

# *Etude De La Dégradation De La Molécule D'indigo Carmin Par Utilisation Du Rayonnement Ultraviolet De Type UV-A Et UV-C*

## *[Study Of The Degradation Of The Indigo Carmine Molecule By Using UV-A And UV-C Ultraviolet Radiation]*

Tahina Lalaina RANDRIANANTOANDRO<sup>1</sup>, Rova RAKOTOBE<sup>1</sup>, Onintsoa RAKOTOARINALA<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de Chimie de l'Environnement, Mention Procédés et Ecologie industrielle, Faculté des Sciences,  
Université d'Antananarivo - Madagascar



**Résumé - Contexte :** Le rejet industriel fortement coloré pose de gros problèmes à l'environnement lorsqu'il est déversé dans le milieu naturel. La plupart des industriels textiles à Antananarivo évacue leurs eaux usées plus ou moins traitées dans les cours d'eau. Ceci entraîne un problème majeur pour l'écosystème et pour les milieux environnant. **Objectif :** notre objectif est de déterminer des méthodes permettant de réduire le taux de pollution en colorant par des méthodes peu coûteux sans utiliser des réactifs chimiques. **Méthodes :** les eaux usées colorées par le colorant d'Indigo carmin sont irradiées par deux longueurs d'onde différentes UV-C (254 nm) et UV-A (635 nm), afin de déterminer sa vitesse de dégradation. **Résultats :** La cinétique de dégradation du colorant d'indigo carmin est différente dans les deux cas. Avec la courte longueur d'onde, la réaction est de d'ordre « 1 » avec une constante de dégradation de 0,71 h<sup>-1</sup>. Pour la longueur d'onde élevée, la cinétique est d'ordre zéro, avec des constantes de dégradation 1,30 ± 0,15 et (3,9 ± 0,4) x 10<sup>-3</sup> µmol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.

**Mots clés –** eaux usées; colorant textile; dégradation; rayonnement UV; Antananarivo

**Abstract - Context:** The highly coloured industrial are a great problem for the environment when it is discharged into the natural environment. Most textile manufacturers in Antananarivo discharge their untreated waste water into the river. This is a major problem for the ecosystem and surrounding environments. **Objective:** Our objective is to find methods to reduce the pollution level by inexpensive methods without using chemical reagents. **Methods:** Indigo carmine dyed wastewater is irradiated by using two different wavelengths from UV-C (254 nm) and UV-A (635 nm), as well as determining its rate of degradation. **Results:** The degradation kinetics of the indigo carmin dye is different. With the short wavelength, the reaction is of order «1» with a degradation constant of 0.71 h<sup>-1</sup>. For the high wavelength, the kinetics are zero, with degradation constants 1.30±0.15 and (3.9±0.4) x 10<sup>-3</sup> µmol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.

**Keywords -** wastewater; textile dye; degradation; UV radiation; Antananarivo.

### I. INTRODUCTION

Les industries œuvrant dans le textile produisent souvent une quantité considérable d'eaux usées chargées en polluants qui altèrent l'environnement, ces eaux étant rejetées sans traitement dans les milieux naturels [1], [2]. Une industrie de délavage de jeans, siégeant à Ankadimbahoaka, rejette des eaux usées chargées en colorant. La plupart des colorants sont stables à la lumière et ne sont souvent pas biodégradables. Afin d'éliminer les colorants, différentes méthodes ont été développées : traitement par voie physique et chimique tel que l'ozonation [3], [4], la coagulation-floculation [5], adsorption sur charbon actif [6]. Les

méthodes de photocatalyse ont été développées avec succès par différents auteurs [7], [8], [9], mais généralement avec des coûts élevés en raison de l'utilisation de catalyseurs coûteux. Ce document est axé sur l'étude de dégradation du colorant textile "indigo carmin" (IC) par utilisation de lampes à deux longueurs d'onde différentes avec un rayonnement de type UV-A et UV-C. Les vitesses de dégradation sont déterminées en suivant la loi cinétique. Dans cet article, nous proposons des méthodes d'élimination simples et pratiques permettant d'améliorer la qualité du rejet avant leur déversement dans le milieu naturel.

### II. MATÉRIELS ET MÉTHODES

#### 2.1. Échantillonnage

Il s'agit d'un effluent d'une usine de traitement textile (lavage et délavage de jeans) qui se déverse dans la rivière avoisinant la zone industrielle, sans traitement. De façon à mesurer des DO pas trop élevées, toutes les expériences ont été menées sur l'effluent dilué 10 fois. La mesure de la concentration d'indigo dans l'effluent est d'environ  $735 \pm 5 \mu\text{mol L}^{-1}$ , mais il est évident que cette concentration dépend de l'activité instantanée de l'usine et qu'elle doit être très variable. Etant donné que la qualité de l'effluent brut a fortement varié au moment du prélèvement, l'échantillon peut contenir des impuretés.



Photo 1 : Déversement du rejet fortement chargé d'IC dans la rivière Ikopa –Antananarivo (Source: Auteur))

#### 2.2. La molécule d'indigo carmin

Tous les colorants ont la propriété d'absorber une partie du spectre lumineux dans le visible. Cette absorption est favorisée par leur structure chimique comprenant des groupements chromophores (noyaux aromatiques ou hétérocycliques à doubles liaisons conjuguées) pour la couleur, et des groupements auxochromes pour assurer la solubilité du colorant dans l'eau, ou établir des liaisons efficaces avec les groupements chimiques du support à colorer [10]. Sa couleur est définie par une longueur d'onde. Le carmin d'indigo est un colorant bleu utilisé pour colorer des textiles, notamment du jeans. Il fait partie de la famille des indigoïdes. La formule globale est de  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$  ( $M = 466,35 \text{ g mol}^{-1}$ ). Sa longueur d'onde maximale d'absorption se situe entre 610 et 611 nm [11], [12]. La structure de la molécule est représentée sur la Fig.1.

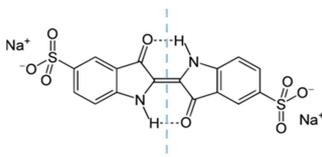
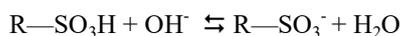


Figure 1 : La molécule d'Indigo ou carmin d'Indigo

Pour connaître son comportement en solution aqueuse, nous avons étudié les propriétés physico-chimiques du colorant IC en déterminant la constante de dissociation pK.

La molécule d'indigo possède deux fonctions « acides sulfoniques »  $\text{R-SO}_3\text{H}$  neutralisées par de l'hydroxyde de sodium :



Nous avons titré une solution d'indigo par de la soude afin de déterminer le  $pK_A$  de la fonction acide sulfonique. Les conditions expérimentales sont les suivantes : le volume de la solution d'indigo utilisé est de  $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  et la concentration de la soude est de  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

### 2.3. Dispositifs expérimentaux

Nous avons utilisé deux dispositifs différents pour irradier l'échantillon.

- une lampe UV de 60W dont le spectre électromagnétique n'est pas indiqué par le fabricant (705 UV digester Métrohm™). La lampe est entourée d'une couronne de 12 tubes de quartz et la durée d'irradiation a été fixée de 0 à 144 secondes par pas de 12 secondes. Chaque échantillon est constitué de 10 mL d'effluent dilué 10 fois.
- une lampe UV de 6W délivrant un flux lumineux monochromatique à deux longueurs d'ondes différentes : 254 et 365 nm. L'échantillon de 10 mL d'effluent dilué 10 fois est placé dans un tube en quartz devant le faisceau de la lampe pendant une durée variant de 0 à 4,75 heures pour  $\lambda = 365 \text{ nm}$  et de 0 à 3,5 heures pour  $\lambda = 254 \text{ nm}$ .

Dans le premier dispositif chaque échantillon reçoit un flux de  $0.385 \text{ W cm}^{-2}$  tandis que dans le second le flux reçu est de  $7,81 \times 10^{-2} \text{ W cm}^{-2}$  quelle que soit la longueur d'onde choisie.

La dégradation de la molécule a été suivie en mesurant, en fonction du temps d'irradiation, la variation de l'absorbance d'un pic dans le domaine UV à 287 – 290 nm et dans le visible à 610 – 611 nm.

## III. RESULTATS ET DISCUSSION

### 3.1. Propriétés acido-basiques de la molécule d'indigo carmin

D'après la structure de la molécule, on peut schématiser la molécule par :  $R(SO_3^-)_2, 2 Na^+$ . Les constantes de dissociation de ces acides sulfoniques sont en général assez élevées avec des  $pK_A$  le plus souvent compris entre 2 et 4, ce qui en fait des acides « peu faibles » mais la valeur du  $pK$  pour un acide sulfonique donné dépend beaucoup de l'effet inducteur ou mésomère du radical R.

La molécule possède aussi deux atomes d'azote hétérocycliques dont le doublet qui serait susceptible de capter un proton est impliqué dans la conjugaison globale des électrons  $\pi$  de la molécule. Les H respectivement liés à chaque atome d'azote doivent donc avoir une certaine mobilité d'autant plus qu'il existe une liaison hydrogène avec l'oxygène du carbonyle voisin.

En conclusion, la molécule pourrait posséder 4 constantes d'acidité, identiques deux à deux, en raison de la parfaite symétrie de la molécule :

- un  $pK_A$  a priori assez petit correspondant aux acides sulfoniques
- un  $pK_A$  a priori beaucoup plus élevé correspondant à un acide très faible lié à la mobilité de l'hydrogène de  $R'-NH$ .

La titration par une base forte d'une solution d'indigo devrait donc mettre en évidence a priori un seul point équivalent correspondant à la neutralisation des deux fonctions acides sulfoniques. La neutralisation des fonctions  $R'-NH$ , trop faibles, ne donnerait pas de saut de potentiel visible sur la courbe de titrage.

L'existence de plusieurs fonctions acides dans la molécule se traduit également par un changement de couleur de la solution en fonction du pH (Fig. 2).

- jusqu'à pH 10 la solution est bleue
- à pH 12,6 la solution est verte
- au-dessus de pH 12,6 la solution devient jaune mais la couleur est instable et la décoloration se produit rapidement, même à l'obscurité. Décolorée, la solution ne présente plus de bande d'absorption dans le domaine UV-Visible.

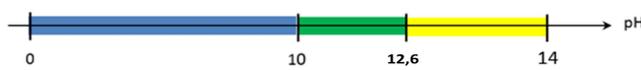


Figure 2: Variation de la couleur de l'IC en fonction du pH de la solution

Il est à noter que le pH mesuré de l'effluent est de 6,08. L'étude spectroscopique d'une solution d'indigo en fonction du pH de la solution montre l'existence d'un point isobestique à 494 nm (Fig. 3). On observe aussi que la vitesse de réaction peut être fortement influencée par le pH du milieu [1].

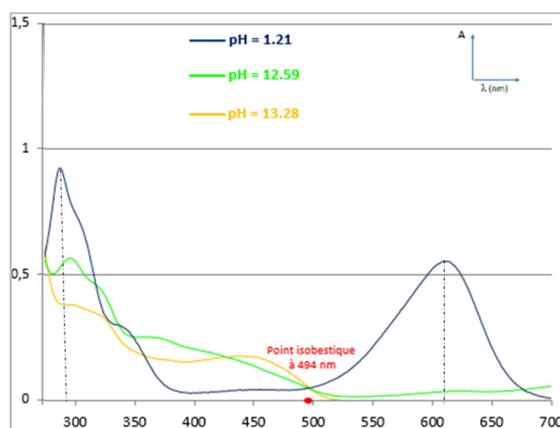


Figure 3: Etude spectroscopique du colorant d'indigo carmin en fonction du pH de la solution

La Fig.3 montre que le colorant est très stable en milieu fortement acide. L'absorbance très forte dans l'UV est due à la présence de liaisons conjuguées sur deux cycles benzéniques et deux hétérocycles azotés, l'ensemble de la molécule comporte 18 électrons conjugués. Ce nombre satisfait la règle de Hückel et indique que la délocalisation des électrons  $\pi$  doit conférer à cette molécule une très grande stabilité. Les bandes d'absorption à 610 nm correspondant au colorant IC ont diminué avec le temps [13]. Cette diminution indique la destruction de la structure initiale de la molécule entraînant le changement de couleur de la solution.

Après le titrage par la soude, la courbe obtenue est représentée par la Fig. 4

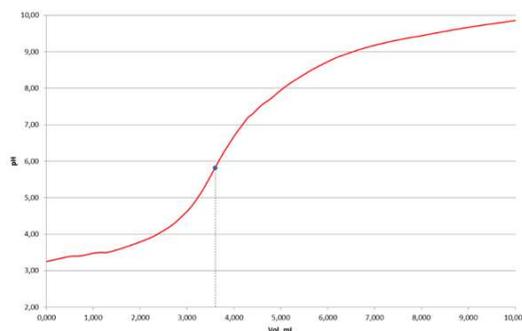


Figure 4 : Courbe de titrage de la solution d'indigo carmin ( $\text{pH} = f(V)$ )

En considérant une incertitude globale de 2 % sur le titrage, on peut encadrer la valeur du premier pKA de  $3,70 \pm 0,02$ . Cette valeur représente la constante de dissociation des fonctions « acide sulfonique ». La fonction acide  $\text{R}'\text{-NH}$  est trop faible pour être mise en évidence par cette méthode.

### 3.2. Dégradation de l'IC par la lampe de 60 W

Le suivi de la diminution de l'absorbance de la solution montre que pour les deux longueurs d'ondes choisies, la décroissance est une fonction linéaire du temps. On a donc une cinétique d'ordre « zéro » de la forme :  $C = C_0 - kt$

La vitesse moyenne de dégradation vaut :  $k = 1,30 \pm 0,15 \mu\text{mol.L}^{-1}\text{s}^{-1}$  dont le temps de demi-vie du colorant est environ  $4,79 \pm 0,6$  minutes.

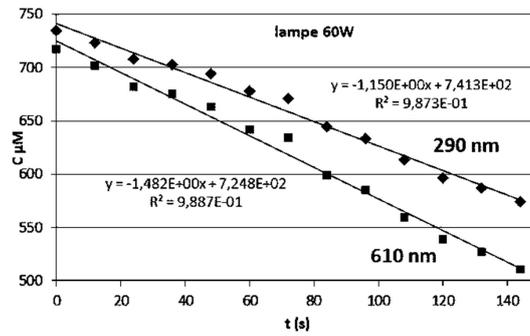


Figure 5 : cinétique d'ordre « zéro » (pour la lampe 6 W :  $\lambda = 365 \text{ nm}$ )

3.3. Dégradation de l'IC par la lampe de 6 W :

Le flux d'irradiation est environ 5 fois inférieur à celui de la lampe de 60 W. On peut opérer à deux longueurs d'ondes différentes:

- UV à 365 nm
- UV à 254 nm

3.3.1 Dégradation à 365 nm :

On observe une cinétique analogue à celle mise en évidence avec la lampe de 60 W en suivant la dégradation sur les deux bandes d'absorption de la molécule à 290 et 610 nm. La cinétique d'ordre « zéro » de la forme :  $C = C_0 - k't$  a comme caractéristique une vitesse moyenne  $k' = (3,9 \pm 0,4) \times 10^{-3} \mu\text{mol/L}^{-1}\text{s}^{-1}$  dont le temps de demi-vie du colorant est environ  $23 \pm 3$  minutes.

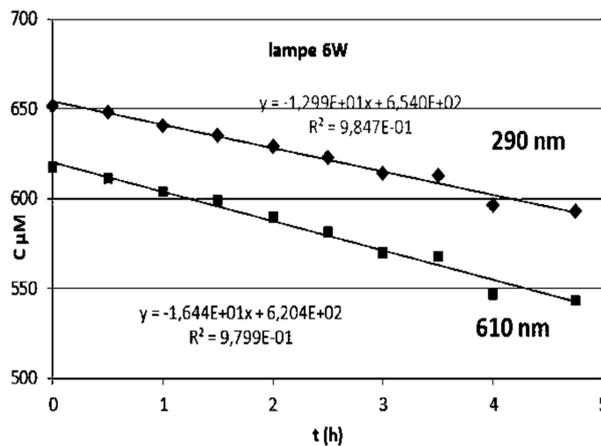


Figure 6 : cinétique d'ordre « zéro » (pour la lampe 6 W :  $\lambda = 365 \text{ nm}$ )

Si on compare ces résultats avec la dégradation par la lampe de 60 W qui a la même cinétique, on note un rapport de vitesse  $k/k' = 327 \pm 5$  pour un rapport de flux lumineux reçu voisin de 5.

D'un point de vue pratique, l'effluent de l'usine pourrait être traité par une simple exposition solaire pendant quelques jours dans un bassin de rétention avant son rejet dans le milieu naturel. Le dimensionnement du bassin devra être calculé en fonction du débit entrant maximum de l'effluent et le débit sortant ajusté pour que le temps de renouvellement de l'effluent soit suffisant pour s'assurer d'une dégradation complète de l'indigo.

3.3.2. Dégradation à 254 nm :

Le suivi de la diminution de la concentration de la solution d'indigo Carmin indique très clairement une variation exponentielle décroissante en fonction du temps c'est-à-dire une cinétique d'ordre « 1 » et une loi de la forme :

$$\ln C = \ln C_0 - kt \text{ où la constante de vitesse } k \text{ est en } t^{-1}.$$

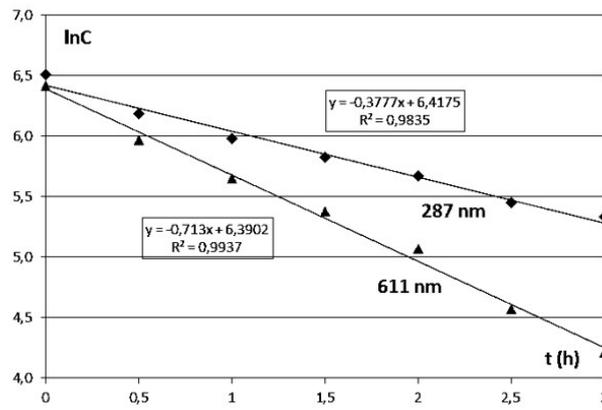


Figure 7 : Cinétique de dégradation à 254 nm

Le suivi de la dégradation de la molécule sur les bandes d'absorption UV à 288 nm et Visible à 611 nm montre que les constantes cinétiques sont différentes (Fig. 7):

- 0,38 h<sup>-1</sup> pour la partie de la molécule qui absorbe dans l'UV (probablement les cycles aromatiques en C6)
- 0,71 h<sup>-1</sup> pour la partie de la molécule qui absorbe dans le visible et dont la coupure de liaisons moins énergétiques est plus rapide (Fig. 8).

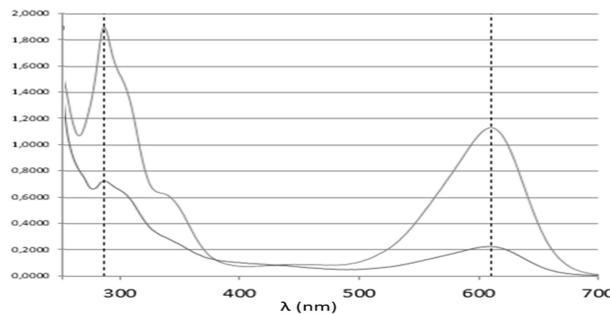


Figure 8: Irradiation à 254 nm de l'effluent dilué 10 fois pendant 2 heures

En réalité, la dégradation du colorant (ou décoloration de la solution) conduit toujours à des produits dérivés dont leurs toxicités pour l'environnement sont inconnues. Plusieurs auteurs ont établi que par oxydation, la photodégradation de l'indigo carmin conduit à la formation de l'acide isatin sulfonique et de l'acide amine-5-sulfo-benzoïque [14], [15]. En revanche, la réduction de l'indigo carmin conduit à la formation du leuco-indigo [13].

#### IV. CONCLUSION

L'objectif de ce travail était d'étudier la dégradation de la molécule d'indigo afin d'identifier des méthodes de traitement des eaux usées chargées de colorants après les différents processus de traitement des textiles (lavage, délavage et teinture). Ces rejets potentiellement colorés sont nuisibles à la vie aquatique et à l'écosystème. Ces résultats nous montrent qu'on peut dégrader la molécule d'indigo carmin par le rayonnement solaire, notamment par le rayonnement UV de type A. L'étude des propriétés acido-basiques de la molécule d'indigo montre que celle-ci est instable en milieu alcalin et on pourrait donc envisager un traitement alcalisant l'effluent, par exemple en le traitant avec un minimum de chaux éteinte (dihydroxyde de calcium). La chaux pourrait être déposée au fond d'un bassin de rétention et une lente circulation de l'effluent assurerait son alcalinisation et in fine sa dégradation.

## V. REMERCIEMENTS

Nous remercions vivement Mr Sarazin Gérard, Professeur émérite à l'Université Paris Diderot, de nous avoir accompagnés lors de l'accomplissement de ce travail. Nous lui adressons également notre reconnaissance pour sa disponibilité à la réalisation de certaines expériences au sein de son laboratoire « Géochimie des eaux - Paris »

## RÉFÉRENCES

- [1] PNUE. (1993). The textile industry and the environment. Technical report series. Paris. 120p.
- [2] Tüfekci N., Sivri N. and Toroz I. (2007). Pollutants of Textile Industry Wastewater and Assessment of its Discharge Limits by Water Quality Standards. Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences (7). pp. 97-103
- [3] De Keijzer M., Van Bommel M.R., De Keijzer R.H., Knaller R. et Oberhumer E. (2012). Indigo carmine: Understanding a problematic blue dye. The International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works. pp. 87-95
- [4] Selcuk H. (2005). Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. Dyes and Pigments, 64 (3), pp. 217–222
- [5] Oguz E., Keskinler B. And Celik Z. (2005). Ozonation of aqueous Bomaplex Red CR-L dye in a semi-batch reactor, Dyes and Pigments, 2005, 64 (2), pp.101–108
- [6] Santhy K. et Selvaphaty P. (2006). Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon. Bioresource Technology, 97 (11), pp.1329–1336
- [7] Gemeay A.H., Mansour I.A., El-sharkawy R.G. et Zaki A.B. (2003). Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine. J. Mol. Catalysis A. chemical. 193. pp. 109-120
- [8] Barka N., Assabbane A., Nounah A., Albourine A. et Ait-ichou Y. (2008-a). Dégradation photocatalytique de deux colorants séparés et en mélange binaire par TiO<sub>2</sub>-supporté. Science & Technologie A. 27. Vol B. pp.9-16
- [9] Sriwong C., Wongnawa S. et PatarapaiboolchaI O. (2010). Dégradation of indigo carmine by rubber sheet impregnated with TiO<sub>2</sub> particles. Science Asia. (36). pp.52-58 Pimentel de Araújo Júnior R., Montel A.L.B., Cavalcante da Silva J.E., Ascêncio S.D. and Rodrigues da Luz J.M., 2020, Use of Crab Shell (*Ucides cordatus*) in Portland Cement Matrices, Journal of Agricultural Science; Vol. 12, N° 1, pp. 200-208
- [10] Djelal H., Rigail M. et Boyer L., (2008), les effluents industriels et leur traitement, Management & Avenir (6) (20), pp. 275-288
- [11] Ramya M., Anusha B. et Kalavathy S., (2008), Decolorization and biodegradation of indigo carmine by a textile soil, isolate *paenibacillus* larvae, Earth and Environmental Science, Vol. 19 (2), pp. 283-291
- [12] Alahiane S., Qourzal S., El Ouardi M., Belmouden M., Assabbane A. et Ait-Ichou Y., (2013), Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub>, J. Mater. Environ. Sci. 4 (2) (2013) pp. 239-250
- [13] Hernández-Gordillo A., Rodríguez-González V., Oros-Ruiz S. et R. Gómez c, (2016), Photodegradation of Indigo Carmine dye by CdS nanostructures under, blue-light irradiation emitted by LEDs, Catalysis Today, Vol. 266, 15, pp. 27-35
- [14] Coelho G, De Lima GM, Augusti R. , Maria DA. et Ardisson JD., (2010), New materials for photocatalytic degradation of Indigo Carmine—Synthesis, characterization and catalytic experiments of nanometric tin dioxide-based composite , Applied Catalysis B: Environmental, (96),(1–2), pp. 67-71
- [15] Guaraldo TT., Zaroni TB., De Torresi SIC., Gonçalves VR., , Zocolo GJ., Oliveira DP. et Zaroni MVB., (2013), On the application of nanostructured electrodes prepared by Ti/TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> “template”: A case study of removing toxicity of indigo using visible irradiation, Chemosphere (91)(5), pp.586–593