansa	Azoïque (Hansa)
PY018	Organique	Jaune antraquinonique	Anthrapyrimidine
PY110	Organique	Jaune isoindolinone	Tétrachloroisoindolinone
PY119	Minéral	Marron de ferrite de zinc	Ferrite de zinc
PY128	Organique	Jaune azo de condensation	Azoïque de condensation
PY129	Organique	Jaune azométhine	Complexe azométhine/cuivre
PY138	Organique	Jaune de quinophtalone	Quinophtalone
PY139	Organique	Jaune isoindolinone	Isoindoline
PY150	Organique	Jaune nickel azo	Complexe azométhine/nickel
PY151	Organique	Jaune benzimidazolone	Azoïque (benzimidazolone)
PY153	Minéral	Jaune dioxine de nickel	Complexe dioxine/nickel
PY154	Organique	Jaune benzimidazolone	Azoïque (benzimidazolone)
PY155	Organique	Jaune benzimidazolone	Azoïque (benzimidazolone)
PY157	Minéral	Jaune pridérite	Titane-nickel au baryum
PY159	Minéral	Jaune de praséodyme	Oxyde zirconium-praséodyme
PY175	Organique	Jaune benzimidazolone	Azoïque (benzimidazolone)
PY184	Minéral	Jaune de bismuth	Vanadate de bismuth
PY216	Minéral	Jaune d'oxydes mixtes	Oxydes d'étain, titane, zinc, antimoine
PG7	Organique	Vert de phtalo (nuance bleue)	Phtalocyanine de cuivre
PG8	Organique	Vert naphthol	Vert nitroso-naphthol
PG17	Minéral	Vert oxyde de chrome	Oxyde de chrome (non hydraté)
PG18	Minéral	Vert émeraude	Oxyde de chrome hydraté
PG19	Minéral	Vert de cobalt véritable	Oxydes de cobalt et zinc
PG23	Minéral	Terre verte	Terre naturelle
PG26	Minéral	Vert de cobalt chrome	Oxydes de chrome cobalt
PG36	Organique	Vert de phtalo (nuance jaune)	Phtalocyanine de cuivre chloro-bromée
PG50	Minéral	Vert de cobalt titane	Oxydes de cobalt et titane
PO20	Minéral	Orange de cadmium	Sulfo-sélénure de cadmium
PO36	Organique	Orange benzimidazolone	Azoïque (benzimidazolone)
PO43	Organique	Orange de périnone	Périnone
PO48	Organique	Orange de quinacridone	Quinacridone
PO49	Organique	Or de quinacridone	Quinacridone

VERTS

ORANGES

VIOLET

PO62	Organique	Orange benzimidazolone	Azoïque (benzimidazolone)
PO67	Organique	Orange pyrazoloquinazolone	Pyrazoloquinazolone
PO69	Organique	Orange isoindoline	Isoindoline
PO71	Organique	Orange DPP/pyrrole	Dicéto pyrrolo pyrrole
PO73	Organique	Orange DPP/pyrrole	Dicéto pyrrolo pyrrole
PV14	Minéral	Violet de cobalt	Phosphate de cobalt
PV15	Minéral	Violet d'outremer	Aluminosilicate de sodium soufré
PV16	Minéral	Violet de manganèse	Phosphate de manganèse
PV19	Organique	Magenta/violet quinacridone	Quinacridone gamma
PV23	Organique	Violet de dioxazine	Dioxazine carboazole
PV29	Organique	Violet de pérylène	Pérylène
PV42	Organique	Rose de quinacridone	Quinacridone
PBr7	Minéral	Terre de Sienne	Terres (oxydes de fer naturels et brûlés)
PBr7	Minéral	Terre d'ombre	Terres (oxydes de fer et de manganèse naturels et brûlés)
NBr8	Minéral	Terre de Cassel véritable	Lignite
PBr23	Organique	Brun azo de condensation	Azoïque de condensation
PBr24	Minéral	Jaune de chrome titane	Oxydes de titane, chrome et antimoine
PBr25	Organique	Brun benzimidazolone	Azoïque (benzimidazolone)
PBr33	Minéral	Brun spinelle	Oxydes de zinc, fer et chrome
PBr41	Organique	Brun azoïque	Disazoïque de condensation
PBk1	Organique	Noir d'aniline	Indamine
NBk6	Minéral	Bitume	Gilsonite
PBk6	Minéral	Noir de fumée	Carbone
PBk7	Minéral	Noir de carbone	Carbone
PBk8	Minéral	Noirs de vigne, pêche...	Charbon de bois
PBk9	Animal	Noir d'ivoire	Noir d'os
PBk11	Minéral	Oxyde de fer noir	Oxyde de fer noir
PBk28	Minéral	Noir spinelle	Oxydes de cuivre, chrome et manganèse
PBk31	Organique	Noir de pérylène	Pérylène
PW1	Minéral	Blanc d'argent/de plomb	Carbonate basique de plomb
PW4	Minéral	Blanc de zinc	Oxyde de zinc
PW5	Minéral	Blanc de lithopone	Sulfure de zinc et sulfate de baryum
PW6	Minéral	Blanc de titane	Dioxyde de titane
PW7	Minéral	Blanc de sulfure de zinc	Sulfure de zinc
PW18	Minéral	Blanc de craie	Carbonate de calcium

BRUNS

NOIRS

BLANCS

Annexe n°2

Name and formula

Reference code: 98-007-7743
Mineral name: Spinel-(Co)
Compound name: Spinel-(Co)
Common name: Spinel-(Co)
Chemical formula: $\text{Al}_2\text{Co}_1\text{O}_4$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic
Space group: $F d -3 m$
Space group number: 227

a (Å): 8,0970
b (Å): 8,0970
c (Å): 8,0970
Alpha (°): 90,0000
Beta (°): 90,0000
Gamma (°): 90,0000

Calculated density (g/cm³): 4,43
Measured density (g/cm³): 4,40
Volume of cell (10⁶ pm³): 530,85
Z: 8,00

RIR: 2,94

Subfiles and quality

Subfiles: User Inorganic
User Mineral
Quality: User From Structure (=)

Comments

Creation Date: 01/04/2003
Modification Date: 30/12/1899
Original ICSD space group: FD3-MS. R(Bragg)=0.156. At least one temperature factor missing in the paper.. No R value given in the paper.
Structure type: Al_2MgO_4 . Synchrotron radiation (powder). Rietveld profile refinement applied
The structure has been assigned a PDF number (experimental powder diffraction data): 44-160
The structure has been assigned a PDF number (calculated powder diffraction data): 01-071-6440
Compound with mineral name: Spinel-(Co)
Structure type: Al_2MgO_4
Recording date: 4/1/2003

Mineral origin: synthetic, hydrothermal at 703 K
 ANX formula: AB2X4
 Z: 8
 Authors density: 4.4
 Calculated density: 4.43
 Pearson code: cF56
 Wyckoff code: e d a
 PDF code: 00-044-0160
 Structure TIDY: TRANS Origin 5/8 5/8 5/8
 Structure TIDY: REMARK Transformed from non-centrosymmetric setting.
 Publication title: A synchrotron X-ray powder diffraction study of Co Al2 O4 and Co Ga2 O4 by PSD diffractometer technique

ICSD collection code: 77743

Structure: Al2MgO4

Chemical Name: Cobalt Dialuminium Oxide

Second Chemical Formula: Co Al2 O4

References

Structure: Hanson, J.C.;Norby, P.;Christensen, A.N., *Powder Diffraction*, **10**, 185 - 188, (1995)

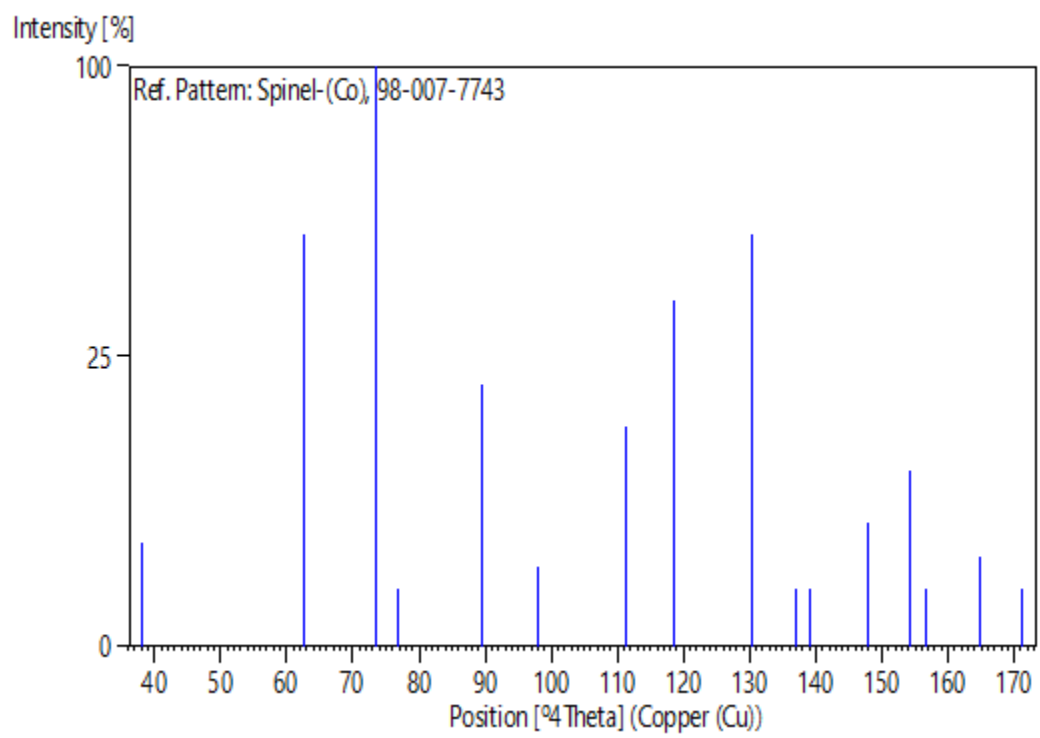
Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4,67481	18,969	3,2
2	0	2	2	2,86272	31,219	50,4
3	1	1	3	2,44134	36,785	100,0
4	2	2	2	2,33740	38,483	0,1
5	0	0	4	2,02425	44,734	20,4
6	1	3	3	1,85758	48,998	1,9
7	2	2	4	1,65279	55,558	14,3
8	1	1	5	1,55827	59,251	35,7
9	0	4	4	1,43136	65,117	50,4
10	1	3	5	1,36864	68,502	0,4
11	2	4	4	1,34950	69,613	0,1
12	0	2	6	1,28025	73,981	4,6
13	3	3	5	1,23478	77,194	9,2
14	2	2	6	1,22067	78,255	1,0
15	4	4	4	1,16870	82,464	2,4
16	1	5	5	1,13381	85,592	0,8

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,23700	0,23700	0,23700	0,5000	1,0000	32e
2	AL1	Al	0,00000	0,00000	0,00000	0,5000	0,8550	16c
3	CO1	Co	0,00000	0,00000	0,00000	0,5000	0,1450	16c
4	AL2	Al	0,37500	0,37500	0,37500	0,5000	0,2900	8b
5	CO2	Co	0,37500	0,37500	0,37500	0,5000	0,7100	8b

Stick Pattern



Annexe n°3

Name and formula

Reference code:	98-016-3273
Mineral name:	Gahnite (Co-doped)
Compound name:	Gahnite (Co-doped)
Common name:	Gahnite (Co-doped)
Chemical formula:	$\text{Al}_2\text{Co}_{0.5}\text{O}_4\text{Zn}_{0.5}$

Crystallographic parameters

Crystal system:	Cubic
Space group:	F d -3 m
Space group number:	227
a (Å):	8,0930
b (Å):	8,0930
c (Å):	8,0930
Alpha (°):	90,0000
Beta (°):	90,0000
Gamma (°):	90,0000
Calculated density (g/cm ³):	4,51
Volume of cell (10 ⁶ pm ³):	530,06
Z:	8,00
RIR:	3,28

Subfiles and quality

Subfiles:	User Inorganic User Mineral
Quality:	User From Structure (=)

Comments

Creation Date:	01/08/2009
Modification Date:	30/12/1899
Original ICSD space group:	FD3-MZ. X-ray diffraction (powder)
Structure type:	Al2MgO4. Temperature factors available
Temperature in Kelvin:	293. Rietveld profile refinement applied
Compound with mineral name:	Gahnite (Co-doped)
Structure type:	Al2MgO4
Recording date:	8/1/2009
Mineral origin:	synthetic
ANX formula:	AB2X4
Z:	8
Calculated density:	4.51

R value: 0.034
 Pearson code: cF56
 Wyckoff code: e d a
 Structure TIDY: TRANS Origin 1/2 1/2 1/2
 Publication title: Inverse spinel structure of Co-doped gahnite
 ICSD collection code: 163273
 Structure: Al₂MgO₄
 Chemical Name: Zinc Cobalt Aluminium Oxide (0.5/0.5/2/4)
 Second Chemical Formula: (Zn_{0.5} Co_{0.405} Al_{0.095}) ((Co_{0.0475} Al_{0.9525})₂ O₄)

References

Structure: Rakvin, B.;Kurajica, S.;Grzeta, B.;Tkalcec, E.;Popovic, J., *American Mineralogist*, **94**, 771 - 776, (2009)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4,67250	18,978	0,5
2	0	2	2	2,86131	31,235	63,9
3	1	1	3	2,44013	36,804	100,0
4	2	2	2	2,33625	38,503	0,2
5	0	0	4	2,02325	44,757	11,2
6	1	3	3	1,85666	49,024	4,7
7	2	2	4	1,65198	55,587	17,9
8	1	1	5	1,55750	59,283	33,8
9	0	4	4	1,43065	65,153	45,4
10	1	3	5	1,36797	68,541	0,1
11	2	4	4	1,34883	69,652	0,1
12	0	2	6	1,27962	74,023	5,6
13	3	3	5	1,23417	77,239	8,6
14	2	2	6	1,22007	78,301	0,5
15	4	4	4	1,16812	82,513	1,3
16	1	1	7	1,13325	85,645	0,4

Structure

No.	Name	Elem.	X	Y	Z	Biso	sof	Wyck.
1	O1	O	0,23710	0,23710	0,23710	0,6300	1,0000	32e
2	CO1	Co	0,00000	0,00000	0,00000	0,6400	0,0475	16c
3	AL1	Al	0,00000	0,00000	0,00000	0,6400	0,9525	16c
4	AL2	Al	0,37500	0,37500	0,37500	0,9400	0,0950	8b
5	CO2	Co	0,37500	0,37500	0,37500	0,9400	0,4050	8b
6	ZN1	Zn	0,37500	0,37500	0,37500	0,9400	0,5000	8b

Stick Pattern

