

MINISTERE DE L'INDUSTRIE ET DE L'ENERGIE

**INSTITUT NATIONAL DES INDUSTRIES MANUFACTURIERES
BOUMERDES**

THESE

Présentée à l'I.N.I.M en vue de l'obtention
du grade de **MAGISTER**

Spécialité : Génie Industriel

Option : Chimie textile

par : **OUSLIMANI Née TERFAIA Nassira**

Ingénieur I.N.I.L

**Thème : Contribution à l'étude du mécanisme d'absorption
du colorant acide écarlate par les fibres de laine**

Directeur de thèse : Mr MAALLEM M.

Soutenue le : **28.06.1995** à BOUMERDES

devant le jury composé de:

Président :	Mr ZAOUI M.S	Maitre de Conférence	I.N.I.M. Boumerdés
Membres :	Mr MAALLEM M.	Chargé de Cours	I.N.I.M. Boumerdés
	Mr HAMOUDI K.	Chargé de Cours	I.N.H. Boumerdés
	Mr ALIOUCHE D.	Chargé de Cours	I.N.I.M. Boumerdés
	Mr TERKI S.	Chargé de Cours	I.N.H. Boumerdés

Je dédie cette thèse

à

feue SALIMA HATTAB

à

mes enfants et leur père pour leur patience affectueuse

ainsi qu'à CHAHIRA et toutes mes amies.

Avant propos

Cette étude a été réalisée à l'I.N.I.M.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Messieurs feu ZABACHTA, POPIKOV, AIT AMAR, REJEVSKY et MAALEM d'avoir dirigé ce travail et pour l'attention qu'ils ont accordée à cette étude.

Que Mr ZAOUÏ M. Maître de conférence à l'I.N.I.M. , trouve ici l'expression de toute de ma gratitude pour avoir bien voulu me faire l'honneur de présider le jury.

Je tiens à remercier vivement Monsieur ALIOUCHE Chargé de cours à l'I.N.I.M., Messieurs TERKI et HAMOUDI Chargés de cours à l'I.N.HC. d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à la Direction Générale de l'Institut et la Sous Direction des Affaires Pédagogiques pour l'aide matérielle et les moyens qu'ils ont mis à ma disposition pour mener à bien cette étude.

Mes remerciements et toute ma gratitude à Mademoiselle YAMANI H., DJAOUDI B., MAÏZA M., ZERGOUAD B., AHMED NACER M. et MAZOUZ A. qui m'ont apporté leur aide précieuse en contribuant efficacement à la réalisation de ce travail.

Enfin, mes remerciements à mes amies qui m'ont encouragées et à l'ensemble du personnel de l'Institut.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	3
I. PROTEINES	3
I.1. Constitution chimique.....	3
I.2. Classification des protéines.....	7
CHAPITRE II	9
II. LA LAINE	9
II.1. Structure histologique.....	9
II.1.1. la cuticule.....	9
II.1.1.1. L'épicuticule.....	12
II.1.1.2. L'exocuticule.....	13
II.1.1.3. L'endocuticule.....	13
II.1.2. La membrane cellulaire complexe.....	14
II.2. Composition chimique.....	14
II.2.1. Chimie des pontages dans la laine.....	15
II.2.1.1. Les liaisons hydrogènes.....	17
II.2.1.2. Les liaisons covalentes.....	18
II.2.1.3. Les liaisons ioniques	18
II.2.1.4. Les liaisons hydrophobes.....	19
II.3. Propriétés chimiques de la laine.....	19
II.3.1. Action des acides.....	21
II.3.2. Action des alcalis.....	22
II.3.3. Action des sels acides, alcalins et neutres.....	23
II.3.4. Action des réducteurs.....	23
II.3.5. Action des oxydants.....	24
CHAPITRE III	
III. THEORIE DE LA TEINTURE PAR LES COLORANTS ACIDES ...	27
III.1. Généralités.....	27
III.2. Cinétique de sorption des ions H^+ , Cl^- et $colSO_3^-$... par la laine dans le bain de teinture	29

III.3.	Etapes de teinture.....	31
III.3.1.	Diffusion	32
III.3.2.	Sorption.....	32
III.3.2..1.	Espèces de sorption du colorant par les fibres..	32
III.3.2.2.	Isotyermes de sorption.....	33

CHAPITRE IV

IV. MATERIELS ET METHODES.....	37	
IV.1.	Caractéristiques des fibres de laine et des produits chimiques.....	37
IV.1.1.	La laine.....	37
IV.1.2.	Caractéristiques des produits chimiques.....	37
IV.2.	Appareils et dispositifs utilisés.....	38
IV.3.	Préparation des fils de laine.....	39
IV.4.	Détermination des quantités d'acides absorbés.....	40
IV.5.	Détermination de la quantité de colorant absorbé..	40
IV.6.	Influence de l'amine sur le gonflement de la fibre et l'état du colorant dans la solution.....	40

CHAPITRE V

V. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	41
V.1. DISCUSSIONS.....	41

CHAPITRE VI

VI. TEINTURE DES FIBRES DE LAINE.....	52	
VI.1.	Influence de la concentration et du pH sur l'absorption.....	52
VI.2.	Influence du temps de teinture sur l'absorption du colorant à différents pH.....	58
VI.3.	Teinture en présence de la triéthanolamine.....	70

CONCLUSION.....	77
------------------------	-----------

Abreviations utilisées.....	87
------------------------------------	-----------

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	79
---	-----------

ANNEXE

INTRODUCTION

Le développement des textiles synthétiques est venu à son heure dans la mesure où il a permis de couvrir une part de plus en plus importante des besoins .

Cependant, les textiles synthétiques ne sont pas arrivés à supplanter les textiles naturels.

La laine, polymère naturel, formé de plusieurs amino acides à structure biologique et à constitution chimique compliquée reste un textile noble utilisé à l'état pur et dans les mélanges aussi bien dans le domaine de l'habillement que dans celui de la literie.

Cette fibre a un comportement spécifique au cours de la teinture à cause de l'hétérogénéité de sa structure physique et chimique. Les propriétés de l'orto et du paracotex diffèrent de celles de l'épicuticule et de la couche écailleuse entourant la fibre et qui s'opposent à la diffusion du colorant dans la fibre.

De même, les parties extérieures de la fibre de laine sont teintées en nuances plus foncées à cause de leurs altérations photochimiques.

La laine est une protéine ayant les propriétés amphotères, Mais, comme cette fibre ne résiste pas aux alcalis et compte tenu du fait que les groupements susceptibles de réagir avec les anions du colorant sont les groupements basiques (NH_3^+) liés aux groupements carboxyliques par la liaison saline, la teinture s'effectue en milieu acide.

En milieu acide, les pontages salins sont entièrement dissociés et les protons de l'acide diffusent rapidement dans la fibre en libérant les fonctions basiques qui pourraient alors fixer les anions du colorant.

D'autre part, selon leur constitution, les colorants acides ont différentes affinités et chaque classe demande l'utilisation d'un pH acide afin de régler la montée du colorant et d'avoir une teinture uniforme.

L'utilisation des colorants au chrome est largement répandue. Actuellement les 2/3 [1] de toutes les teintures de la laine se font avec ces colorants; les tons foncés ne peuvent être obtenus qu'avec ces derniers.

Cependant, il est connu que les sels de métaux lourds sont source de pollution, d'irritation et d'allergies de la peau.

A cause de la complexité de la structure chimique, aussi bien des colorants, que de la laine, nous avons commencé notre étude par :

- la sorption des acides afin de mieux comprendre le mécanisme de la teinture ultérieure avec le colorant acide écarlate,
- la teinture par le colorant acide écarlate à différentes concentrations et différents pH,
- l'influence de la durée de teinture sur l'absorption du colorant acide écarlate,
- l'influence d'une amine sur
 - * l'absorption du colorant,
 - * l'état des fibres,
 - * et l'état du colorant dans la solution de teinture.

Cette étude nous permettra de mieux orienter le processus de teinture avec des colorants de ce type.

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

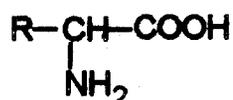
CHAPITRE I

I.1. CONSTITUTION CHIMIQUE DES PROTEINES

Les fibres protéiques sont des polymères naturels ou bipolymères. Ils se composent de reste des aminos acides liés dans les chaînes macromoléculaires par ses liaisons peptidiques.



Les acides aminés sont les constituants fondamentaux des protéines. Pour la quasi totalité d'entre eux, il s'agit d'acides carboxyliques ayant une fonction primaire sur l'atome porteur du groupement carboxylique [1]. Leur formule générale est:

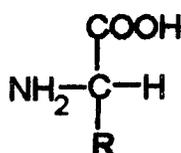


R: désigne un radical hydrocarboné pouvant contenir différents groupements fonctionnels.

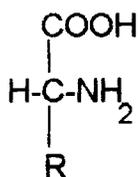
Les acides aminés se présentent sous forme de poudres cristallines, blanches généralement très solubles dans l'eau. A l'exception de la proline, ils sont insolubles en milieu alcoolique. La formule générale des acides aminés met en évidence le caractère assymétrique du carbone α (carbone central).

Un carbone assymétrique est un carbone dont chacune des valences est attachée à un atome ou radical différent. Tous les acides aminés peuvent se présenter sous deux formes :

- Une forme L (lévogyre) le composé dont NH_2 est à gauche :



- une forme D (dextrogyre) pour le composé dont NH₂ est à droite :



Ces deux composés ne sont pas en effet identiques, ils sont l'image l'un de l'autre à travers un miroir et surtout ils dévient la lumière polarisée d'un angle égal mais en sens inverse; ce sont des isomères optiques ou énantiomorphes. Les aminoacides constitutifs des protéines sont tous du type L [3]

Les acides aminés possèdent dans leurs molécules à la fois une fonction acide (COOH) et une fonction basique (NH₂). Ce sont des corps amphotères.

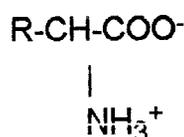
Le groupe COOH peut libérer un proton en formant un anion.



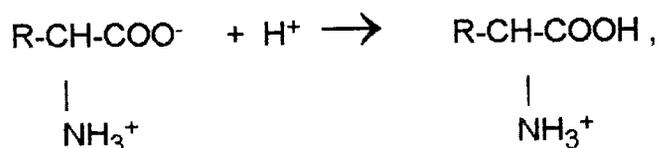
Le groupe NH₂ peut capter un proton en formant un cation



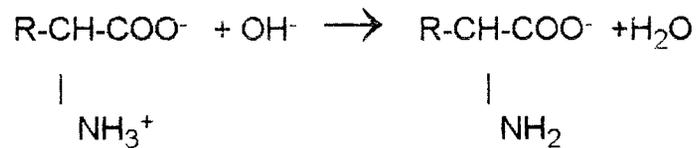
L'ionisation varie avec le pH du milieu. L'acide aminé, en milieu neutre, se comporte comme un ion double appelé Zwitterion (ion mixte).



En milieu acide, l'acide aminé réagit de la manière suivante :



et en milieu basique selon la réaction suivante:



Les liaisons peptidiques résultent de la combinaison entre le carboxyle d'un acide aminé et l'amine d'un autre acide aminé avec perte d'une molécule d'eau. Le composé ainsi formé de deux acides aminés est un dipeptide. En augmentant le nombre d'acides aminés, on obtient des tripeptides, des tétrapeptides. Quand le nombre est élevé, on parle de polypeptides.

On appelle en général les polypeptides de poids moléculaire supérieur à 5000, des protéines.

Les études des diffractions aux rayons X ont permis à Pauling [4] et collaborateurs de décrire la structure exacte de la liaison peptidique. Dans ces données, on constate que la distance entre NH et CO de la liaison peptidique est de 1,32 Å ce qui correspond dans une certaine mesure à une double liaison (fig 1) [5].

En 1952, Lindeström Lung [6] a proposé d'utiliser les notions de structure primaire, secondaire et tertiaire pour déterminer les caractéristiques d'une protéine. La succession des acides aminés d'une protéine forme la structure primaire, les liaisons peptidiques sont à la base de la structure primaire, mais ce ne sont pas les seules liaisons. En effet, les protéines sont souvent formées de plusieurs chaînes polypeptidiques, différentes. Ces chaînes sont liées entre elles par des liaisons secondaires, en particulier des liaisons hydrogènes et des ponts dissulfures S - S qui se forment entre deux restes de cystéine donnant naissance à un reste de cystine. De plus, deux restes de cystéines dans une même chaîne peuvent se combiner entre eux avec perte de deux hydrogènes et formation d'un pont dissulfure. Ces ponts dissulfures provoquent des distorsions des chaînes polypeptidiques (fig 2).

la connaissance de la structure primaire d'un polypeptide ne suffit pas pour connaître sa structure exacte.

La chaîne polypeptidique n'est pas en effet plane. La forme varie avec la nature de la protéine, Pauling et Corey [7] ont établi que la plupart des protéines avaient des régions possédant une structure en hélice α , que l'on peut imaginer aisément comme un enroulement autour d'un cylindre imaginaire formant une spirale régulière (fig 2). Le pas de vis est de 5,4 Å avec 3,6 restes d'acides aminés.

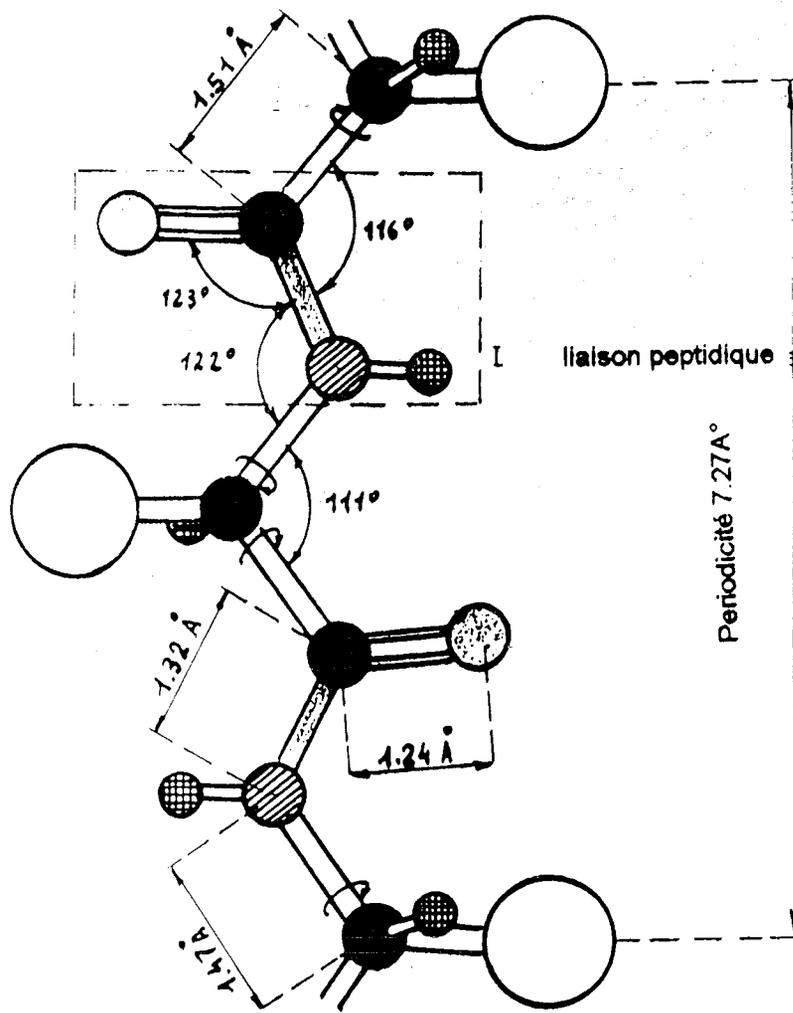


FIGURE1 - Structure des protéines (d'après Pauling)

Cette structure est stable grâce à de nombreuses liaisons hydrogènes entre les groupements CO et NH des liaisons peptidiques.

D'autres protéines ou régions de protéines ont une conformation β qui est une structure en feuillets successifs formant un angle entre eux fig (2). Cette structure est également stabilisée par des liaisons hydrogènes des feuillets qui sont particulièrement abondants dans la fibroïne de la soie [8].

Par ailleurs, on voit que les groupements R sur la fig (2) sont alternés de part et d'autre de la liaison peptidique selon une isomérisation de type trans.

Une protéine est souvent formée de plusieurs chaînes polypeptidiques unies entre elles par des liaisons non peptidiques .

C'est en 1953 que Sanger, [9] à Cambridge, a établi pour la première fois la structure complète d'une protéine, l'insuline de poids moléculaire 5700. Quelques années plus tard, Moore et Stein [10] à New-York utilisant la méthode de chromatographie sur résines échangeuses d'ions, qu'ils avaient décrites, établirent la structure d'une enzyme la ribonucléase de poids moléculaire 13700.

1.2. CLASSIFICATION DES PROTEINES

Les protéines se divisent en deux groupes :

- Holoprotéines,
- Hétéroprotéines.

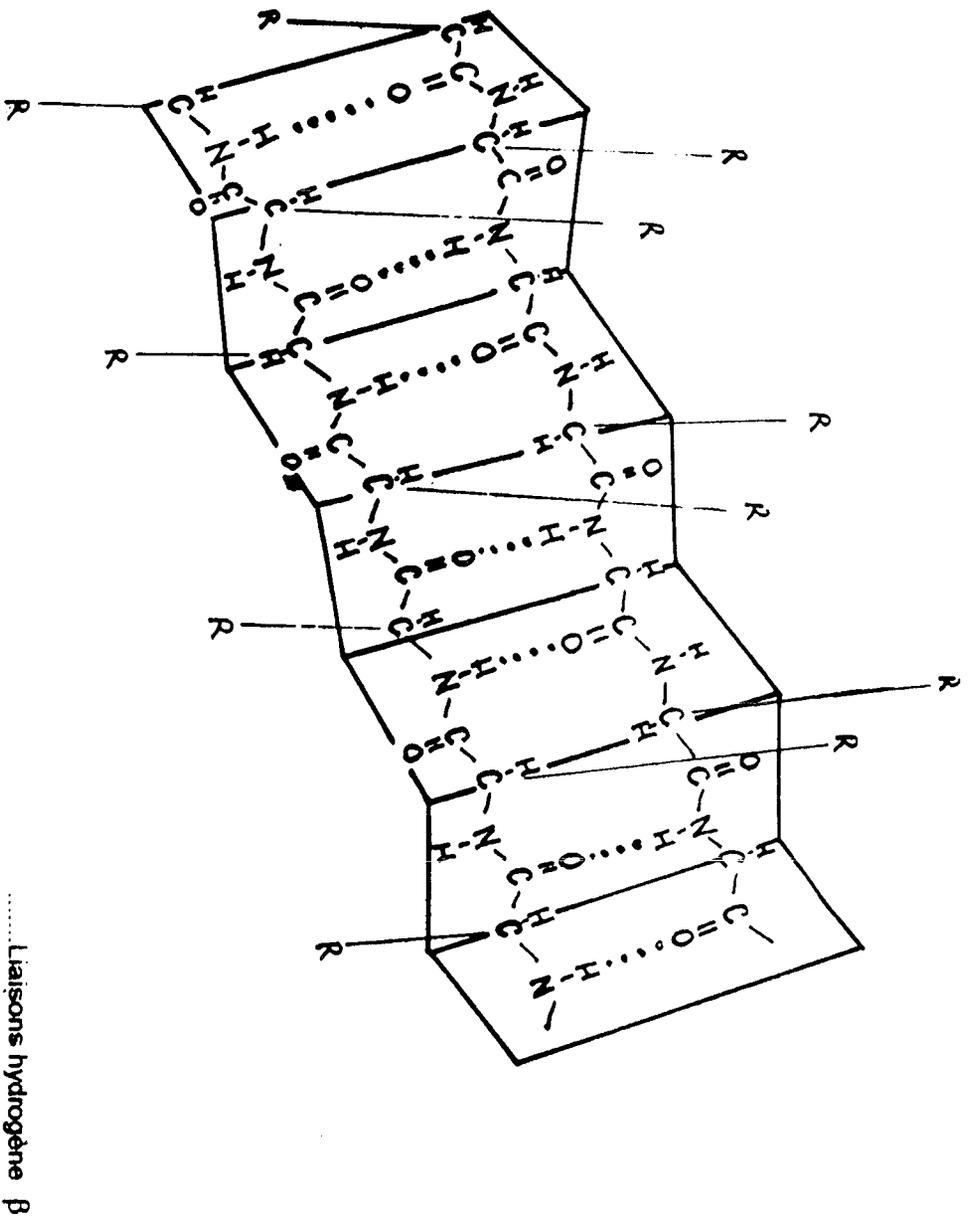
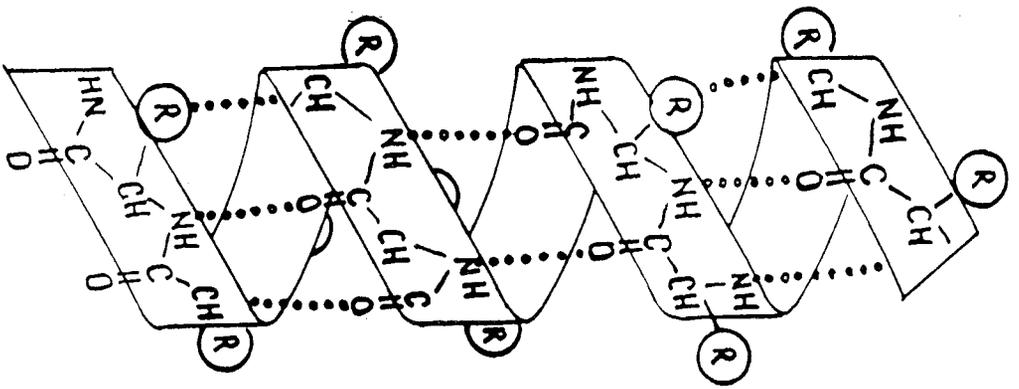
Les holoprotéines sont des protéines constituées uniquement par des acides aminés. Dans ce groupe, on distingue les protéines globulaires et fibreuses.

Les protéines globulaires sont des protéines dont les molécules ont une forme soluble dans l'eau et dans les solutions salines ex : albumine, histones.

Les protéines fibreuses sont des protéines dont les molécules sont très allongées jusqu'à former dans certains cas des fibres.

Certaines sont solubles dans les solutions salines concentrées ex : fibronogène, fibres musculaires.

Les insolubles sont le collagène (abondant dans l'organisme chez les mammifères, il est présent dans la peau, le cartilage, les ligaments, les tendons, les os, les dents, la Kératine de la laine. Ces protéines sont riches en soufre. La fibroïne est la protéine principale de la soie. Elle est riche en glycolle, sericine, alanine. Les hétéroprotéines résultent de l'association d'holoprotéines avec des substances non protéïniques constituent ce qu'on appelle le groupement prosthétique .



Structure en feuillets plissés ou structure β

FIGURE 2 - Structure secondaire d'une fibre de laine

CHAPITRE II

II. LA LAINE

On désigne généralement sous le nom de "laine", les poils susceptibles d'être filés, appartenant à de nombreux mammifères tels que le mouton, la chèvre, le chameau, le lapin, et bien d'autres encore .

La laine de mouton proprement dite constitue la matière brute la plus importante de ce groupe. On produit annuellement environ deux millions de tonnes de laine brute. Les producteurs principaux sont l'Australie (Mérinos, environ 2/3 de la production mondiale), l'Amérique du Sud, l'Afrique du Sud, la Nouvelle Zélande, les Etats Unis, la Chine, la Grande Bretagne et, à un degré moindre, le reste de l'Europe.

Il n'est pas étonnant que la qualité des fibres soit variable; On trouve, par exemple, des laines dont la longueur varie entre 3 et 30 cm; quand au diamètre moyen, il se situe entre 15 et 45 μm . La laine a d'autant plus de valeur que son diamètre est faible.

II.1. Structure histologique

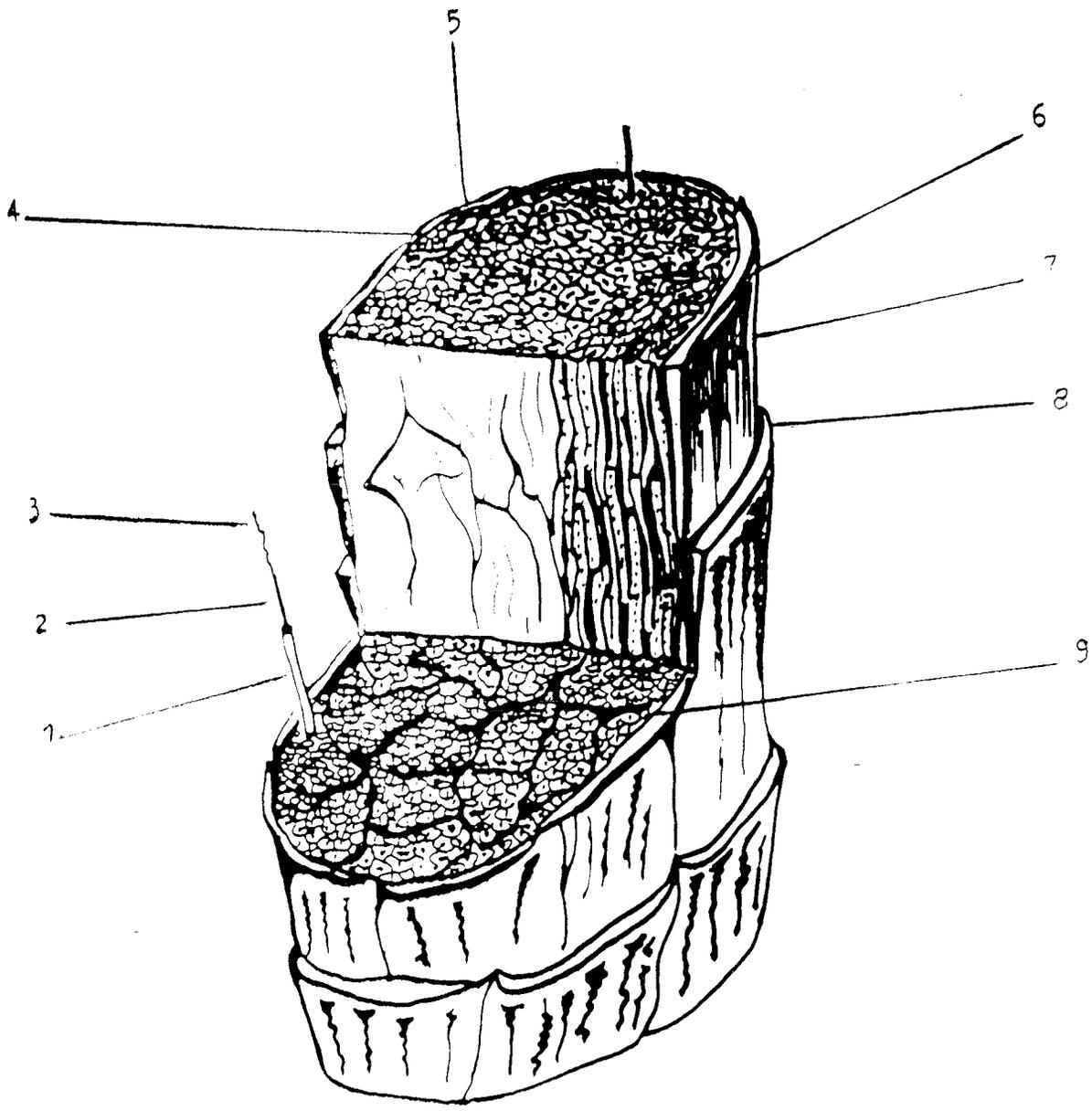
Du point de vue histologique, la laine est un exemple de tissu fortement spécialisé comme d'autres kératines telles la peau, les cheveux et les ongles des mammifères, les plumes et le bec des oiseaux (fig. 3) [11].

La laine est une sécrétion glandulaire de la peau. La fibre prend naissance dans le follicule pileux. La prolifération se produit dans la papille où pousse les cellules du bulbe à travers le follicule (fig 4) [12].

II. 1.1. La cuticule

Du point de vue structural, les cellules de la cuticule peuvent être considérées comme étant de minces écailles qui s'imbriquent les unes sur les autres à la manière des tuiles d'un toit. Ces cellules plus ou moins rectangulaires ont une épaisseur moyenne de 0.3 à 0.5 μ , une longueur de 30 μ et une largeur de 20 μ .

Ces écailles sont responsables de la différence du coefficient de friction de la fibre quand la mesure est effectuée dans la direction des écailles ou en sens opposé. Cette différence est la cause principale du feutrage de la laine. Pour une laine mérinos, le cuticule représente plus ou moins 10 % du poids de la fibre.



- 1 macrofibrilles
- 2 microfibrilles
- 3 protofibrilles
- 4 paracortex
- 5 ortocortex

- 6 exocuticule
- 7 endocuticule
- 8 épicuticule
- 9 membrane cellulaire

Fig.3: Constitution histologique de la laine

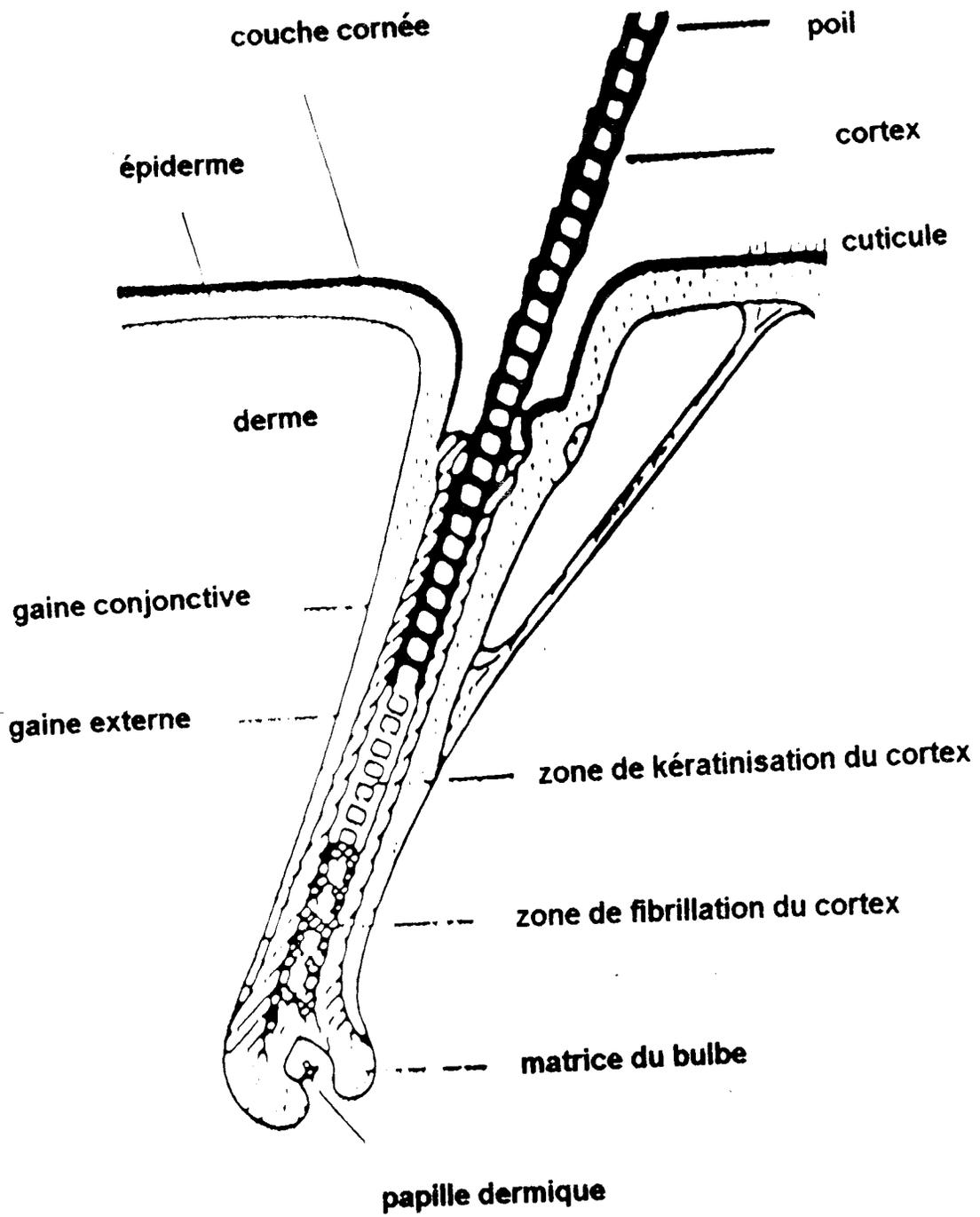


FIGURE 4 - Structure histologique du follicule pileux

La cuticule de la laine mérinos est formée habituellement d'une seule couche cellulaire sauf aux endroits où les cellules se recouvrent partiellement, tandis que la cuticule du cheveu ou des fibres grossières comporte une série de couches cuticulaires qui sont superposées.

La cuticule est constituée de trois sous-couches: l'épicuticule, l'exocuticule et l'endocuticule. Les écailles sont séparées entre elles et du cortex, par une membrane cellulaire complexe (cell membrane complex), similaire à celle qui sépare les cellules corticales les unes des autres (fig 5) [13].

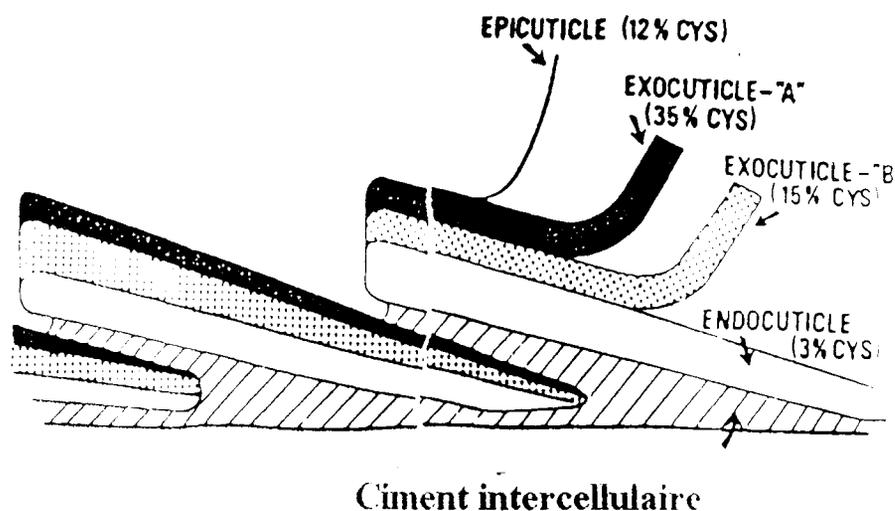


FIGURE 5- Les composants de la cuticule

II.1.1.1. L'épicuticule

Sa masse représente 0.22% de la masse de la laine [14].

L'épicuticule est une fine membrane (30-60 Å) qui recouvre la surface externe des fibres kératiniques et qui confère à celles-ci leurs propriétés hydrophobes. Elle fait partie des cellules de la cuticule et est particulièrement résistante aux agents chimiques mais mécaniquement très fragile.

L'épicuticule atténuerait les aspérités de la surface de la fibre et constituerait une barrière contre la pénétration de molécules étrangères (colorants).

Il est très difficile de la détecter au microscope électronique sans recourir à des dégradations très spécifiques comme l'action de l'eau, de brome ou de chlore. Traitées par une solution saturée d'eau de chlore ou de brome, les fibres de laine laissent apparaître, à leur surface, de petites poches gorgées de solutions appelées : sacs de Von Allwörden, dont les parois sont constituées par l'épicuticule. Ce traitement qui dégrade la laine (oxydation quasi complète de la cystine et de la méthionine, halogénéation de la tyrosine, et perte en histidine), est le seul qui permette d'isoler de manière satisfaisante l'épicuticule du reste de la fibre.

La composition chimique de l'épicuticule reste controversée. On pense qu'elle contient des lipides, des hydrates de carbone et des protéines. On estime la teneur en protéines à 80 %, celle des lipides à seulement 5 % mais on ne trouve pas de traces de présence d'hydrates de carbone.

La morphologie de cette couche épicuticulaire est aussi controversée. Mercer, Fraser et Dobb considèrent qu'il s'agit d'une enveloppe continue qui entoure la totalité de la fibre. Zahn, Kassenbeck et Bradbury, rapportée par [12] supposent que l'épicuticule enveloppe chaque cellule de la cuticule, individuellement et complètement.

II.1.1.2. L'exocuticule

L'exocuticule est la couche cuticulaire comprise entre l'épicuticule et l'endocuticule. On considère en général qu'elle constitue au moins la moitié de la cuticule. Des études récentes ont montré que l'exocuticule représentait, pour une laine mérinos, environ 65 % de la cuticule. L'exocuticule étant fortement réticulée.

La partie extérieure de l'exocuticule se compose d'une couche dense d'environ 0.1 μm d'épaisseur, appelée couche "a". D'après Birbeck et Mercer[13], l'exocuticule résiste aux traitements enzymatiques. Elle est cependant soluble, à l'exception de la couche "a", dans l'acide peracétique et l'ammoniaque, alors que pour ce dernier traitement, l'endocuticule reste intacte. L'exocuticule est très riche en cystine.

II.1.1.3. L'endocuticule

L'endocuticule est une couche bien définie située en dessous de l'exocuticule et séparée des cellules corticales par une membrane cellulaire complexe. Dans la laine mérinos, l'endocuticule représente environ 36% de la cuticule. L'endocuticule est similaire à celle des résidus nucléaires et du ciment intermicrofibrillaire du cortex. Ceci n'est pas étonnant, dans la mesure où il est établi que l'endocuticule et la partie non kératinique du cortex se sont formés respectivement à partir des débris cytoplasmiques de la cuticule et du cortex.

Birbeck et Bradbury [13] ont montré que l'endocuticule était digérée par les enzymes protéolytiques alors que l'exocuticule restait intacte. L'exocuticule et l'endocuticule ont une composition complémentaire en acides aminés, en effet, ces deux couches réunies, restituent la composition de la cuticule.

Il est important de noter que le degré de réticulation de l'endocuticule est nettement moins élevé que pour l'ensemble de la fibre. La même remarque peut être faite quand on compare l'endocuticule et la cuticule totale.

En ce qui concerne les résidus basiques, leur teneur dans l'endocuticule est du même ordre de grandeur que pour l'ensemble de la fibre, avec toutefois une concentration plus forte en résidus lysine

II.1.2. La membrane cellulaire complexe

Les écailles sont séparées entre elles par une membrane cellulaire complexe (cell membrane complex) similaire à celle qui sépare les cellules corticales les unes des autres (fig 6) [15] :

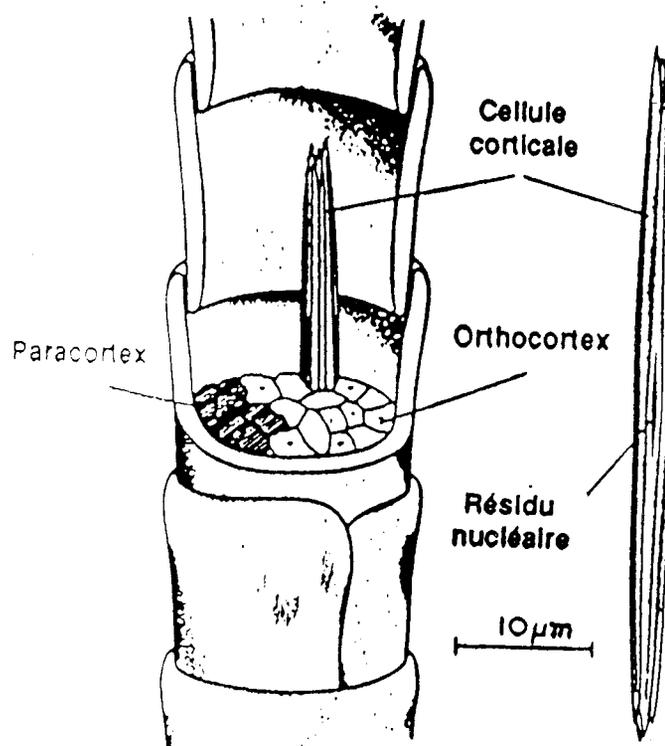


FIGURE 6- Structure des cellules corticales de la laine.

II.2. COMPOSITION CHIMIQUE

La laine, obtenue après la tonte du mouton, contient le plus souvent moins de 50 % de fibre de laine. En effet, la laine brute contient des quantités notables de graisse de laine, de suint, d'impuretés minérales et de matières végétales.

La graisse de laine, ou plus exactement la cire de laine est produite par les glandes sébacées du mouton. Cette cire, après purification et blanchiment donne un produit bien connu : la lanoline. Signalons que plus de 85 % de la production mondiale de cholestérol est obtenue à partir de la cire de laine.

La teneur en cire de laine et en suint, résidus de la sécrétion des glandes sudoripares représente généralement 20 à 50 % du poids de la laine brute. Ces produits sont éliminés par lavage dans des solutions de détergents. Quant aux matières végétales, principalement des chardons, elles sont éliminées ultérieurement lors de l'opération dite "carbonisage".

Chimiquement, la laine est constituée principalement d'un mélange de kératine. Les kératines appartiennent à la grande famille des protéines. La kératine de la laine est composée d'une vingtaine d'acides aminés, chaque acide aminé variant suivant la nature du radical R. Il est intéressant de signaler qu'en dépit des différences de type, d'âge et d'origine du mouton, la composition en acides aminés ne présente pas de différences vraiment importantes du point de vue quantitatif, sauf dans le cas de la tyrosine, tandis que qualitativement, on rencontre invariablement les mêmes acides aminés.

Il est bien connu que des modifications dans la nourriture du mouton peuvent influencer la composition en acides aminés de la laine, en particulier la teneur en cystine.

L'hydrolyse de la laine libère 18 acides aminés: la glycine, l'alanine, la sérine, la tyrosine, la valine, l'acide aspartique, la thréonine, l'acide glutamique, la phénylalanine, l'isoleucine, la leucine, l'arginine, la proline, la lysine, l'histidine, le tryptophane, la méthionine, la cystine (et la citruline).

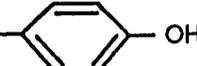
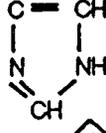
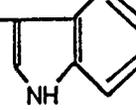
Les différents acides aminés intervenant dans la composition chimique de la laine sont donnés au tableau 1[12].

II.2.1. LA CHIMIE DES PONTAGES

Pour étudier la structure moléculaire de la laine, on admet que les propriétés physico-chimiques et technologiques dépendent de l'ordre des acides aminés (structure primaire), de leur conformation (structure secondaire) ainsi que de leurs interactions entre certaines chaînes latérales (structure tertiaire). Ce sont surtout les pontages (cross links) qui interviennent dans la structure tertiaire.

Aucune fibre textile ne présente une chimie de pontage aussi variée que la laine car les chaînes polypeptidiques de kératine se composent de 22 aminoacides différents. La cystine en tant que diaminoacide est le plus important agent de pontage naturel par liaison covalente (fig7).

Tableau.- I Liste des principaux acides aminés intervenant dans la composition de la laine [12]

$\text{NH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{COOH}$	
NOM DE L'ACIDE AMINÉ	NATURE DU RADICAL R
<u>1. Hydrophobes (neutres)</u>	
Glycine (ou glycocolle)	— H
Valine	— CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
Leucine	— CH ₂ —CH $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$
Isoleucine	— CH — CH ₂ —CH ₃ CH ₃
Proline	— CH ₂ —CH ₂
Phénylalanine	— CH ₂ — 
Alanine	— CH ₃
<u>2. Hydrophiles</u>	
a) neutres	
Tyrosine	— CH ₂ — 
Sérine	— CH ₂ —OH
Thréonine	— CH — CH ₃ OH
Méthionine	— CH ₂ —CH ₂ —S—CH ₃
b) acides	
Acide aspartique	— CH ₂ —COOH
Acide glutamique	— CH ₂ —CH ₂ —COOH
c) basiques	
Lysine	— CH ₂ —(CH ₂) ₃ —NH ₂
Arginine	— CH ₂ —(CH ₂) ₂ —NH—C(=NH) NH ₂
Histidine	— CH ₂ — 
Tryptophane	— CH ₂ — 
d) bifonctionnels	
Cystine	— CH ₂ —S—S—CH ₂ —

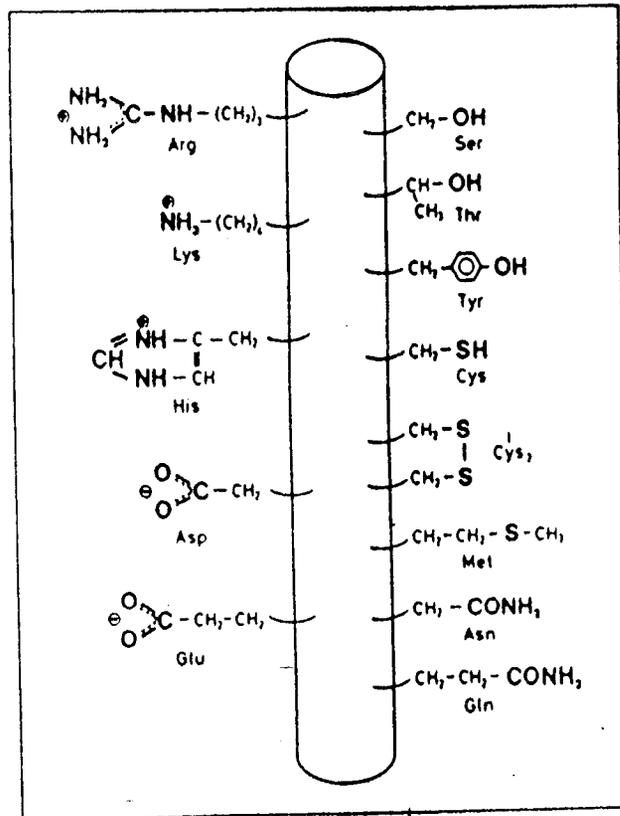


FIGURE 7- Schéma d'une protofibrille cylindrique de la laine, avec les résidus des chaînes latérales de 13 acides aminés.

La figure 7 montre à quel point les différentes chaînes latérales compliquent la chimie de la laine. Pour simplifier l'exposé, nous admettrons que la laine est composée de protofibrilles formées à partir de trois chaînes polypeptidiques en forme d'hélice α . Indépendamment du pont cystinique déjà formé lors de la biosynthèse par déshydrogénation de deux groupes thiol, il existe des pontages naturels par formation de liaisons ioniques.

II.2.1.1. Les liaisons hydrogènes

La formation d'interaction hydrogène entre les groupes C=O et N-H des différentes chaînes polypeptidiques latérales, permet d'envisager l'existence dans la laine d'un grand nombre de liaisons. Dans la laine isoionique (pH~5)[12], l'arginine, la lysine, l'histidine, la sérine, la thréonine, la tyrosine, l'asparagine, la glutamine et la cystéine peuvent réagir comme donneurs de protons et au contraire l'acide aspartique, l'asparagine et la glutamine, comme accepteurs d'hydrogène.

A, ceci, viennent s'ajouter les nombreuses possibilités de formation d'interactions hydrogènes entre les groupes des chaînes latérales et les liaisons peptidiques à l'intérieur des chaînes polypeptidiques hélicoidales. D'autre part, l'allongement de la fibre et tous les traitements en solutions aqueuses ou sous l'action de la chaleur; ont pour effet de libérer les liaisons hydrogène et d'en former de nouvelles .

II.2.1.2. Les liaisons covalentes

Le pontage naturel le plus important et le plus caractéristique de la laine est la liaison cystinique (fig 8). Ces liaisons déterminent les propriétés mécaniques de la fibre.

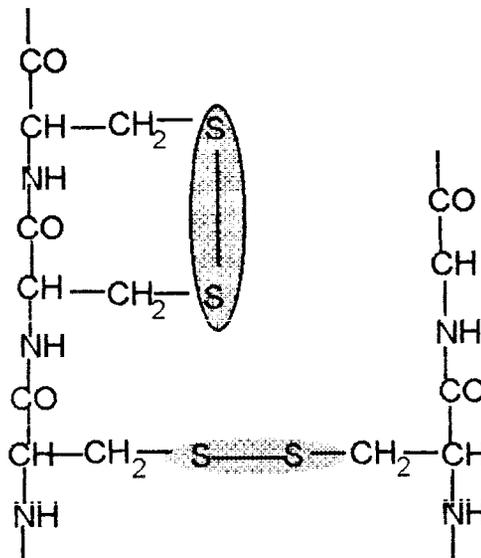


FIGURE- 8 Formule développée d'un pont cystinique intrachaine (en haut) et d'un pont cystinique interchaîne (en bas).

II.2.1.3. Les liaisons ioniques

Indépendamment du pont cystinique, l'alignement des chaînes polypeptidiques permet à certains groupes latéraux de s'unir par des pontages dits ioniques ou salins. Ce sont les interactions qui existent entre les résidus anioniques (asparginyle et glutamine) et les groupes cationiques (arginine, lysine et histidine).

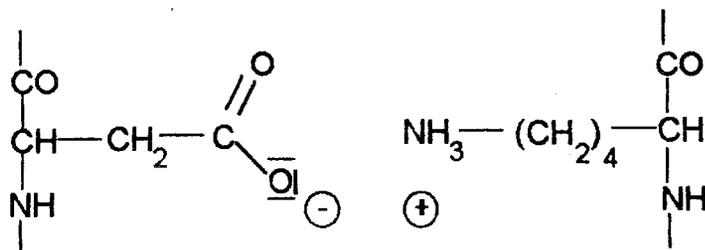


Figure 9- Représentation d'une liaison saline dans la laine.

II.2.1.4. Les liaisons hydrophobes

Toutefois, en présence d'eau, les liaisons ioniques et par pont hydrogène sont fortement affaiblies; par contre, dans ces conditions, les interactions hydrophobes exercent une action stabilisatrice. En plus des liaisons signalées précédemment, on doit tenir compte des interactions Van-der-Waals car de nombreux acides aminés de la laine présentent des résidus apolaires comme l'alanine, la valine, la leucine, la proline, l'isoleucine et la phénylalanine. Ainsi, les chaînes polypeptidiques présentant une structure en α hélice sont stabilisées, non seulement par des ponts hydrogènes, mais également par des interactions hydrophobes, vu que dans les conditions normales de température et d'humidité, la teneur en eau de la laine est de 14-15%.

II. 3. PROPRIETES CHIMIQUES DE LA LAINE .

La laine a une composition chimique très complexe. Elle possède différents groupes fonctionnels; radicaux latéraux; liaisons transversales covalentes et autres...

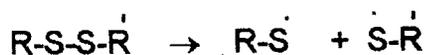
La présence des écailles influe sur les propriétés réactionnelles de la kératine de la laine dont les principales sont celles touchant les liaisons peptidiques (réaction d'hydrolyse).

Les liaisons dissulfures ont une grande importance. Leur destruction influe sur les propriétés physiques de la laine notamment lors de la réaction par les oxydants et les réducteurs.

Les réactions de décomposition des liaisons -S-S- dépendent des conditions et peuvent être:

-a)substitutions homolytiques

- monomoléculaire (S_R^1):



cette réaction a lieu sous l'action de la chaleur et de la lumière.

- bimoléculaire (S_R^2):



qui se déroule sous l'action de radicaux alcoylés, aryles libres, radicaux ayant du soufre $R-S \cdot$ $R(S) \cdot$

b) Substitution électrophyle

- monomoléculaire (S_E^1):



cette réaction a lieu sous l'action d'un milieu ionisant et de l'énergie de rayonnement.

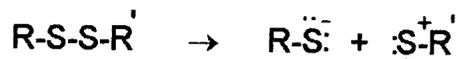
- bimoléculaire (S_E^2):



cette réaction a lieu sous l'action des halogènes, de l'eau oxygénée, de l'ozone, des acides et des sulfohalogénures.

c) Substitution nucléophile

- monomoléculaire (S_N^1)



cette réaction se passe sous l'action d'un milieu ionisant et d'énergie de rayonnement.

- bimoléculaire (S_N^2)



Ces réactions ont lieu sous l'action de NaOH, d'ion de sulfure, de thiosulfate, de cyanure de l'eau etc...

II.3.1. Action des acides

Les résultats de recherches dynamométriques des filets et des tissus de laine traités dans les solutions à courte durée d'acides dilués et concentrés sans chauffage, montrent qu'on n'a pas de changement de la solidité initiale de la laine. Par contre, le traitement de longue durée et à température élevée provoque une décomposition considérable de la laine.

Le degré de décomposition dépend de la nature de l'acide, de sa concentration et de la température de traitement.

Des résultats plus précis sont obtenus par la méthode de détermination de travail nécessaire pour allonger la fibre de 30 % dans les solutions à différents pH [16].

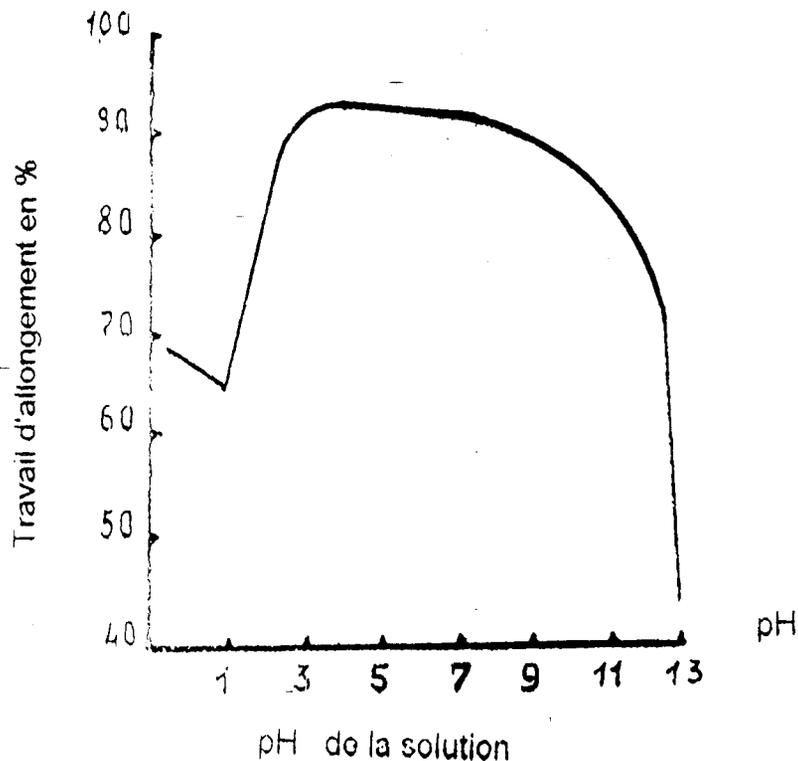
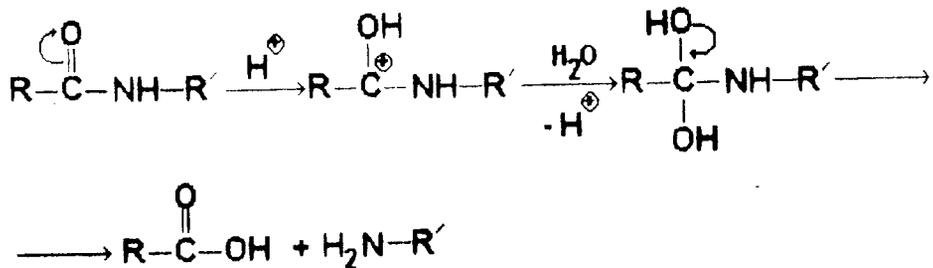


FIGURE:10 Influence du pH

La figure ci-dessus montre l'influence du pH de la solution sur le travail d'allongement d'une fibre de laine à 30 %. La zone de pH de 7-4 ne provoque aucun changement, c'est à dire dans cet intervalle, l'acide n'altère pas les fibres.

A un pH inférieur à 4, la résistance à l'allongement diminue considérablement. La diminution du pH provoque la rupture des liaisons salines et peptidiques de la kératine. Ces dernières sont assez stables à l'action de courte durée d'une solution acide à la température inférieure à 37°, mais l'augmentation de la température des solutions diluées d'acides minéraux peut détruire les liaisons peptidiques selon le schéma:



Ainsi, l'ébullition pendant deux heures dans les solutions 0,5 à 2,5 g/l d'acide sulfurique, provoque l'augmentation de la solubilité de la fibre et des pertes de poids suivantes [15] :

- 0,5 g/l	perte 0,27 %
- 2,0 g/l	perte 2,38 %
- 5,0 g/l	perte 5,40 %

II.3.2. Action des alcalis

Le traitement des fibres par les solutions alcalines provoque la rupture des liaisons salines et cystiniques ce qui entraîne une dégradation profonde des fibres. Dans la zone alcaline (voir figure 10), nous remarquons une diminution considérable du travail nécessaire pour allonger une fibre de 30%.

L'action des alcalis provoque un jaunissement des fibres, une diminution de la teneur en soufre et une dissolution partielle de la laine. Le degré de dégradation dépend des conditions de traitement, à savoir la durée, la température, la nature de l'alcali et de sa concentration. Ainsi, l'ammoniac à une action plus faible que les alcalis.

La température joue un rôle très important. Le traitement de la laine par la solution de NaOH à 0.1N à l'ébullition, provoque une dissolution complète de laine. On a formation d'un mélange d'acides aminés et de produits de leur décomposition [16].

Avec l'augmentation de la durée de traitement, la teneur en soufre se stabilise malgré la dégradation mécanique. Aussi, le traitement de 24 heures et de 48 heures provoque une diminution de la masse des fibres de 36-66 % tandis que le contenu en soufre reste constant. Ce phénomène s'explique par la particularité de l'action des alcalis sur les liaisons cystiniques de la kératine.

Une partie du soufre se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène (H₂S). Ce dernier se dissout dans la solution alcaline. l'autre partie (environ 50 %) entre dans les groupements sulfhydriques (SH). Elle est moins sensible à l'action des alcalis que les groupements dissulfures, c'est pour cela que la teneur en soufre diminue puis se stabilise.

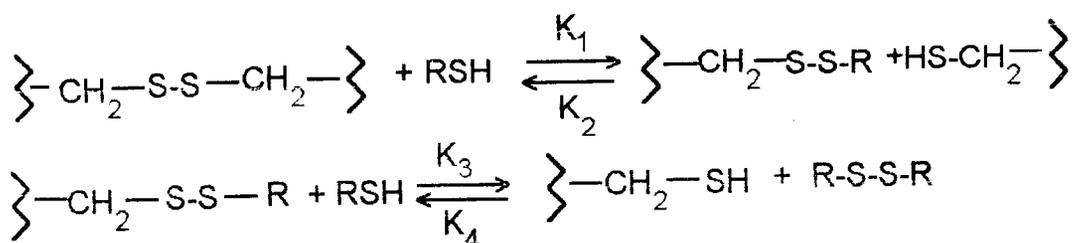
II.3.3. Action des sels acides, alcalins et neutres

Les sels neutres sont absorbés en faible quantité et n'influent pas sur la laine. Si leur concentration dépasse 5 % du poids des fibres, leurs solutions bouillantes provoquent une dissolution partielle de la kératine, une diminution de la tenacité, et les fibres deviennent rugueuses. Le traitement de la laine par l'eau dure provoque le jaunissement des fibres. Les sels des métaux lourds (aluminium, fer, chrome, calcium et étain) réagissent avec la laine surtout à la température élevée.

II.3.4. Action des réducteurs

Les réducteurs sont utilisés lors des différents procédés technologiques de la laine (blanchiment, antichlorage)

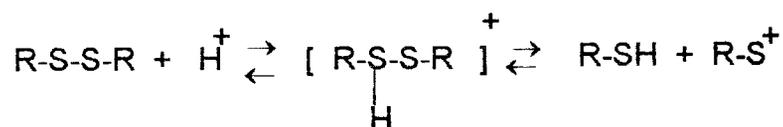
Les réactions de la kératine avec les thiols en particulier l'acide thioglycolique et ses sels donnent des dissulfures [20]:



Pour que la réaction soit complète , il est nécessaire d'avoir un excès de thiol. Selon Alexander et Chadson [16], à 35°C et à pH= 4,5 la réaction demande vingt fois plus d'acide thioglycolique; tandis que selon Tompson, à pH= 5 il est nécessaire d'en avoir une consommation de 400 fois plus pour réduire 85% de liaisons cystiniques.

Le mécanisme de substitution des dissulfures, en milieu acide et en milieu alcalin, est différent [20].

En milieu acide le mécanisme de substitution des dissulfures est une substitution électrophile par le cation qui se forme sous l'action du proton H^+ sur la liaison cystinique.



Le cation formé peut réagir aussi avec le thiol selon:



II.3.5. Action des oxydants

Les oxydants agissent sur la laine au cours de leur utilisation quotidienne et lors du traitement de préparation de la laine. Les liaisons cysténiques sont les plus touchées.

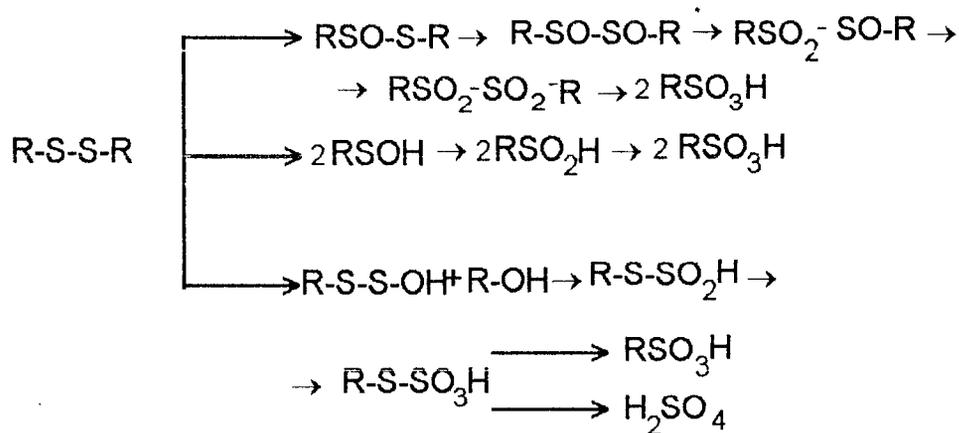
Les traitements oxydants sont utilisés lors du blanchiment et en apprêtage.

L'action de différents oxydants a été bien étudiée [21]. Smit [19], estime que les produits d'oxydation intermédiaires peuvent être:

$R-SO-S-R$, $R-SO_2-S-R$, $R-SO_2-SO-R$, $R-SO_2-SO_2-R$ respectivement mono, di, tri, et tétraoxydes.

Mais, par suite de la décomposition de la liaison dissulfure $-S-S-$, se forment des restes d'acides $R-SOH$, $R-SO_2R$ et $R-SO_3H$. Selon [20], l'oxydation des groupes dissulfures peut se passer selon trois possibilités avec formation de produits intermédiaires instables:

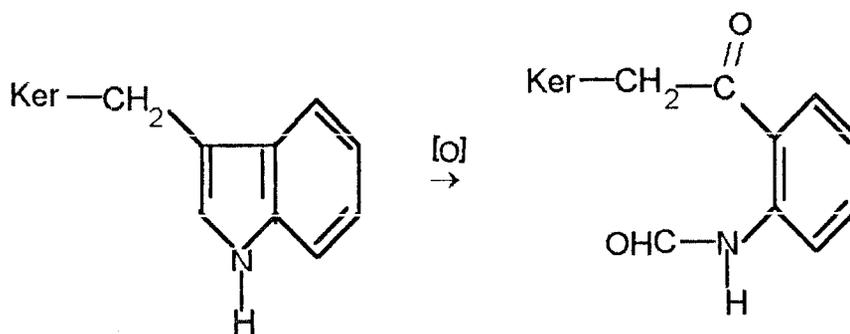
- S- monoxyde
- Oxyde de dissulfure
- Sulfoxyde et sulfone



Le type de ces réactions est déterminé par le genre de l'oxydant et des conditions de leurs déroulement.

Le produit final d'oxydation de la laine sous l'action de H_2O_2 , Chlore, Brome, l'Acide peracétique est l'acide cystéique ($\text{HO}_3\text{SCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$). Les solutions alcalines de H_2O_2 et de KMnO_4 peuvent détruire la liaison S-S et on a formation de sulfate ou de cystéine-S-Sulfonate.

La présence des acides organiques ou des ions métalliques altère les restes cys - cys , Try, Tyr



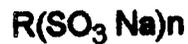
La vitesse de la réaction d'oxydation dépend du pH, de la température et de la quantité des ions métalliques et de leur nature. Le pH influe sur le changement du potentiel d'oxydation de H_2O_2 qui en milieu acide ($\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$) est très élevé 1,775V alors qu'en milieu alcalin ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$) il est de 0,878V.

CHAPITRE III

III. THEORIE DE LA TEINTURE PAR LES COLORANTS ACIDES

III.1. Généralités

Les colorants acides, basiques et directs étaient parmi les premiers colorants synthétiques utilisés à l'échelle industrielle. Ce sont des colorants ioniques possédant une formule générale de la forme suivante :



où:

R = Partie du chromophore qui détermine la couleur

n = Nombre de groupements solubilisants (1 - 4)

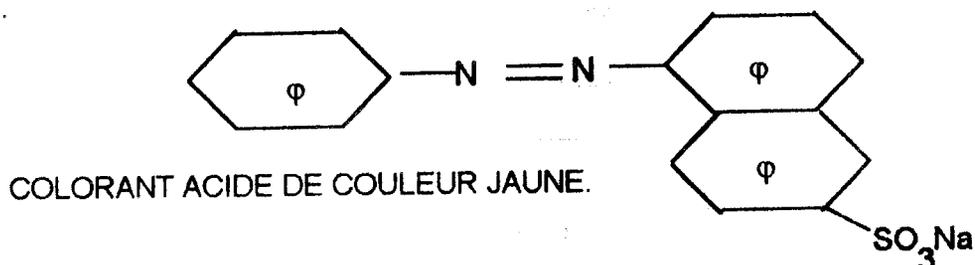
Chaque chromophore; c'est à dire groupes non saturés tels que $-NO_2$, $-N = O$, $C = O$, $-N = N-$, $-CH = N-$ [23] qui communiquent une couleur aux composés chimiques dits chromogènes ne sont pas capables de teindre les tissus car leur couleur n'est pas intensive.

Pour transformer les chromogènes en colorants il faut y introduire une deuxième série de groupements appelés auxochromes. Ce sont les groupes salifiables et saturés tels que $-OH$, $-NH_2$, $-NHAr$ et leurs substitués $-OAlc$, OAr , $NHAlc$, $-N(Alc)_2$. Ces groupements communiquent les propriétés tinctoriales aux chromogènes :

Comme chromophores on utilise les composés monoazoïques, diazoïques, anthraquinoniques et rarement les dérivés du triphénylméthane.

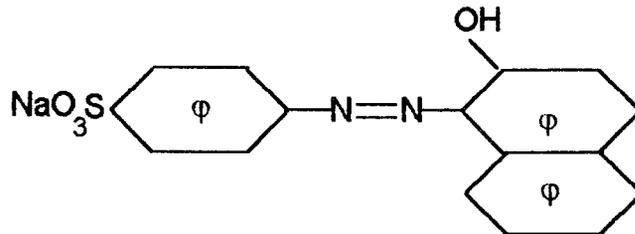
Les colorants acides sont des sels de sodium d'acides sulfoniques dont le poids moléculaire se situe dans un intervalle allant de 300 à 500 et contenant 1 à 4 groupes sulfoniques. La dimension des anions de colorant est telle que le colorant forme en solution des agrégats se comportant comme des électrolytes à caractère colloïdal. Cette tendance à l'agrégation est variable avec la constitution chimique du colorant mais elle augmente en présence d'électrolyte et avec le caractère hydrophobe de la molécule et elle diminue lorsque la température augmente.

ex:



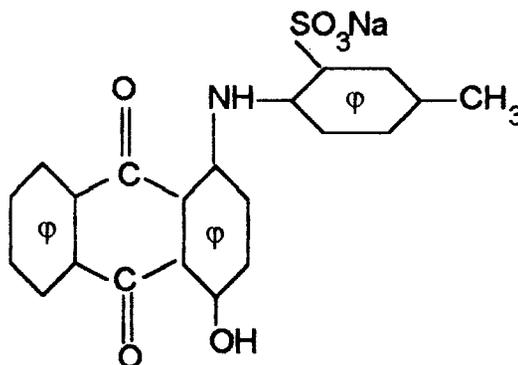
Les colorants acides se distinguent par la pureté et la beauté des nuances obtenues. Ils possèdent une large gamme de nuances.

Du point de vue constitution chimique ces colorants se trouvent dans les classes les plus diverses mais les plus nombreux sont les colorants azoïques comme par exemple l'orange sulfacide JR



C.I Ac Orange 7

et un grand nombre de colorants acides font partie de la classe anthraquinonique comme par exemple:



C.I.Ac Violet 43

Le nom acide leur est donné à cause de leur fixation par les fibres protéiniques et de polyamide qui se fait en milieu acide. Dans ce milieu les fibres se chargent positivement. Comme les colorants acides sont chargés négativement, ils réagissent avec les fibres avec la formation de liaisons ioniques.

Le mécanisme de réaction a deux inconvénients à savoir :

- Possibilité d'hydrolyse des liaisons ioniques en milieu aqueux, ce qui provoque une diminution de la solidité de teinture aux traitements humides.

- La grande affinité des colorants acides entraîne un mauvais unisson car les charges positives de la fibre empêchent la migration du colorant au cours de la teinture.

En fonction de leur affinité c'est à dire leur aptitude à la migration les colorants acides se divisent en trois groupes[24] :

- colorants à faible affinité qu'on devra appliquer en milieu fortement acide en présence d'acide sulfurique qui provoquent une bonne migration (pH =2- 4).

- colorants à moyenne affinité et de ce fait plus solides au lavage que les précédents mais unissant mal en milieu acide sulfurique. Il faudra les appliquer en milieu acide acétique (pH = 4-6).

- colorants à forte affinité c'est à dire à très bonnes solidités au lavage mais à unisson délicat et qu'il faudra appliquer en milieu neutre ou en présence d'acétate d'ammonium (pH =6-7) .

D'autre part, on sait que l'association des colorants joue un grand rôle au cours du processus de teinture. La diffusion du colorant dans la fibre n'est possible que si les molécules du colorant se trouvent à l'état d'ions ou de molécules isolées. L'affinité influe sur l'association. Ainsi, les colorants acides à faible affinité ne s'associent pas, même à basse température. Par contre, les colorants acides à forte affinité s'associent plus facilement. Certains colorants de ce groupe donnent un degré d'association d'environ 500 à la température 25°C, 50 à la température 60°C et de 2 à la température 90°C [25].

D'autre part, pour l'obtention d'un bon unisson de teinture, on ajoute dans le bain de teinture des électrolytes.

III.2. Cinétique de la sorption des ions H^+ , Cl^- et $CoSO_3^-$ par la laine dans le bain acide de teinture [8].

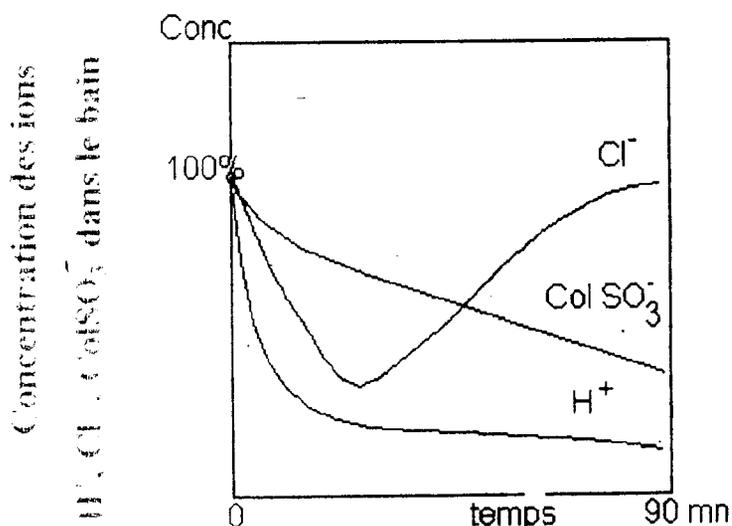
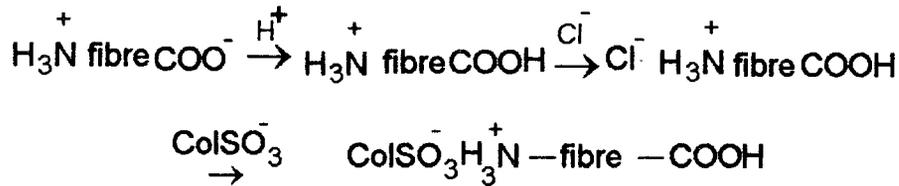


FIGURE 11- Cinétique de la sorption

On voit que la vitesse de diffusion des ions H^+ et Cl^- dans les fibres est plus rapide que celle des anions du colorant. La concentration des protons H^+ dans la solution de teinture se stabilise à un certain moment.

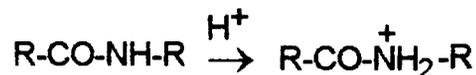
Les ions Cl^- ayant une charge négative et une grande vitesse de diffusion se fixent rapidement sur les centres actifs des fibres chargés positivement ($-NH_3^+ Cl^-$). Les ions du colorant ayant une affinité plus grande et une vitesse de diffusion plus petite que Cl^- les substituent.

Le graphe ci-dessus peut être schématisé de la manière suivante :



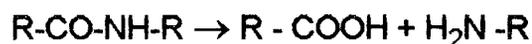
D'après le schéma ci-dessus, les anions du colorant possèdent une affinité assez importante pour les fibres. Ils substituent au cours de la teinture les anions Cl^- . Si l'interaction était purement ionique l'affinité pour les fibres serait la même, mais en réalité l'affinité des anions pour les fibres est différente et dépend de leur constitution.

D'autres part, on sait que les ions de colorant acide sont absorbés par les centres actifs des groupes amines ionisés $-NH_3^+$, c'est à dire que la quantité du colorant absorbée est fonction de la quantité des groupements aminés ionisés. Mais, si le pH est inférieur à 2 on observe une surteinte c'est à dire que la quantité du colorant absorbé est supérieure à celle des groupements aminés ionisés (0,08-0,09 éqg/100g fibres). Ce phénomène peut être expliqué par l'ionisation des groupes imines (NH) selon le schéma.



Cette ionisation est accompagnée par l'apparition de centres actifs supplémentaires.

La deuxième raison de la surteinte peut être due à la possibilité de l'hydrolyse des groupements peptidiques en milieu fortement acide ceci est accompagnée par l'apparition de nouveaux centres actifs :



La cinétique de la teinture des fibres de la laine avec les colorants acides est caractérisée par les complications de la diffusion dues à l'interaction entre colorant et centres actifs des fibres ce qui diminue la vitesse de diffusion.

La constitution de la couche écailleuse détermine la diffusion du colorant. L'irrégularité physique et chimique de la couche écailleuse est la cause d'un mauvais unisson de la teinture des fibres de laine. Ceci peut être résolu en détruisant partiellement la couche écailleuse par un traitement au chlore, ou par addition de solvants organiques dans le bain de teinture. (ex: alcool benzénique, propanique) qui assurent le gonflement des écailles et l'attraction de substances hydrophobes.

Le chlorage de la laine augmente la diffusion de colorant dans les fibres ce qui diminue de deux fois la durée de teinture. Ce phénomène a trouvé son application dans l'industrie de la teinture de la laine à basse température d'après la méthode Pad -Batch.

III.3. Etapes de la teinture

C'est le passage spontané des molécules et des ions du colorant du bain de la teinture, dans les fibres. Le processus de teinture se déroule essentiellement en quatre étapes:

- 1ère : La diffusion du colorant vers la surface de la fibre,
- 2ème : L'adsorption du colorant à la surface extérieure de la fibre,
- 3ème : La diffusion du colorant dans la fibre,
- 4ème : La fixation du colorant dans la fibre.

La diffusion du colorant à l'intérieur de la fibre n'est possible que si le colorant se trouve sous forme d'ions ou de molécule isolées.

Dans les conditions réelles de teinture, toutes les étapes se déroulent simultanément. Il n'y a aucune frontière entre elles. Leurs importances sont différentes et déterminées par les conditions du procédé technologique, de la nature du colorant, et des fibres, ainsi que du milieu de la teinture.

Pratiquement les étapes de sorption et de diffusion à l'intérieur de la fibre se passent simultanément.

III.3.1. Diffusion

La diffusion du colorant vers la surface des fibres se passe si le gradient de la concentration ∂C devient égal à $c_1 - c_2$

où:

c_2 = concentration du colorant dans les fibres,

c_1 = concentration du colorant dans la solution.

III.3.2. Sorption

L'adsorption du colorant sur la surface de la fibre est conditionnée par l'affinité exprimée par la différence du potentiel thermodynamique du colorant dans la solution et dans la fibre [26].

$$-\Delta \mu_{S_{ex}}^{\circ} = RT \ln [a]_F^{\infty} - RT \ln [a]_{sol}^{\infty}$$

S_{ex} surface extérieur de la fibre

L'absorption du colorant sur la surface de la fibre aboutit à l'apparition du gradient de concentration $\partial c/dx$ non nul.

L'absorption du colorant à l'intérieur de la fibre est accompagnée par la diffusion et est exprimée par la différence des potentiels thermodynamiques.

$$-\Delta \mu_{S_{in}}^{\circ} = RT \ln [a]_{sorb}^{\infty} - RT \ln [a]_{mobile}^{\infty}$$

S_{in} surface intérieur de la fibre

III.3.2.1. Espèces de sorption du colorant par les fibres

Il convient de distinguer la notion de la sorption physique de la sorption chimique du colorant sur les fibres.

La sorption physique est réalisée par les interactions de Van-Der-Waals dont l'énergie varie de 0,1 - quelques 50 Kj/mole. On distingue les liaisons de Van-Der-Waals polaires et non polaires.

La sorption chimique des colorants sur les fibres est réalisée par les liaisons covalentes, ioniques et de coordinence.

La liaison covalente est caractérisée par l'énergie de 80-800 Kj/mole . Elle se réalise lors de la teinture des fibres polyamides et cellulosiques, par les colorants réactifs.

Les liaisons ioniques ont lieu au cours de la fixation des colorants acides lors de la teinture des fibres protéiniques. Elles peuvent être dissociées dans le milieu aqueux, ce qui explique les insuffisances de solidités de la teinture aux traitements humides.

Les liaisons de coordinence ont lieu au cours de la fixation des colorants métallisables et métalifères du type 1/1 sur les fibres protéiniques et de polyamide.

III.3.2.2..Isothermes de sorption

Dans le cas d'une illimitation de temps de teinture, la sorption du colorant sur les fibres atteint la saturation. Ceci correspond à l'état d'équilibre entre la concentration du colorant dans la solution et dans les fibres.

La valeur de la sorption de saturation est une caractéristique importante qui permet d'apprécier les colorants et les fibres, selon leur aptitude à la sorption. Elle permet aussi d'étudier l'influence des paramètres technologiques sur les résultats de la teinture.

Il existe une corrélation entre la valeur de la sorption de saturation autrement dit la sorption relative:

$$C_{\infty}^F / C_{\infty}^{Sol}$$

et la vitesse de diffusion du colorant dans les fibres qui permet de déterminer la vitesse de la teinture.

La valeur de la sorption correspond à l'état de saturation C_{sat} (caractérisant les quantités maximales de colorant dans les fibres, dans les conditions standards). Les courbes de sorption de saturation peuvent être obtenues expérimentalement, selon l'équation à température constante:

$$C_{\infty}^F = f(C_{\infty}^{Sol})$$

Cette fonction est dite isotherme de sorption à température constante. Elle peut être linéaire, hyperbolique ou parabolique.

La sorption des colorants acides par les fibres protéiniques et de polyamide est décrite par l'équation de Langmur. Cette dernière décrit la sorption monomoléculaire sur les centres actifs et est exprimée par la fonction hyperbolique [8].

$$C_{\infty}^F = \frac{C_{\text{Sat}} K C_{\infty}^S}{(1 + K C_{\infty}^S)}$$

où:

C_{sat} = valeur de la saturation correspondant à la formation de la couche monomoléculaire.

K = constante d'équilibre, sorption - désorption.

L'équation de Langmuir peut être écrite sous la forme suivante :

$$\theta = \frac{K C_{\infty}^S}{(1 + K C_{\infty}^S)}$$

où: θ est la partie de la formation de la couche monomoléculaire.

Dans le cas de faibles quantités de colorant absorbées par les fibres par rapport au nombre de centre actifs, l'équation de Langmuir se transforme en équation de Henry Nerst.

$$K C_{\infty}^F \ll 1$$

$$C_{\infty}^F = K C_{\text{Sat}} \cdot C_{\infty}^S = K^* C_{\infty}^S$$

ou

$$C_{\infty}^F = K^* C_{\infty}^S$$

où

$$K^* = K C_{\text{Sat}}$$

En fonction du procédé technologique choisi, les milieux de fixation des colorants peuvent être liquides (eau, solvants organiques, polymères gonflés) et rarement gazeux (teinture à haute température).

Il est noter que la diffusion à l'intérieur des fibres n'est pas déterminée exclusivement par la diffusion mais aussi par les interactions entre les fibres et les matières colorantes. C'est pourquoi nous avons affaire à la diffusion d'immobilisation qui aboutit à une sorption réversible ou irréversible du colorant sur les centres actifs.

Si l'on admet que la forme géométrique d'une fibre est cylindrique l'équation de diffusion peut être [25] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) - \frac{\partial S}{\partial t}$$

Où:

D coefficient de diffusion,

C(r,t) concentration du colorant qui diffuse,

$\square \frac{\partial S}{\partial t}$ quantité du colorant absorbé à l'intérieur des fibres par unité de temps;

Au cours de la diffusion à l'intérieur du substrat poreux de la fibre, il y a immobilisation des matières colorantes par les centres actifs : nous pouvons dire aussi que la sorption des matières colorantes n'est possible qu'au cours de la diffusion. Si la vitesse d'immobilisation (absorption sur la surface intérieure de la fibre) est inférieure à la vitesse de diffusion l'équation peut être simplifiée en équation de FIC [8].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right)$$

Ces équations n'expliquent pas le mécanisme de diffusion. Elles décrivent seulement la vitesse de diffusion.

Actuellement, il existe des interprétations du mécanisme de diffusion au niveau moléculaire à savoir :

- théorie hydrodynamique,
- théorie cinétique.

Dans la première théorie développée dans les recherches d'Einstein et Sarrerland, rapportée [8], par il s'agit de flux de diffusion. Ce dernier est interprété comme résultat de deux forces (qui agissent dans le sens opposé c'est à dire une force qui pousse une molécule ou ion, et une force de résistance hydrodynamique de ce mouvement.

Cette théorie a été développée pour le cas de diffusion en milieu liquide. L'équation qui illustre cette théorie est celle de Stocks-Einstein

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta r N}$$

où

D coefficient de diffusion

η viscosité du milieu de diffusion

r rayon des particules qui diffusent

N nombre d'Avogadro

La théorie hydrodynamique donne une corrélation entre la vitesse de diffusion, la viscosité du milieu, les dimensions et la forme des particules qui diffusent mais elle ne tient pas compte de la structure moléculaire du milieu de diffusion.

La théorie cinétique proposée par Airing prend au contraire en considération la structure moléculaire du milieu de diffusion et ses interactions avec une particule qui diffuse.

Airing explique la diffusion comme la somme de petits actes et chaque acte de diffusion est une réaction chimique au niveau monomoléculaire. Chaque molécule est bloquée par les molécules du dissolvant. Pour réaliser un acte, il faut activer ce système.

Pour que cette théorie soit plus pratique, il faudrait choisir des matières colorantes ayant de petites dimensions, créer les conditions favorisant l'augmentation de la porosité des fibres afin d'accélérer la vitesse de la teinture, et choisir des colorants ayant de faibles affinités pour les fibres afin de diminuer la quantité de colorant immobilisé et augmenter la vitesse de diffusion.

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE IV

IV. MATERIELS ET METHODES

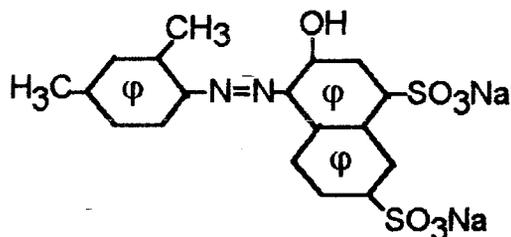
IV.1. Caractéristiques des fibres de laine et des produits chimiques

IV.1.1. La laine

Les fibres de laine utilisées ont une finesse 30μ .

IV.1.2.. Caractéristiques des produits chimiques

Dans nos essais, nous avons utilisé le colorant acide écarlate (Poids moléculaire 480) de formule chimique :



de l'acide chlorhydrique, de l'acide acétique et de la soude caustique. Ces produits ont été utilisés à partir des standard titre à 0,1N.

L'amine utilisée est la triéthanolamine $(\text{HOCH}_2 - \text{CH}_2)_3\text{N}$ de poids moléculaire 149,9. C'est un liquide visqueux incolore de température d'ébullition 360°C . Elle est hygroscopique, soluble dans l'eau, dans l'acétone et dans l'alcool. Sa pureté est de 98%.

Sandozin NIT liquide de la firme Sandoz est une substance tensio-active (STA) non ionique qui s'emploie dans l'ensemble des procédés technologiques d'ennoblissement. C'est un polyglyco! éther d'alkylphénol. C'est un produit qui se dilue bien dans l'eau en toute proportion et il est stable au stockage. Il congèle à -5°C , mais retrouve toute son efficacité une fois décongelé . La solution de ce produit est stable en présence des acides, des alcalis et des sels utilisés en industrie textile. Il a un aspect de pâte fluide blanche.

IV.2. Appareils et dispositifs utilisés

- Photocolorimètre FEC.56, d'origine soviétique

Le colorimètre sert à mesurer la densité optique des solutions colorées et peut être appliqué dans les recherches colorimétriques pour les analyses quantitatives des différentes concentrations de colorant dans les solutions.

Après le traçage de la courbe étalon correspondant aux concentrations connues, on mesure la densité optique de la concentration inconnue, et à l'aide de la courbe étalon on détermine la concentration recherchée.

- Spectrophotomètre CF18, d'origine soviétique

A l'aide du spectrophotomètre, on enregistre les spectres d'absorption dans le visible. Le spectrophotomètre, compare pour chaque longueur d'onde, l'énergie transmise à l'énergie incidente. La longueur d'onde de la radiation qui correspond au maximum d'absorption (le sommet de la bande), est désigné par un maximum et l'intensité d'une bande donnée est exprimé en général du coefficient d'extinction molaire ϵ tiré de la loi de BEER- LAMBERT

$$\epsilon = (\text{Log}(I_0 / I) / cl)$$

Dans cette expression,

- I_0 - l'intensité lumineuse incidente,
- I - l'intensité lumineuse transmise,
- c - la concentration molaire,
- l - la longueur en cm.

La densité optique est fournie directement par le spectrophotomètre. L'interaction intermoléculaire assez forte dans la solution peut faire changer la bande électronique du spectre et faire déplacer la bande d'absorption

pH- mètre KARL KOLB, Wissenchtlich Technische. Werkstätten D 8120
Weilken . RFA

La mesure du pH consiste par la mesure de la différence de potentielle entre deux électrodes plongeant dans la solution dont on veut mesurer le pH.

Une des deux électrodes est au calomel dont le potentiel ne varie pas en fonction du pH de la solution. Elle est appelée électrode de référence.

La deuxième a un potentiel qui est directement proportionnel au logarithme de l'activité des ions H^+ de la solution; c'est une électrode en verre. Avant l'utilisation du pH-mètre on règle le pH en utilisant des solutions dont le pH est connu.

- Microscope biologique Violat RI, d'origine soviétique
- Balance analytique de précision 0.001 mg.

IV.3. Préparation des fils de laine

Les fils de laine ont été lavés dans la solution:

Sandozin NIT 5g/l

Na_2CO_3 0.5 g/l

Température 40°C ,

carbonisés, afin d'éliminer les débris végétaux suivant le procédé:

- imprégnation à froid par la solution de H_2SO_4 à 50 g/l
- exprimage à 90%,
- séchage à 80°C,
- traitement thermique à 110 - 120°C,
- rinçage à froid,
- neutralisation par Na_2CO_3 à 5 g/l à froid,
- rinçage à froid,
- séchage;

au complexe lainier de Tiaret, ont été utilisés dans l'étude d'interaction en présence des acides , de colorant acide et de la triéthanolamine.

Dans nos expériences, nous avons utilisé 0,5 g de fils de laine. Les échantillons ont été stockés dans un dessiccateur durant 24 h.

Avant le traitement, les échantillons sont à nouveau, pesés sur une balance analytique.

IV.4. Détermination des quantités d'acides absorbés

Plusieurs échantillons de 0,5 g chacun sont traités à l'ébullition dans différentes quantités d'acides chlorhydrique et acétique (teinture blanche).

Afin de déterminer les quantités d'acides absorbés par les fibres, nous avons déterminé par titrimétrie (NaOH), les quantités d'acides dans les solutions avant et après traitement. La différence correspond à la fraction ayant réagi avec les fils.

Pour ce faire, on prépare quatre fioles dans lesquelles on place 2, 4, 8 et 12 ml, respectivement, de chaque acide avec un rapport de bain de 50 et 0,5g de substrat (fibre de laine) à traiter.

Le rapport de bain correspond à celui de la quantité de bain de teinture par rapport à la quantité de matière textile à teindre.

Après introduction des échantillons de laine dans les différentes fioles, on traite à l'ébullition pendant 90 mn.

IV.5. Détermination de la quantité de colorant absorbé

La quantité de colorant absorbé aux différents pH est déterminée par colorimétrie. La quantité de colorant fixé a été déterminée après lavage des échantillons à l'eau glacée afin d'éliminer le colorant de l'espace interfibreux. Puis, les fils de laine sont traités dans une solution de Sandozin NIT à raison de 1g /l à l'ébullition pendant 5 mn. Les résultats obtenus sont exprimés en eq g /100g de fibres.

IV.6. Influence de l'amine sur l'état de la fibre et l'état du colorant dans la solution.

Le gonflement des fils de laine traités avec des solutions de teinture avec et sans amine, ainsi que les fils non traités a été étudié par microscopie.

Nous avons mesuré les différents diamètres des fils avec le micromètre

type: MOB 1 - 15

Norme: GOCT 7865-56

Par spectrophotomètre, nous avons étudié l'association du colorant . Pour cela, nous avons préparé une série de solutions à différentes concentrations de colorant et une autre série de solutions contenant de la triéthanolamine. Cette méthode consiste à enregistrer les différents spectres d'absorption des solutions à étudier.

Le changement des spectres obtenus, permet d'apprécier l'état du colorant dans les différentes solutions.

CHAPITRE V

V. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Habituellement la teinture de la laine se fait en milieu acide. Le rôle de l'acide est d'ioniser les fibres. L'interprétation du phénomène d'absorption des acides par la laine repose sur le mécanisme de leur action avec la kératine. A cet effet, nous avons étudié l'absorption des acides à travers leur distribution qui permet de comprendre leur comportement.

Dans notre travail nous avons utilisé un acide fort et un acide faible. Dans l'industrie, on emploie plutôt H_2SO_4 dans la teinture de la laine, et non HCl.

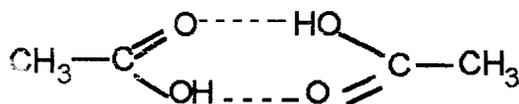
V.1. Discussions

Les résultats obtenus sont donnés sur les tableaux (II - XVII ,annexe1) et figures (12-19).

Les quantités initiales et finales d'acide chlorhydrique et acétique sont données aux tableaux (XVIII et XIX) page 46.

En analysant les résultats présentés sur les figures (12-19), on peut voir que les courbes de titrage des acides HCl et CH_3COOH après le traitement de la laine, représentent les courbes typiques de titrage d'un acide fort (HCl) et celles d'un acide faible (CH_3COOH) par une base forte. Au fur et à mesure du changement de la concentration de chaque acide; le saut sur la courbe de titrage devient plus grand; ce qui explique une plus grande quantité d'acide dans le bain après traitement .

En comparant les courbes de titrage fig (12-15) et celles fig (16-19), on constate la diminution du saut sur les courbes correspondant à l'acide acétique par rapport à celles de l'acide chlorhydrique. L'acide acétique étant un acide faible ($K=1,7410^{-5}$) donne dans la solution beaucoup moins de protons H^+ que l'acide chlorhydrique car il forme en solution des dimères cycliques du type [27] :



C'est pour cela que le saut sur la courbe de titrage commence à un plus grand pH (7,8 à-7,9) figure (16) que celui de HCl où le saut commence à pH (4) figure (12). La configuration de courbes de titrage de l'acide acétique est déterminée par le degré de dissociation des groupes carboxyliques.

Fig. 12

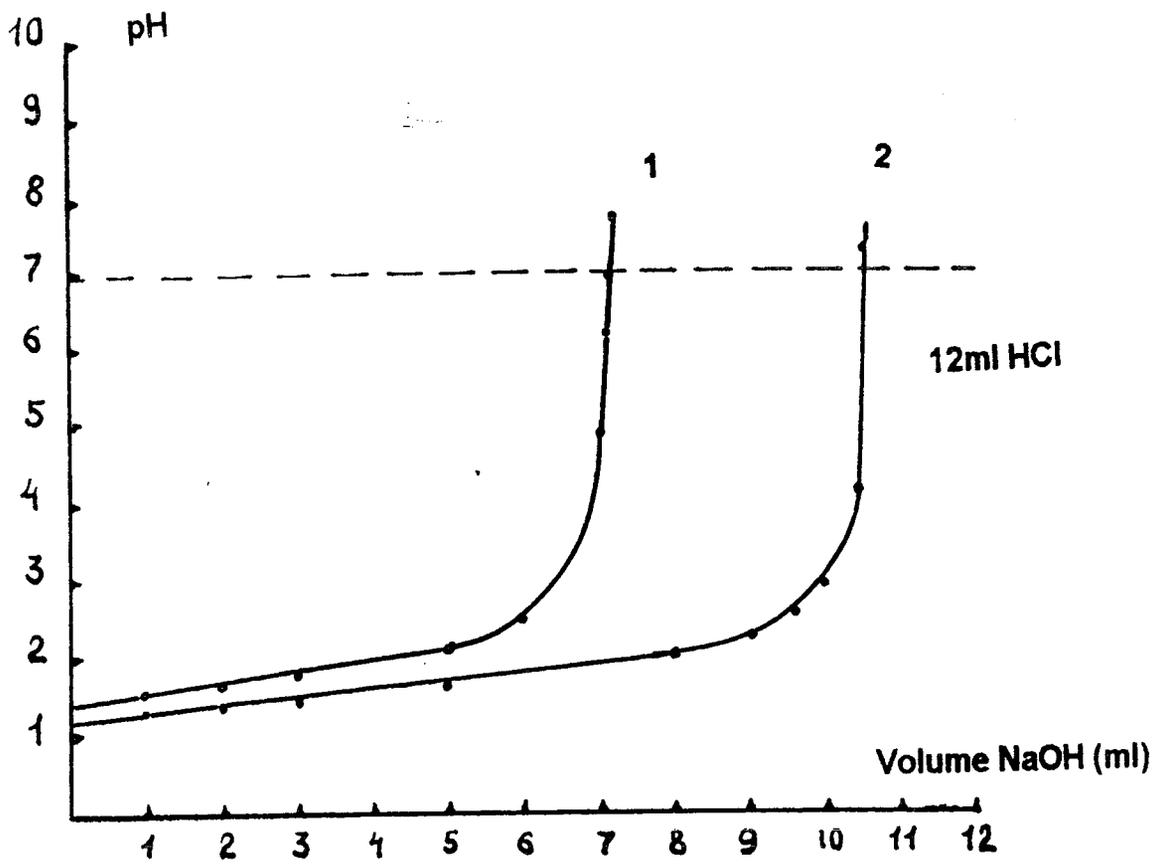
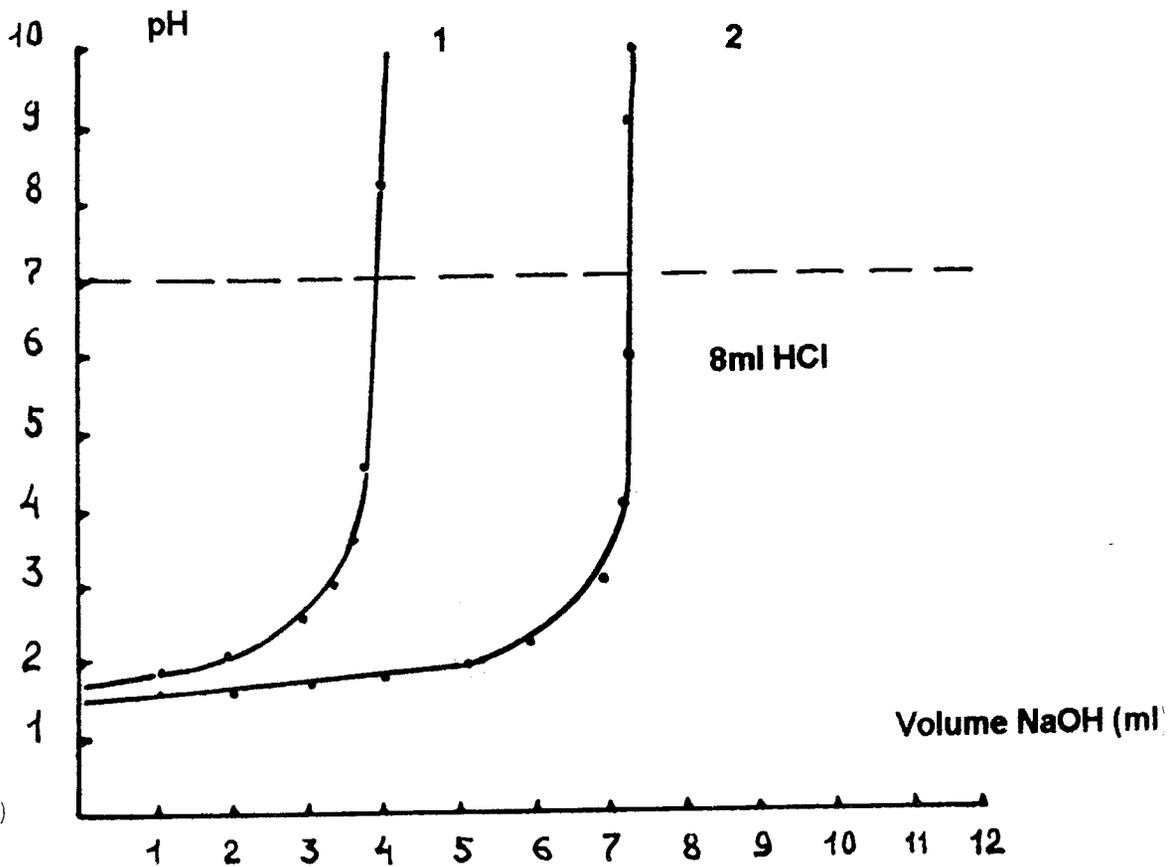


fig. 13)



Courbes de neutralisation du bain de teinture
(1) après traitement des fibres de laine
(2) avant traitement des fibres de laine

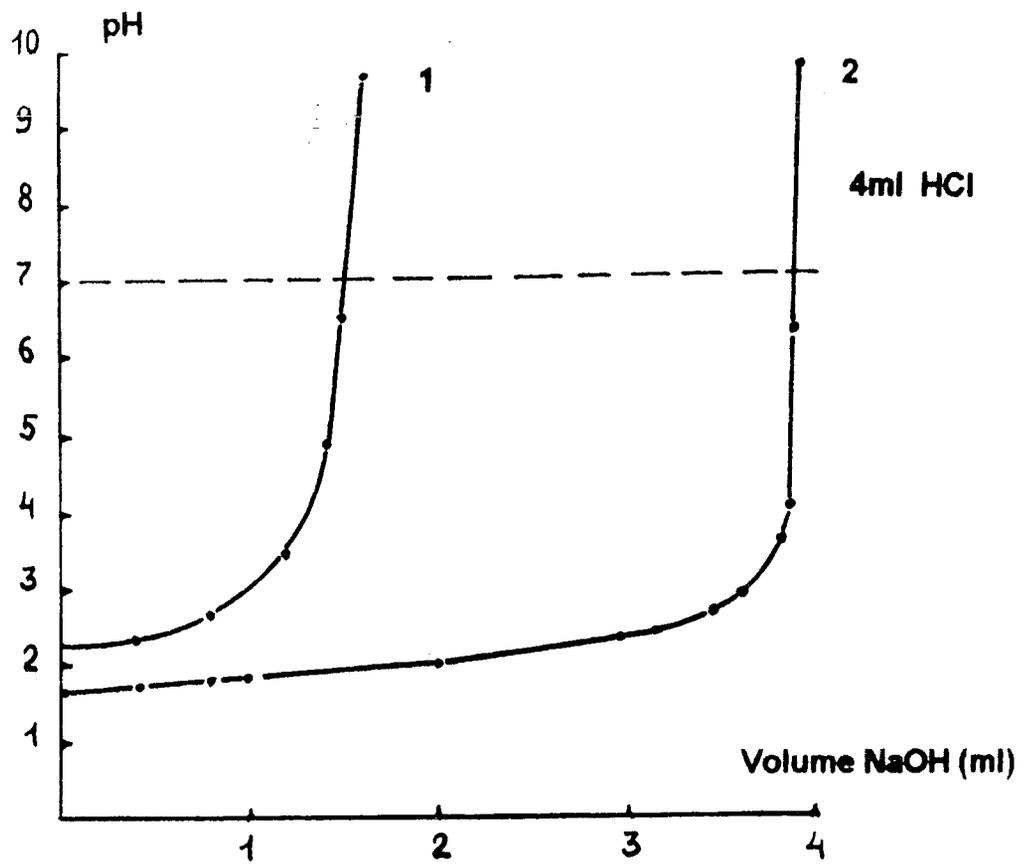


fig. 14

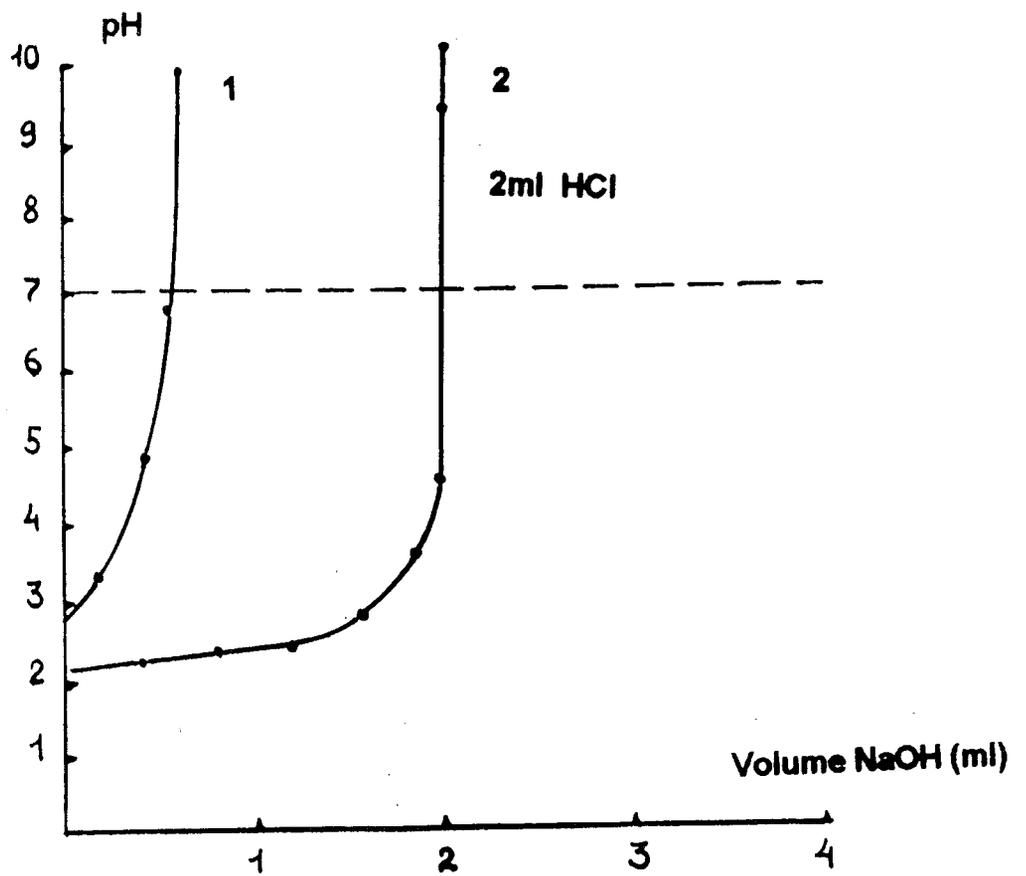
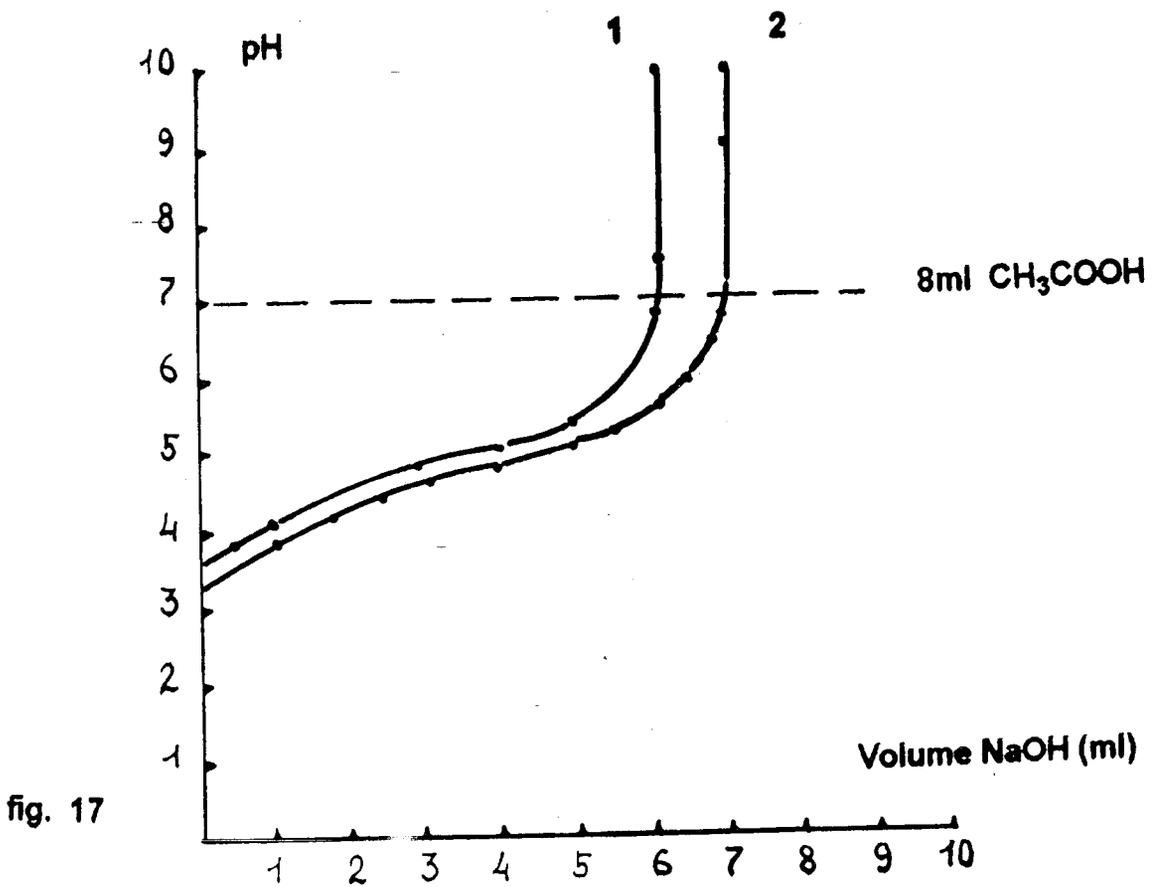
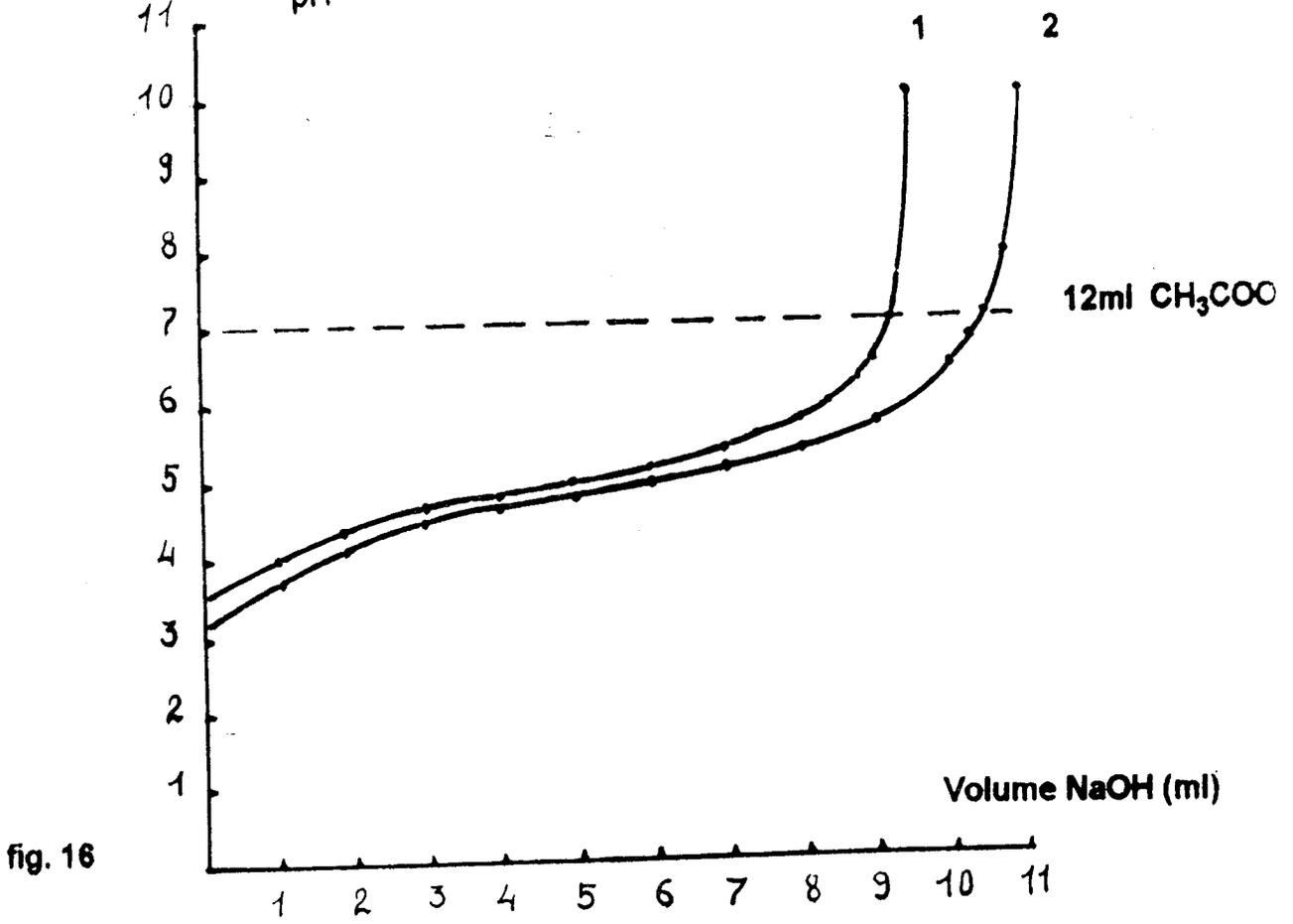


Fig. 15

Courbes de neutralisation du bain de teinture
 (1) après traitement des fibres de laine
 (2) avant traitement des fibres de laine



Courbes de neutralisation du bain de teinture
 (1) après traitement des fibres de laine
 (2) avant traitement des fibres de laine

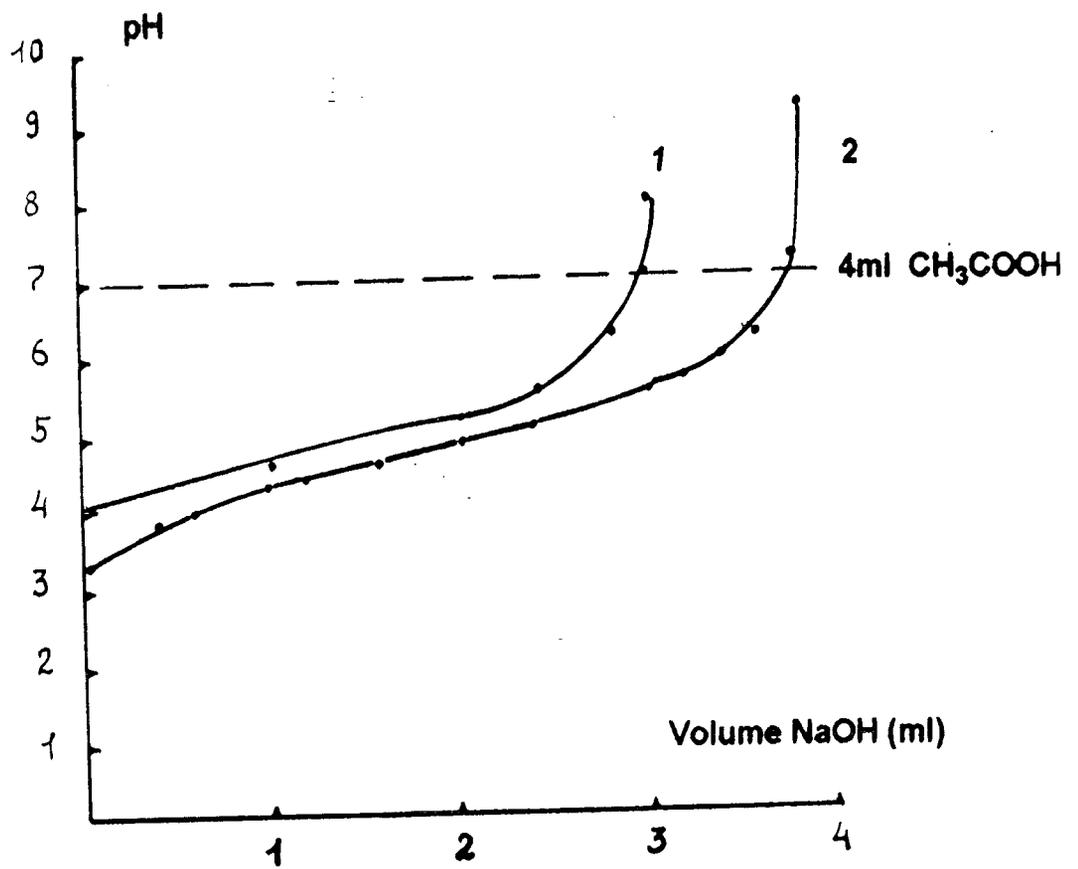


fig. 18

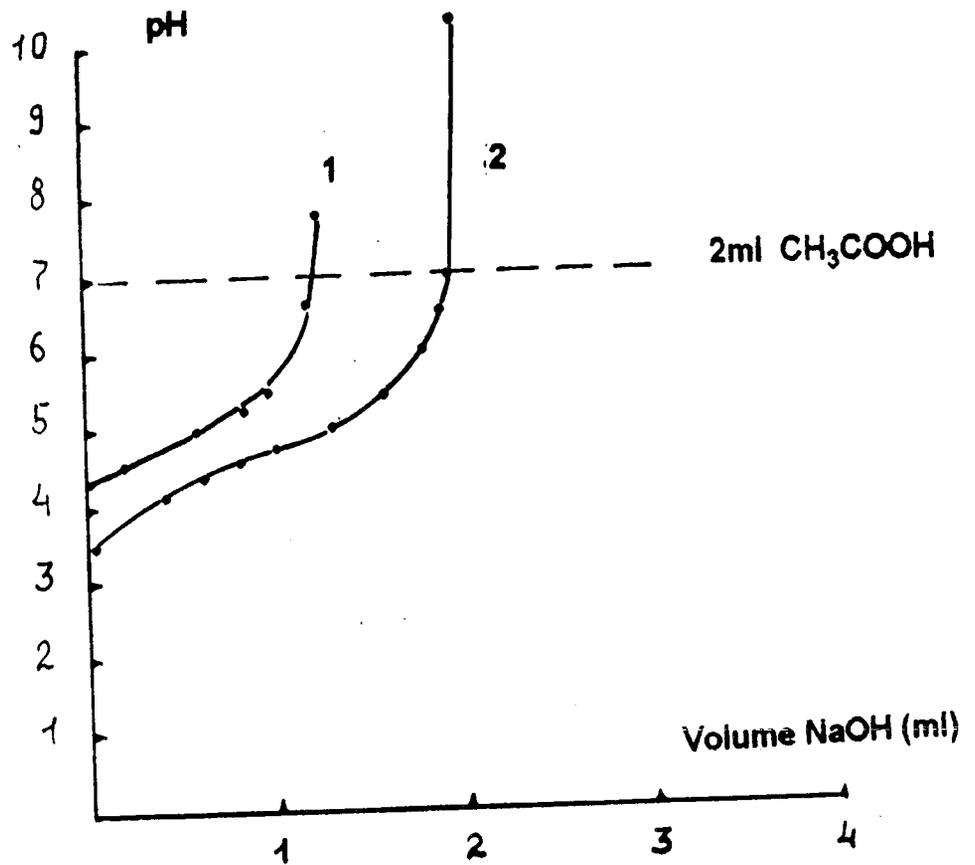


fig. 19

Courbes de neutralisation du bain de teinture
 (1) après traitement des fibres de laine
 (2) avant traitement des fibres de laine

TABLEAU XVIII Absorption de l'acide chlorhydrique

Quantité initiale de HCl (g)	Quantité initiale de HCl (eq.g/l)	Quantité finale de HCl (g)	Quantité de HCl absorbé (g/0,5g.fibres)	Quantité de HCl absorbé (Eq.g/Kg.fibres)
0,0392	0,042	0,0268	0,0124	0,679
0,0278	0,029	0,0152	0,0126	0,690
0,01146	0,016	0,0056	0,00586	0,321
0,00735	0,008	0,00195	0,0054	0,295

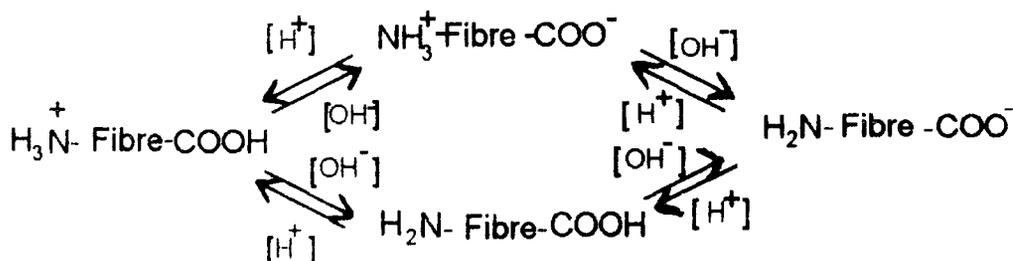
TABLEAU XVIII Absorption de l'acide acétique

Quantité initiale de CH ₃ COOH (g)	Quantité initiale de CH ₃ COOH (eq.g/l)	Quantité finale de CH ₃ COOH (g)	Quantité de CH ₃ COOH absorbé (g/0,5g.fibres)	Quantité de CH ₃ COOH absorbé (Eq.g/Kg.fibres)
0,063	0,0042	0,056	0,007	0,233
0,043	0,028	0,037	0,006	0,200
0,023	0,015	0,018	0,005	0,166
0,011	0,0077	0,0074	0,004	0,133

L'interaction de la kératine de la laine avec les acides peut être schématisée :



Par suite de cette interaction, la kératine de la laine dans la zone acide, du point isoélectrique, prend une ionisation positive supplémentaire formant des groupes basiques ionisés selon le schéma suivant:



Actuellement, on a établi, qu'à l'état isoélectrique, les protéines peuvent se trouver sous deux formes:

- $\text{H}_3\text{N-R-COO}^-$ (forme dissociée)
- $\text{H}_2\text{N-R-COOH}$ (forme non dissociée)

Le rapport de la quantité d'ions bipolaires, et celles des molécules non chargées est de 10^{-5} - 10^{-6} [28].

Dans notre cas, au fur et à mesure que la concentration des protons H^+ dans le bain augmente; la quantité d'acide absorbé croît jusqu'à une certaine limite qui dépend de l'activité de l'acide. En particulier, dans la solution de HCl, la kératine commence à fixer l'acide à $\text{pH} = 5$, et à $\text{pH} = 1$ la fixation maximale est atteinte .

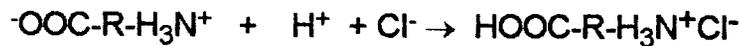
Il est connu que le pH à l'intérieur et à l'extérieur de la fibre est différent [8].

pH à l'extérieur de la fibre	0.78	1.86	2.34	3.08	3.86	4.5
pH à l'intérieur de la fibre	1.62	3.03	3.75	4.65	5.45	6.19

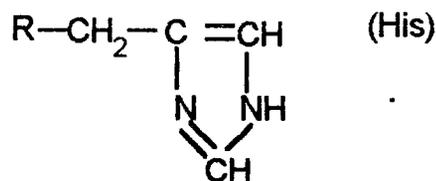
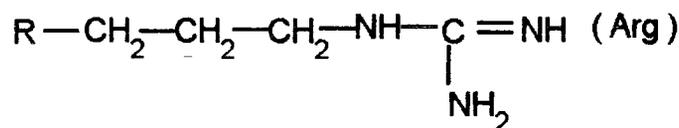
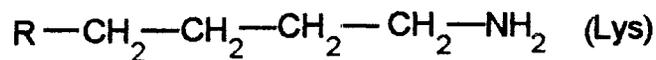
L'ionisation de la laine contribue à la formation d'ions immobiles qui ne sont pas capables de diffuser. La fibre, qui contient dans ses cavités la solution peut être considérée comme un système emprisonné à l'intérieur d'une membrane.

Les chercheurs ont trouvé que la capacité maximale d'absorption des acides est de 0.08-0,09 eq-g/100g [8] de fibres. Dans notre cas, les valeurs sont de 0.7 eq-g/Kg pour HCl et de 0.216 eq-g/Kg pour l'acide acétique. Cette différence est due probablement aux conditions expérimentales car nous n'avons pas atteint le pH de 1, et que le temps de teinture est limité.

Au début de l'interaction de l'acide avec la kéartine de la laine, l'ion H^+ réagit avec l'ion COO^- et l'anion de l'acide réagit avec le groupement NH_3^+ selon:



En analysant la composition des amino-acides de la kératine, on peut dire que les principales propriétés de la kératine se déterminent par les groupes acides et basiques disposés sur les chaînes latérales. Les propriétés basiques se déterminent par les aminogènes (groupes amines) du reste de la lysine, guanidique, l'arginine et du groupe imidasolique du reste de l'histidine:



qui peuvent être protonisés.

Les groupes de la lysine et de l'arginine sont des bases relativement fortes. leurs pK sont respectivement de 10,5 et 12,48 le groupe imidazolique de l'histidine a une faible propriété basique son pK est de 6,1 [28]

Les quantités de ces groupes dans la laine sont respectivement de 193, 602 et 58 mole/g [29] pour la Lysine, l'Arginine, et l'Histidine.

D'après nos résultats figure (20), on peut confirmer que les groupes $-NH-$ de la liaison peptidique n'ont pas réagi avec l'acide selon le schéma:

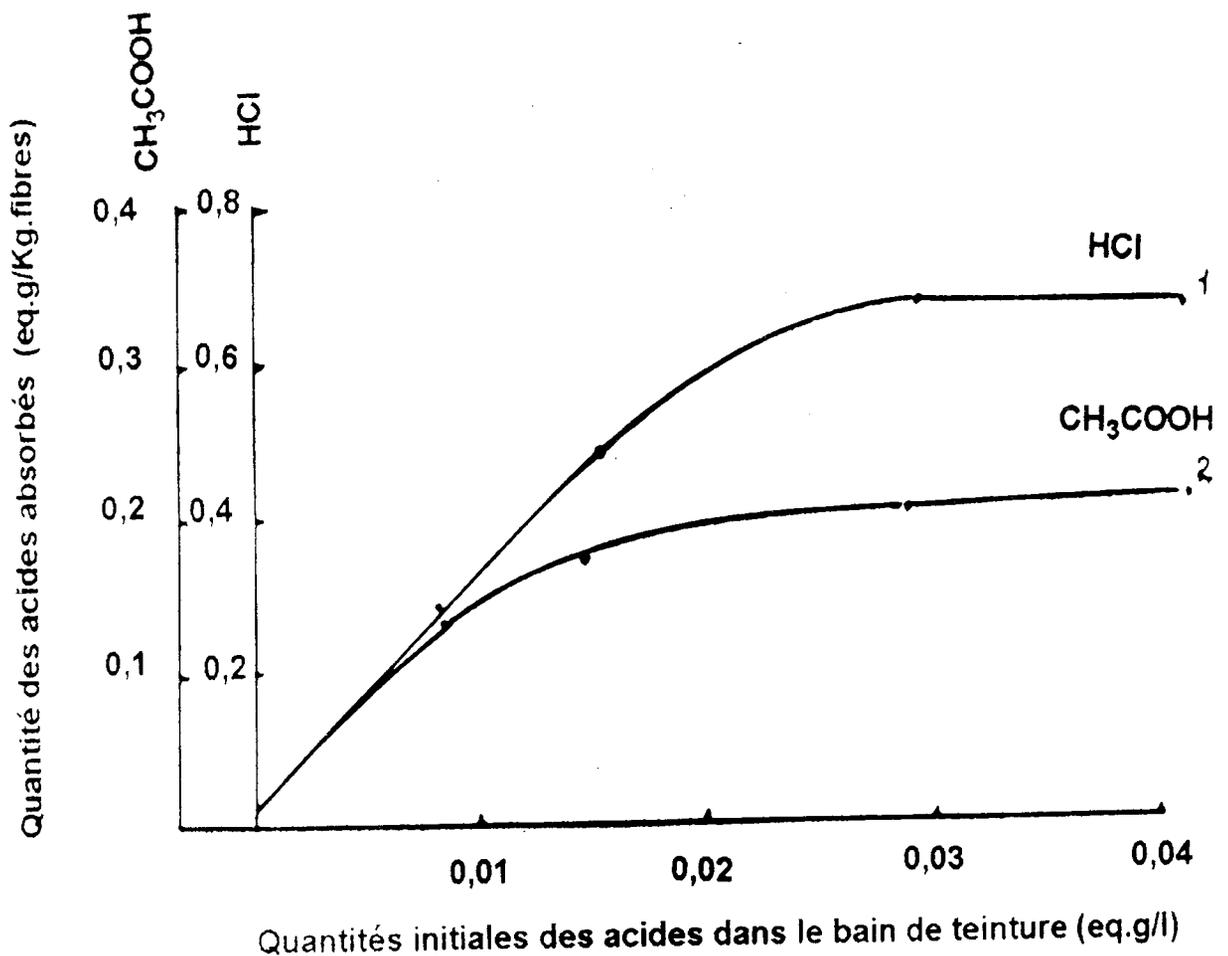
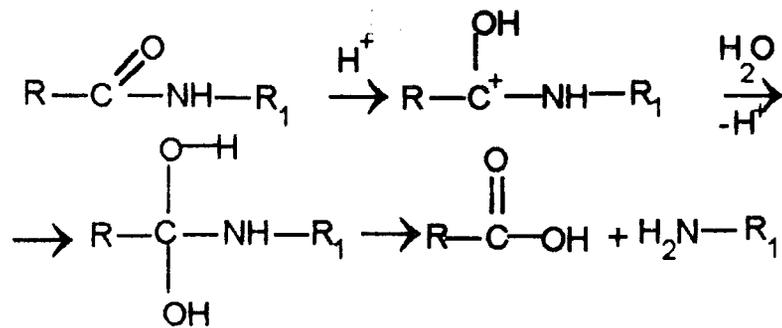
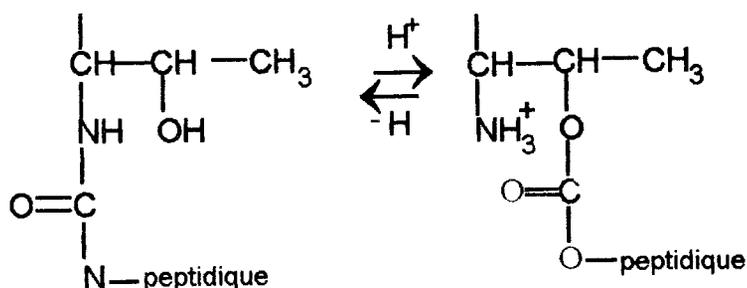


Fig.20: Influence des concentrations initiales des acides sur l'absorption par les fibres.

Dans notre étude le pH n'est pas inférieur à 1 tandis que selon les données théoriques, la grande absorption a lieu lorsque le pH est inférieur à 1 et elle est de 0.33 éq-g/100g de la laine et à pH 0.5 elle est de 0.55 éq-g/100g [8]

La réaction de destruction de la liaison peptidique (réaction d'hydrolyse) par HCl n'a lieu qu'à 110°C pendant 1 heure [30] ; ce qui ne coïncide pas avec nos conditions expérimentales. Par contre, il est possible de détruire la liaison peptidique formée par l'acide aspartique lors de la teinture à l'ébullition à pH=2-3 [29] .

Cependant, la transposition acylique (N → O) sous l'action d'un acide fort [30] (dans notre cas HCl) n'est pas probable. A titre d'exemple de la liaison formée par le reste de Thréonine ou celui de Serine qui possèdent β groupes hydroxyles on peut présenter la transposition de la liaison peptidique N en O liaison peptidique selon:



Cette transposition a lieu lors du carbonisage de la laine où la concentration de l'acide et la température sont plus élevées que celles que nous avons utilisé.

D'après une étude [31], on a montré que ces phénomènes ont lieu pendant la teinture en milieu acide. Aussi, on a indiqué que La quantité de Thréonine et de Sérine dans la laine sont de 547 et 860 $\mu\text{mole/g}$ [29] .

Ce phénomène n'a pas lieu dans notre cas, puisque l'acide acétique est un acide faible et que la concentration de HCl n'est pas assez élevée.

Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons tracé les courbes d'absorption des acides en eq g/kg de fibres en fonction du pH initial et final Figure 21. Nous constatons que l'écart entre les deux courbes augmente avec la diminution de la concentration. Ceci peut être expliqué par une grande absorption des protons H^+ par la fibre au grand pH. Les deux acides ont le même comportement.

Cette étude d'absorption des acides nous a permis de mieux comprendre l'absorption de l'acide chlorhydrique et de l'acide acétique. Nous constatons qu'elle dépend du pH du milieu; ce qui nous permettra de mieux comprendre la cinétique de la teinture par les colorants acides.

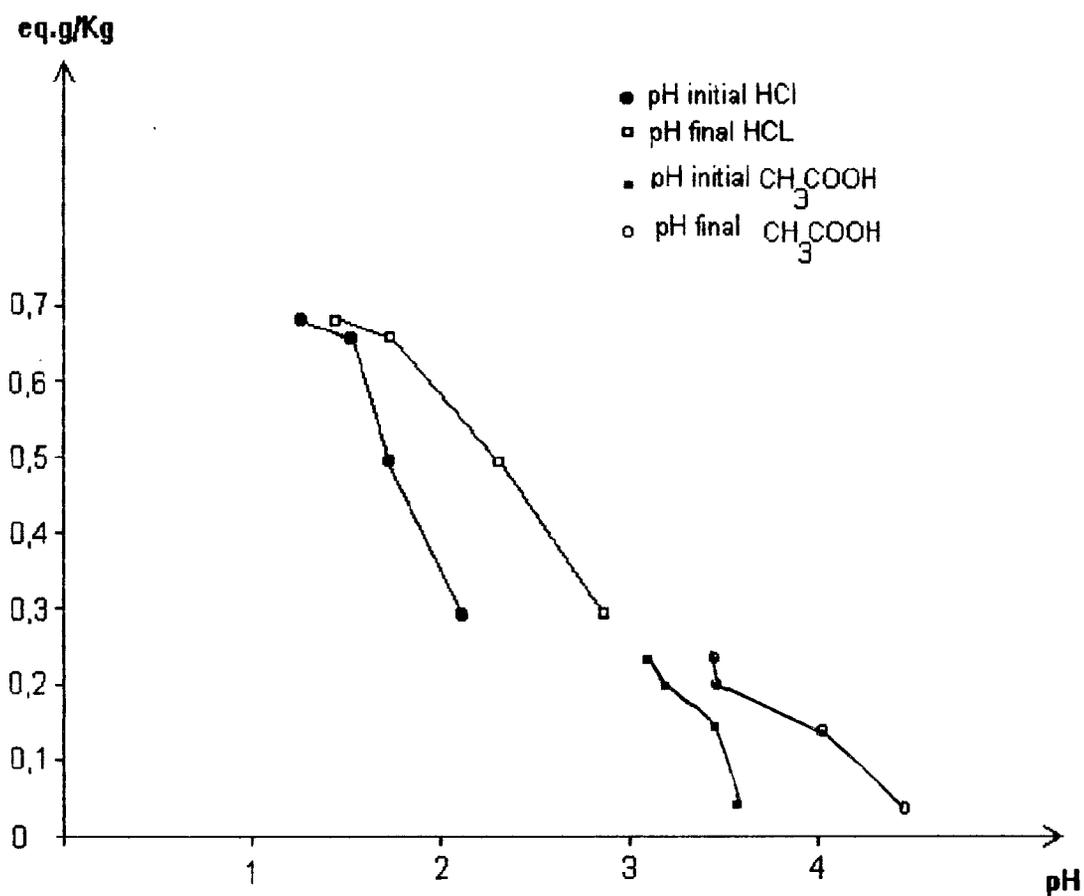


Fig.21: Influence du pH Initial et final sur l'absorption du colorant

CHAPITRE VI.

VI. TEINTURE DES FIBRES DE LAINE

VI.1 Influence de la concentration du colorant et du pH sur l'absorption

La teinture des fibres de laine a été faite à différentes concentrations de colorant acide écarlate et à différents pH.

Pour ce faire, nous avons traité les fibres aux concentrations de colorant acide écarlate variant de 0,1 à 18 % et ceci en fonction du pH. Les résultats obtenus sont présentés sur les tableaux (XX - XXVIII) et figures (22-30).

D'après les résultats obtenus tableau (XX) et figure (22) lors de la teinture sans acide, nous remarquons que la quantité de colorant absorbée augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration du colorant jusqu'à la stabilisation.

A partir de la concentration de 4% elle chute rapidement.

La stabilisation est due à la diminution du volume interne des fibres.

La diminution de la quantité de colorant absorbé est due à l'agrégation des molécules de colorant dans la solution, qui empêche leur diffusion dans les fibres.

Selon les résultats de teinture obtenus en présence de l'acide chlorhydrique tableaux (XXI - XXIV) et figures (23,24,25,26) aux pH variant de 2 à 3; nous remarquons que la vitesse de teinture est plus grande au pH 2. Ceci peut être expliqué par une grande réaction entre les anions du colorant avec les groupements amines ionisés. Cependant, la stabilisation est atteinte à 1,6% même avec l'augmentation de la concentration du colorant dans le bain la quantité absorbée reste la même. Ceci est dû à l'augmentation des particules de colorant qui ne peuvent plus diffuser à l'intérieur des fibres.

Pour les pH de 2 à 2,5 l'absorption maximale est atteinte à la concentration du colorant dans le bain de 1,28g/l mais la quantité absorbée est supérieure en milieu plus acide (pH=2). On remarque que plus le pH augmente plus la quantité absorbée diminue. Ceci est dû à une grande diminution des charges négatives des anions carboxyliques ayant réagi avec les protons de l'acide.

Pour le pH de 3, l'absorption du colorant se fait jusqu'à la concentration de 12% puis elle chute rapidement. Le milieu étant moins acide, la montée du colorant s'opère plus lentement et la diffusion s'effectue plus facilement.

Nous pouvons dire que le colorant utilisé est un colorant à bonne affinité. Les pourcentages d'absorption calculés prouvent notre proposition.

TABLEAU XX Influence de la concentration du colorant sur l'absorption lors de la teinture sans acide

Quantité initiale de colorant			Quantité finale de colorant		Quantité de colorant absorbé		Pourc:
%	mg	10 ⁻³ g/l	mg	10 ⁻³ g/l	mg/0,5g.fibres	g/kg.fibres	%
0,1	0,5	20	0,455	1,8	0,455	0,91	91
0,2	1,0	40	0,08	3,2	0,92	1,840	92
0,4	2,0	80	0,0875	3,5	1,91	3,825	95
0,8	4,0	160	0,2075	8,3	3,79	7,585	94,8
1,6	8,0	320	0,4125	16,48	7,58	15,174	94,84
2,4	12,0	480	0,66	26,4	11,34	22,68	94,1
3,2	16,0	640	0,95	38	15,05	30,100	94,1
4,0	20	800	1,3	52	18,7	37,400	93,5
4,8	24	960	2,07	82,8	21,93	43,860	91,4
6,4	32	1280	2,22	88,8	29,78	49,560	93,1
12	60	2400	17,0	980	43	86,000	71,6
16	80	3200	30,25	1210	49,75	99,500	62,2
18	90	3600	38	1520	52	104,000	57,8

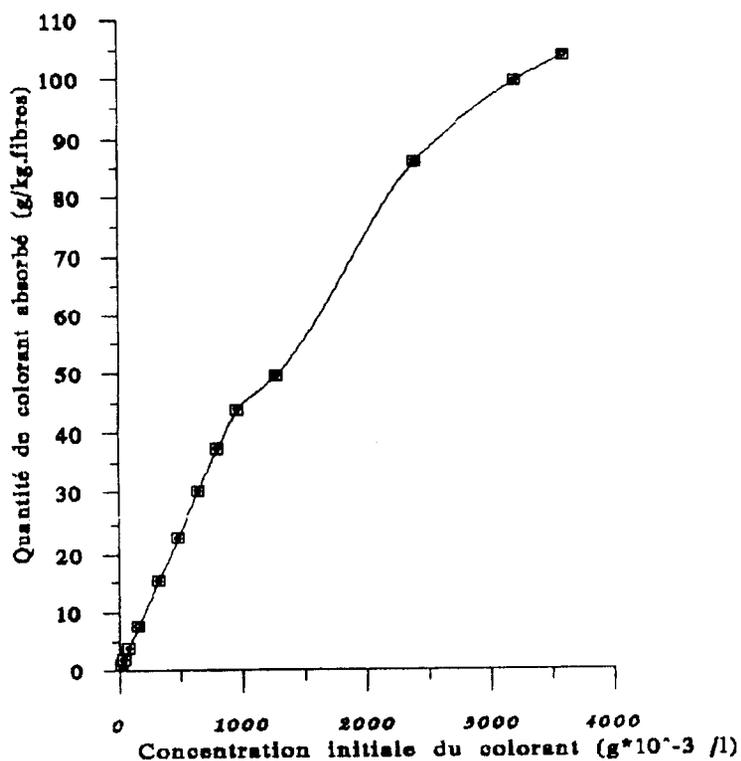


Fig.22: Courbe d'absorption du colorant écarlate sans acide

TABLEAU XXI Influence de la concentration du colorant sur l'absorption en présence de HCl à pH 2

Col (%)	Quantité initiale du col. (mg)	Conc. du colorant. ($g \cdot 10^{-3}/l$)	Quantité finale du Col (mg)	Conc. à l'équilibre. ($g \cdot 10^{-3}/l$)	Quantité de col. absorbé. (mg/0,5g.fibres)	Quantité de col. absorbé. (g/kg.fibres)	Pourc. abs. %
0,1	0,5	20	0,055	2,2	0,455	0,910	91
0,2	1,0	40	0,03	1,2	0,97	1,940	97
0,4	2,0	80	0,03	1,2	1,97	2,940	98,5
0,8	4,0	160	0,04	1,6	3,96	7,920	99
1,6	8,0	320	0,0375	1,5	7,96	15,920	99,5
2,4	12,0	480	0,0575	2,3	11,94	23,880	99,5
3,2	16,0	640	0,0625	2,5	15,93	31,875	99,5
4,0	20	800	0,0875	3,5	19,91	39,820	99,5
4,8	24	960	0,075	3,6	23,92	47,850	99,66
6,4	32	1280	0,15	6	31,85	63,700	99,53
12	60	2400	0,2575	10,3	59,74	119,480	99,53
16	80	3200	0,36	14,4	79,64	159,280	99,53
18	90	3600	0,42	16,8	89,58	179,160	99,53

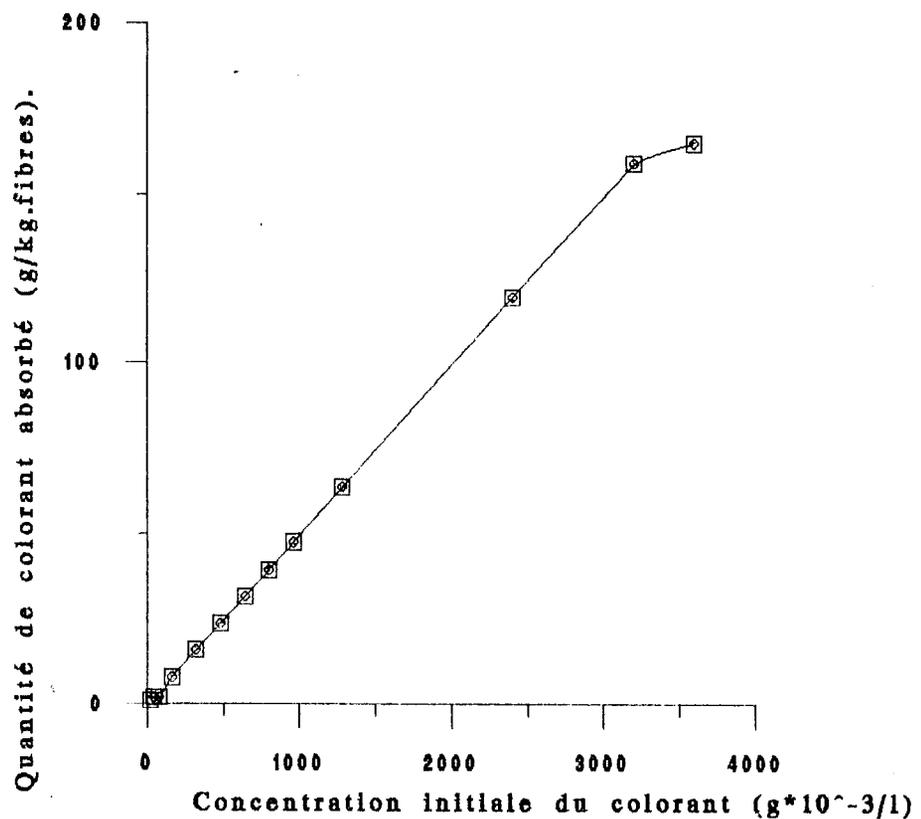


Fig.23: Courbe d'absorption à pH 2

TABLEAU XXII Influence de la concentration du colorant sur l'absorption en présence de HCl à pH 2,25

Col (%)	Quantité initiale du col. (mg)	Conc. du colorant. ($g \cdot 10^{-3}/l$)	Quantité finale du Col (mg)	Conc. à l'équilibre. ($g \cdot 10^{-3}/l$)	Quantité de col. absorbé. (mg/0,5g.fibres)	Quantité de col. absorbé. (g/kg.fibres)	Pourc. abs. %
0,1	0,5	20	0,045	1,8	0,455	0,91	91
0,2	1,0	40	0,04	1,6	0,962	1,934	96,2
0,4	2,0	80	0,052	2,08	1,948	3,896	97,4
0,8	4,0	160	0,068	2,72	3,932	7,864	98,3
1,6	8,0	320	0,096	3,84	7,904	15,808	98,9
2,4	12,0	480	0,108	4,32	11,892	23,784	99,1
3,2	16,0	640	0,128	5,12	15,872	31,744	99,2
4,0	20	800	0,154	6,16	19,846	39,692	99,23
4,8	24	960	0,166	6,64	23,834	47,668	99,31
6,4	32	1280	0,208	8,32	31,792	63,584	99,35
12	60	2400	0,39	15,6	59,61	119,22	99,35
16	80	3200	9,75	390,00	70,25	140,50	87,81
18	90	3600	15,00	600,00	75,00	150,00	83,3

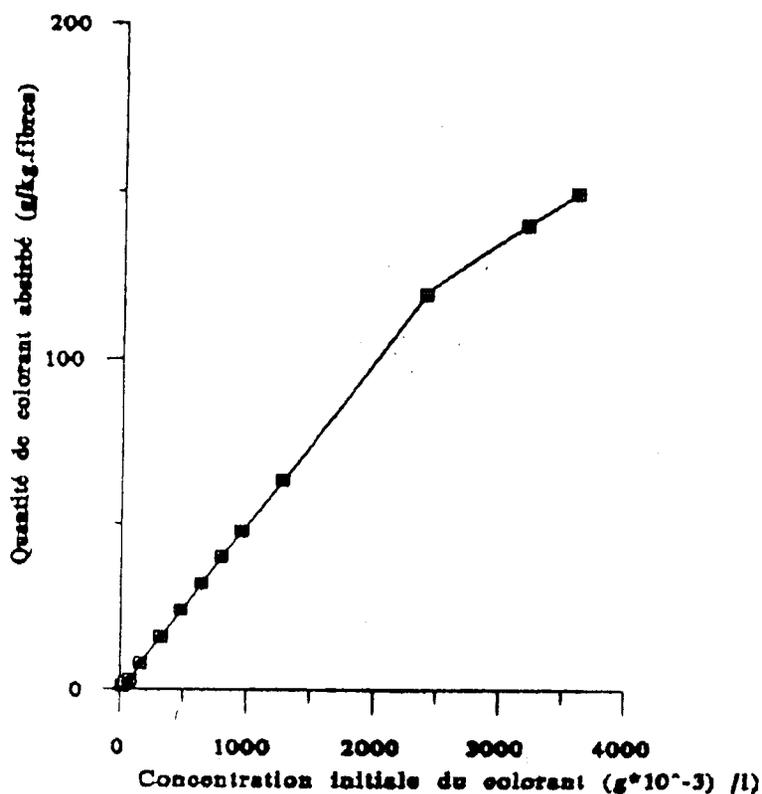


Fig.24: Courbe d'absorption à pH 2,25

TABLEAU XXIII Influence de la concentration du colorant sur l'absorption en présence de HCl à pH 2,5

Col (%)	Quantité initiale du col. (mg)	Conc. du colorant ($g \cdot 10^{-3} / l$)	Quantité finale du Col (mg)	Conc. à l'équilibre. ($g \cdot 10^{-3} / l$)	Quantité de col. absorbé. (mg/0,5g.fibres)	Quantité de col. absorbé. (g/kg.fibres)	Pourc. abs. %
0,1	0,5	20	0,045	1,8	0,455	0,910	91
0,2	1,0	40	0,039	1,56	0,961	1,922	96,1
0,4	2,0	80	0,056	2,24	1,944	3,888	97,2
0,8	4,0	160	0,088	3,52	3,912	7,824	98,1
1,6	8,0	320	0,152	6,08	7,848	15,696	98,9
2,4	12,0	480	0,132	6,18	11,868	23,736	99
3,2	16,0	640	0,16	6,4	15,84	31,68	99,1
4,0	20	800	0,2	8	19,80	39,60	99,15
4,8	24	960	0,258	10,32	23,796	47,592	99,21
6,4	32	1280	0,026	10,4	31,742	63,484	99,30
12	60	2400	0,45	18	59,55	119,1	99,30
16	80	3200	12,50	500,00	67,50	135,00	84,37
18	90	3600	20,00	800,00	70,00	140,00	77,77

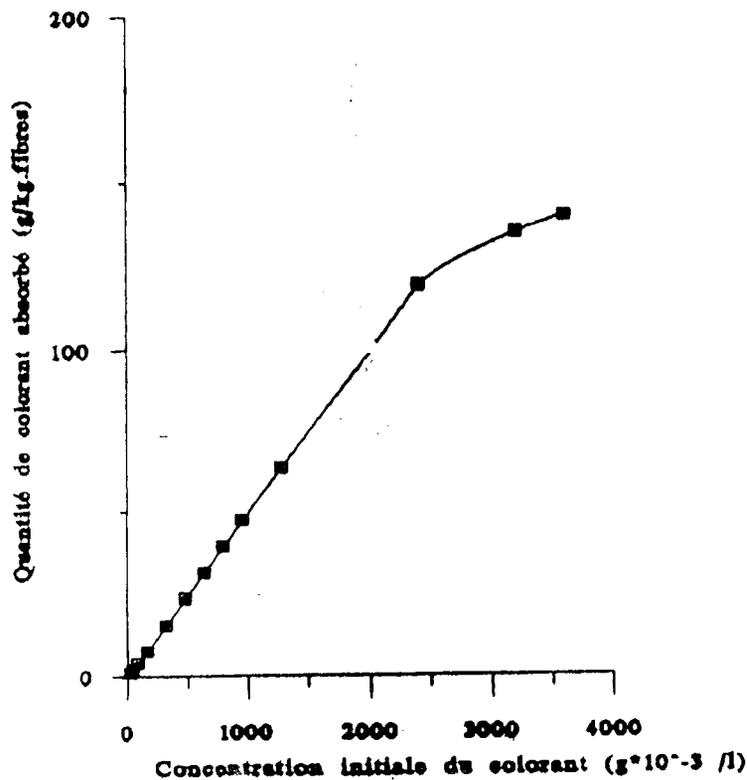


Fig.25: Courbe d'absorption à pH 2,5

TABLEAU XXIV Influence de la concentration du colorant sur l'absorption en présence de HCl à pH 3

Col (%)	Quantité initiale du col. (mg)	Conc. du colorant. ($g \cdot 10^{-3} / l$)	Quantité finale du Col (mg)	Conc. à l'équilibre. ($g \cdot 10^{-3} / l$)	Quantité de col. absorbé. (mg/0,5g.fibres)	Quantité de col. absorbé. (g/kg.fibres)	Pourc. abs. %
0,1	0,5	20	0,045	1,8	0,455	0,91	91
0,2	1,0	40	0,045	1,8	0,955	1,91	95,5
0,4	2,0	80	0,089	3,56	1,911	3,82	95,85
0,8	4,0	160	0,132	5,28	3,68	7,73	96,7
1,6	8,0	320	0,248	9,92	7,752	15,50	96,91
2,4	12,0	480	0,276	11,04	11,724	23,48	97,71
3,2	16,0	640	0,301	12,04	15,699	31,39	98,12
4,0	20	800	0,23	9,204	19,770	39,54	98,85
4,8	24	960	0,267	10,68	23,733	47,46	98,90
6,4	32	1280	0,320	12,80	31,680	63,36	99
12	60	2400	1,750	70,00	58,250	116,50	97,08
16	80	3200	14,080	563,20	65,920	131,84	82,4
18	90	3600	22,320	892,80	67,680	135,36	75,2

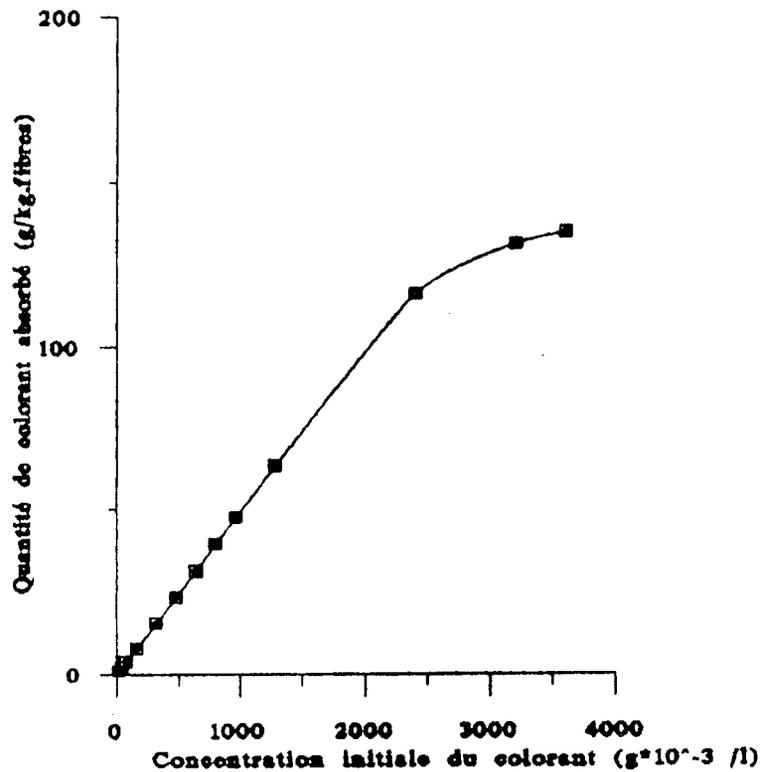


Fig.26: Courbe d'absorption à pH 3

Nous avons par la suite, étudié l'influence d'un acide organique (CH_3COOH) sur l'absorption de ce colorant par la laine.

Les résultats obtenus sont présentés sur les tableaux (XXV- XXVIII) et figures (27,28,29,30).

Nous observons que le phénomène d'absorption est pratiquement le même mais avec des quantités moindres de colorant absorbées.

Pour mieux apprécier les résultats obtenus , nous avons présenté les courbes d'absorption en fonction du milieu de teinture de la concentration du colorant dans le bain. Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau XXIX et figures 31 et 32. Nous remarquons qu'aux concentrations variant de 0,1 à 12% les valeurs du pH de 2 à 4 n'influent pas vraiment; par contre pour les grandes concentrations (16% et 18%), nous constatons une grande absorption au pH 2. Cette augmentation de colorant est probablement due à l'hydrolyse acide de la laine au pH 2 avec l'apparition de nouveaux centres actifs.

VI.2. Influence du temps de teinture sur l'absorption du colorant à différents pH

Nous avons effectué, par la suite, des essais avec l'acide chlorhydrique à pH 3,8, 5,9 et 1,8 et avec l'acide acétique à pH 3,7 et 5,9 de 15 à 90 mn, à l'ébullition, avec le colorant acide écarlate à une concentration de 1 g/l et un rapport de bain 50.

Les résultats obtenus par l'acide chlorhydrique sont représentés sur les tableaux (XXX, XXXI, XXXII) et figures (33, 34, 35); ceux obtenus avec CH_3COOH sur les tableaux (XXXIII -XXXVI) et figures (36, 37).

Au pH 5,9 (figures: 34, 37) correspondant approximativement à l'état isoélectrique, les résultats obtenus avec les deux acides sont sensiblement identiques. Cependant, nous pouvons remarquer une légère augmentation de la quantité de colorant absorbé avec l'acide chlorhydrique à 45 mn qu'avec l'acide acétique dans les mêmes conditions. Dans ce milieu, la laine est chargée négativement (COO^- R- NH_2), de même que le colorant. Par conséquent, la quantité de colorant absorbé diminue. Comme le colorant comporte deux groupements hydrophobes CH_3 , un groupe hydroxyle, et que la laine renferme les groupes énolique, sulfhydrique et amidique (COH , SH , $-\text{CO}-\text{NH}$), ces groupes peuvent former des liaisons hydrogène et des interactions de Van Der Waals; car à ce pH les pontages salins ne sont pas dissociés.

TABLEAU XXV Influence de la concentration du colorant sur l'absorption en présence de CH_3COOH à pH 3,25

Col (%)	Quantité initiale du col. (mg)	Conc. du colorant. ($\text{g} \cdot 10^{-3} / \text{l}$)	Quantité finale du Col (mg)	Conc. à l'équilibre. ($\text{g} \cdot 10^{-3} / \text{l}$)	Quantité de col. absorbé. (mg/0,5g.fibres)	Quantité de col. absorbé. (g/kg.fibres)	Pourc. abs. %
0,1	0,5	20	0,045	1,80	0,455	0,910	91
0,2	1,0	40	0,047	1,88	0,953	1,906	95,3
0,4	2,0	80	0,086	3,44	1,914	3,828	95,70
0,8	4,0	160	0,152	6,08	3,848	7,696	96,2
1,6	8,0	320	0,288	11,52	7,712	15,424	96,4
2,4	12,0	480	0,271	14,84	11,629	23,250	96,91
3,2	16,0	640	0,400	16,00	15,600	31,200	97,5
4,0	20	800	0,420	16,80	19,58	39,160	97,9
4,8	24	960	0,432	17,28	23,568	47,136	98,2
6,4	32	1280	0,378	15,12	31,622	63,240	98,81
12	60	2400	2,210	33,40	57,790	115,580	93,31
16	80	3200	16,500	660,00	63,500	127,120	79,37
18	90	3600	24,400	976,00	65,600	131,200	72,88

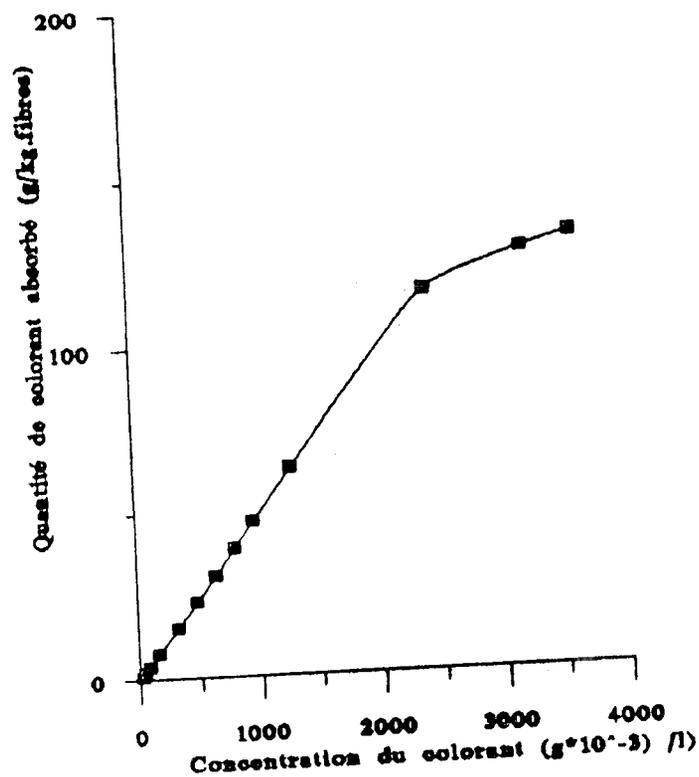


Fig.27: Courbe d'absorption à pH3.25

TABLEAU XXVI Influence de la concentration du colorant sur l'absorption en présence de CH_3COOH à pH 3,5

Col (%)	Quantité initiale du col. (mg)	Conc. au colorant. ($\text{g} \cdot 10^{-3} / \text{l}$)	Quantité finale du Col (mg)	Conc. à l'équilibre. ($\text{g} \cdot 10^{-3} / \text{l}$)	Quantité de col. absorbé. (mg/0,5g.fibres)	Quantité de col. absorbé. (g/kg.fibres)	Pourc. abs. %
0,1	0,5	20	0,045	1,80	0,455	0,910	91,00
0,2	1,0	40	0,048	1,92	0,952	1,905	95,25
0,4	2,0	80	0,088	3,52	1,912	3,824	95,60
0,8	4,0	160	0,160	6,40	3,840	7,680	96,00
1,6	8,0	320	0,303	6,12	7,697	15,395	96,22
2,4	12,0	480	0,418	16,72	11,582	23,164	96,50
3,2	16,0	640	0,480	19,20	15,520	31,040	97,00
4,0	20	800	0,516	20,64	19,484	38,968	97,42
4,8	24	960	0,507	20,70	23,493	46,987	97,89
6,4	32	1280	0,573	22,92	31,427	62,854	98,21
12	60	2400	2,800	112,00	57,200	114,400	95,34
16	80	3200	16,520	660,80	63,480	126,960	79,35
18	90	3600	25,400	1016,00	64,600	129,200	71,77

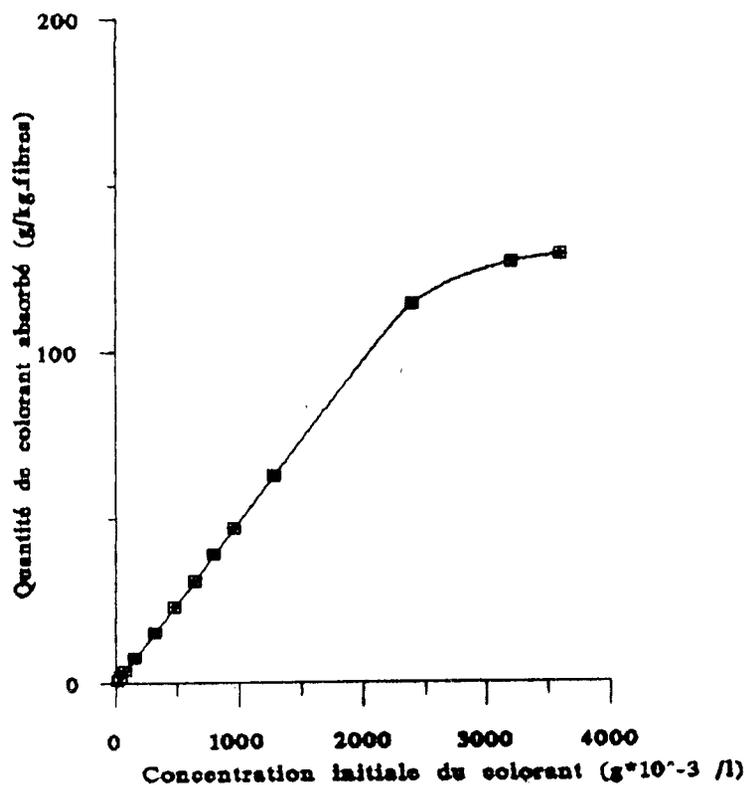


Fig.28: Courbe d'absorption à pH 3.5

TABLEAU XXVII Influence de la concentration du colorant sur l'absorption en présence de CH_3COOH à pH 3,8

Col (%)	Quantité initiale du col. (mg)	Conc. du colorant. ($\text{g} \cdot 10^{-3} / \text{l}$)	Quantité finale du Col (mg)	Conc. à l'équilibre. ($\text{g} \cdot 10^{-3} / \text{l}$)	Quantité de col. absorbé. (mg/0,5g.fibres)	Quantité de col. absorbé. (g/kg.fibres)	Pourc. abs. %
0,1	0,5	20	0,045	1,80	0,455	0,910	91,00
0,2	1,0	40	0,050	2,00	0,950	1,900	95,00
0,4	2,0	80	0,092	3,68	1,908	3,810	95,41
0,8	4,0	160	0,168	6,72	3,832	7,665	95,82
1,6	8,0	320	0,322	12,88	7,678	15,356	95,98
2,4	12,0	480	0,443	27,72	11,557	23,114	96,31
3,2	16,0	640	0,540	21,60	15,460	30,921	96,63
4,0	20	800	0,578	23,12	19,422	38,844	97,11
4,8	24	960	0,596	23,84	23,404	46,809	97,52
6,4	32	1280	0,666	26,64	31,334	62,668	97,92
12	60	2400	3,61	144,4	56,390	112,780	93,98
16	80	3200	17,75	710	62,248	124,490	77,81
18	90	3600	27,05	1082	62,950	125,900	69,94

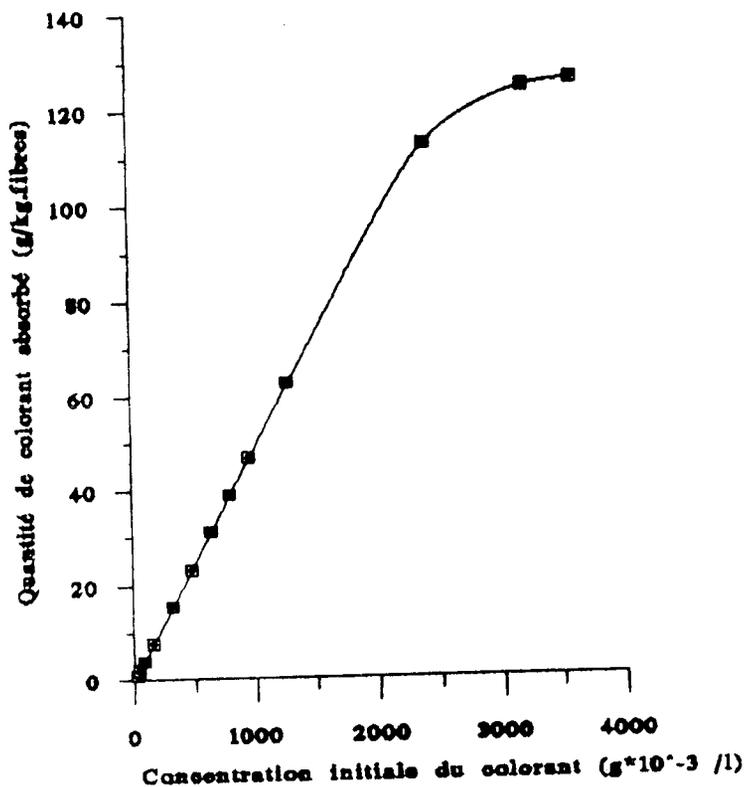


Fig.29: Courbe d'absorption à pH 3,8

TABLEAU XXVIII Influence de la concentration du colorant sur l'absorption en présence de CH_3COOH à pH 4

Col (%)	Quantité initiale du col. (mg)	Conc. du colorant ($\text{g} \cdot 10^{-3}/\text{l}$)	Quantité finale du Col (mg)	Conc. à l'équilibre. ($\text{g} \cdot 10^{-3}/\text{l}$)	Quantité de col. absorbé. (mg/0,5g.fibres)	Quantité de col. absorbé. (g/kg.fibres)	Pourc. abs. %
0,1	0,5	20	0,455	1,8	0,455	0,91	91
0,2	1,0	40	0,05	2	0,95	1,9	95
0,4	2,0	80	0,1	4	1,904	3,808	95,21
0,8	4,0	160	0,18	7,2	3,82	7,941	95,52
1,6	8,0	320	0,334	13,36	7,66	15,332	95,83
2,4	12,0	480	0,466	18,64	11,543	23,06	96,12
3,2	16,0	640	0,56	22,4	15,44	30,88	96,5
4,0	20	800	0,63	25,2	19,37	38,74	96,85
4,8	24	960	0,692	27,68	23,308	46,616	97,12
6,4	32	1280	0,8	32	31,2	62,4	97,5
12	60	2400	4,2	168	55,8	111,6	93
16	80	3200	17,95	718	62,05	124,1	77,56
18	90	3600	28,4	1136	61,6	123,2	68,44

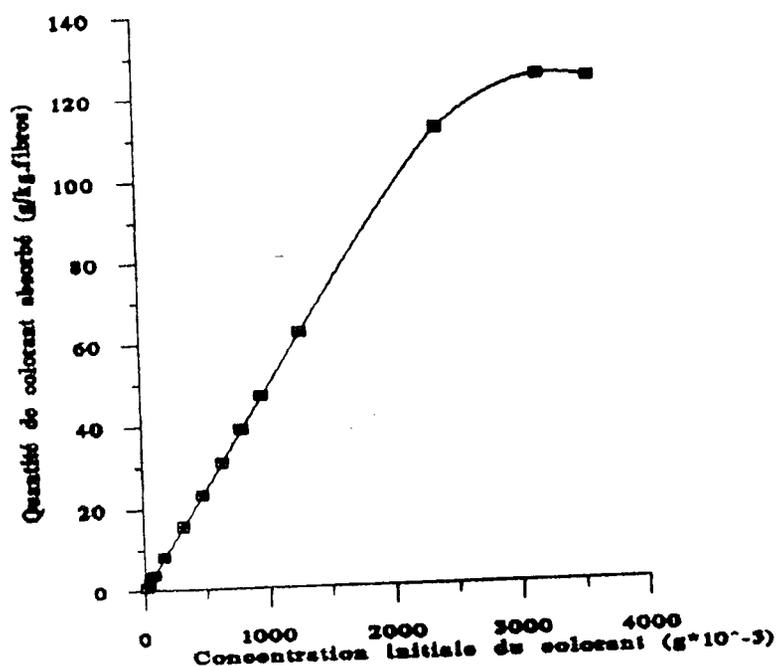


Fig.30: Courbe d'absorption à pH 4

TABLEAU XXVIII Influence de la concentration et du milieu de teinture sur l'absorption du colorant

Conc. (%)	Quantité de colorant absorbée (g/kg.fibres)							
	pH2	pH2,25	pH2,5	pH3	pH3,25	pH3,5	pH3,8	pH4
0,1	0,910	0,91	0,910	0,91	0,910	0,910	0,910	0,91
0,2	1,940	1,934	1,922	1,91	1,906	1,905	1,900	1,9
0,4	2,940	3,896	3,888	3,82	3,828	3,824	3,810	3,808
0,8	7,920	7,864	7,824	7,73	7,696	7,680	7,665	7,941
1,6	15,920	15,808	15,696	15,50	15,424	15,395	15,356	15,332
2,4	23,880	23,784	23,736	23,48	23,250	23,164	23,114	23,06
3,2	31,875	31,744	31,68	31,39	31,200	31,040	30,921	30,88
4	39,820	39,692	39,60	39,54	39,160	38,968	38,844	38,74
4,8	47,850	47,668	47,592	47,46	47,136	46,987	46,809	46,616
6,4	63,700	63,584	63,494	63,36	63,240	62,854	62,668	62,4
12	119,48	119,22	119,1	116,50	115,58	114,40	112,78	111,6
16	159,28	140,50	135,00	131,84	127,12	126,96	124,49	124,1
18	179,16	150,00	140,00	135,36	131,20	129,20	125,90	123,2

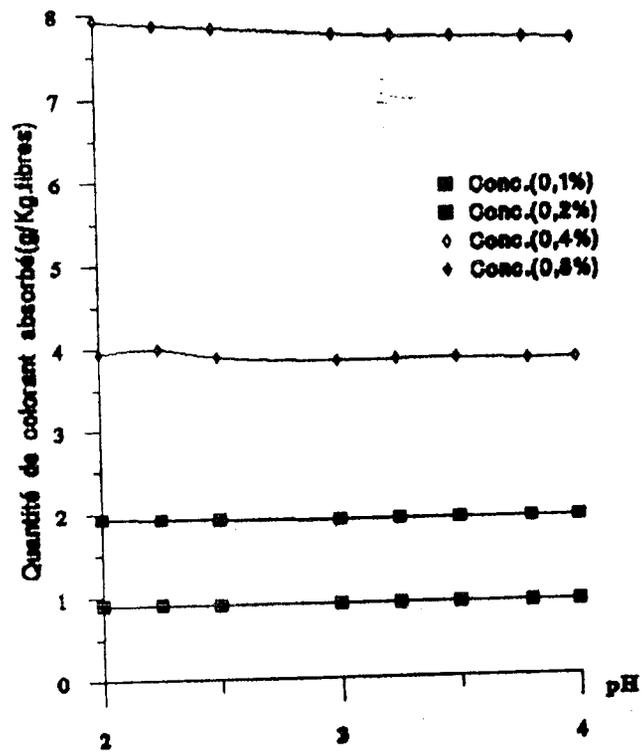


Fig.31 Influence du pH sur l'absorption

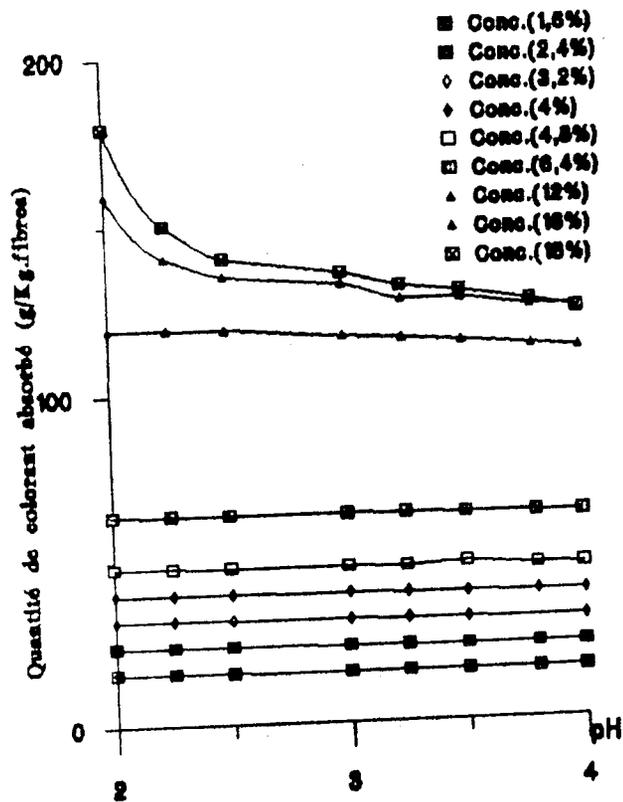


Fig.32 Influence du pH sur l'absorption

TABLEAU XXX Influence de la durée de teinture sur l'absorption et la fixation du colorant en présence de HCl à pH 3,8

Durée de teinture (mn)	Quantité de col. absorbé (mg/g fibres)	Quantité de col. fixé (mg/g fibres)	Quantité de col. absorbé (éq.g/100.fibres)	Quantité de col. fixé (éq.g/100g.fibres)
15	32,5	30,45	0,00677	0,0063
30	36,00	33,95	0,0075	0,0070
45	40,00	37,95	0,0083	0,0079
60	42,50	40,00	0,0078	0,0083
90	45,50	43,05	0,0094	0,0090

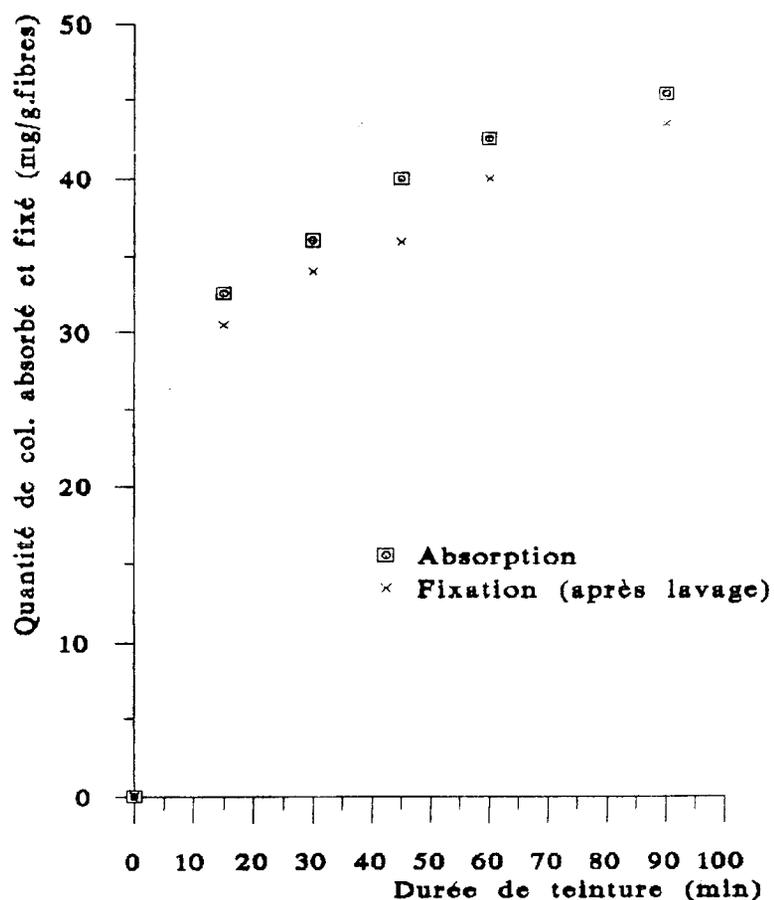


Fig.33: courbes d'absorption et fixation à pH 3,8 (HCl)

TABLEAU XXXI Influence de la durée de teinture sur l'absorption et la fixation du colorant en présence de HCl à pH 5,9

Durée de teinture (mn)	Quantité de col. absorbé (mg/g fibres)	Quantité de col. fixé (mg/g fibres)	Quantité de col. absorbé (éq.g/100 fibres)	Quantité de col. fixé (éq.g/100g fibres)
15	19,00	15,175	0,00395	0,00316
30	21,75	19,175	0,00453	0,00399
45	26,50	23,525	0,00552	0,00490
60	29,75	27,50	0,00619	0,00572
90	33,50	31,30	0,00652	0,00652

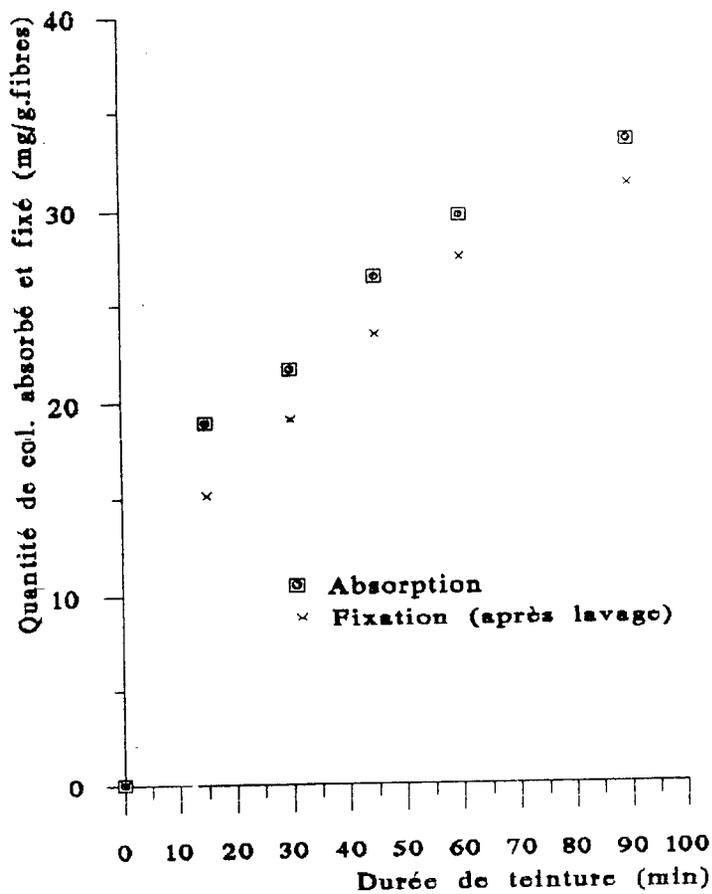


Fig.34: courbes d'absorption et fixation à pH 5,9 (HCl)

TABLEAU XXXII Influence de la durée de la teinture sur l'absorption et la fixation du colorant en présence de HCl à pH 1,8

Durée de teinture (mn)	Quantité de col. absorbé (mg/g fibres)	Quantité de col. fixé (mg/g fibres)	Quantité de col. absorbé (éq.g/100.fibres)	Quantite de col. fixé (éq.g/100g.fibres)
15	48,375	48,375	0,0100	0,0100
30	49,35	49,35	0,0102	0,0102
45	49,91	49,91	0,0103	0,0103
60	49,95	49,95	0,0104	0,0104
90	49,975	49,97	0,01042	0,01042

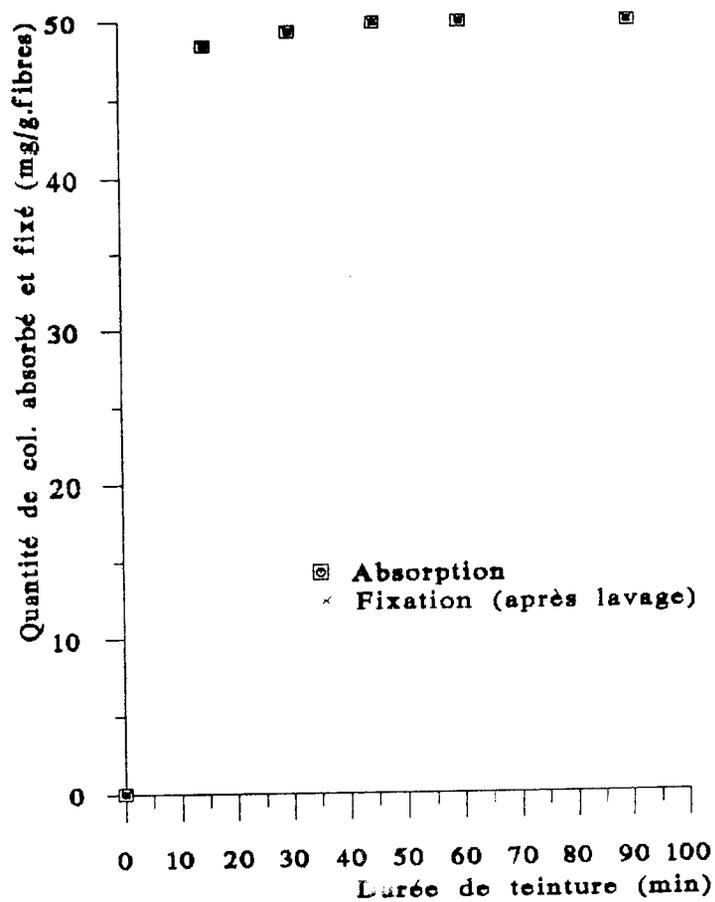


Fig.35: courbes d'absorption et fixation à pH 1,8 (HCl)

TABLEAU XXXIII Influence de la durée de teinture sur l'absorption et la fixation du colorant en présence de CH_3COOH à pH 3,7

Durée de teinture (mn)	Quantité de col. absorbé (mg/g fibres)	Quantité de col. fixé (mg/g.fibres)	Quantité de col. absorbé (éq. g/100.fibres)	Quantité de col. fixé (éq. g/100g.fibres)
15	26,50	24,75	0,00552	0,00515
30	29,75	27,95	0,00619	0,00582
45	30,75	28,45	0,00640	0,00592
60	32,00	30,00	0,00660	0,00625
90	37,75	35,25	0,00780	0,00734

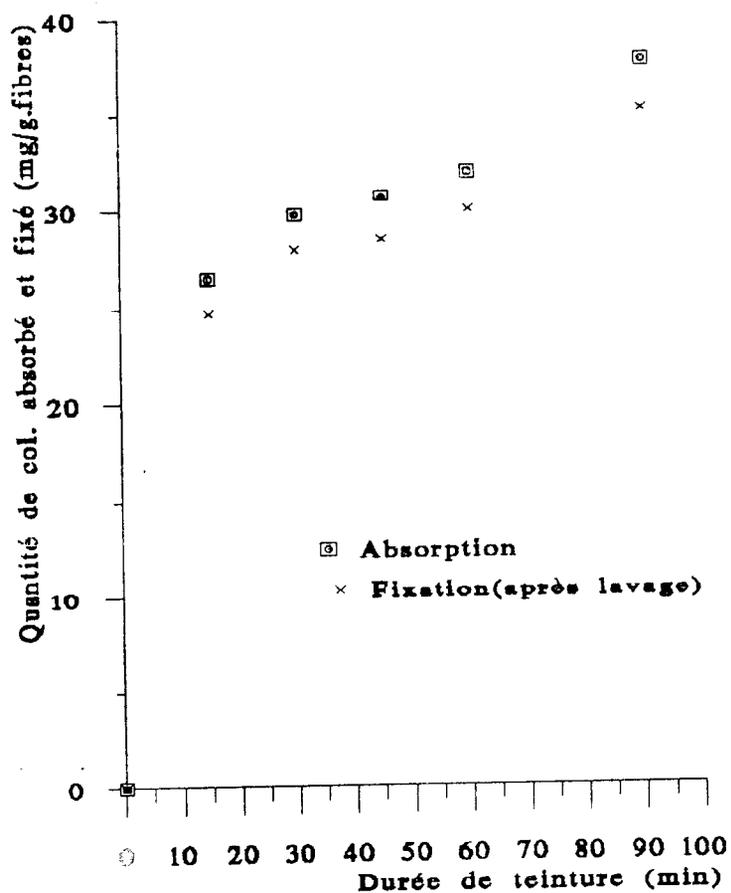


Fig.36: courbes d'absorption et fixation à pH 3,7 (CH_3COOH)

TABLEAU XXXIV Influence de la durée de teinture sur l'absorption et la fixation du colorant en présence de CH_3COOH à pH 5,9

Durée de teinture (mn)	Quantité de col. absorbé (mg/g fibres)	Quantité de col. fixé (mg/g.fibres)	Quantité de col. absorbé (éq.g/100.fibres)	Quantité de col. fixé (éq.g/100g.fibres)
15	19,00	15,15	0,00395	0,00315
30	21,00	17,38	0,00450	0,0036
45	25,00	20,35	0,00520	0,0042
60	28,25	23,50	0,00480	0,00489
90	28,50	23,75	0,00593	0,00494

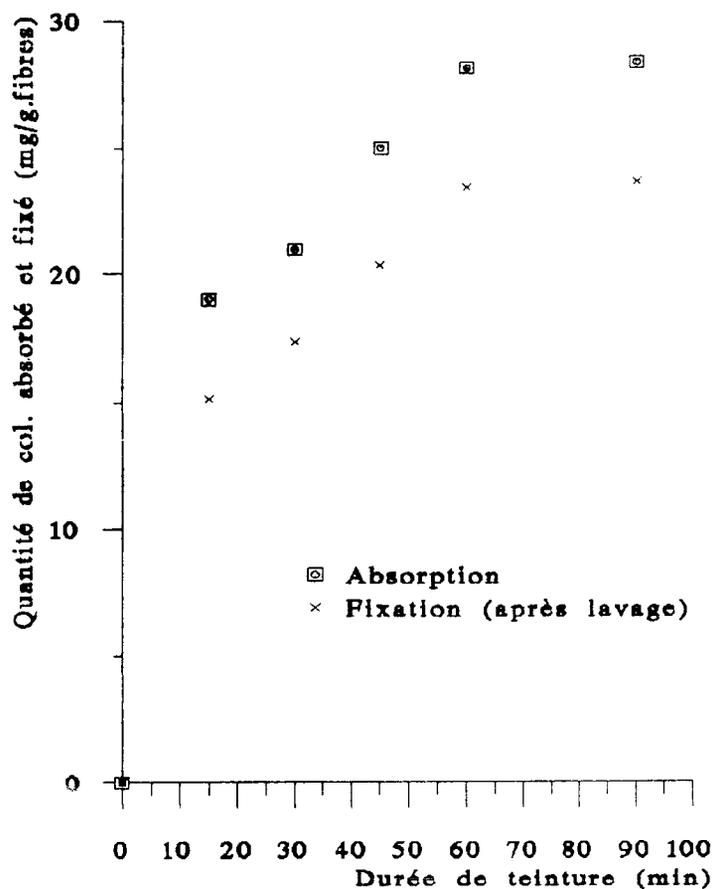


Fig.37: courbes d'absorption et fixation à pH 5,9 (CH_3COOH)

VI.3 Teinture en présence de la triéthanolamine

D'habitude la teinture de la laine se fait en présence d'un électrolyte afin d'améliorer la qualité de la teinture. Comme électrolyte on utilise le chlorure de sodium ou le sulfate de sodium. Dans notre étude nous avons remplacé l'électrolyte par une amine en vue d'étudier son influence sur l'absorption du colorant,.

Selon les investigations documentaires nous avons remarqué que la triéthanolamine a été utilisée comme intensificateur lors de la teinture par les colorants acides anthraquinoniques [32]

Certains auteurs [33,34] ont montré que le milieu aqueux est plus favorable pour l'association des matières colorantes. Par contre , ils ont remarqué la diminution de l'association des matières colorantes en milieu solvant organique. Ils ont expliqué ce phénomène par la différence d'affinité des molécules de colorant pour celles des solvants organiques.

D'autre part, on sait que les paramètres les plus importants pour le teinturier sont :

- l'affinité des colorants pour les fibres,
- la vitesse de teinture,
- le pouvoir de migration.

L'affinité est la force d'attraction qui existe entre le colorant et la fibre. La vitesse de teinture est directement liée à la vitesse de diffusion du colorant dans la structure de la fibre et, dans tous les cas, cette vitesse croît avec la température . La connaissance de la vitesse de teinture est un paramètre qui permet d'influencer un troisième critère, qui est l'unisson; car une grande vitesse de teinture entraîne un mauvais unisson.

Ainsi, pour obtenir une teinture de bonne qualité il ne faut pas seulement épuisier au mieux le bain de teinture en colorant et travailler le plus rapidement possible, car si le colorant monte trop rapidement sur un tissu, il sera irrégulièrement réparti et on aura un mauvais unisson.

Quand au pouvoir de migration, cette notion est liée à l'affinité du colorant. Le pouvoir de migration est très important, car il permet souvent en pratique d'économiser le temps de teinture.

Les paramètres précédents peuvent être influencés par :

- La structure de la fibre,
- La structure du colorant

Pour ce faire, nous avons effectué la teinture des fibres de laine avec le colorant acide écarlate à la concentration de 1g/l et à pH 4 en variant la concentration de la triéthanolamine de 0.2 à 10% . Le traitement a été effectué à l'ébullition pendant 90 min.

Les résultats obtenus sont présentés au tableau (XXXV) et figure (38).

TABLEAU XXXV Influence de la concentration de la triéthanolamine sur la quantité de colorant absorbé et fixé

Quantité de l'amine (% fibres)	Quantité de col. absorbé (mg/g.fibres)	Quantité de col. fixé (mg/g.fibres)	Pourc. de fixation (%)
0,2	35,70	35,00	98,20
0,5	36,00	34,00	94,40
1,0	33,50	30,00	88,20
2,0	29,60	26,30	87,80
4,0	25,00	21,50	86,00
6,0	22,50	19,00	84,00
10,0	18,96	15,30	82,00

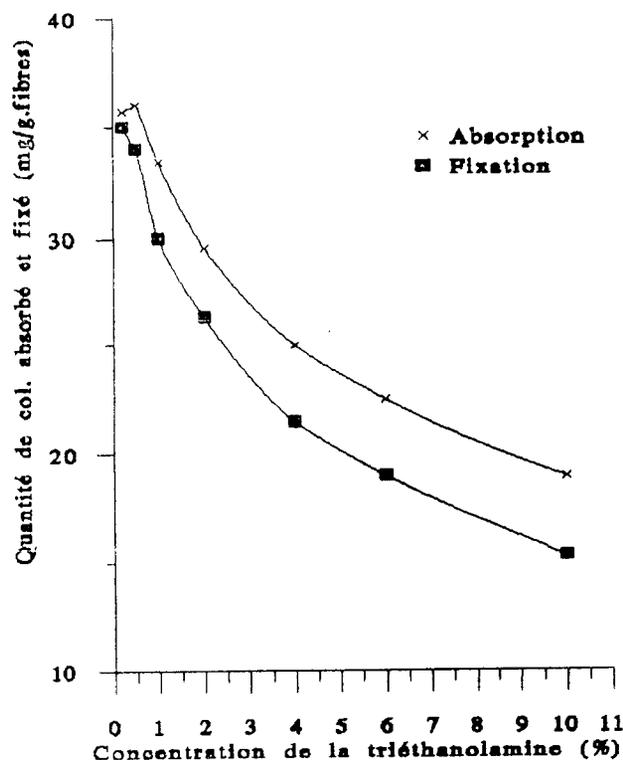


Fig.38: Courbes d'absorption et de fixation du colorant écarlate en présence de la triéthanolamine

Nous remarquons sur la figure (38), que l'augmentation de la concentration de la triéthanoamine dans le bain de teinture, entraîne une diminution de la quantité de colorant absorbée par les fils de laine.

Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons procédé à l'examen de la triéthanolamine sur l'état des fibres et du colorant.

a. Influence de la triéthanolamine sur l'état de la fibre

A l'aide du microscope biologique, nous avons mesuré les diamètres des fibres sèches, celles traitées à l'eau acidifiée à pH 4 et d'autres par la solution de colorant à la concentration de 1 g/l en présence de la triéthanolamine à 1 g/l, ce dernier traitement s'est effectué à l'ébullition durant 90 mn.

Les fibres imbibées des solutions de traitement sont placées entre lame et lamelle du microscope afin de mesurer les diamètres.

Les résultats de mesures exprimés en % du diamètre des fibres sèches, sont donnés au tableau (XXXVI).

TABLEAU XXXVI Diamètres des fibres

Fibres	Diamètre mesuré (divisions micrométriques)	Pourcentage calculé (en %)
Fibres sèches	170	
Fibres traitées par l'eau acidifiée (CH ₃ COOH)	233,50	37,00
Fibres traitées par la solution de col., et la triéthanolamine	250,00	47,00

Il apparaît que le gonflement des fibres traitées par l'eau acidifiée au pH 4 à l'ébullition pendant 90 mn est de 37 % ce qui correspond aux données bibliographiques [35].

L'introduction dans le bain de teinture de la triéthanolamine à 1g/l, provoque un gonflement de 47 %, ce qui doit en principe faciliter la diffusion du colorant car la

triéthanolamine a dû provoquer le gonflement de la couche écailleuse hydrophobe qui s'oppose à la pénétration des solutions.

D'après les ressources bibliographiques [36], l'addition de la triéthanolamine dans le bain de teinture par les colorants directs est recommandée pour l'obtention de bons unissons.

b. Influence de la triéthanolamine sur l'état du colorant

Actuellement, la technologie de l'ennoblissement la plus répandue est celle de l'utilisation du milieu aqueux. Dans le bain de teinture, l'eau joue le rôle de véhiculeur du colorant. Si on plonge la fibre dans l'eau, certaines interactions fibres- fibres sont remplacées par des interactions fibre-eau, d'où ouverture de la structure et facilité de pénétration du colorant.

Dans les conditions réelles de teinture (concentration $>10^{-2}$ moles/l), tous les colorants ont tendance à s'associer. Cette association est due à l'interaction des molécules de colorant dans le bain aqueux par l'intermédiaire de différentes interactions à savoir:

- liaisons hydrogènes se formant entre les groupes polaires des auxochromes et les atomes électronégatifs des chromophores de la molécule de colorant,
- liaisons intermoléculaires de Van der Waals se formant entre les groupes d'atomes de colorants polaires ou non polaires,
- liaisons hydrophobes se formant entre les groupes non polaires.

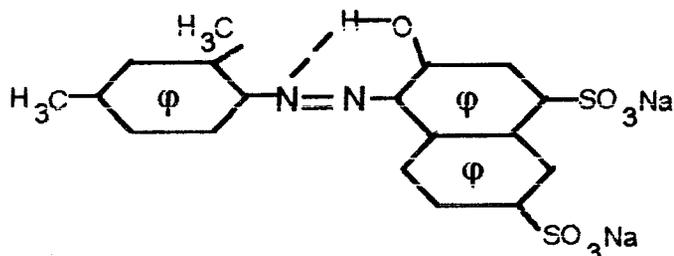
Les recherches sur l'association des colorants acides ont montré que la diminution du nombre de groupements sulfoniques conduit à l'augmentation de la possibilité d'association des ions du colorant dans la solution [37].

Le colorant utilisé possède deux groupements sulfoniques qui lui donnent une assez bonne solubilité. le rôle des groupes ionisés sur l'efficacité de solubilité des colorants organiques dans l'eau a été bien étudié [38,39]

La présence de groupes alkyles ($-CH_3$) donnent à ce colorant une faible action attractive, ce qui les rend presque inactifs par rapport aux groupes sulfoniques. Le rôle des groupes non ionisés introduits dans la molécule de colorant a aussi été étudié [40,41]

Le groupe hydroxyle ($-OH$), se place dans une position orto par rapport au groupe azoïque ($-N=N-$) et peut former ainsi une liaison hydrogène intramoléculaire permettant la diminution de la possibilité de réaction avec les autres molécules de

colorant par liaison hydrogène; d'où la non possibilité aux molécules de colorant de s'associer



En comparant les colorants directs, dont les dérivés azoïques se distinguent par la longueur des molécules [42]; ces auteurs ont déterminé la formation de complexes colorant-solvant organique en particulier colorant - triéthanolamine. Il est possible que la formation de la liaison intramoléculaire dans le colorant étudié empêche la formation du complexe.

En présence du solvant organique, la dimensions des particules de colorant diminue à température ordinaire. Par exemple, pour le colorant direct diazo noir le rayon de la particule est de $26,810^{-8}$ cm à 25°c et, en présence de la pyridine, il est $7,15 10^{-8}$ cm [42].

La solvatation des molécules de colorants par les solvants organiques hydrophiles diminue la charge électronégative du colorant. [43]. Elle forme une couche protectrice et empêche l'association des anions du colorant dans la solution.

L'étude des solutions aqueuses des colorants acides a intéressé de nombreux chercheurs. En effet, l'absorption du colorant sur la fibre et donc la teinture dépend de son état dans la solution. [44]

Afin de voir l'état du colorant étudié dans la solution en présence et en absence de la triéthanolamine, nous avons eu recours à la spectrophotométrie.

L'étude des spectres d'absorption des solutions de colorant pourra nous renseigner sur l'état du colorant.

Lors de nos expériences, nous avons enregistré les spectres d'absorption des différentes solutions de colorant avec des concentrations de 0.01, 10, 30, et 50g/l avec et sans triéthanolamine.

D'après les résultats obtenus, nous remarquons sur la figure (39) que le pic d'absorption pour la concentration de 0,01g/l est bien distinct $\lambda=510\text{nm}$. Au fur et à mesure que la concentration du colorant augmente nous remarquons un élargissement de la bande dans le domaine du maximum d'absorption à $\lambda =520\text{nm}$ et l'apparition progressive d'un deuxième pic dans le domaine des petites longueurs d'ondes

$\lambda = 430\text{nm}$ caractérisant l'état d'agrégation [45] ; ce qui signifie que le colorant se trouve sous forme d'agrégats de différentes dimensions ce qui confirme les résultats de teinture obtenus aux grandes concentrations du colorant.

En ajoutant la triéthanolamine dans la solution de colorant, on observe un petit déplacement du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'ondes, c'est à dire un effet bathochrome ce qui témoigne la formation des produits solvatés (désagrégation des particules [45] du colorant) et l'atténuation du deuxième pic caractérisant la formation d'agrégats.

La triéthanolamine est un solvant organique qui augmente considérablement la solubilité du colorant. Outre cela, elle provoque le gonflement des fibres. Elle doit en principe augmenter la quantité de colorant dans les fibres ce qui n'est pas été obtenu au cours de notre étude. Etant une base, la triéthanolamine a due neutraliser une partie de l'acide du bain ce qui a diminué la quantité de colorant absorbé.

Sur la base de notre étude, nous pouvons conclure que la quantité de la triéthanolamine proposée doit être inférieure à 0.2% , mais si le pH de la solution de teinture est inférieur à 4 nous devons redéterminer cette quantité de triéthanolamine nécessaire.

D'après les résultats de teinture , nous avons remarqué une montée et une saturation de colorant trop rapides à pH très acide et une agrégation du colorant aux grandes concentrations. Pour cela, nous proposons l'introduction d'une faible quantité de triéthanolamine (selon la nature du colorant) afin de régler le problème de l'unisson en jouant le rôle d'un égalisant de teinture.

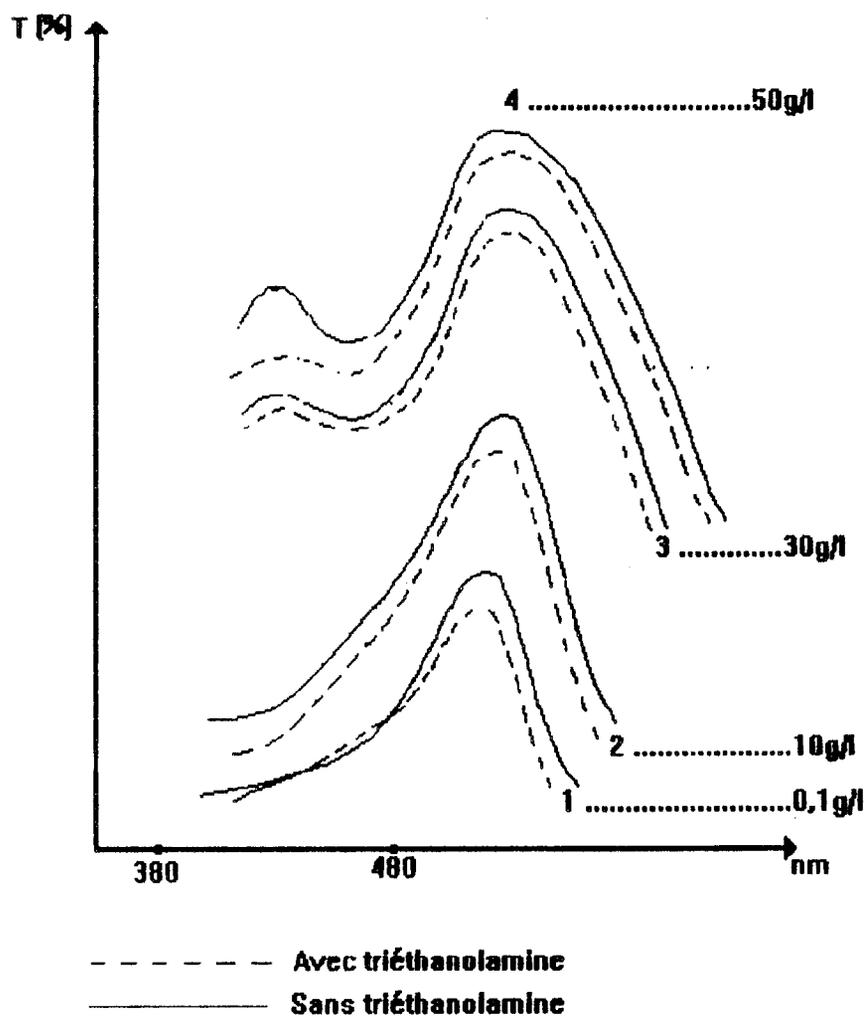


Fig.39- Spectres d'absorption du colorant acide écarlate

CONCLUSION

L'étude menée nous a permis de mieux comprendre l'absorption de l'acide chlorhydrique et celle de l'acide acétique. Nous avons observé que l'absorption dépend du pH du bain. Toutefois, elle est plus importante aux faibles pH. Mais, toute la quantité de l'acide n'est pas épuisée; ce qui n'est pas le cas pour les solutions à pH acides plus élevés (figure 21).

L'absorption du colorant acide écarlate est aussi fonction du pH. Les grandes concentrations (supérieures à 12%) de colorant, provoquent une aggrégation assez importante du colorant dans le bain de teinture. Au fur et à mesure que la concentration du colorant dans le bain augmente dans la fourchette de 1 à 12%, la saturation s'obtient plus rapidement aux faibles pH ce qui est peut être dû à l'encombrement stérique du colorant à l'intérieur des fibres; (volume des fibres non accessible) ce qui empêche la diffusion des molécules de colorant. Et, aux pH plus élevés, le blocage des anions carboxyliques n'est pas assez important d'où diminution de la quantité de fonctions basiques libérées ce qui a entraîné une faible quantité de colorant absorbé.

Les résultats de la triéthanolamine sur le gonflement des fibres et la diminution de l'aggrégation du colorant dans le bain; semblent intéressants. Cependant, nous avons constaté une diminution de la quantité de colorant absorbé avec l'augmentation de la concentration de la triéthanolamine dans le bain de teinture (augmentation du pH, et solvation des molécules de colorant).

Comme l'exocuticule freine la pénétration du colorant à l'intérieur de la fibre, et que la triéthanolamine a provoqué un bon gonflement, donc pour une bonne profondeur des tons on propose d'ajouter vers la fin de la teinture la triéthanolamine en faible quantité (selon la nature du colorant) afin d'avoir un bon volume de pénétration et éviter l'encombrement stérique des molécules de colorant ce qui nous permettra une bonne régularisation de la montée du colorant et bien épuiser le bain car le blocage du colorant dans le bain ne permet pas d'avoir:

- un bon rendement tinctorial
- difficulté de nuançage,

ABREVIATIONS UTILISEES

A	Angstrom
μ	Micron
V	volt
g	Gramme
eq.g	Equivalent-gramme
Lys.	lysine
Arg.	arginine
His.	histidine
Pourc.	Pourcentage
Conc.	Concentration
Col.	Colorant

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 Joachim H.
Teinture, Impression, Finissage, l'Ecologie paramètre de la qualité. I.T.B.
France, Vol.3, 1994, p.8.
- 2 Louisot P.
Biochimie générale et médicale, structurale, métabolique,
sèmeiologique. pp,191.325.361.754.756. Simep.Paris.1983
- 3 Naidja A.
Action catalytique des argiles du type smectite, dans les réactions
biochimiques.Thèse.Mulhouse 1988, p.5
- 4 Kruth J.
Biologie cellulaire et moléculaire. Etudes médicales et biologiques.
Ed. Hermann. Paris. 1978.
- 5 Pauling L. , Pauling P.
Ed. "chimie" Moscou 1978, p. 430.
- 6 Linederstren L.L.
Médicales Lectures, Proteines and enzymes Stanford Univ,
Press,Stanford California 1952.
- 7 Pauling L., Corey R.B.
Proc int wool Text, Reaserch Australia 1955, Ed. 1956, p.249.
- 8 Kritchevski GE., Kortchaguin MV., Senachov AV.
Technologie chimique des matières textiles. Ed. "industrie légère"
Moscou 1985, p.67.
- 9 Sanger F.
Currents in Biochemical Reaserch D.E. Grein Ed . Wiley, New-York,
1956, p. 434.
- 10 Novoradovskaya T.S., Sadova.
Chimie et technologie chimique de la laine. Ed. "industrie légère".
Moscou 1986.
- 11 Pankratov.M.A., Gapanova.V.P.
Fibres textiles. Ed. " industrie légère" . Moscou 1986, p.163.

- 12 Drean I.
 Monographie sur les MT. Textilverdlung ENSITM. , Mulhouse 10.1989
- 13 Knott.I.
 I.S.I.Textile.Centexbel-Verviers (Seminaire ENSITM. Mulhouse1990).
- 14 Bradbury.J.H.,
 Structure and Chemistry of Keratin fibers Advan.Protein. Chem., Vol.27,
 1973, pp.111-121.
- 15 Sadov F.I. , Kortchaguine M.V., MatetskiA.I.
 Technologie chimique des matières fibreuses. Ed."industrie légère"
 Moscou 1968.
- 16 Alexander P., Chadson R.F.
 Physique et chimie de la laine. Traduction de l'anglais. Ed. chimie
 Moscou 1958, p. 283.
- 17 Parissot A., Derminot I.
 Evolution des acides aminés de la laine soumise à des traitements
 alcalins à différentes températures, Bull. Inst.Text. de France,
 Vol.24.,N°149,1970, pp. 604-615.
- 18 Tasdhomme M.
 Séparation d' acides et dérivés dans les hydrolysats de laine par la
 méthode d'autoanalyse sur échangeurs d'ions. Bull. de l'Inst. Text. de
 France. Vol.24, N°147, 1970, pp.238-241.
- 19 Eskwinde N.L.
 Chemistry of Natural Protein Fibers Ed. Asquith.R.S. "Plenum Press",
 New york, London,1977.
- 20 Tortchinski Y.
 Groupes sulfhydriques et dissulfures des protéines. Moscou. 1971, p. 77.
- 21 Zahn H.
 Oxidative Fibreriausrüstung und oxidative Bleiche von Woole aus der
 chemischen Sicht, Textilveredlung Vol.17, N°10 ,1982, pp. 421-440.

- 22 Colowick S.P. Kaplan N.O.
 Methodes in enzymology, Ed. Hirs C.H.W. "Academic Press", New York, London, 1967, p. 485.
- 23 Hedayattollah M.
 Les colorants synthétiques 1^{er} Ed. 4^e trimestre. Presses Universitaires de France. 1976, p. 20.
- 24 Fiscus G. Grunewald D.
 Ennoblement textile. Ed." Hight Textil". Mulhouse. 1991.
- 25 Melnikov B. Blinitcheva I.
 Bases théoriques de la technologie de teinture des matières fibreuses Moscou. 1978, p.127.
- 26 Vikkerstaff T.
 Chimie physique de la teinture. Traduction anglaise. Moscou 1965.
- 27 Allinger N.L., Cava M.P., Johnson C.R., Stevens C.L.
 Chimie organique des molécules, Vol.1, 5^e Ed. Univ. Mc Graw Hill. 1982, p.195.
- 28 Pcheline V.
 Mesures des activités des ions hydrogènes, Moscou. 1955, pp.18-20
- 29 Asquith R.S.
 Chemistry of natural protein fibers. Ed." Plenumm press", New York, London. 1977, p.155.
- 30 Zahn H. Journ.Soc.Dyers.Colour, N°.76, New- York 1960, p.226.
- 31 Hill E. Melliand Textilber 40, Allemagne.1959, p.893.
- 32 Talovikova L.V., Senakhov A.V, Novoradovskaia T.S.
 Influence des intensificateurs sur la thermodynamique de teinture de la laine avec les colorants acides à basses températures. Technologie de l'industrie textile N°6, 1978, pp.81-84.

- 33 Scheppard.S.
 Rew. of. Mol. Phys. Vol.14, 1942, p.303.
- 34 Zimmerman G. S.
 Electrochem. Vol.60, 1956, p.566.
- 35 Belenkj L.I.
 Bases physico- chimiques du finissage de l'industrie textile.
 Moscou,1976, p.241
- 36 Melnikov B.N. Moriganov A.P.
 Travaux de I.C.T.I. 8, Moscou 1958, p.50.
- 37 Toshiro J., Minora S.
 Journ.Soc. Text. and Ind. Japan.Vol.16, N°7. 1960, p 571-574.
- 38 Bird C.L.
 Journ. Soc. Dyers and Colour. Vol.70., N°2, New York1954,p.68-77.
- 39 Melnikov B.N. Moriganov A.P.
 solubilité des colorants directs et acides. Revue de chimie
 colloïdale. Moscou. N°2, 1955, p.99-106.
- 40 Patterson D. Sheldon R.
 Journ.Soc.Dyers and colour Vol.76, N°3, New York.1960, p.178-186.
- 41 Mc Dowell W. Weingarten R.
 Melliland Textilber. Vol. 50, N° 11 ,1969, Allemagne pp.1340-1344.
- 42 Melnikov B. et Moriganov P.
 Théorie et pratique d'intensification du procédé de teinture.
 Ed. "Industrie Légère" Moscou .1969, p.76-79.
- 43 Batounova N. Melnikov B.
 Revue de chimie colloïdale. N°3, Moscou.1969, p.31.

44 Terenine A.N. Photométrie des molécules de colorant 1967, P.616.

45 Coates E.

Journ. Soc. Dyers. and colour Vol 85, N°8, New-York.1969, p.355-368.

ANNEXE 1

Tableau II: Titrage de la solution de HCl avant traitement (12ml)

Volume de NaOH 0,1N (ml)	pH
0	1,25
1,00	1,30
2,00	1,35
3,00	1,40
5,00	1,60
7,00	1,85
8,00	2,00
9,60	2,55
10,00	2,90
10,10	3,00
10,20	3,15
10,30	3,45
10,40	4,15
10,46	5,40
10,50	7,30

Tableau III: Titrage de la solution de HCl après traitement (12ml)

Volume de NaOH 0,1N (ml)	pH
0	1,45
1,00	1,50
2,00	1,60
3,00	1,70
4,00	1,85
5,00	2,10
6,00	2,50
7,00	4,95
7,10	6,20
7,14	6,95
7,15	7,75

Tableau IV: Titrage de la solution de HCl
avant traitement (8ml)

Volume de NaOH 0,1N (ml)	pH	Volume de NaOH 0,1N (ml)	pH
0	1,50	4,90	1,90
0,20	1,50	5,00	1,92
0,40	1,50	5,10	1,95
0,80	1,50	5,20	1,98
1,00	1,50	5,30	2,00
1,40	1,50	5,40	2,00
1,80	1,55	5,50	2,00
2,00	1,55	5,60	2,10
2,40	1,60	5,80	2,15
2,60	1,60	5,90	2,18
2,80	1,60	6,00	2,20
3,00	1,65	6,10	2,25
3,20	1,65	6,20	2,30
3,40	1,65	6,70	2,60
3,60	1,70	6,74	2,65
3,70	1,70	6,80	2,75
3,78	1,75	6,96	2,90
4,00	1,75	7,00	3,00
4,20	1,78	7,15	3,50
4,40	1,80	7,20	4,00
4,50	1,83	7,24	6,00
4,60	1,85	7,26	9,30
4,70	1,88	7,35	10,00
4,80	1,88		

Tableau V Titrage de la solution de HCl
après traitement (8ml)

Volume de NaOH 0,1N (ml)	pH
0	1,70
0,20	1,70
0,40	1,70
0,60	1,75
0,80	1,80
1,00	1,80
1,20	1,85
1,60	1,92
1,80	1,95
2,00	2,00
2,20	2,10
2,40	2,25
2,60	2,25
2,80	2,35
3,00	2,50
3,20	2,70
3,40	3,00
3,50	3,25
3,60	3,55
3,62	3,70
3,68	4,15
4,00	8,20

Tableau VI Titrage de la solution de HCl
avant traitement (4ml)

Volume de NaOH 0,1N (ml)	pH	Volume de NaOH 0,1N (ml)	pH
0	1,70	2,60	2,15
0,20	1,70	2,70	2,20
0,38	1,75	2,80	2,25
0,40	1,75	2,90	2,30
0,60	1,75	3,00	2,38
0,80	1,80	3,10	2,48
0,90	1,80	3,24	2,60
1,00	1,80	3,40	2,70
1,20	1,85	3,55	2,80
1,40	1,85	3,66	2,95
1,60	1,90	3,68	3,00
1,80	1,95	3,72	3,10
2,00	2,00	3,75	3,20
2,20	2,02	3,82	3,60
2,40	2,10	3,90	6,40
2,50	2,10	3,93	9,80

Tableau VII Titrage de la solution de HCl après traitement (4ml)

Volume de NaOH 0,1N (ml)	pH
0	2,30
0,20	2,35
0,40	2,50
0,60	2,55
0,80	2,60
1,00	2,85
1,04	2,90
1,08	3,00
1,12	3,10
1,22	3,45
1,30	3,80
1,34	4,10
1,36	4,40
1,41	4,80
1,44	5,10
1,50	6,50
1,52	8,15
1,58	9,10
1,60	9,70

Tableau VIII Titrage de la solution de HCl avant traitement (2ml)

Volume de NaOH 0,1N (ml)	pH
0	2,10
0,20	2,10
0,40	2,15
0,62	2,20
0,70	2,20
0,80	2,25
1,05	2,30
1,10	2,35
1,12	2,35
1,16	2,40
1,20	2,40
1,23	2,45
1,30	2,48
1,36	2,50
1,54	2,70
1,60	2,75
1,70	2,80
1,76	3,00
1,84	3,25
1,90	3,70
1,94	3,50
2,00	9,40
2,02	10,30

Tableau IX Titrage de la solution de HCl
après traitement (2ml)

Volume de NaOH 0,1N (ml)	pH
0	2,85
0,10	3,00
0,13	3,05
0,20	3,25
0,28	3,55
0,34	4,10
0,42	5,00
0,46	5,70
0,50	6,85
0,52	8,35
0,56	9,50
0,60	10,00
0,80	11,05
1,00	11,50

Tableau X Titrage de la solution de CH₃COOH
avant traitement (12ml)

Volume de NaOH 0,1N (ml)	pH	Volume de NaOH 0,1N (ml)	pH
0	3,10	7,00	5,15
1,00	3,85	8,00	5,40
2,00	4,15	9,00	5,70
3,00	4,40	10,00	6,46
4,00	4,60	10,20	6,65
5,00	4,75	10,28	6,85
6,00	4,95	10,36	7,05

Tableau XI Titrage de la solution de CH_3COOH
après traitement (12ml)

Volume de NaOH 0,1N (ml)	pH	Volume de NaOH 0,1N (ml)	pH
0	3,55	6,80	5,35
1,00	4,00	7,00	5,40
2,00	4,35	7,60	5,55
3,00	4,55	8,00	5,75
4,00	4,75	8,40	5,95
5,00	4,95	8,80	6,25
6,00	5,00	9,00	6,50
6,10	5,15	9,12	6,75
6,42	5,25	9,18	7,00
6,60	5,30	9,40	10,15

Tableau XII Titrage de la solution de CH_3COOH
avant traitement (8ml)

Volume de NaOH 0,1N (ml)	pH	Volume de NaOH 0,1N (ml)	pH
0	3,15	4,80	5,05
0,20	3,35	4,88	5,10
0,30	3,45	4,96	5,10
0,36	3,50	5,00	5,15
0,42	3,55	5,24	5,20
0,50	3,60	5,44	5,30
0,56	3,65	5,54	5,35
0,64	3,70	5,60	5,35
0,70	3,75	5,72	5,40
0,78	3,80	5,84	5,50
0,90	3,85	6,14	5,56
1,01	3,90	6,30	5,80
1,16	4,00	6,44	5,90
1,40	4,10	6,52	6,00
1,88	4,25	6,58	6,10
2,38	4,40	6,72	6,30
2,48	4,40	6,80	6,50
2,72	4,50	6,88	6,90
3,10	4,60	6,94	7,50
3,54	4,70	6,98	9,00
3,82	4,80	7,00	10,00
4,00	4,80		

Tableau XIII Titrage de la solution de CH_3COOH
après traitement (8ml)

Volume de NaOH 0,1N (ml)	pH
0	3,55
0,20	3,65
0,40	3,75
0,60	3,85
0,80	3,95
1,00	4,05
1,40	4,15
1,80	4,30
2,40	4,50
3,00	4,65
4,00	4,98
5,00	5,35
6,00	6,85
6,06	7,50
7,15	7,50

Tableau XIV Titrage de la solution de CH_3COOH
avant traitement (4ml)

Volume de NaOH 0,1N (ml)	pH	Volume de NaOH 0,1N (ml)	pH
0	3,30	2,42	5,05
0,40	3,85	2,80	5,30
,060	4,00	3,00	5,50
0,80	4,25	3,24	5,70
1,02	4,30	3,30	5,85
1,10	4,35	3,42	5,95
1,20	4,40	3,57	6,20
1,40	4,50	3,67	6,50
1,60	4,60	3,75	7,30
2,00	4,80	3,80	9,30

Tableau XV Titrage de la solution de CH_3COOH
après traitement (4ml)

Volume de NaOH 0,1N (ml)	pH
0	4,05
1,00	4,15
2,00	5,20
2,40	5,50
2,80	6,25
2,82	6,45
2,86	6,65
2,95	7,00
2,96	7,95

Tableau XVI Titrage de la solution de CH_3COOH
avant traitement (2ml)

Volume de NaOH 0,1N (ml)	pH
0	3,50
0,20	3,85
0,40	4,15
0,60	4,40
0,70	4,50
0,82	4,60
0,86	4,65
0,94	4,75
1,02	4,80
1,08	4,85
1,20	4,95
1,26	5,00
1,32	5,10
1,44	5,25
1,50	5,35
1,58	5,50
1,66	5,65

Tableau XVII Titrage de la solution de CH_3COOH
après traitement (2ml)

Volume de NaOH 0,1N (ml)	pH
0	4,35
0,20	4,55
0,40	4,75
0,50	4,85
0,60	4,95
0,70	5,05
0,77	5,10
0,84	5,25
0,90	5,35
0,98	5,50
1,20	6,65
1,22	7,80