

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة عبد الحميد ابن باديس مستغانم

Université Abdelhamid ben Badis de Mostaganem

كلية العلوم الدقيقة والإعلام الآلي

Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique



قسم الكيمياء

Département de chimie

Date de dépôt..... Sous le n° :...../2017

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Analyses Spectrales en Chimie

Thème

**Analyse spectrale et quantitative d'un
mélange binaire**

Présenté par :

M^{elle} BELALIA Zohra

Soutenu le : 28/05/2017

Devant le jury composé de :

Président:	Pr BESTANI Benaouda	Université de Mostaganem
Examineur:	Pr BELOUATEK Aissa	Université de Mostaganem
Encadreur:	Pr BENDERDOUCHE Nouredine	Université de Mostaganem

ANNEE UNIVERSITAIRE 2016/2017

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction

Générale.....01

Chapitre I : Les colorants

I. Généralités sur les colorants.....02

I.1. Définition d'un colorant.....02

I.2. Constitution et couleur.....03

I.3. Utilisation et application des colorants.....04

I.4. Classification des colorants.....04

I.4.1. Classification chimique05

I.4.1.1- Colorants azoïques05

I.4.1.2- Colorants anthraquinoniques05

I.4.1.3- Colorants indigoïdes06

I.4.1.4- Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane.....06

I.4.1.5- Les phtalocyanines07

I.4.1.6- Colorants nitrés et nitrosés.....07

I.4.1.7- Les colorants xanthène08

I.4.2- Classification tinctoriale08

I.4.2.1- Les colorants à mordants08

I.4.2.2- Les colorants acides ou anioniques.....09

I.4.2.3- Colorants directs (ou substantifs).....09

I.4.2.4- Colorants cationiques (ou basiques).....10

I.4.2.5- Colorants à complexe métallique.....10

I.4.2.6- Colorants réactifs.....11

I.4.2.7- Colorants au soufre.....11

I.4.2.8- Colorants de cuve et leurs leuco esters.....12

I.4.2.9- Colorants azoïques insolubles.....12

I.4.2.10- Colorants dispersés ou Plast solubles.....13

I.4.2.11- Colorants d'oxydation.....13

I.4.3. Les pigments.....13

I.5. Les colorants et l'environnement.....14

I.5.1. Pollution engendrée par les colorants.....	14
I.6. Toxicité des colorants.....	14
II. Traitements des effluents colorés.....	15

Chapitre II : Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

II.1.Introduction.....	16
II.2 .Domaine Spectral.....	16
II.3. Principe.....	16
II.4.Loi de Beer-Lambert.....	16
II.4.1.Additivité des absorbances.....	17
II.4.2.Limites.....	17
II.4.3-Conditions de validité de la loi de Beer-Lambert.....	18
II.5. Appareillage.....	18
II.6. Applications de la spectrophotométrie.....	19
II.6.1. Analyse quantitative.....	19
II.6.2. Analyse qualitative.....	19
II.6.3. Autres applications.....	20
II. 5.Les avantages.....	20

Chapitre III : Les différentes méthodes d'analyse

III.1. Méthode simultanée d'équation.....	21
III.2. Spectrophotométrie de différence.....	22
III.3. Méthode de spectre de rapport d'Absorbance.....	22
III.4 .Spectrophotométrie dérivée (DS).....	24
III.4.1. Introduction.....	24
III.4.2. Application analytique de la spectrophotométrie dérivée.....	24

Chapitre IV : Partie expérimentale

IV.1. Choix des colorants.....	25
IV.2. Préparation des solutions de colorants Bleu de Méthylène, Rhodamine B et Vert de Malachite.....	27
IV.2.1. Préparation de la solution mère.....	27
IV.2.2. Préparation de la solution fille.....	27
IV.3 : Spectres d'absorption en UV-Visible.....	28
IV.4 : Etablissement de la Courbe d'étalonnage.....	28

IV.5 : Préparation d'une solution composée de deux colorants (Bleu de Méthylène et Rhodamine B).....	33
IV.6 : Préparation d'une solution composée de deux colorants (Bleu de Méthylène et Vert de Malachite).....	35
Conclusion.....	47
Référence bibliographique.....	48
Annexe.....	51

Introduction Générale

Différentes méthodes spectrophotométries ultraviolet et visible sont employées dans l'analyse à plusieurs éléments simultanée. De telles méthodes sont basées sur l'enregistrement et traiter mathématiquement des spectres d'absorption. Ce travail est principalement concentré sur la méthode simultanée d'équation, les spectres de rapport d'absorbance.

L'analyse des échantillons avec de nombreux composants présente un défi important dans l'analyse moderne. [1] L'analyse à plusieurs éléments a devenu des matières les plus attrayantes pour les chimistes analytiques en dernières années, dans les domaines en tant que chimie clinique, analyse de drogue, lutte contre la pollution,... etc [2].

L'utilisation des méthodes traditionnelles comme l'extraction est tout à fait difficile parce que les techniques d'extraction exigent la grande consommation dissolvante, avec accompagner des risques de la perte ou de la contamination d'analyste, et la possibilité de séparation inachevée. Le procédé peut être cher et long [1].

Des techniques spectrophotométries ultraviolet et visible sont principalement employées pour l'analyse à plusieurs éléments réduisant au minimum de ce fait la tâche encombrante de séparer des interférents et de permettre la détermination d'un nombre croissant d'analyses, par conséquent réduisant la durée de l'analyse et le coût [3].

Des méthodes spectrophotométries ultraviolet et visible à plusieurs éléments offrent les avantages suivants : [4] évitant l'extraction antérieure de techniques de séparation par exemple, la concentration des constituants, et les étapes de nettoyage qui pourraient être exigées ; des données spectrales sont aisément acquises facilement ; le processus est rapide, précis, et simple ; applicabilité large aux systèmes organiques et inorganiques ; limites de détection typiques de 10^{-4} à 10^{-5} M et sélectivité moyenne à élever.

Listes des figures

Figure I.1. Structure de colorants.....	02
Figure I.2. Azobenzène.....	05
Figure I.3. Squelette anthraquinonique.....	06
Figure I.4. Squelette indigoïde.....	06
Figure I.5. Structure du triphénylméthane.....	07
Figure I.6. Structure de base des phtalocyanines.....	07
Figure I.7. Structure de base des colorants nitrés et nitrosés.....	08
Figure I.8. Xanthines.....	08
Figure 1.9. Colorant C.I.mordant bleue 9.....	09
Figure I.10. Colorant C.I. Acide rouge 27.....	09
Figure I.11. Colorant CI direct Bleue 1.....	10
Figure I.12. Colorant CI vert basique 4.....	10
Figure I.13. Bleu Acide. 158.....	11
Figure I.14. Jaune de Soufre.4.....	11
Figure 1.15. Colorant CI Disperse jaune 3.....	12
Figure I.16. Pigment synthétique.....	13
Figure II.1. Principe de l'absorption de la lumière mono chromatique.....	16
Figure II.2. Schéma d'un spectrophotomètre	18
Figure III.1. Spectres d'absorption de Bleu de Méthylène à différentes concentrations.....	23
Figure IV.1. Structure chimique du Bleu de Méthylène.....	25
Figure IV.2. Structure chimique du Rhodamine B.....	25
Figure IV.3. Structure chimique du Vert de Malachite.....	26
Figure IV.4. Spectre d'absorption dans le domaine Visible du Bleu de Méthylène, Rhodamine B et Vert de Malachite.....	28
Figure IV.5. Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène à $\lambda_{max}=665$	29
Figure IV.6. Courbe d'étalonnage du la Rhodamine B à $\lambda_{max}=554$ nm.....	30
Figure IV.7. Courbe d'étalonnage du Vert de Malachite à $\lambda_{max}=615$ nm.....	30
Figure IV.8. Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène à $\lambda_{max}=554$ nm.....	31
Figure IV .9. Courbe d'étalonnage du Bleu de méthylène à $\lambda_{max}=615$ nm.....	32
Figure IV.10. Courbe d'étalonnage du Vert de Malachite à $\lambda_{max}=665$ nm.....	33

Figure IV.11. Spectre d'absorption dans le Visible du Bleu de Méthylène et de Rhodamine B et du mélange à différentes concentrations.....34

Figure IV.12. Spectre d'absorption dans le Visible du mélange de Bleu de Méthylène et Rhodamine B.....35

Figure IV.13 .Spectre d'absorption dans le Visible de Bleu Méthylène et Vert de Malachite et du mélange à différentes concentrations.....36

Figure IV.14. Spectre d'absorption dans le Visible du mélange du Bleu de Méthylène et Vert de Malachite.....37

Figure IV.15. Courbe d'étalonnage $\Delta y(\frac{A_{BM}}{RhB5}) = f(C_{BM})$40

Figure IV. 16. Courbe d'étalonnage de $\Delta y(\frac{A_{RhB}}{A_{BM5}}) = f(C_{RhB})$ et $\Delta y(\frac{A_{BM}}{A_{VM}}) = f(C_{BM})$ 42

Figure IV.17 .Courbe d'étalonnage $\Delta y(\frac{A_{VM}}{A_{BM1}}) = f(C_{VM})$43

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Couleurs absorbées en fonction de la longueur d'onde.....	04
Tableau I.2: Classification des colorants.....	05
Tableaux IV.1 : Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène, Rhodamine B et du Vert de Malachite.....	26
Tableau IV.3 : Valeurs d'absorbance = f(C) à λ_{max} = 665 nm,615 nm 554 nm pour le Bleu de Méthylène Vert de Malachite et Rhodamine B respectivement.....	29
Tableaux IV.4 : Valeurs d'absorbance = f(C) à 554 λ_{max} nm pour le Bleu de Méthylène et à λ_{max} =665 nm pour la Rhodamine B.....	31
Tableau IV.5 : Valeurs d'absorbance = f(C) à λ_{max} = 665 nm pour le Vert de Malachite et à λ_{max} = 615 nm pour Bleu de Méthylène.....	32
Tableau IV.10 : Valeurs $\Delta y(\frac{A_{BM}}{RhB5})=f(C_{BM})$	40
Tableau IV.11 : valeurs $\Delta y(\frac{A_{RhB}}{A_{BM5}})=f(C_{RhB})$ et $\Delta y(\frac{A_{BM}}{A_{VM}}M)=f(C_{RhB})$	42
Tableau IV.12 : Valeurs $\Delta y(\frac{A_{VM}}{A_{BM1}})=f(C_{VM})$	43
Tableau IV.13 Résultats de calcul des concentrations par la « Méthode simultanée d'équation » et « Méthode de spectre de rapport d'Absorbance » pour le mélange Bleu de Méthylène et la Rhodamine B.....	44
Tableau IV.14 : Résultats de calcul des concentrations par la « Méthode simultanée d'équation » et « Méthode de spectre de rapport d'Absorbance » pour le mélange Bleu e Méthylène et le Vert de Malachite.....	45

CHAPITRE I : Les Colorants

I. Généralités sur les colorants

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [5]. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés Comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [6].

Exemples de structures de colorants :

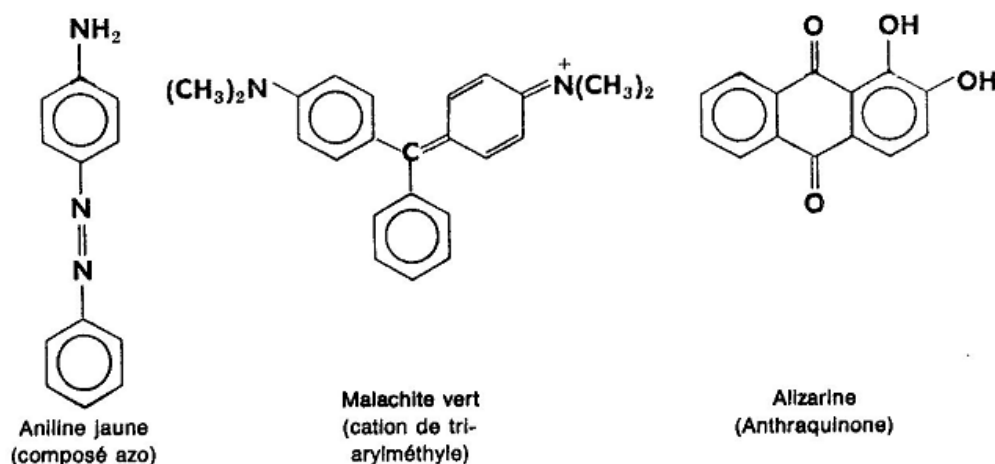


Figure I.1. Structure de colorants

I.1. Définition d'un colorant

Les colorants sont des composés organiques capables d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir, ou de diffuser les radiations complémentaires, cette propriété résulte de l'introduction, dans leurs molécules de certains groupements d'atomes insaturés appelés «chromophores» qui sont des groupements : $C=O$, $C=S$, $-C=N$, $N=N$, $-N=O$, $-NO_2$, les molécules ainsi transformés deviennent chromogènes.

Les chromogènes n'acquièrent des possibilités tinctoriales que par association à d'autres groupes d'atomes introduits eux aussi dans les molécules et dénommés autochromes.

Les autochromes sont essentiellement les groupes $-NR_2$, $-OH$, $-SH$, $-SO_3H$ et $-COOH$ et quelques-uns de leurs dérivés, ils possèdent des électrons non liants et les transitions impliquant des électrons sont responsables de leurs effets.

Un colorant comporte essentiellement des groupes chromophores et des groupes auxochromes, la multiplicité et la complexité structurale de ces colorants résident dans les variétés possibles de chacun de ces groupes, ainsi que leurs associations selon la nature des fibres à teindre [7].

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères (Zawlotzki guivarch, 2004):

- * résistance à l'abrasion,
- * stabilité photolytique des couleurs,
- * résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes.

I.2. Constitution et couleur

L'irradiation d'une matière par la lumière blanche se traduit, selon la structure de cette matière et l'état de sa surface, par les phénomènes suivants :

- Toutes les radiations incidentes sont réfléchies ou diffusées, la matière nous apparaît alors «blanche».
- Toutes les radiations sont absorbées, la matière nous apparaît « noire »
- Une partie des radiations est absorbée sélectivement, la matière nous apparaît «colorée».

A l'intérieur du domaine visible, des bandes plus étroites de longueurs d'onde bien définies.

Ces couleurs peuvent s'obtenir non seulement en produisant de la lumière d'une longueur d'onde bien déterminée mais aussi à partir de la lumière blanche, par absorption de «couleurs complémentaires» apparaissent les perçus des substances qui nous entourent.

Le tableau suivant (**Tableau I.1**) indique les couleurs absorbées et perçues en fonction des longueurs d'ondes de la lumière absorbée [7].

Tableau I.1 : Couleurs absorbées en fonction de la longueur d'onde

Longueur d'onde absorbée en (nm)	Couleur perçue	Couleur absorbée
400 – 435	Jaune vert	Violet
435 – 480	Jaune	Bleu
480 – 490	Orangé	Vert bleu
490 – 560	Rouge	Bleu – vert
560 – 580	Violet	Jaune vert
580 – 595	Bleu	Jaune
595 – 605	Vert bleu	Orangé
605 – 750	Bleu vert	Rouge

I.3. Utilisation et application des colorants

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

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

I.4. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon une classification chimique ou une classification tinctoriale.

La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore (Swamy, 1998).

La classification tinctoriale est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe autochrome.

Le tableau I.2 regroupe les colorants selon les deux types de classification.

Tableau I.2: Classification des colorants

Classification chimique	classification tinctoriale
les colorants azoïques	Les colorants acides ou anioniques.
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants indigoïdes	Les colorants de cuve
Les colorants xanthène	Les colorants directs
Les phtalocyanines	Les colorants à mordants
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants réactifs
	Les colorants ou azoïques insolubles
	Les colorants dispersés

I.4.1. Classification chimique

I.4.1.1-Colorants azoïques

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante, tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matière colorantes, que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène (**Figure I.2.**) sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe azo (- N=N-). Le groupe azo peut être «répété » plusieurs fois dans la molécule pour obtenir des diazoïques, triazoïques, etc. [8].

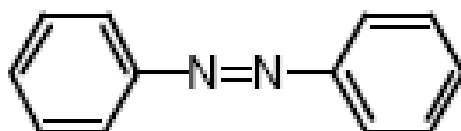


Figure I.2. Azobenzène

I.4.1.2-Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène .La **Figure I.3** montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [8].

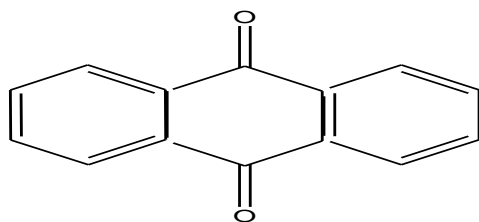


Figure I.3. Squelette anthraquinonique.

I.4.1.3-Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo, déjà utilisé par les Égyptiens il y a quelques milliers d'années. L'indigo est un des plus anciens colorants connus avec la pourpre, qui est un dérivé dibromo-6,6-indigo. Par la suite, des centaines de dérivés ont été synthétisés en fixant des substituants sur la molécule de l'indigo ou en y introduisant de nouveaux atomes (**Figure. I.4.**) ;

De façon générale, les colorants indigoïdes se caractérisent par une remarquable résistance aux traitements de lavage [8].

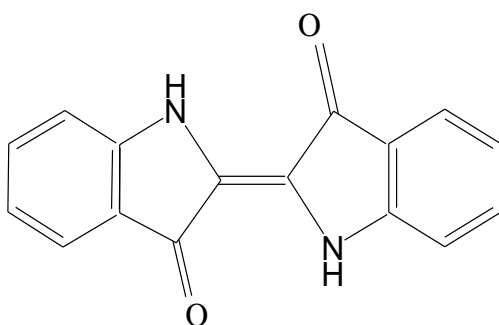


Figure I.4. Squelette indigoïde.

I.4.1.4-Colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane

Les colorants du diphénylméthane et du triphénylméthane (**Figure I.5.**) et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques, la majorité d'entre eux ayant été découverts à la fin du XIX^e et au début du XX^e siècle. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinonique, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances, du jaune au bleu en passant par le rouge et même le vert. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetière et textile pour teindre le nylon, la soie et le coton.

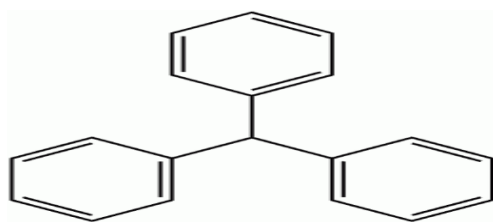


Figure I.5. Structure du triphénylméthane

I.4.1.5-Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre (**Figure I.6**). Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [8].

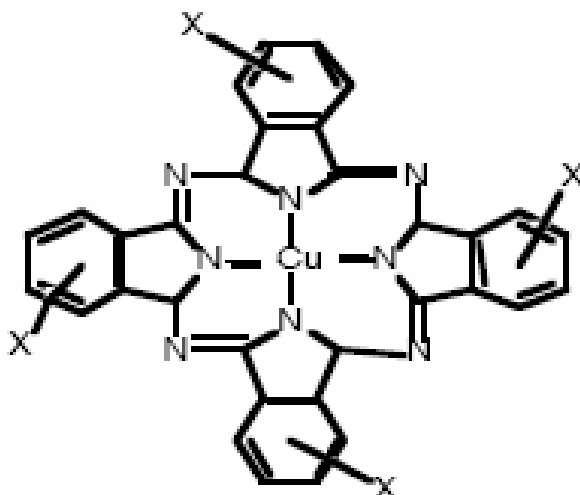


Figure I.6. Structure de base des phtalocyanines

I.4.1.6-Colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne (**Figure I.7**). Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

Les colorants nitrosés sont encore moins nombreux et d'un faible intérêt industriel. Ce sont généralement des complexes métalliques de dérivés nitrosophénols en position ortho [9].

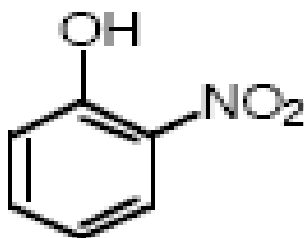


Figure I.7. Structure de base des colorants nitrés et nitrosés

I.4.1.7-Les colorants xanthène

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine (**Figure I.8**). Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [9].

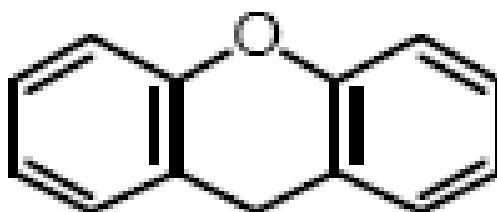


Figure I.8. Xanthène

I.4.2. Classification tinctoriale

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

I.4.2.1-Les colorants à mordants

Ce terme générique a des origines très anciennes : en effet, un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr) avec lesquels les colorants pouvaient ensuite

former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile. Le chrome est en fait le métal le plus utilisé, si bien que les colorants à mordant sont souvent appelés colorants au chrome ou colorants chromatables. Ce sont des colorants solubles dont la particularité et de pouvoir former des complexes avec les ions métalliques, par exemple par l'intermédiaire de deux groupes hydroxy proches l'un de l'autre, ils sont utilisés généralement pour la teinture de la laine. Un exemple de ce type de colorant est représenté en **Figure I.9** [9].

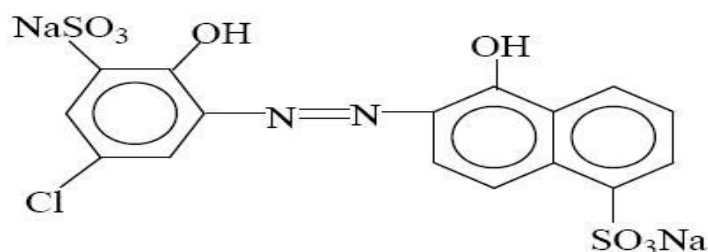


Figure I.9. Colorant C.I.mordant bleue 9

I.4.2.2-Les colorants acides ou anioniques

Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiques, polyamide) en bain acide.ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un plusieurs groupes sulfonâtes permettant leur solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorants est généralement utilisée de nos jours et la palette des nuances réalisables est parmi les plus complètes. La **Figure I.10.** illustre un exemple de ce colorant [10].

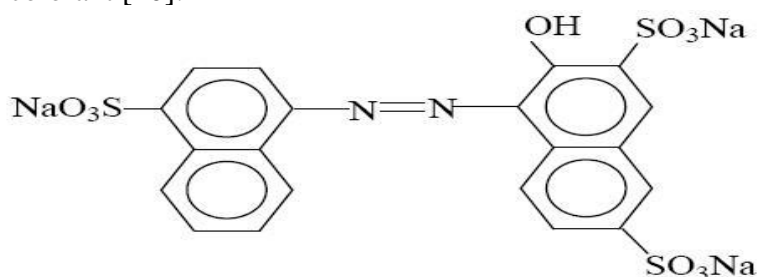


Figure I.10. Colorant C.I. Acide rouge 27

I.4.2.3-Colorants directs (ou substantifs)

Le premier colorant de cette série fut le Rouge Congo qui s'avéra capable de teindre directement le coton sans intervention d'aucun mordant. Les colorants directs également appelés substantifs, ont des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et la structure coplanaire des noyaux aromatiques entrant dans leur constitution. La **Figure I.11.** illustre un exemple de ce colorant.

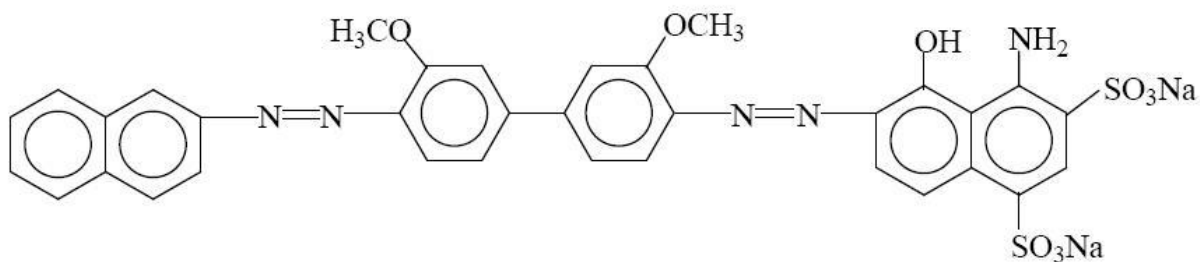


Figure I.11. Colorant CI direct Bleue 1

I.4.2.4- Colorants cationiques (ou basiques)

Alors que les colorants acides, directes, et à mordant comprennent des anions colorés, les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils ont des groupes amino libres ou substitués. En tant que chlorhydrate, ils sont solubles dans l'eau.

L'apparition des fibres acryliques a donné un regain, intérêt à cette classe de colorants, car sur ce type de fibres, on obtient des coloris très solides. (Un modèle de structure est représenté dans la **Figure I.12.**) [10].

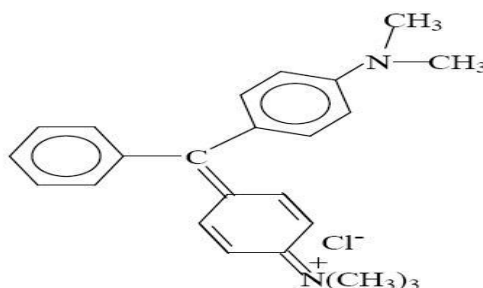


Figure I.12. Colorant CI vert basique 4

I.4.2.5-Colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium. Ces sels sont appelés des mordants. Un mordant est donc un composé chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel traité avant teinture la fibre. Durant le processus de teinture, le complexe insoluble se forme au sein des pores de la fibre, ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre (Un modèle de structure est représenté dans la **Figure I.13.**) [11].

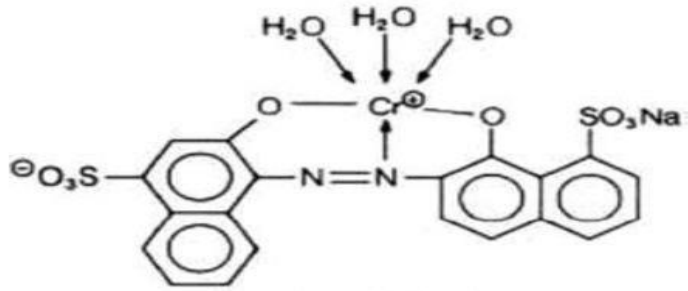


Figure I.13. Acide Bleu. 158

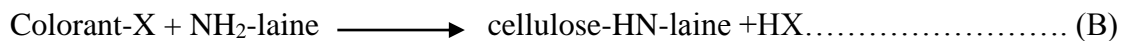
I.4.2.6-Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, par la réaction [12] :

Soit avec les groupes hydroxy de la cellulose :



Soit avec les groupes amino de la laine ou de polyamide.



I.4.2.7- Colorants au soufre

Ils sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou phénols en présence de soufre ou de sulfures. Leur constitution complexe est mal définie. Ces colorants sont insolubles dans l'eau. Leur utilisation en teinture n'est rendue possible qu'en les réduisant en leuco-dérivés présentant de l'affinité pour les fibres. Après teinture, le colorant est réoxydé en sa forme insoluble qui reste piégée sur la fibre (Un modèle de structure est représenté dans la **Figure I.14.**) [9].

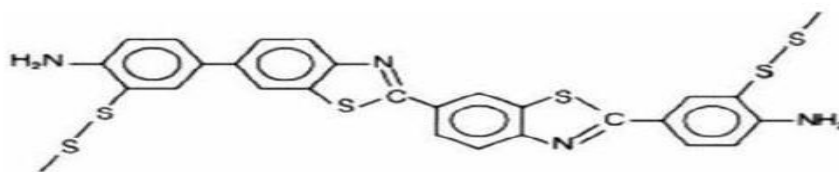


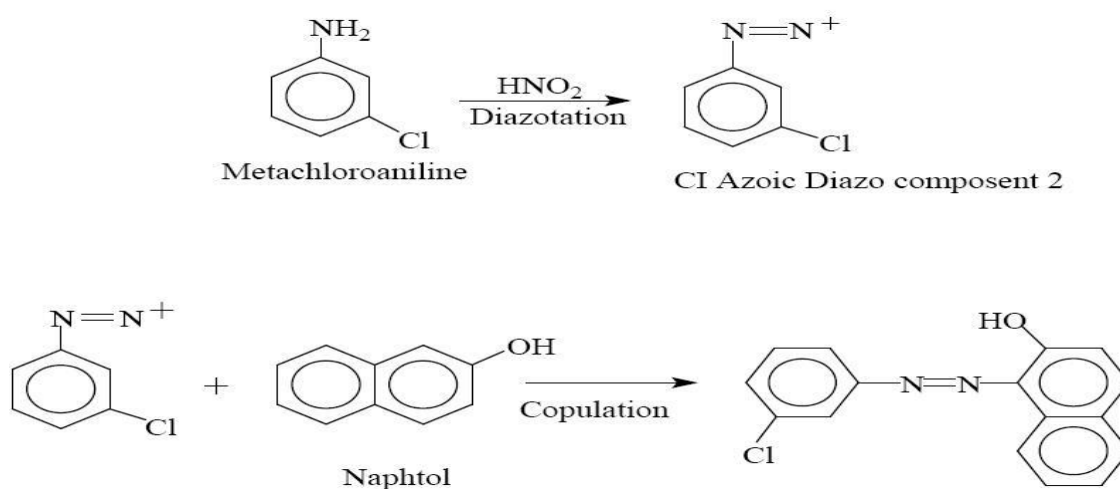
Figure I.14. Jaune de Soufre.4.

I.4.2.8- Colorants de cuve et leurs leuco esters

Parmi les colorants naturels, l'indigo se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une cuve, solution obtenue par réduction alcaline. L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorant ayant la caractéristique commune d'être insoluble dans l'eau, mais de solubiliser par réduction en leuco dérivé possédant de l'affinité pour les fibres. La teinture se termine par une réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale [9].

I.4.2.9-Colorants azoïques insolubles

Il est possible de traiter les métaux textiles à l'aide de produits intermédiaires pouvant facilement pénétrer dans les fibres et susceptible de former in situ un colorant azoïque insoluble emprisonné mécaniquement dans la fibre. Le processus de fabrication du colorant est basé sur des réactions de diazotation-copulation. On prépare une fibre avec une combinaison de diazonium, il se forme un colorant azoïque sur la fibre. L'ensemble est schématisé par les réactions suivantes :



Un exemple est représenté en figure (I.15).

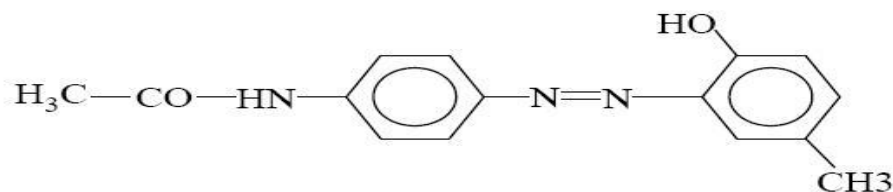


Figure I.15. Colorant CI Disperse jaune 3

I.4.2.10-Colorants dispersés ou plastosolubles

Tous les colorants cités précédemment surtout la teinture des fibres naturelles l'apparition de l'acétate de cellulose, puis des fibres synthétiques proprement dites, a posé de nombreux problèmes du point de vue tinctoriale et a rendu nécessaire la fabrication d'un nouveau type de colorant. Ces nouveaux colorants sont insolubles dans l'eau, ils forment une suspension finement dispersée, d'où le nom de « dispersés ». Ces colorants sont généralement de nature azoïque ou anthraquinone et se fixent dans les fibres synthétiques sous la forme d'une solution solide d'où leur dénomination de « plastosolubles » [10].

I.4.2.11- Colorants d'oxydation

Ces colorants sont obtenus par imprégnation de la fibre avec une certaine base aromatique, suivie d'oxydation. Le noir d'aniline ($C_6H_5-NH_2$) est le plus important.

I.4.3. Les pigments

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau, très utilisés dans la coloration des peintures et des matières plastiques. Cependant, ils ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. Etant donné cette caractéristique, les pigments nécessitent un liant pour pouvoir être fixés à la surface des fibres. On les trouve généralement soit, sous forme de produits minéraux (oxydes, sulfures, blanc de zinc) soit, sous forme de produits organiques. (Un exemple de pigment synthétique est montré dans la **Figure I.16**) [10].

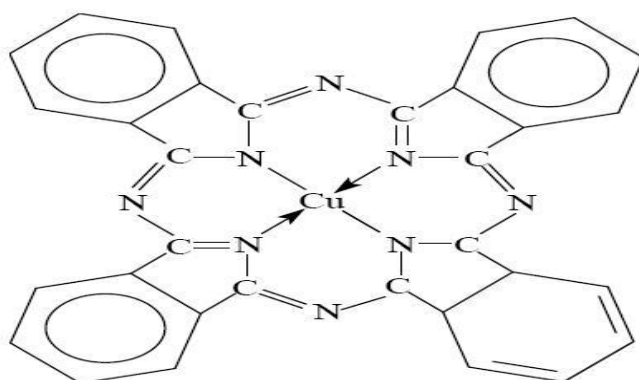


Figure I.16. Pigment synthétique

I.5. Les colorants et l'environnement

I.5.1. Pollution engendrée par les colorants

L'augmentation de la couleur rend l'eau impropre aux usages domestiques ou industriels, ceci limite la croissance des plantes aquatiques, et entraîne des effets nuisibles sur le pouvoir d'autoépuration, provoquant indirectement des préjudices pour la pisciculture. Cependant, les colorations plus ou moins intenses des eaux, font apparaître la pollution plus importante qu'elle ne l'est en réalité [13].

I.6. Toxicité des colorants

Des travaux expérimentaux réalisés sur des animaux ont révélé, que certains colorants toxiques, raison pour la quelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industrielles. La toxicité des colorants est due à la présence de groupements pathogènes, de cyanures, des sels de baryum et de plomb, dans leurs molécules [14].

Les groupements cancérigènes, sous forme électrophiles ou radicalaires, attaquent les bases puriques et pyrimidiques de l'ADN, et causent par conséquent une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [15]. Les publications de N et M.MOLL, démontrent le danger de l'utilisation de ces colorants, mis en lumière par ces travaux, les exemples suivants sont édifiants [16]. Le E150 : (Caramel) : C'est un colorant culinaire traditionnel obtenu par chauffage du saccharose on régularise le brunissement du saccharose en ajoutant, a fin d'augmenter le Rendement, de petites quantité d'ammoniaque (caramel ammoniacal), de carbonate alcalin ou des traces d'acide minérale au cours de chauffage, il y a formation du pyrazine et surtout de méthyl-4-imidazole à raison de 50 à 70 mg/kg de colorant. Ce composé est responsable de convulsion chez diverses espèces animales [17]. Le E161 : Xanthophylles. En Avril 1988, une recommandation a été faite aux états membres de l'UE, de limiter l'emploi de la canthaxanthine, avec proposition de l'interdire dans les fruits et légumes, y compris dans les soupes en sachet, produit boulanger et boissons [18]. Le E123 : (Amarante) : C'est un colorant Rouge Bordeaux. L'amarante est connue du public en raison des autorisations conflictuelles dont il a été l'objet. Dans les années 70, les russes avaient montré un effet cancérigène et une auto-toxicité chez la souris. Ces résultats avaient entraîné sa suspension en URSS et aux USA. Ce colorant étain utilisé à l'époque dans la confection de la grenadine, et sert jusqu'à aujourd'hui à teindre la laine [19]. Millerc c'est

intéressé, particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe $-N=N-$. La rupture des liaisons azoïques de ces derniers entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobine, caractérisée par empêchement du transport de l'oxygène dans le sang [9].

II- Traitements des effluents colorés

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée [20].

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles se divisent en trois types [21]:

- Physique
 - Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
 - Adsorption (sur charbon actif),
 - Osmose inverse, filtration,
 - Incinération.
- Chimique
 - Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tel que NaOCl, H₂O₂),
 - Réduction (Na₂S₂O₄),
 - Méthode complexométrique,
 - Résine échangeuse d'ions.
- Biologique
 - Traitement aérobie,
 - Traitement anaérobie.

Chapitre II: Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

II.1.Introduction

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative et qualitative qui consiste à mesurer l'absorbance et la transmittance d'une substance chimique donnée. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée.

II.2. Domaine Spectral

Le domaine UV-visible s'étend environ de 800 à 10 nm.

-visible : 800 nm (rouge) - 400 nm (indigo)

-proche-UV : 400 nm - 200 nm

-UV-lointain : 200 nm - 10 nm

II.3. Principe

Dans une molécule, les transitions électroniques UV-visibles mettent en jeu les énergies les plus importantes de la chimie (environ de 13000 à 50000 cm^{-1} soit 160 à 665 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est celui des énergies de liaison des molécules et ces rayonnements peuvent parfois provoquer des ruptures de liaisons. Plus généralement, ils provoquent des **transitions électroniques** entre les différents niveaux d'énergie des molécules [22].

II.4.Loi de Beer-Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur ℓ de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et ℓ l'épaisseur de la cuve.

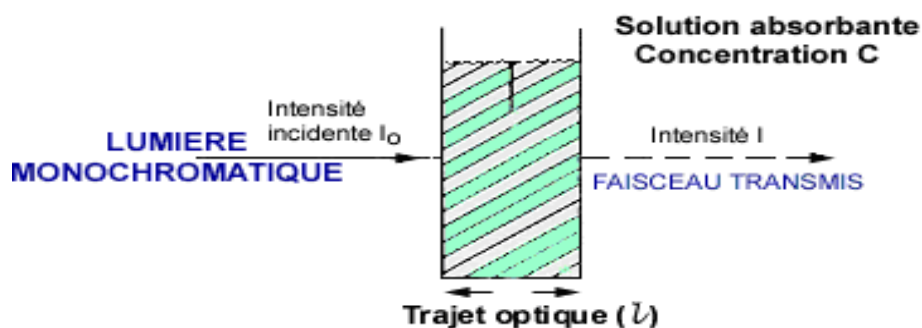


Figure II.1. Principe de l'absorption de la lumière mono chromatique par une solution absorbante.

La loi de Beer Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = k C \ell$$

Avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique sans unité.

C : concentration molaire du composé dosé (mol / L).

I_0 : est l'intensité de la lumière incidente.

I : est l'intensité après passage à travers la cuve contenant la solution (intensité transmise).

k : coefficient spécifique d'absorbance (L. mol⁻¹.cm⁻¹).

ℓ : épaisseur de la cuve (cm)

II.4.1. Additivité des absorbances

Si la solution contient plusieurs substances absorbantes, il y a additivité des densités optiques

$$A = \sum_i A_i = \sum_i \epsilon_i(\lambda) \cdot l \cdot C_i \quad \text{donc} \quad A = l \cdot \sum_i \epsilon_i(\lambda) \cdot C_i$$

II.4.2. Limites

La valeur de A est comprise entre 0 et + ∞ , or expérimentalement on ne peut pas exploiter toutes les valeurs d'absorbance[22].

Vers les petites valeurs de l'absorbance (A):

Plus les valeurs de l'absorbance sont petites plus le détecteur reçoit de lumière et plus la différence entre l'intensité incidente et l'intensité transmise est faible. Les valeurs se rapprochent de la valeur de l'incertitude intrinsèque de l'appareil et ne peuvent être exploitées.

Vers les grandes valeurs de l'absorbance (A) :

Il existe deux limites quand les valeurs de l'absorbance augmentent.

- La première est due au spectrophotomètre en lui-même, plus l'absorbance est grande moins le détecteur reçoit de lumière, quand on se rapproche de la limite de détection le détecteur ne peut plus distinguer deux valeurs proches de l'absorbance. Vous verrez apparaître un écrêtage de la courbe, on parle de saturation de l'appareil même si le terme est mal choisi (il pourrait faire croire que le détecteur reçoit trop de lumière, mais c'est l'inverse). Cette limite dépend de l'appareil utilisée.

• La deuxième limite se situe au niveau de la loi de Beer-Lambert. Cette dernière n'est plus vérifiée quand la concentration en espèces absorbantes est trop importante (les molécules ne se comportent plus indépendamment les unes des autres). La limite dépend des molécules absorbantes.

Expérimentalement, pour des mesures raisonnables nous resterons dans le domaine suivant : $0.1 < A < 2$

II.4.3. Conditions de validité de la loi de Beer-Lambert

- La lumière utilisée est *monochromatique*
- La concentration n'est pas trop élevée : $c \approx 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en général pour que les interactions entre molécules soient négligeables
- La solution n'est pas fluorescente : pas de réémission de lumière dans toutes les directions
- La solution n'est pas trop concentrée en sels incolores
- La dilution n'entraîne pas un déplacement de l'équilibre chimique

Il faut travailler en lumière monochromatique car ϵ est fonction de la nature du corps absorbant, de la température et de la longueur d'onde.

Pour avoir une bonne sensibilité, il faut déterminer la longueur d'onde que la solution absorbe le plus, c'est à dire la longueur d'onde dont la teinte est complémentaire de celle de la solution.

II.5. Appareillage

L'étude des absorptions nécessite l'utilisation d'un appareil appelé spectromètre. La **Figure II.2** représente le schéma de principe d'un spectromètre d'absorption UV- visible mono faisceau.

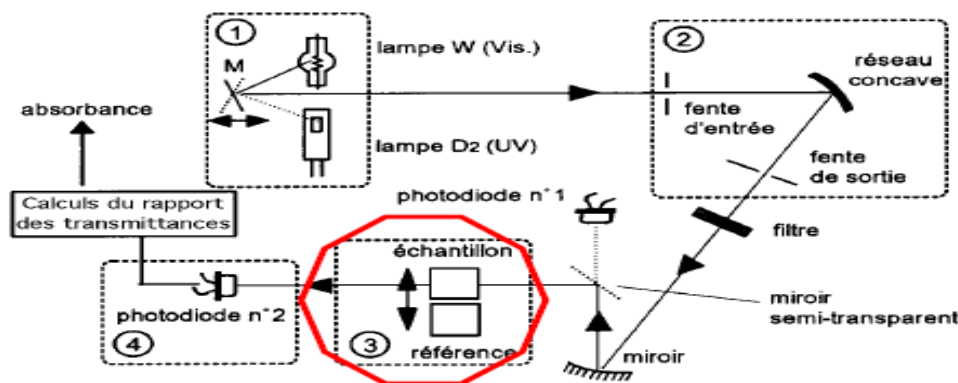


Figure II.2. Schéma d'un Spectrophotomètre

Il est constitué des éléments suivants :

- **Source**

Le rôle de la source est de fournir la radiation lumineuse.

Dans la région de l'UV (190 à 400 nm), la source est une lampe à décharge au deutérium.

Une lampe à filament de tungstène est utilisée pour la région allant de 350 à 800 nm.

- **Monochromateur**

Le monochromateur a pour rôle de disperser le rayonnement polychromatique provenant de la source et d'obtenir des radiations monochromatiques.

Les monochromateurs les plus utilisés sont composés en général d'une fente d'entrée, d'un dispositif de dispersion comme un prisme ou un réseau et d'une fente de sortie.

L'échantillon et le détecteur, placés juste derrière le monochromateur, ne seront donc traversés que par un domaine étroit de longueurs d'onde.

- **Diviseur de faisceau ou photomètre**

La lumière monochromatique qui émerge du monochromateur est séparée en deux faisceaux qui traversent les compartiments de l'échantillon et de la référence.

- **Détecteur**

Le détecteur est un tube photomultiplicateur qui convertit la lumière reçue en courant. Ce type de détecteur est de plus en plus remplacé par des photodiodes (semi-conducteurs) plus sensibles.

Le détecteur est relié à un enregistreur qui permet de tracer un spectre d'absorption de l'échantillon analysé.

En UV-visible, le porte-échantillon est placé à la sortie du monochromateur, et non après la source, afin d'éviter de détériorer l'échantillon avec le rayonnement UV provenant de la source.

II.6.Applications de la spectrophotométrie

II.6.1.Analyse qualitative

Les spectres UV fournissent généralement peu de renseignements sur la structure moléculaire des composés comparés aux spectres IR. Néanmoins, on les utilise soit pour une confirmation soit pour une identification grâce aux règles empiriques.

II.6.2. Analyse quantitative

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très employée (beaucoup plus que l'analyse qualitative) grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert.

Comme applications, on peut citer :

- Dosage des molécules actives dans une préparation pharmaceutique
- Dosage du benzène dans le cyclohexane

II.6.3. Autres applications

D'autres applications sont connues pour le Contrôle qualité ou le suivi de la cinétique d'une réaction chimique, la détermination des constantes de dissociation des acides ou des constantes de complexation, la détermination des masses molaires...

II.5. Les avantages

Les avantages sont nombreux:

- un large domaine d'application (chimie minérale, organique, biochimie, ...); 90% des analyses médicales reposent sur de la spectrométrie UV-visible,
- une grande sensibilité: les limites de détection atteignent couramment 10^{-4} à 10^{-5} M et jusqu'à 10^{-6} M après certaines modifications,
- une sélectivité largement adaptable: il existe souvent une longueur d'onde que seul le corps à doser absorbe, ce qui dispense d'une séparation chimique des composants,
- une grande précision: les erreurs ne dépassent pas 5% et peuvent être réduites à quelques dixièmes de pour-cent sous certaines précautions, la simplicité et la rapidité d'utilisation [23].

Chapitre III : Les différentes méthodes d'analyse

Les différentes méthodes d'analyse à plusieurs éléments spectrophotométries UV incluent :

III.1. Méthode d'équation simultanée

Si un échantillon contient deux substances (x et y) qui absorbe au λ maximum de l'autre, il peut être possible de déterminer les deux drogues par la technique de l'équation simultanée (la méthode de Vireront) à condition que certains critères s'appliquent.

L'information exigée est :

- les absorptivités de x à λ_1 et λ_2 , a_{x1} et a_{x2} respectivement
- les absorptivités de y à λ_1 et λ_2 , a_{y1} et a_{y2} respectivement
- l'absorbance des échantillons dilués à λ_1 et λ_2 , A_1 et A_2 respectivement.

Soient C_x et C_y les concentrations de x et de y respectivement dans les échantillons dilués. Deux équations sont obtenues sur la base du fait que la somme de l'absorbance du mélange est la somme de l'absorbance individuelle des colorants.

$$A_1 = a_{x1}bC_x + a_{y1}bC_y \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$A_2 = a_{x2}bC_x + a_{y2}bC_y \quad \dots\dots\dots (2)$$

Pour des mesures en cellules de 1 cm, $b = 1$ cm. Réarranger Eq. (2)

$$C_y = \left(\frac{A_2 - a_{x2}C_x}{a_{y2}} \right) \quad \dots\dots\dots (3)$$

Remplacer la C_y dans l'eq. (1) et le réarrangement donne

$$C_x = \frac{(A_2 a_{y1} - A_1 a_{y2})}{(a_{x2} a_{y1} - a_{x1} a_{y2})} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$C_y = \frac{(A_1 a_{x2} - A_2 a_{x1})}{(a_{x2} a_{y1} - a_{x1} a_{y2})} \quad \dots\dots\dots (5)$$

On a suggéré des critères pour obtenir la précision maximum, basés sur les rapports d'absorbance, qui placent des limites sur les concentrations relatives des composants du mélange. Les critères sont que les rapports $\frac{A_2/A_1}{a_{x2}/a_{x1}}$ et $\frac{a_{y2}/a_{y1}}{A_2/A_1}$ devraient se trouver en dehors de la gamme [0.1 - 2.0] pour la détermination précise de y et de x respectivement. Ces

critères sont satisfaits seulement quand le λ maximum des deux composants raisonnablement différents et si les deux composants n'agissent pas l'un sur l'autre chimiquement [24]. La méthode simultanée d'équation a été développée pour la détermination simultanée de plusieurs mélanges.

III.2. Spectrophotométrie de différence

La sélectivité et l'exactitude de l'analyse spectrophotométrie des échantillons contenant les interférents absorbants peuvent être nettement améliorées par la technique de la spectrophotométrie de différence. Le dispositif essentiel de cette méthode est que la valeur mesurée est la différence d'absorbance (ΔA) entre deux solutions équimolaires de l'analyte dans différentes formes chimiques qui montrent différentes caractéristiques spectrales.

Les critères pour s'appliquer la spectrophotométrie de différence à l'analyse de la substance en présence d'autres substances absorbantes sont celui

1- Des changements reproductibles peuvent être présentés du spectre de l'analyte par l'addition d'un ou plusieurs réactifs.

2- L'absorbance des substances parasites n'est pas changée par ce réactif.

Les techniques les plus simples et le plus généralement utilisées pour changer les propriétés spectrales de l'analyte est l'ajustement du pH au moyen de solutés des acides, des alcalis ou des amortisseurs [24].

III.3. Méthode de rapport de spectre d'Absorbance

Considérer un mélange de deux composés x et y. Le spectre d'absorption du mélange « mesuré en cellule de 1 cm » est défini par l'équation [25].

$$A_M = a_x c_x + a_y c_y \dots \dots \dots (6)$$

A_M est l'absorbance du mélange,

C_x et C_y sont les concentrations de x et y, respectivement.

a_x et a_y : Les coefficients d'extinction molaire des composés x et y respectivement.

Si l'absorbance du mélange est divisée par l'absorbance d'une solution étalon de x (son absorbance $A_x^0 = a_x C_x^0$), l'équation suivante résulte :

$$\frac{A_M}{A_x^0} = \frac{y}{C_x^0} + \frac{A_y}{A_x^0} \dots \dots \dots (7)$$

Le rapport $\frac{C_x}{C_x^0}$ est une valeur constante qui peut être éliminée en prenant la différence dans des amplitudes de rapport d'absorbance entre λ_1 de deux longueurs d'onde et le λ_2 .

$$\left[\frac{A_M}{A_x^0}\right]_{\lambda_1} - \left[\frac{A_M}{A_x^0}\right]_{\lambda_2} = \left[\frac{A_y}{A_x^0}\right]_{\lambda_1} - \left[\frac{A_y}{A_x^0}\right]_{\lambda_2} \dots\dots\dots(8)$$

Eq. (8) illustre que la différence d'amplitude dans le rapport d'absorbance de mélange aux deux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 est égal à la même différence d'amplitude pour y composé après annulation de l'interférence constante devant le composé x. La concentration de composé y (C_y) est proportionnelle aux amplitudes de ses spectres d'absorbance. Un graphique de calibration est obtenu l'enregistrement et en stockant des éventails des solutions de différentes concentrations de y pur, et le spectre d'une solution de x pur (le diviseur x_0). Les éventails stockés des solutions de y pur sont divisés par le spectre standard du diviseur (x_0). Dans les spectres produits de rapport, les amplitudes des spectres entre les longueurs d'onde choisies sont mesurées et tracées par rapport à la (C_y) pour obtenir le graphique de calibration. En employant le graphique de calibration, la concentration de y composé dans le mélange est déterminée après traitement semblable pour la solution de mélange. La concentration de x dans le mélange est déterminée par un procédé analogue. La **Figure (III.1)** ci-dessous représente les spectres d'absorption du Bleu de Méthylène pour différentes concentrations étalons.

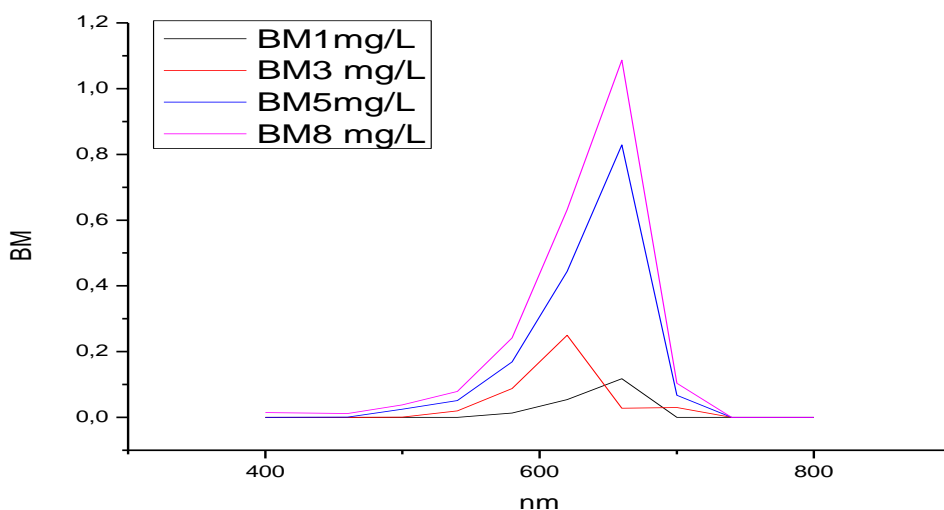


Figure III.1. Spectres d'absorption de Bleu de Méthylène à différentes concentrations

III.4 .Spectrophotométrie dérivée (DS)

III.4.1. Introduction

La spectrophotométrie dérivée est l'une des techniques de chimie analytique utilisées dans l'analyse et la détermination des produits chimiques et des pharmaceutiques. Cette méthode est caractérisée par simplicité, sensibilité et vitesse. Dérivé des spectres conduits de plusieurs manières, y compris optique, électronique et mathématique. Cette opération habituellement soit faite dans le spectrophotomètre.

Le DS implique la conversion d'un spectre normal (principe fondamental, spectre de zéro-ordre) en ses premiers, deuxièmes ou plus élevés spectres dérivés en différenciant l'absorbance de l'échantillon en ce qui concerne la longueur d'onde (λ) [24] .La différenciation du spectre de zéro-ordre peut mener à la séparation des signaux recouverts, élimination de fond causée par la présence d'autres composés dans un échantillon, [amélioration de 10] de la résolution des mélanges pendant qu'elle augmente la détectabilité des dispositifs spectraux mineurs, et perfectionnement de sensibilité et de spécificité [2].

Les spectres dérivés rapportent un profil plus caractéristique par rapport au parent un ; les nouveaux maximum et minimum sont apparus et des points où les spectres dérivés croisent l'axe des abscisses [26].

La DS garde toutes les lois de la spectrophotométrie classique, par exemple la dépendance de la valeur dérivée à l'égard la concentration en analyte et la loi d'additivité. Ces dispositifs permettent la détermination de plusieurs composants dans un mélange en mesurant l'amplitude du spectre dérivé du mélange à plusieurs longueurs d'onde. Si la taille mesurée de la crête dérivée de l'analyte est exécutée à ces longueurs d'onde auxquelles les éventails d'autres composants subissent la mise à zéro, l'amplitude mesurée est proportionnelle seulement à la concentration de cette analyte.

III.4.2. Application analytique de la spectrophotométrie dérivée

La spectrophotométrie dérivée a trouvé une large application dans l'analyse chimique, parmi ces applications sont :

- analyse qualitative
- confirmation d'identité.
- discrimination des bandes larges.
- élimination de fond.
- suppression de matrix.
- analyse dérivée des données de hyperspectral.

Chapitre IV : Partie expérimentale

IV.1. Choix des colorants

Le Bleu de Méthylène : est un colorant cationique (**Figure IV.1**), pris comme polluant model est utilisé sans aucune purification préalable, est obtenu par l'action de l'oxyde d'argent, cette base a été appelée bleu Borrel par LAVERAN. C'est un colorant basique progressif.

Il fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone.

Dans ce groupe, on va trouver : la thionone (ou violet de Lauth), le bleu de toluidine, le bleu de méthylène nouveau (qui est dérivé de l'éthyltoluidine, et non de la diméthylaniline comme son homonyme ; ils sont très voisins dans leur action), le violet de méthylène, l'azur de méthylène et le vert de méthylène (bleu de méthylène nitré).

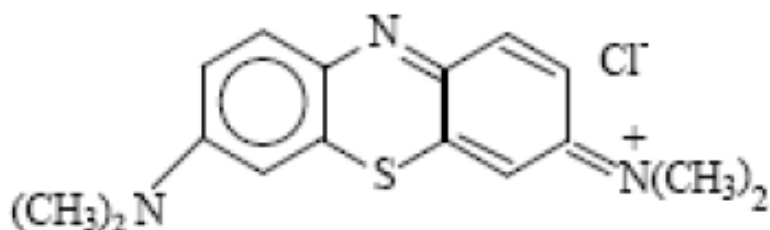


Figure IV.1. Structure chimique du Bleu de Méthylène

La Rhodamine B : est un composé organique (**Figure IV.2**), colorant (teinture). Comme les autres rhodamines, elle est souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport. Les colorants rhodamines sont fluorescents et sont ainsi facilement et à peu de frais détectables par des instruments appelés fluoromètres. Les colorants rhodamine sont utilisés abondamment dans des applications de biotechnologie telles que la microscopie à fluorescence, la cytométrie en flux, la spectroscopie de corrélation de fluorescence, l'ELISA.

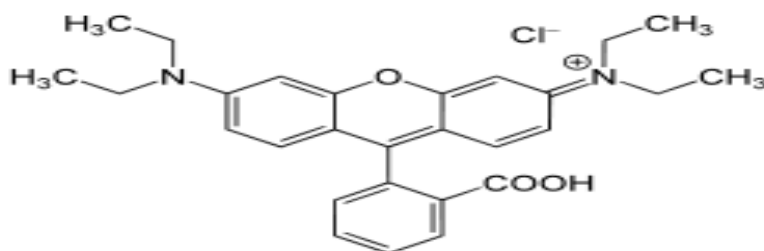


Figure IV.2. Structure chimique du Rhodamine B

Le vert de malachite : (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique (**Figure IV .3**) principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert.

Il a aussi été employé pour traiter les parasites, les infections fongiques, et les infections bactériennes dans le poisson et les œufs de poisson. Il possède également des propriétés bactériologiques.

La solution aqueuse du vert Malachite a un goût légèrement amer. Une bonne manière d'enlever la teinture des dents est de les rincer avec une solution d'éthanol.

Enfin, les dernières caractéristiques intéressantes du vert Malachite sont ses propriétés d'indicateur coloré de pH en chimie. Le vert Malachite possède deux zones de virages, un en milieu très acide et un en milieu très basique.

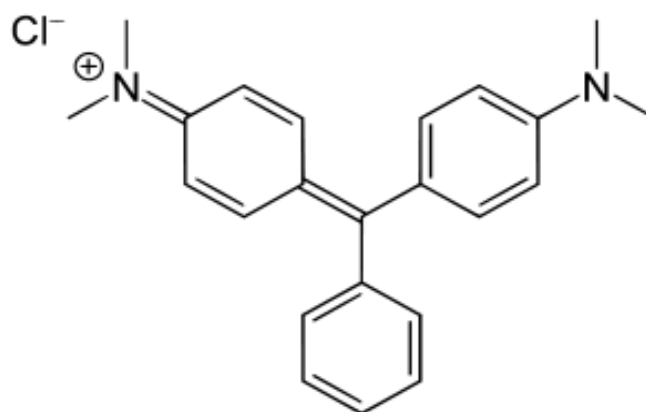


Figure IV.3 .Structure chimique du Vert de Malachite

Tableaux IV.1 : Caractéristiques physico-chimiques du Bleu de Méthylène, Rhodamine B et du Vert de Malachite

Nom usuel	Bleu de Méthylène	Rhodamine B	Vert de Malachite
Formule chimique	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Masse Moléculaire	$319.85 \text{ g.mol}^{-1}$	$479.02 \text{ g.mol}^{-1}$	$429.39 \text{ g.mol}^{-1}$
Marque commercial	Fluka	Merck	Biochem

IV.2. Préparation des solutions de colorants Bleu de Méthylène, Rhodamine B et Vert de Malachite

IV.2.1. Préparation de la solution mère :

- **Bleu de Méthylène**

On a préparé une solution mère de volume de 1 L à une concentration $C_0 = 100$ mg/L. Pour cela, on a fait dissoudre 0.1 g de Bleu de Méthylène dans une fiole de 1 L et on a complété avec l'eau distillé jusqu'à le trait de jauge.

- **Rhodamine B**

On a préparé une solution mère de volume de 1 L à une concentration $C_0 = 500$ mg/L. Pour cela, on a fait dissoudre 0.25 g de Rhodamine B dans une fiole de 1 L et on a complété avec l'eau distillé jusqu'à le trait de jauge.

- **Vert de Malachite**

On a préparé une solution mère de volume de 1 L à une concentration $C_0 = 100$ mg/L. Pour cela, on a fait dissoudre 0.1 g de Vert de Malachite dans une fiole de 1 L et on a complété avec l'eau distillé jusqu'à le trait de jauge.

IV.2.2. Préparation de la solution fille

- **Bleu de méthylène**

On a préparé une solution fille de concentration 10 mg/L par dilution de la solution mère de concentration 100 mg/L. Pour cela on a prélevé une quantité de 10 ml dans une fiole de 100 ml et on a complété avec l'eau distillé jusqu'à le trait de jauge.

- **Rhodamine B**

On a préparé une solution fille de concentration 10 mg/L par dilution de la solution mère de concentration de 500 mg/L. Pour cela on a prélevé une quantité de 5 ml dans une fiole de 100 ml et on a complété avec l'eau distillé jusqu'à le trait de jauge.

- **Vert de Malachite**

On a préparé une solution fille de concentration 10 mg/L par dilution de la solution mère de concentration de 100 mg/L. Pour cela on a prélevé une quantité de 10 ml dans une fiole de 100 ml et on a complété avec l'eau distillé jusqu'à le trait de jauge.

IV .3. Spectres d'absorption dans le Visible

Les spectres d'absorption en UV-visible du Bleu de Méthylène et Rhodamine B et Vert de Malachite ont été obtenus par un balayage spectral, entre 400 et 800 nm. Ces spectres montre bien la longueur d'onde du maximum d'absorption du Bleu de Méthylène (665nm), Rhodamine B (554 nm) et du Vert de Malachite (615 nm) sont présentés sur la **Figure IV.4**. Les résultats expérimentaux sont illustrés dans le **Tableau IV.2** qui se trouve à l'annexe.

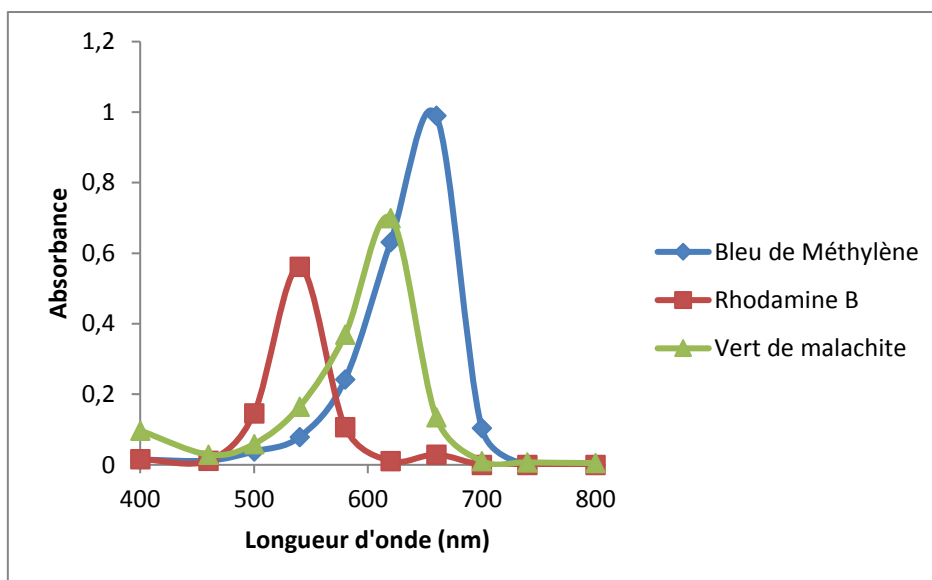


Figure IV.4.Spectre d'absorption dans le domaine Visible du Bleu de Méthylène, Rhodamine B et Vert de Malachite

IV.4. Etablissement de la Courbe d'étalonnage

Pour établir les courbes d'étalonnage, le domaine des concentrations en colorants varie entre 0 et 5 mg/L ; les solutions ont été préparées par dilution de solution mère de concentration de 10 mg/l pour le Bleu de Méthylène, Rhodamine B et Vert de Malachite. Les résultats expérimentaux sont représentés dans les **Tableaux IV.3 ; 4 et 5** et sur **les Figures IV.5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9 ; et 10** respectivement.

Tableau IV.3 : Valeurs d'absorbance = $f(C)$ à λ_{max} = 665 nm ,615 nm, 554 nm pour le Bleu de Méthylène, Vert malachite et Rhodamine B respectivement

C (mg/L)	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Absorbance BM	0,056	0,155	0,240	0,321	0,406	0,514	0,605	0,683	0,779	0,851
Absorbance VM	0,082	0,157	0,238	0,309	0,388	0,471	0,539	0,647	0,699	0,796
Absorbance Rh B	0,092	0,156	0,240	0,307	0,395	0,468	0,587	0,663	0,744	0,843

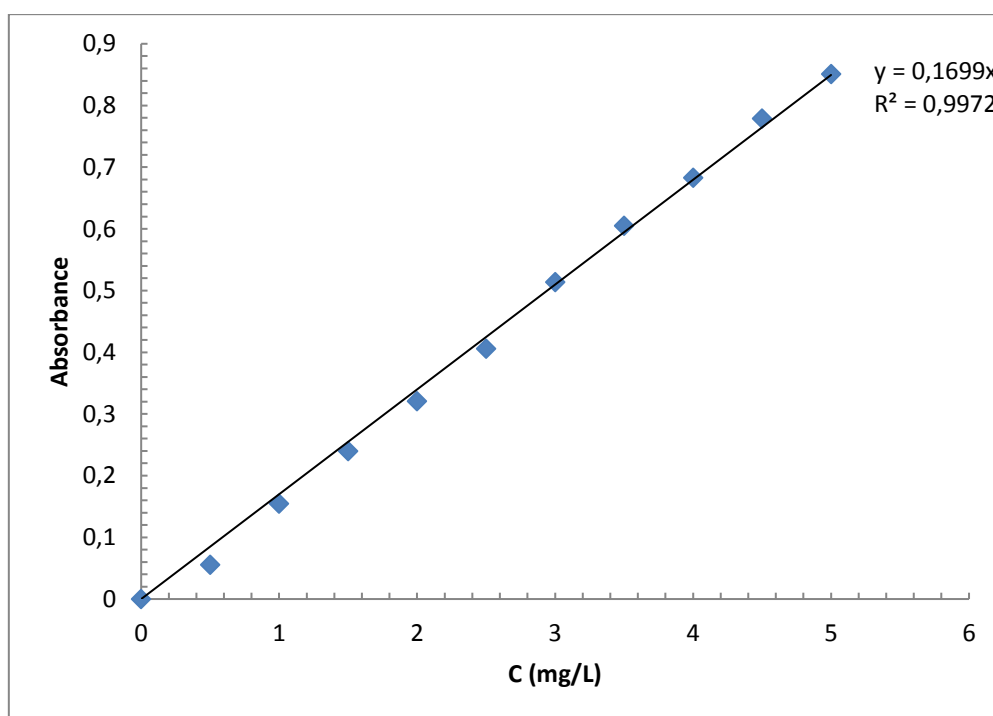


Figure IV.5. Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène à $\lambda_{max} = 665$ nm

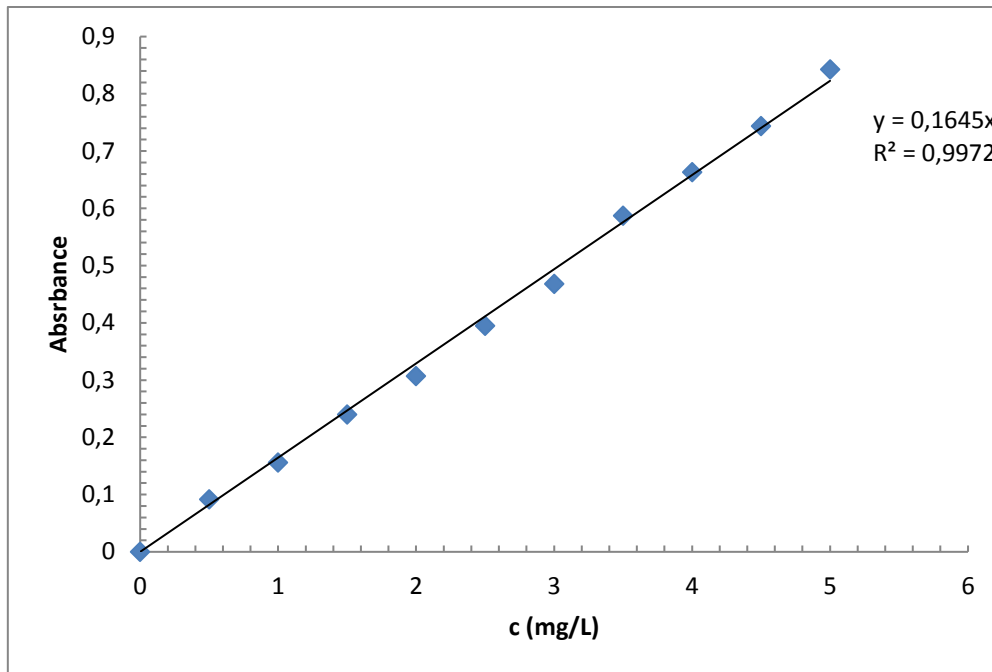


Figure IV.6. Courbe d'étalonnage du Rhodamine B à $\lambda_{max}=554$ nm

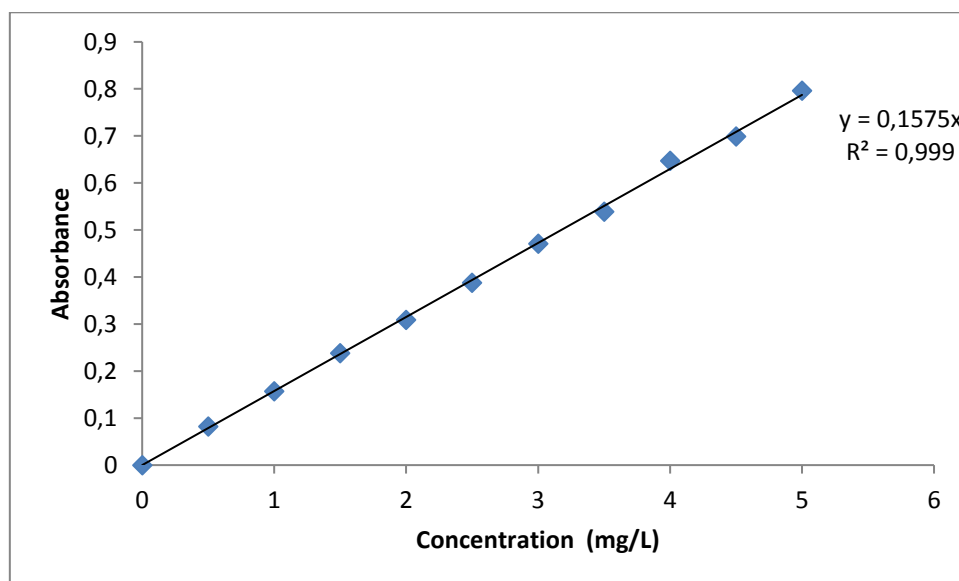


Figure IV.7. Courbe d'étalonnage du Vert de Malachite à $\lambda_{max}=615$ nm

Tableau IV.4 : Valeurs d'absorbance = $f(C)$ à $\lambda = 554 \lambda_{max}$ nm pour Bleu de Méthylèneet à $\lambda_{max} = 665$ nm pour la Rhodamine B.

C (mg/l)	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Absorbance BM	0,001	0,012	0,016	0,03	0,045	0,049	0,055	0,073	0,074	0,088
Absorbance Rh B	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

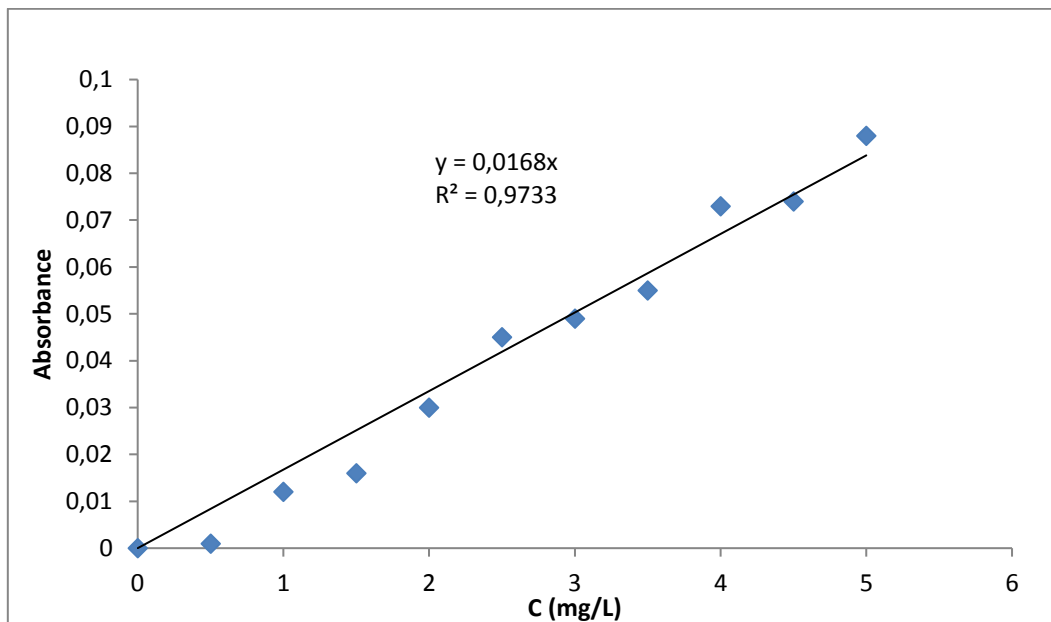
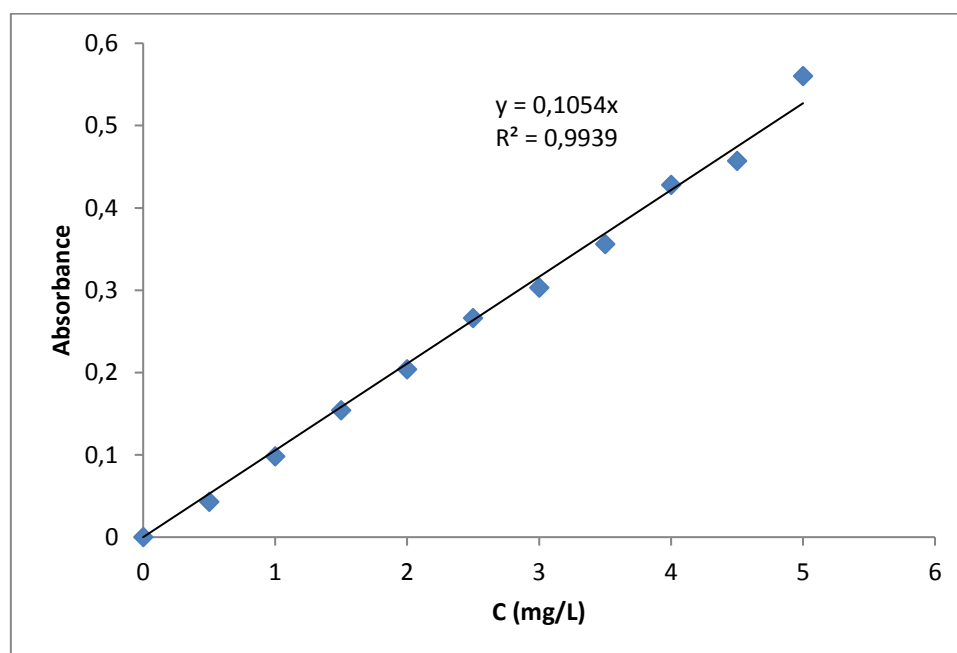
**Figure IV.8.** Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène à $\lambda_{max} = 554$ nmL'équation de la courbe d'étalonnage du Rhodamine B à 665 nm : $y=0$

Tableau IV.5 : Valeurs d'absorbance = $f(C)$ à $\lambda_{max} = 665$ nm pour le Vert de Malachiteà $\lambda_{max} = 615$ nm pour le Bleu de Méthylène

Bleu de Méthylène										
C (mg/L)	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	4,5	5
Absorbance	0,043	0,098	0,154	0,204	0,266	0,303	0,356	0,428	0,457	0,560
Vert de Malachite										
C (mg/L)	1		2		3		4		5	
Absorbance	0,023		0,047		0,061		0,082		0,092	

**Figure IV .9.** Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène à $\lambda_{max} = 615$ nm

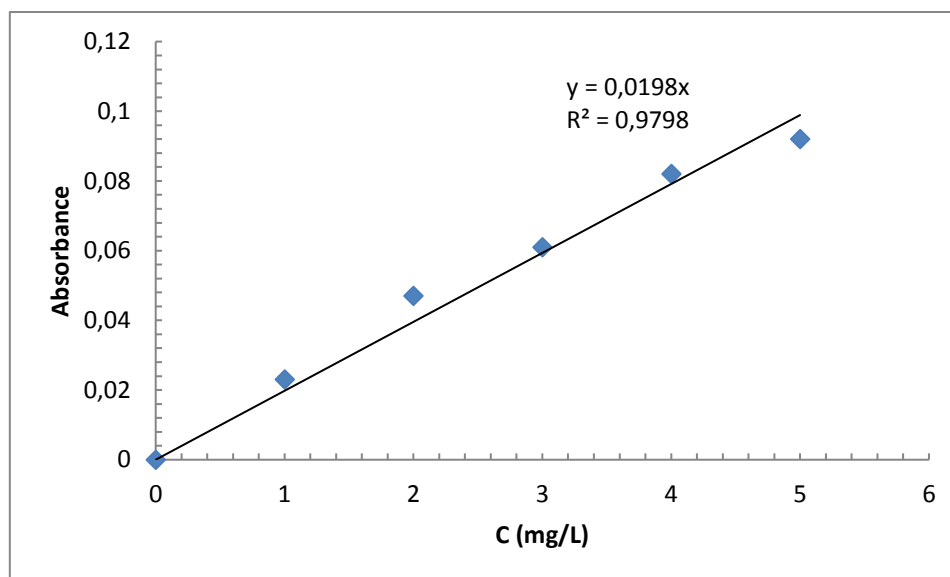


Figure IV.10. Courbe d'étalonnage du Vert de Malachite à $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$

IV.5. Préparation d'une solution composée de deux colorants (Bleu de Méthylène et Rhodamine B)

Dans notre travail on a préparé des solutions de différents mélanges de colorants. A partir d'une solution mère de concentration 10 mg/l de Bleu de Méthylène et celle de Rhodamine B on a prélevé 5 ml de chaque solution dans une fiole de 50 ml et on a complété jusque le trait de jauge avec l'eau distillée, cette préparation pour 1 mg/L de Bleu de Méthylène et Rhodamine B dans le mélange, On a refait la même méthode de préparation de solution pour les autres solutions à différentes concentrations. Les spectres d'absorption en UV-visible du Bleu de Méthylène et Rhodamine B et du mélange ont été obtenus par un balayage spectral, entre 400 et 800 nm. Ces spectres montrent bien la longueur d'onde du maximum d'absorption du Bleu de Méthylène (665 nm) et du Rhodamine B (554 nm) sont présentées dans les **Tableaux IV.6** et **7** (voir annexe) et sur les **Figures IV.11** et **12**.

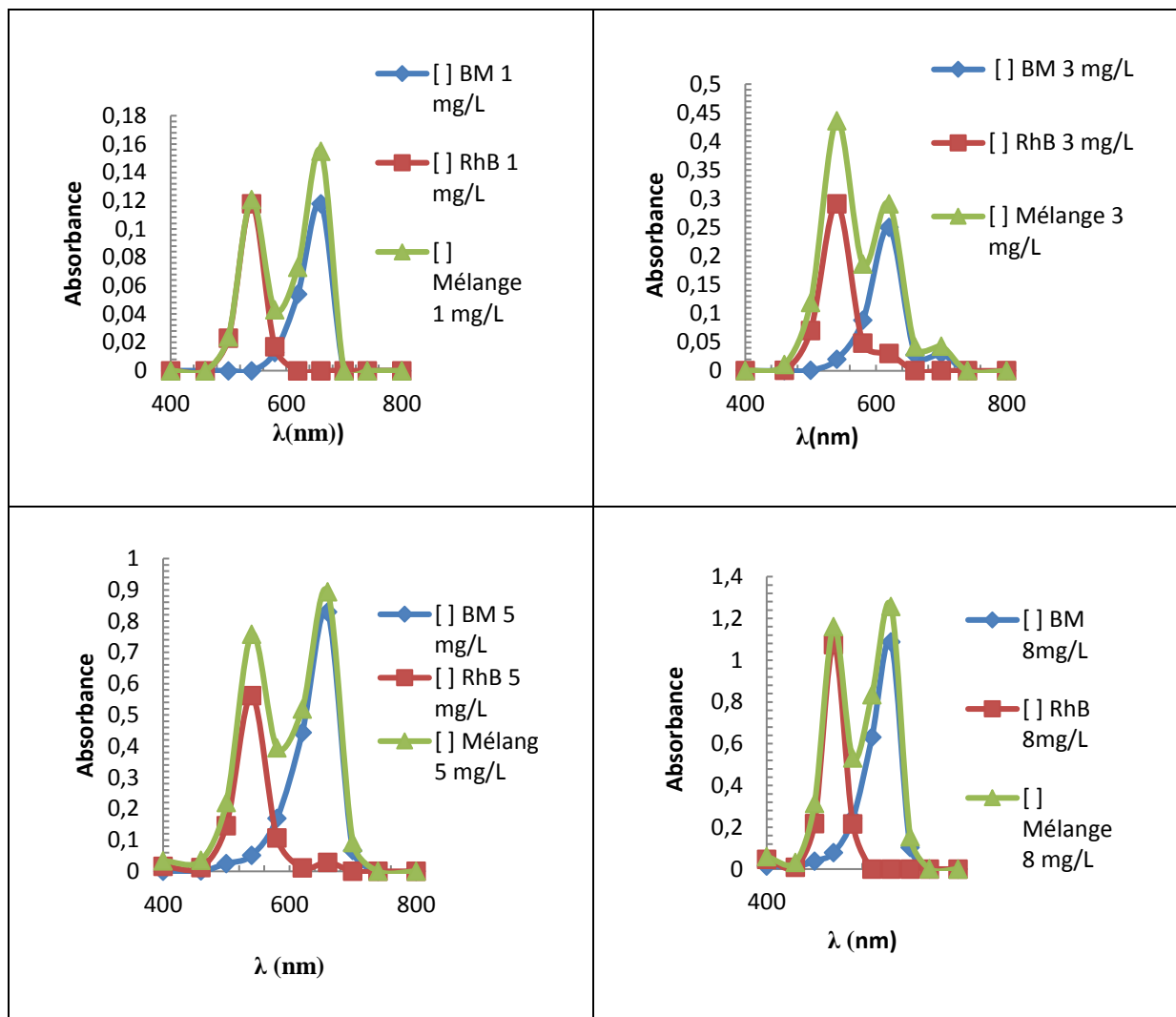


Figure IV.11. Spectre d'absorption dans le domaine Visible du Bleu de Méthylène et Rhodamine B et du mélange à différentes concentrations

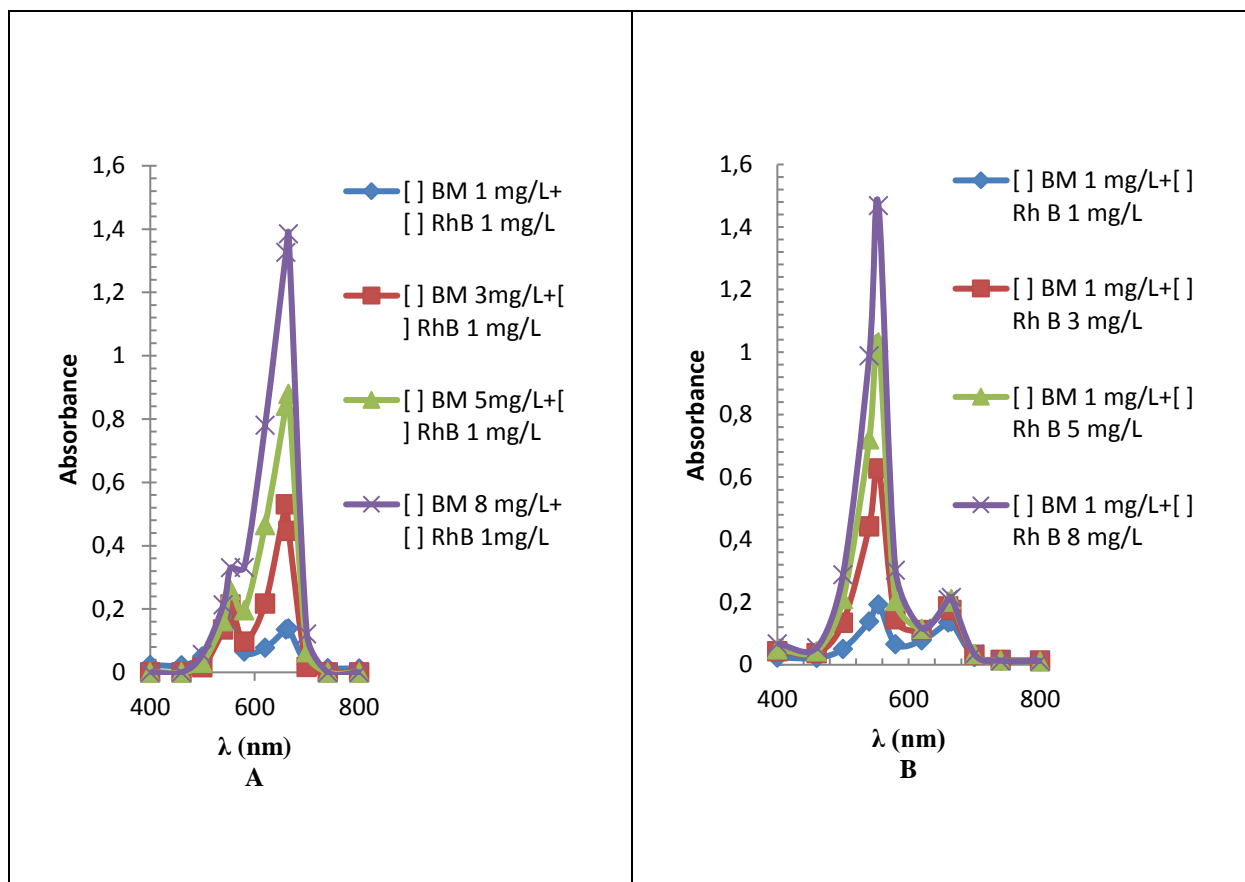


Figure IV .12 . Spectre d'absorption dans le domaine Visible du mélange Bleu de Méthylène et Rhodamine B

A : [] BM =1 mg/L et différents concentrations du Rh B

B : [] Rh B =1 mg/L et différents concentrations du BM

IV.6.Préparation d'une solution composée de deux colorants (Bleu de Méthylène et Vert de Malachite)

A partir d'une solution mère de concentration 10 mg/L de Bleu de Méthylène et celle de Vert de Malachite on a transféré un volume de 5 ml de chaque solution dans une fiole de 50 ml et on a complété avec l'eau distillée jusqu' à le trait de jauge afin de préparer un mélange binaire de concentration 1 mg/L pour le Bleu de Méthylène et de Vert de Malachite. On a refait cette méthode de préparation des solutions pour les autres mélanges des solutions pour différentes concentrations. Les spectres d'absorption en UV-visible du Bleu de Méthylène et Vert de Malachite et du mélange ont été obtenus par un balayage spectral de 400 à 800 nm. Les spectres montrent la longueur d'onde du maximum d'absorption du Bleu de Méthylène

(665nm) et du Rhodamine B (554 nm) sont représentées dans les **Tableaux IV.8** et **9** voir l'annexe et sur **les Figures** ci-dessous **IV.13** et **14** respectivement :

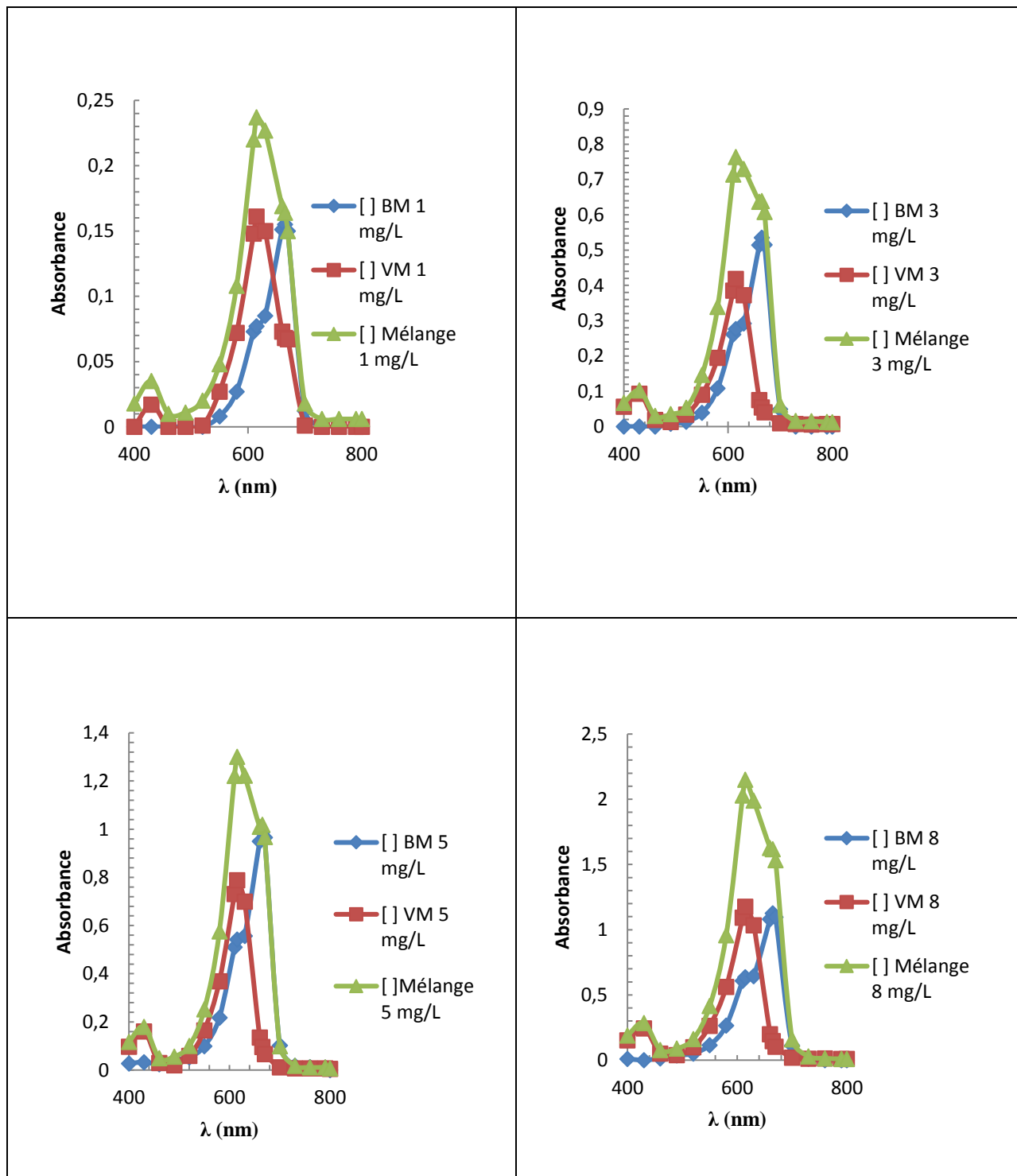


Figure IV.13 .Spectre d'absorption dans le domaine Visible de Bleu de Méthylène et Vert de Malachite et du mélange à différentes concentrations

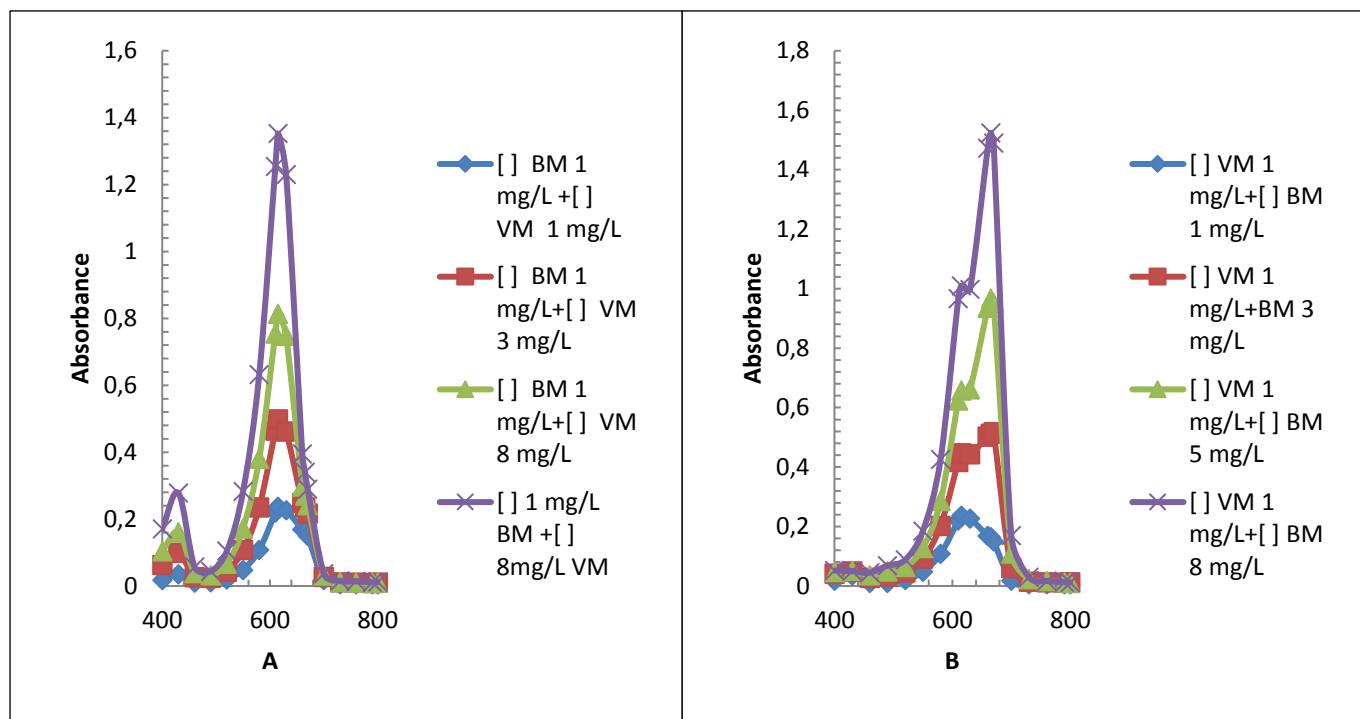


Figure IV.14. Spectre d'absorption dans le domaine Visible du mélange du Bleu de Méthylène et Vert de Malachite

A : [] BM =1 mg/L à différents concentration du Vert de Malachite

B : [] VM=1 mg/L à différents concentrations du Bleu de Méthylène

Méthodes de calcul des concentrations :

Pour calculer les concentrations du mélange de (Bleu de Méthylène - Rhodamine B) et celui de (Bleu de Méthylène – Vert de Malachite) on utilise deux méthodes différentes qui sont la « Méthode simultanée d'équation » et « Méthode dérivée de spectre de rapport ».

➤ Méthode simultanée d'équation

Mélange 1 : Bleu de Méthylène et Rhodamine B

On donne un exemple de calcul de concentrations des mélanges par cette méthode :

Les informations exigées sont :

- x : le Bleu de Méthylène
- y =la Rhodamine B

- la longueur d'onde maximale de Bleu de méthylène $\lambda_1=665$ nm
- la longueur d'onde maximale de Rhodamine B $\lambda_2=554$ nm
- les absorptivités de x à λ_1 et λ_2 , $a_{x1}=0,1699$ et $a_{x2}=0,0168$ respectivement
- les absorptivités de y à λ_1 et λ_2 , $a_{y1}=0$ et $a_{y2}=0,1645$ respectivement
- l'absorbance de x et y à λ_1 et λ_2 , A_1 et A_2 respectivement.
- C_x et C_y sont les concentrations de x et de y respectivement dans le mélange
 - $C_x = 1$ mg/L concentration réelle de Bleu de Méthylène
 - $C_y = 1$ mg /L *concentration réelle de Rhodamine B*

$$A_1 = a_{x1}bC_x + a_{y1}bC_y$$

$$0,139 = 0,1699 \times b \times C_x + 0 \dots \dots \dots (1)$$

$$A_2 = a_{x2}bC_x + a_{y2}bC_y$$

$$0,193 = 0,0168 \times b \times C_x + 0,645 \times b \times C_y \dots \dots \dots (2)$$

Pour des mesures en cellules de 1 cm, $b = 1$ cm. Réarranger Eq. (2)

$$C_y = (0,193 - 0,0168 \times C_x) / 0,1645$$

Remplacer la C_y dans l'eq. (1) et le réarrangement donne

$$C_x = \frac{(A_2 a_{y1} - A_1 a_{y2})}{(a_{x2} a_{y1} - a_{x1} a_{y2})}$$

$$C_x = \left(\frac{0,193 \times 0 + 0,139 \times 0,1645}{0,0168 \times 0 + 0,1699 \times 0,1645} \right)$$

$$C_x = 0,81$$

$$C_y = \frac{(A_1 a_{x2} - A_2 a_{x1})}{(a_{x2} a_{y1} - a_{x1} a_{y2})}$$

$$C_y = \frac{(0,139 \times 0,0168 - 0,193 \times 0,1699)}{(0,0168 \times 0 - 0,1699 \times 0,1645)}$$

$$C_y = 1,08$$

- **Méthode dérivée de rapport de spectre**

On donne un exemple de calcul les concentrations du Bleu de Méthylène et Rhodamine B dans un mélange.

1 –Mélange 1 :(Bleu de méthylène et Rhodamine B)

1.1-Division du spectre Bleu de Méthylène (1 mg/L) par spectre Rhodamine B (5 mg/L) et prenons la différence des valeurs des absorbances à deux longueurs d'onde choisies.

$$\frac{A_{BM}}{A_{RhB5}} \quad \begin{cases} \lambda_1 \Rightarrow \{620 \\ \lambda_2 \Rightarrow \{460 \end{cases} \quad \begin{cases} y_1 \Rightarrow \{0,054 \\ y_2 \Rightarrow \{0 \end{cases} \Rightarrow \Delta y = Y_1 - Y_2$$

$$\Delta y = 0,054$$

1.2-Division du spectre Bleu de Méthylène (3 mg/L) par spectre Rhodamine B(5 mg/L) et prenons la différence des valeurs des absorbances à deux longueurs d'onde choisies.

$$\frac{A_{BM}}{A_{RhB5}} \quad \begin{cases} \lambda_1 \Rightarrow \{620 \\ \lambda_2 \Rightarrow \{460 \end{cases} \quad \begin{cases} y_1 \Rightarrow \{0,25 \\ y_2 \Rightarrow \{0 \end{cases} \Rightarrow \Delta y = Y_1 - Y_2$$

$$\Delta y=0,250$$

1.3-Division du spectre Bleu de Méthylène (5 mg/L) par spectre Rhodamine B (5 mg/L) et prenons la différence des valeurs des absorbances à deux longueurs d'onde choisies.

$$\frac{A_{BM}}{A_{RhB5}} \quad \begin{cases} \lambda_1 \Rightarrow \{620 \\ \lambda_2 \Rightarrow \{460 \end{cases} \quad \begin{cases} y_1 \Rightarrow \{0,444 \\ y_2 \Rightarrow \{0,001 \end{cases} \Rightarrow \Delta y = Y_1 - Y_2$$

$$\Delta y=0,443$$

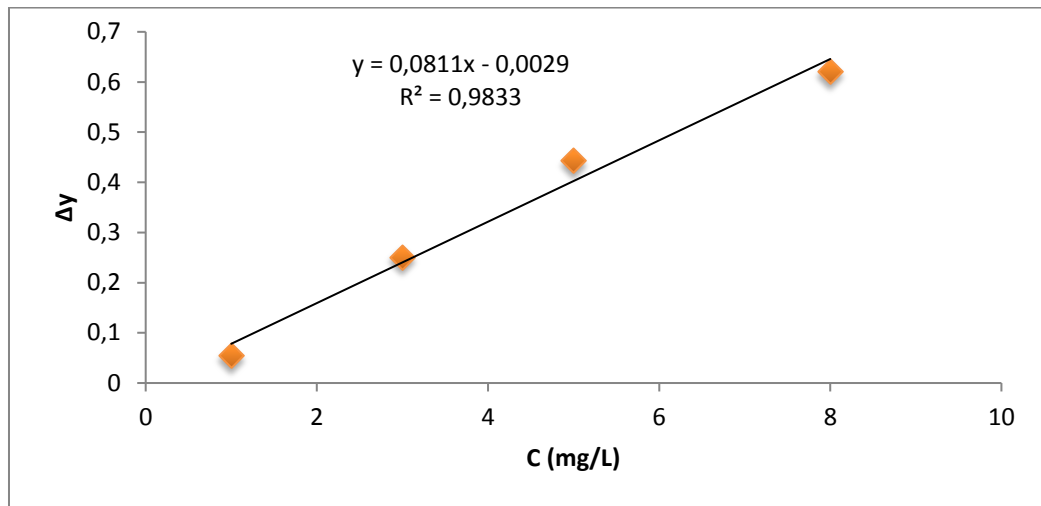
1.4-Division du spectre Bleu de Méthylène (8 mg/L) par spectre Rhodamine B (5 mg/L) et prenons la différence des valeurs des absorbances à deux longueurs d'onde choisies.

$$\frac{A_{BM}}{A_{RhB5}} \quad \begin{cases} \lambda_1 \Rightarrow \{620 \\ \lambda_2 \Rightarrow \{460 \end{cases} \quad \begin{cases} y_1 \Rightarrow \{0,632 \\ y_2 \Rightarrow \{0,012 \end{cases} \Rightarrow \Delta y = Y_1 - Y_2$$

$$\Delta y=0,620$$

Tableau IV.10 : Valeurs $\Delta y(\frac{A_{BM}}{RhB5})=f(C_{BM})$

C (mg/L)	1	3	5	8
Δy	0,054	0,25	0,443	0,620

**Figure IV.15.** Courbe d'étalonnage $\Delta y(\frac{A_{BM}}{RhB5})=f(C_{BM})$ **Exemple de détermination la concentration dans le mélange,**

-division du spectre du mélange (Bleu de Méthylène =1 mg/L et Rhodamine B =1 mg/L) par spectre Rh B (5 mg/L) et prenons la différence des valeurs des absorbances à deux longueurs d'onde choisies.

$$\frac{A_{BM}}{A_{RhB5}} \quad \begin{cases} \lambda_1 \Rightarrow \{620 \\ \lambda_2 \Rightarrow \{460 \end{cases} \quad \begin{cases} y_1 \Rightarrow \{0,073 \\ y_2 \Rightarrow \{0 \end{cases} \Rightarrow \Delta y = Y_1 - Y_2$$

$$\Delta y = 0,073$$

Calcul la concentration du Bleu de Méthylène à partir de l'équation de la courbe d'étalonnage

$$\Delta y = 0,0811 - 0,0029$$

$$0,073 = 0,0811C_{BM} - 0,0029$$

$$C_{BM} = \frac{0,073 + 0,0029}{0,0811}$$

$$C_{BM} = 0,93$$

-division du spectre du mélange (BM=3 mg/L et Rh B=3 mg/L) par spectre Rh B (5 mg/L) et prenons la différence des valeurs des absorbances à deux longueurs d'onde choisies.

$$\frac{A_{\text{Mélange}}}{A_{\text{RhB5}}} \quad \begin{cases} \lambda_1 \Rightarrow 620 \\ \lambda_2 \Rightarrow 460 \end{cases} \quad \begin{cases} y_1 \Rightarrow 0,291 \\ y_2 \Rightarrow 0,011 \end{cases} \Rightarrow \Delta y = Y_1 - Y_2$$

$$\Delta y = 0,280$$

Calcul la concentration du Bleu de Méthylène à partir de l'équation de la courbe d'étalonnage

$$\Delta y = 0,0811x - 0,0029$$

$$0,280 = 0,0811C_{BM} + 0,0029$$

$$C_{BM} = \frac{0,280 + 0,0029}{0,0811}$$

$$C_{BM} = 3,48$$

-division du spectre du mélange (Bleu de Méthylène=3 mg/L et Rhodamine B=1mg/L) par spectre Rh B (5 mg/L) et prenons la différence des valeurs des absorbances à deux longueurs d'onde choisies.

$$\frac{A_{\text{Mélange}}}{A_{\text{RhB5}}} \quad \begin{cases} \lambda_1 \Rightarrow 620 \\ \lambda_2 \Rightarrow 460 \end{cases} \quad \begin{cases} y_1 \Rightarrow 0,218 \\ y_2 \Rightarrow 0 \end{cases} \Rightarrow \Delta y = Y_1 - Y_2$$

$$\Delta y = 0,218$$

Calcul la concentration du Bleu de Méthylène à partir de l'équation de la courbe d'étalonnage

$$\Delta y = 0,0811x - 0,0029$$

$$0,218 = 0,0811C_{BM} + 0,0029$$

$$C_{BM} = \frac{0,218 + 0,0029}{0,0811}$$

$$C_{BM} = 2,72$$

Remarque : On a refait la même méthode de calcul de concentration pour les deux autres mélanges.

Le tableau ci-après résume les valeurs obtenues des différences des rapports d'absorbance pour les deux colorants, ce qui a permis d'obtenir les courbes d'étalonnage correspondantes avec des coefficients de détermination supérieurs à 0,98 indiquant un bon ajustement linéaire.

Tableau IV.11 : valeurs $\Delta y \left(\frac{A_{RhB}}{A_{BM5}}\right)=f(C_{RhB})$ et $\Delta y \left(\frac{A_{BM}}{A_{VM}}\right)=f(C_{RhB})$

Rhodamine B (Mélange 1)			
C (mg/L)	1	3	5
Δy	0,118	0,291	0,562
Bleu de Méthylène (Mélange 2)			
C (mg/L)	1	3	5
Δy	0,155	0,527	0,946

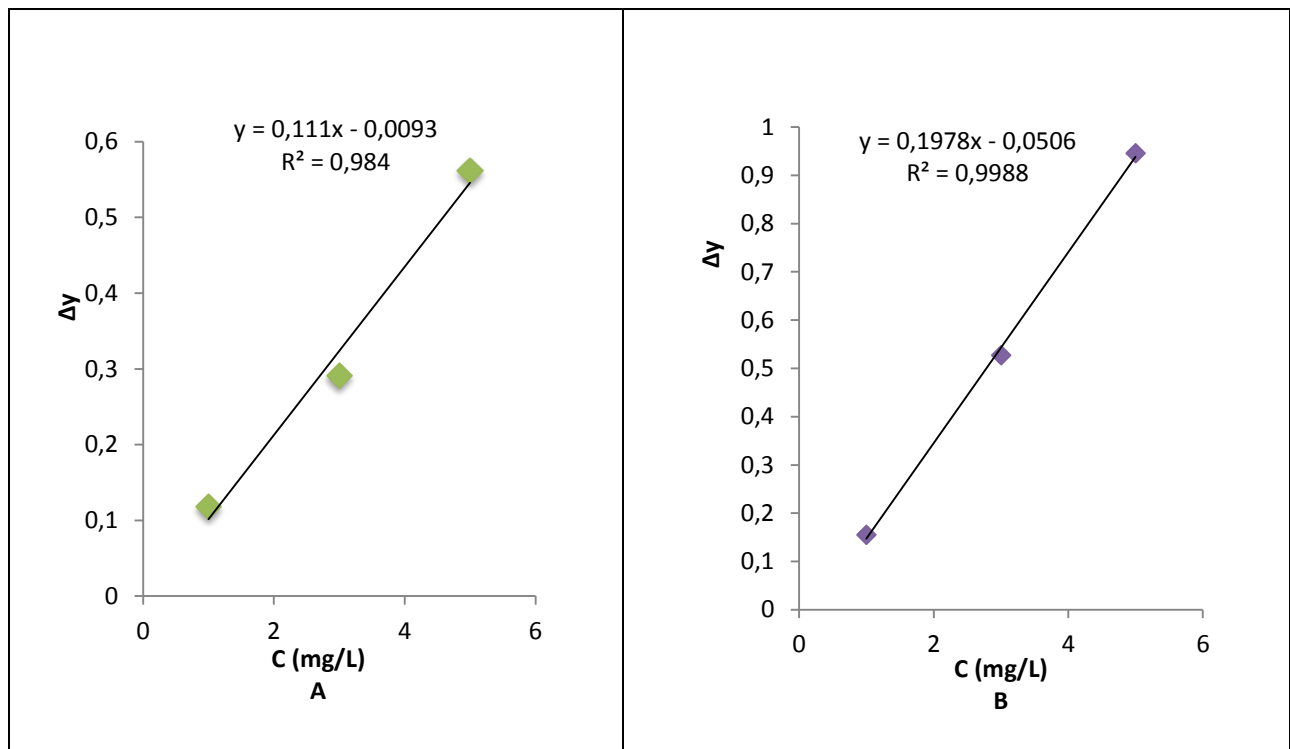


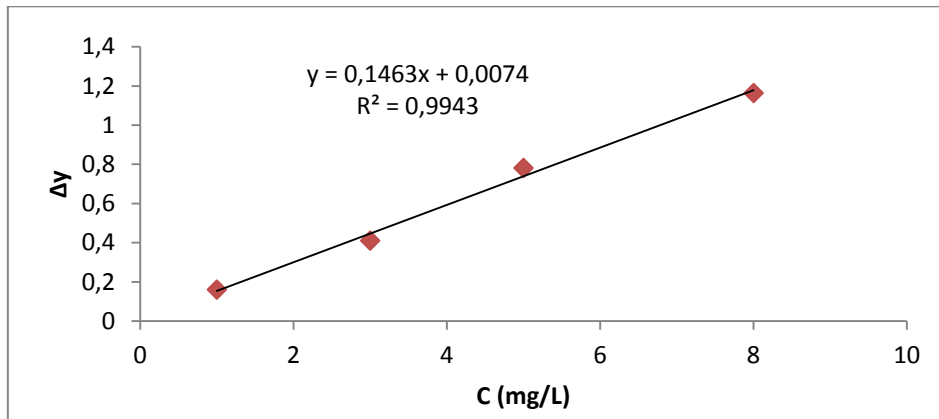
Figure IV. 16. Courbe d'étalonnage de $\Delta y \left(\frac{A_{RhB}}{A_{BM5}}\right)=f(C_{RhB})$ et $\Delta y \left(\frac{A_{BM}}{A_{VM}}\right)=f(C_{BM})$

A : $\Delta y \left(\frac{A_{RhB}}{A_{BM5}}\right)=f(C_{RhB})$

B : $\Delta y \left(\frac{A_{BM}}{A_{VM}}\right)=f(C_{BM})$

Tableau IV.12 : Valeurs $\Delta y \left(\frac{A_{VM}}{A_{BM1}} \right) = f(C_{VM})$

C (mg/L)	1	3	5	8
Δy	0,161	0,411	0,781	1,64

**Figure IV.17.** Courbe d'étalonnage $\Delta y \left(\frac{A_{VM}}{A_{BM1}} \right) = f(C_{VM})$

Le tableau suivant regroupe les résultats de calcul de concentrations dans le mélange bleu de méthylène+ rhodamine par les deux méthodes. Les erreurs correspondantes varient de 3 à 23% pour la méthode d'équations et de 7 à 24% pour la méthode des rapports.

Tableau IV.13 Résultats de calcul des concentrations par la « **Méthode d'équation simultanée** » et « **Méthode de rapport de spectre d'Absorbance** » pour le mélange Bleu de Méthylène et Rhodamine B.

La méthode d'équation simultanée							La méthode de spectre de rapport d'Absorbance					
Concentration (mg/L) $C_{(BM+RhB)}$	C_{BM} cal	Erreur (%)	Récup (%)	C_{RhB} cal	Erreur (%)	Récup (%)	C_{BM} cal	Erreur (%)	Récup (%)	C_{RhB} cal	Erreur (%)	Récup (%)
1+1	0,81	19	81	1,08	8	108	0,93	7	93	1,1	11	111
3+3	3,47	15,66	115	3,51	17	117	3,48	20	116	3,63	21	121
5+5	5,48	9,6	109,6	6,00	20	120	6,00	20	120	6,08	21,6	121,6
8+8	8,54	10,8	106,7	8,30	3,75	103,7	9,92	24	124	9,09	23,6	13,6
1+3	1,03	3	103	3,71	23,66	123,6	0,94	9	94	3,78	26	126
1+5	1,23	23	123	6,14	22,8	122,8	0,91	9	91	6,27	25,4	125,4
1+8	1,27	27	127	8,80	10	110	0,78	22	78	7,64	4,5	95,5
3+1	2,63	12,33	87,66	1,08	8	108	2,72	9,33	90,6	1,15	15	115
5+1	5,17	3,4	103,4	1,05	5	105	5,76	15,20	115,2	0,96	4	96
8+1	8,15	1,87	101,8	1,17	17	117	9,66	20,75	120,2	0,92	8	92

Le **Tableau IV.14** regroupe les résultats pour le mélange Vert de malachite + Bleu de méthylène par ces deux méthodes. On distingue que le taux d'erreurs augmente pour la méthode d'équations simultanées lorsque la concentration augmente. Par contre, pour la méthode des rapports, l'erreur semble moins affectée et dans les limites des erreurs expérimentales. Le taux de récupération (concentration calculée divisée par la concentration réelle ramenée à 100) est variable et reflète que les erreurs commises sont probablement dues au fait que le spectrophotomètre utilisé présente une faible résolution et les spectres obtenus sont asymétriques. L'additivité des absorbances n'a pas été bien observée et une différence assez considérable a été observée entre les valeurs lues et celles qui devraient être la somme des valeurs individuelles.

Tableau IV.14 : Résultats de calcul des concentrations par la « **Méthode d'équation simultanée** » et « **Méthode de rapport de spectre d'Absorbance** » pour le mélange Bleu de Méthylène et le Vert de Malachite.

Méthode d'équation simultanée							La méthode de spectre de rapport d'Absorbance					
Concentration (mg/L) $C_{(BM+VM)}$	C_{BM} cal	Erreur (%)	Récup (%)	C_{VM} Cal	Erreur (%)	Récup %	C_{BM} cal	Erreur (%)	Récup (%)	C_{VM} Cal	Erreur (%)	Récup (%)
1+1	0,15	85 %	15	0,93	7	93	1,02	1	102	1,52	52	152
3+3	3,46	15,33	115,3	2,52	15,66	84,33	3,30	10	110	3,74	24,66	124,66
5+5	5,46	9,2	109,2	4,60	18,8	81,2	5,12	2,4	102,4	4,39	13	87
8+8	8,60	7,5	107,5	7,89	1,37	98,62	7,98	0,25	99,75	7,67	4,12	95,87
1+3	1,1	10	110	2,42	19,33	80,66	0,93	7	93	3,27	9	96,66
1+5	1,07	7,00	107	4,44	10,6	88,8	0,96	4	96	5,43	8,6	108,6
1+8	1,08	8,00	10,8	7,86	1,75	98,55	1,06	6	106	9,09	12	113,62
3+1	2,29	23,66	76,33	0,87	13	87	2,68	10,66	89	1,11	11	111
5+1	5,47	9,4	109,4	0,29	71	29	4,89	2,2	97,8	1,02	2	102
8+1	8,91	11,37	111,3	0,44	56	55	8,05	0,62	100,5	1,04	4	104

BM : Bleu de Méthylène

Rh B : Rhodamine B

VM : Vert de Malachite

Cal : calculé

Récup : Récupération

Conclusion

Les analyses des mélanges binaires sont très compliquées dans l'analyse chimique. Pour cela on a utilisé et testé deux méthodes différentes sur le Bleu de Méthylène –Rhodamine B et Bleu de Méthylène- Vert de Malachite, la première méthode est la méthode d'équation simultanée qui est basée sur l'utilisation de deux longueurs d'ondes et consiste à la résolution d'un système d'équation à deux inconnus. La deuxième méthode est la méthode de spectre de rapport d'absorbance en fonction de longueur d'onde des colorants. On a obtenu des rapports des spectres en utilisant un spectre comme un rapport et après on a établi la courbe d'étalonnage basé sur la différence entre les valeurs des rapports à longueur d'onde choisies.

On conclue que la méthode des équations simultanées donne des bons résultats lorsque les longueurs d'ondes sont éloignées pour le premier mélange qui est le Bleu de Méthylène et la Rhodamine B si certaines précautions sont prises en considération telles que :

- La précision de l'absorbance (spectrophotomètre à haute résolution)
- La bonne préparation des solutions
- Le Travail dans le domaine de linéarité de l'absorbance en fonction de la concentration.

On peut dire que la méthode des rapports d'absorbance est bonne pour le calcul des concentrations d'un composé et est caractérisée par la simplicité et rapidité.

Ce travail nous a permis d'appliquer un outil important dans l'analyse des mélanges binaires, consistant en l'occurrence, de la méthode de systèmes d'équations ainsi que la méthode des rapports de spectres.

Tableau IV.2 : Valeurs d'absorbance= $f(\lambda)$ du Bleu de Méthylène, Rhodamine et vert de Malachite

λ (nm)	BM	Rh B	VM
400	0,015	0,016	0,097
430	0,013	0,018	0,161
460	0,012	0,012	0,029
490	0,018	0,023	0,02
520	0,02	0,05	0,059
550	0,025	0,054	0,165
551	0,03	0,12	0,166
552	0,025	0,123	0,167
553	0,079	0,124	0,17
554	0,09	0,128	0,175
555	0,095	0,126	0,173
560	0,14	0,124	0,19
580	0,242	0,1	0,369
610	0,243	0,085	0,731
615	0,22	0,08	0,788
616	0,2	0,079	0,786
617	0,19	0,06	0,779
618	0,15	0,055	0,75
619	0,123	0,051	0,742
620	0,125	0,04	0,74
630	0,3	0,035	0,7
660	0,35	0,032	0,135
661	0,35	0,02	0,13
662	0,375	0,01	0,129
663	0,38	0,002	0,125
664	0,381	0,001	0,12
665	0,4	0	0,096
670	0,389	0	0,067
700	0,104	0	0,011
730	0	0	0,007
760	0	0	0,005
790	0	0	0
800	0	0	0

Tableau IV.11 : Valeurs d'absorbance = $f(\lambda)$ du Bleu de Méthylène et Rhodamine B et du mélange.

λ	1 mg/L			3 mg/L			5 mg/L			8 mg/L		
	BM	Rh B	Mélange	BM	Rh B	Mélange	BM	Rh B	Mélange	BM	Rh B	Mélange
400	0	0	0	0	0	0	0	0,016	0,033	0,015	0,047	0,059
460	0	0	0	0	0,001	0,011	0,001	0,012	0,035	0,012	0,008	0,032
500	0	0,023	0,024	0,001	0,07	0,119	0,025	0,146	0,22	0,038	0,218	0,314
540	0	0,118	0,121	0,02	0,291	0,436	0,051	0,562	0,758	0,079	1,075	1,16
580	0,013	0,017	0,043	0,088	0,048	0,186	0,169	0,107	0,395	0,242	0,216	0,532
620	0,054	0	0,073	0,25	0,03	0,291	0,444	0,011	0,519	0,632	0	0,834
660	0,118	0	0,155	0,028	0	0,291	0,829	0,029	0,894	1,087	0	1,257
700	0	0	0	0,03	0	0,042	0,067	0	0,092	0,104	0	0,155
740	0	0	0	0	0	0,043	0	0	0	0	0	0,001
800	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tableau IV.12 : Valeurs d'absorbance = $f(\lambda)$ du mélange de Bleu de Méthylène et Rhodamine B

λ	Rh B =1 mg/L				BM=1 mg/L		
	[] BM = 1 mg/L	[] BM= 3 mg/L	[] BM= 5 mg/L	[] BM = 8 mg/L	[] Rh B =3 mg/L	[] Rh B= 5 mg/L	[] Rh B =8 mg/L
400	0,023	0	0	0	0,044	0,05	0,067
460	0,022	0	0	0	0,037	0,044	0,055
500	0,051	0,016	0,03	0,057	0,135	0,21	0,288
540	0,139	0,136	0,162	0,214	0,443	0,721	0,989
554	0,193	0,215	0,26	0,331	0,628	1,032	1,469
580	0,066	0,097	0,196	0,332	0,146	0,204	0,303
620	0,078	0,218	0,465	0,781	0,111	0,115	0,116
660	0,136	0,531	0,842	1,327	0,187	0,202	0,208
665	0,139	0,447	0,88	1,385	0,176	0,21	0,216
700	0,025	0,017	0,064	0,121	0,032	0,034	0,034
740	0,013	0	0	0	0,016	0,014	0,013
800	0,012	0	0	0	0,014	0,011	0,012

Annexe

Tableau V.13 : Valeurs d'absorbance =f(λ) du Bleu de Méthylène et Vert de Malachite et du Mélange

λ	1 mg/L			3 mg/L			5 mg/L			8 mg/L		
	BM	VM	Mélange	BM	VM	Mélange	BM	VM	Mélange	BM	VM	Mélange
400	0	0	0,018	0	0,056	0,067	0,027	0,097	0,117	0,009	0,153	0,189
430	0	0,017	0,035	0	0,093	0,102	0,033	0,161	0,18	0,001	0,245	0,286
460	0	0	0,01	0	0,019	0,03	0,024	0,029	0,05	0,014	0,05	0,079
490	0	0	0,011	0,008	0,013	0,035	0,042	0,02	0,056	0,038	0,039	0,089
520	0	0,001	0,02	0,014	0,034	0,053	0,053	0,059	0,1	0,051	0,1	0,163
550	0,008	0,027	0,048	0,039	0,09	0,146	0,099	0,165	0,252	0,116	0,264	0,416
580	0,027	0,072	0,108	0,108	0,195	0,339	0,218	0,369	0,576	0,265	0,562	0,958
610	0,073	0,148	0,22	0,261	0,385	0,714	0,51	0,731	1,222	0,609	1,093	2,029
615	0,077	0,161	0,237	0,276	0,418	0,764	0,542	0,788	1,301	0,637	1,176	2,15
630	0,085	0,15	0,227	0,292	0,372	0,73	0,557	0,7	1,223	0,644	1,035	1,99
660	0,151	0,073	0,169	0,514	0,075	0,637	0,95	0,135	1,01	1,082	0,199	1,627
665	0,155	0,068	0,164	0,535	0,054	0,639	0,988	0,096	1,019	1,126	0,147	1,618
670	0,15	0,067	0,15	0,515	0,04	0,608	0,966	0,067	0,968	1,097	0,104	1,533
700	0,012	0,001	0,018	0,049	0,009	0,061	0,102	0,011	0,099	0,113	0,019	0,161
730	0	0	0,006	0	0,007	0,016	0,018	0,007	0,018	0,011	0,012	0,03
760	0	0	0,006	0	0,006	0,015	0,013	0,007	0,011	0,001	0,013	0,014
790	0	0	0,006	0	0,007	0,013	0,01	0,007	0,011	0	0,009	0,01
800	0	0	0,006	0	0,007	0,012	0	0,005	0,007	0	0,009	0,01

Tableau IV.14 : Valeurs d'absorbance =f(λ) du mélange Bleu de Méthylène et Vert de Malachite

λ	VM=1 mg/L				BM=1 mg/L		
	[] BM =1 mg/L	[] BM =3 mg/L	[] BM =5 mg/L	[] BM =8 mg/L	[] VM= 3 mg/L	[] VM =5 mg/L	[] VM =8 mg/L
400	0,018	0,042	0,047	0,052	0,063	0,104	0,171
430	0,035	0,049	0,051	0,05	0,099	0,161	0,278
460	0,01	0,028	0,036	0,045	0,027	0,039	0,057
490	0,011	0,032	0,049	0,069	0,025	0,032	0,044
520	0,02	0,046	0,064	0,088	0,043	0,067	0,105
550	0,048	0,092	0,128	0,185	0,108	0,172	0,283
580	0,108	0,202	0,286	0,426	0,235	0,381	0,632
610	0,22	0,418	0,624	0,966	0,465	0,755	1,254
615	0,237	0,447	0,658	1,01	0,498	0,814	1,353
630	0,227	0,443	0,662	0,998	0,462	0,748	1,23
660	0,169	0,502	0,936	1,473	0,249	0,297	0,395
665	0,164	0,512	0,967	1,524	0,235	0,271	0,34
670	0,15	0,518	0,951	1,49	0,217	0,242	0,29
700	0,018	0,061	0,11	0,17	0,028	0,031	0,037
730	0,006	0,015	0,023	0,03	0,011	0,012	0,015
760	0,006	0,013	0,017	0,017	0,01	0,01	0,014
790	0,006	0,012	0,013	0,013	0,009	0,009	0,011
800	0,006	0,013	0,01	0,012	0,01	0,01	0,012

Références bibliographiques

- [1] A. Bozdoğan, AM, Acar, GK. Kunt. « Détermination simultanée d'acetaminophen et de caféine dans des préparations de comprimé par calibrage spectrophotométrie multivariable des moindres carrés partiel ». *Talanta*, 1992 ; 39 (8) : 977-979.
- [2] CB. OUJDA, FS. ROJAS. « Développements récents en spectrophotométrie à absorption ultra-violette/évidente dérivée ». *Acta anal de Chim*, 2004; 518 (1): 1-24.
- [3] TC .SALDANHA, BB. Neto, H.Chame. « Analyse simultanée de Co^{2+} , de Cu^{2+} Mn^{2+} , de Ni^{2+} et de Zn^{2+} dans la région ultra-violette Using 4 résorcinol (pyridil-2-azo) et calibrage multivariable ». *Lett anal*, 2000 ; 33 (6) : 1187 - 1202.
- [4] DA. SKOOG, *Principes d'analyse instrumentale*. 6^{ème} édition Canada; Thomson.
- [5] J.A. MOORE, « *Chimie organique moderne, travaux pratiques* ». Université de Delaware- Traduit par Colette et Alain Staub. Editions HRW LTEE, Montréal, Toronto – Distributeur exclusif pour l'Europe, MASSON, 1975.
- [6] K. MEHDJOUBI, M. BELMIMOUNI, « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités ». Mémoire de fin d'études DEUA Chimie, Université de Tlemcen, 2010.
- [7] M.R. HEDYATULAH, *Colorants Synthétiques*, presse université de france, 1976.
- [8] E. Zawlotzki Guivarch « *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé 'électro-fenton' application à la minéralisation des colorants synthétiques* », thèse de doctorat, Université de Marne La Valle, 2004.
- [9] *Encyclopédie Universalis, Colorants*, 2008.
- [10] R.PERRIN, J.PSCHARFF, « *Chimie industrielle* », 2^{ème} édition Dunod, Paris, 1999
- [12] E.Z. GUIVARCH « *Traitement des polluant organique en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" Application à la minéralisation des colorants synthétiques* », thèse de doctorat, Université de Marne La Vallée, 2004.

Références bibliographiques

[12] M. MIOCQUE, C. COMBET FARNOUX, H. MOSKOWITZ, « Abrégé de chimie organique, fonctions complexes molécules d'intérêt biologique », Tome 2, 2^{ème} édition Masson, Paris, 1982.

[13] DUCLOS, La peur et le savoir : La société face à la science, la technique et leurs dangers, découverte, Paris, 1989.

[14] A. BENABDESSALEM, Cours d'écologie. USTHB, OPU. 1989.

[15] M. ZHANG, Source : Water Science Technologie, ISSN 0273-1223, GER/USA, DA.1996, Vol 34, N°9, PP.49-55.

[16] K. WINKER, U. WIESMAN ET KH. RADEK. Source: Chemische Technik, Berlin DDR, 1994.

[17] J.FRIPLAT. J. CHAUSSDON et A. DJELLI, Chimie Physique des phénomènes des surfaces : Application aux oxydes et aux silicates, Edition Masson et Cie 1971.

[18] L. ROBERT, Adsorption, J.2730 (3-1989).

[19] C.H. GILLES. M. CEVAN, T.A. KHAWAS et SIW. SMITH, Chem.Soc ,3973 (1960).

[20] E. Zawlotski Guivarch, «Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques». Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.

[21] S. Barclay, C. Buckley, «*Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production*». The pollution research group, Water research Commission, Vol 1, 2000.

[22] F.GUEDIRA, Chapitre III Cours de Spectroscopie.

[23] UV Spectroscopy : Techniques, instrumentation, Data handling « UV SPECTROMETRY GROUP ». Vol 4.

[24] A.Beckett, J. Stenlake. Chimie pharmaceutique pratique. Partie II, 4^{ème} édition., London ; Édition de Bloomsbury : 2001.

[25] F.Salines, B. Nevado, E. Mansilla. «Nouvelle méthode spectrophotométrie pour la résolution à plusieurs éléments quantitative d'analyse des mélanges des acides salicyliques et salicyluric. Talanta, 1990 ; 37 (3) : 347-351.

Références bibliographiques

[26] HM .Lotfi, MA. Hagazy « Étude comparative des méthodes spectrophotométriques originales manoeuvrant des spectres de rapport : Une application sur le mélange ternaire pharmaceutique de l'omeprazole, du tinidazole et du clarithromycin ». Partie A, 2012 d'Acta de Spectrochimique ; 96:259 - 270.

04481989