

Étude du devenir de l'indigo carmin dans la rivière Ikopa, Antananarivo - Madagascar

Tahina Lalaina RANDRIANANTOANDRO^{1*}, Wilson Adolphe RAJERISON²
et Rova Volatiana RAKOTOBE¹

¹ Laboratoire de Chimie de l'Environnement, Faculté des Sciences, Université d'Antananarivo Madagascar,
BP 906 - 101 Antananarivo, Madagascar

² Département de Chimie minérale et Chimie physique, Université d'Antananarivo Madagascar,
BP 906 - 101 Antananarivo, Madagascar

* Correspondance, courriel : tahina_randrianantoandro@yahoo.fr

Résumé

Contenu dans les effluents des industries textiles, l'indigo carmin devient une source majeure de pollution pour la rivière Ikopa longeant la ville d'Antananarivo (Madagascar), la quantité déversée dans la rivière pouvant aller jusqu'à 5,8 kg/Jour. Notre investigation concerne l'analyse du devenir de ce colorant dans l'environnement. On a étudié les propriétés et la photodégradation de l'indigo carmin en solution par irradiation solaire et sous l'effet du rayonnement d'une lampe-UV de longueur d'onde $\lambda=365\text{nm}$. Par ailleurs, on a déterminé les propriétés du colorant vis-à-vis des sédiments. Pour la coloration, les mesures ont été effectuées à la bande d'absorption de 610nm. Le taux de dégradation du colorant est déterminé par la mesure du temps de demi-vie ($t_{1/2}$). Les résultats de notre travail ont montré que la dégradation dépend de la concentration initiale en colorant et du pH laquelle obéit à une cinétique d'ordre zéro. Nous avons conclu que l'irradiation solaire influe sur la diminution de la concentration de l'indigo carmin dans l'Ikopa. Avec l'irradiation solaire, les vitesses de dégradation calculées sont de $3,28 \times 10^{-5} \mu\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($C_0 = 2,16 \times 10^{-2} \text{mmol L}^{-1}$) et $4,93 \times 10^{-5} \mu\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($C_0 = 4,3 \times 10^{-2} \text{mmol L}^{-1}$).

Les temps de demi-vie correspondants sont respectivement 42,66 et 56,34 heures. On a pu noter que le mécanisme de dégradation est plus rapide avec la lampe UV ($\lambda=365\text{nm}$, $k=4,32 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$, $t_{1/2}=19,83$ heures). Par irradiation prolongée, l'indigo carmin pourrait être dégradé en composés minéraux. Les bactéries ordinaires telles que les coliformes, *Escherichia coli* et streptocoques, souvent présentes dans les eaux de surface pourraient contribuer à la dégradation de l'indigo dans la nature. Les risques de contamination sont fonction de la toxicité, de la mobilité et de la durée de vie des produits intermédiaires de dégradation: l'acide isatin sulfonique, l'acide formique et l'acide anthranilique lesquels sont cités par plusieurs auteurs. L'indigo carmin n'est pas entièrement retenu par les sédiments, d'où un risque de contamination des nappes aquifères.

Mots-clés : photodégradation, indigo carmin, industrie textile, rivière Ikopa, Antananarivo.

Abstract

Study of the fate of indigo carmine in Ikopa river, Antananarivo - Madagascar

The indigo carmine produced from the textile industries becomes a major source of contamination in Ikopa river, to Antananarivo, Madagascar. The quantity poured into the river up to 5.8 kg per day. Our investigation is focused to study the fate of this dye from industrial textile wastewater in natural environment. Properties and photodegradations of indigo carmin in aqueous solution under sunlight irradiation and with UV lamp source ($\lambda=365\text{nm}$) were investigated. We determined the dye properties in sediment. The intensity of the blue color of indigo carmine was measured of absorption band to 610 nm. Degradation percentage was referred by half data time ($t_{1/2}$). The results revealed that photodegradation was influenced on the initial dye concentration and the pH solution. The degradation rate of indigo carmine followed the pseudo-zero order kinetics. We concluded that sunlight irradiation was responsible to decrease the indigo concentration in Ikopa.

The rates of degradation with solar irradiation were $3,28 \times 10^{-5} \mu\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($C_0=2,16 \times 10^{-2} \text{mmol L}^{-1}$) and $4,93 \times 10^{-5} \mu\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($C_0=4,3 \times 10^{-2} \text{mmol L}^{-1}$). The half data time of indigo carmin measured were respectively 42,66 and 56,34 hours. The mechanism of degradation go fast with UV-lamp irradiation ($\lambda=365\text{nm}$, $k=4,32 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$, $t_{1/2}=19,83$ hours). With long irradiation, Indigo carmine can be transformed to mineral compounds. Presence of bacteria communities such as total coliform, *Escherichia coli* and streptococcus, sometimes found in surface waters, may cause biodegradation of indigo carmin in nature. Environmental contamination is depending on the toxicity, mobility and lifetime of intermediar product of degradation: isatin sulfonic acid, formic acid, anthranilic acid, reported by some authors. Indigo carmin was not efficiency adsorbed by the sediments and can become to goundwater aquifers.

Keywords : *photodegradation, indigo carmine, textile industrie, Ikopa river, Antananarivo.*

1. Introduction

La pollution générée par les activités industrielles, notamment des industries textiles, est la principale source de la pollution de la rivière Ikopa à Antananarivo. Auparavant, Ikopa reçoit des effluents issus de l'industrie de papeterie qui dégage des eaux colorées à forte odeur. Actuellement, les industries issues de deux zones industrielles aux alentours déversent leurs rejets liquides par canalisation sous-terrainne dans l'Ikopa. Elle devient un berceau des divers types de polluants et constitue dans ce sens un bassin de lagunage naturel. Malgré l'existence des réglementations concernant la possession des unités de traitements de rejets, les industries rejettent des effluents fortement colorés peu ou pas traités dans cette rivière, alors que cette dernière est utilisée dans plusieurs activités des populations locales : irrigation, nage, pêche, lessive et abreuvement de bétail, etc. Les effluents sont chargés en colorants bleus de type indigoïde : l'indigo carmin. L'effluent provenant de l'usine contient quelque fois de l'indigo plus ou moins pur et parfois mélangé avec plusieurs composés tels que des solvants et des détergents. La pollution par les colorants devient l'une des principales sources de contamination de l'environnement [1]. L'eau intervient comme vecteur et agent chimique pour le transfert dans les différents compartiments de l'environnement. L'indigo carmin est classé très toxique parmi les indigoïdes [2]. Le contact avec la peau et l'œil peut provoquer une irritation. En cas d'excès, l'ingestion de ce produit peut présenter un danger pour la santé. Plusieurs recherches ont déterminé les comportements de l'indigo dans l'environnement.

Des recherches plus poussées se succèdent afin de déterminer les processus de photodégradation de l'indigo carmin en utilisant des catalyseurs tels que le dioxyde de titane [3-9], le peroxyde d'hydrogène [10-11] et l'oxygène [12], dans le but de comprendre des méthodes efficaces pour décolorer les effluents chargés en colorants chimiques. Les résultats montrent que les colorants peuvent être totalement éliminés en fonction du temps d'irradiation. La dégradation par oxydation donne des résultats performants pour décolorer la solution chargée d'indigo carmin [10, 13]. Torres-Martinez (L.) et al. [14] ont axé leurs études en utilisant divers catalyseurs pour l'étude de dégradation de l'indigo carmin par irradiation solaire. Ils ont mentionné que la molécule d'indigo carmin subit une dégradation sous l'influence de l'irradiation solaire et on observe une diminution de la concentration sur la bande de visible à 610 nm au bout de 10 heures d'exposition.

Notre objectif est d'étudier les devenir de l'indigo carmin dans la rivière Ikopa, colorant issu de l'industrie textile œuvrant dans la teinturerie, le lavage et délavage de Jean's, qui a rejeté directement son effluent fortement coloré en bleu dans le milieu naturel. Pour mettre en évidence les différents processus de dégradation de l'indigo carmin dans différents compartiments de l'environnement, on va procéder dans des conditions ambiantes, d'une part pour l'étude des propriétés acido-basiques de l'indigo carmin en solution aqueuse et d'autre part pour l'étude de dégradation par photolyse. Les tests de photodégradation par irradiation solaire fait partie de notre investigation car c'est la condition la plus proche de la réalité sur le terrain. La photodégradation par utilisation de rayonnement UV artificiel a été approfondie avec deux longueurs d'ondes différentes appartenant aux catégories UV-A et UV-C. Pour comprendre la mobilité de l'indigo carmin au fond de la rivière, on a étudié l'interaction du système eau/sédiment par la méthode de percolation sur colonne.

2. Matériel et méthodes

2-1. Description de l'usine et identification des polluants

La zone d'étude regroupe plusieurs industries à activités différentes. Mais on s'intéresse à l'industrie textile œuvrant dans le lavage et délavage de jean's qui évacue son effluent fortement coloré dans la rivière Ikopa, sur le tronçon situé entre les longitudes E 47° 29' 51'' et E 47° 31' 57'', et les latitudes S 18° 56' 15'' et S 18° 57' 27'', qui se trouve à la proximité de la zone industrielle. Il s'agit d'une industrie très polluante parce que l'effluent est très chargé par du colorant bleu qui se propage le long de la rivière et qui peut avoir des effets négatifs pour les usagers de cette eau. L'usine utilise plusieurs produits chimiques (*Tableau 1*) qui peuvent affecter la qualité de l'eau de la rivière IKopa. L'on note que cette eau sert pour la pêche dont les produits obtenus sont destinés à la consommation humaine, la nage et pour la lessive. Une odeur désagréable est sentie sur le point de déversement de rejets. On note une odeur d'eau de javel qui est le produit essentiel utilisé pour le délavage de jean's. La température de l'effluent mesurée sur le site varie de 21 à 29,7°C, dont la norme pour les rejets industriels est de 30°C. Le pH de l'effluent au point de contact entre le rejet et la rivière réceptrice varie très peu et reste très proche de la neutralité, mais parfois, on rencontre des pH très acides entre 4,2 et 5 et des pH basiques au voisinage de 8.

En effet, les effluents rejetés par les usines peuvent entraîner des altérations des qualités physico-chimiques de la rivière, notamment en concentrations d'ions telles que l'ion calcium, sodium, chlorure ainsi que le taux des matières organiques DCO, DBO₅ et MO (*Tableau 2*). La concentration de l'indigo carmin dans l'effluent varie au cours du temps et selon la saisonnalité. On obtient une forte variation allant jusqu'à 343 mg L⁻¹ dont la concentration fréquemment mesurée se situe majoritairement entre 10 et 40 mg/l. Avec

un débit moyen de 5 litres par seconde, on a pu calculer que la rivière Ikopa reçoit environ 1,5 à 5,8 kg d'indigo carmin par jour. Pour déterminer la concentration de l'indigo carmin dans la solution étudiée, on construit une courbe qui obéit à la loi de Beer-Lambert. Elle présente la concentration de l'indigo carmin en fonction de l'absorbance. La courbe donne une équation linéaire qui est présentée sur la **Figure 1**. L'absorbance de l'indigo carmin est déterminée dans le visible, entre 610-611 nm. La diminution de pic correspond à la diminution de la concentration d'indigo carmin. L'étude spectroscopique de la solution d'indigo carmin, entre les longueurs d'onde 250 et 700 nm est présentée sur la **Figure 2**.

Tableau 1 : Produits utilisés pour le lavage et délavage de jean's

Produits	Rôles et utilisation
Acide (chlorhydrique et/ou sulfurique)	- Pour activer l'action des cellulases qui ne fonctionnent en général qu'en milieu acide (pH < 6 et de préférence entre 4 et 5) - Pour éviter la ré-solubilisation du colorant indigo
Agent de blanchiment (hypochlorite de sodium)	- Pour conférer au tissu de denim l'aspect délavé recherché par les tendances actuelles du marché ; le degré de chloration diffère selon la décoloration voulue ou selon le nombre d'opérations à réaliser
Pierre ponce	Pour provoquer des frottements, conférant au tissu de denim un aspect de vieillissement
Cellulase	Pour libérer partiellement les colorants utilisés pour teindre les fibres de cellulose (le coton étant une cellulose cristalline naturelle)
Détergents	Pour détruire l'action des cellulases Les détergents ont une propriété basique et sont utilisés à haute température.

Tableau 2 : Analyses physico-chimiques de la rivière Ikopa et au point de déversement du rejet (Juin 2011)

Paramètres	Rivière Ikopa	Rivière + effluent
pH	7,1	8,10
Potentiel chimique (mV)	-40	-82
CE (μ S/cm)	20,1	1690
TDS (mg/L)	10,4	900
Salinité	0	0,80
T ($^{\circ}$ C)	23,2	29,40
OD (mg/L)	1,3	0,10
Turbidité (NTU)	30	242
[NO ₂](mg/L)	0,12	0,71
[NO ₃](mg/L)	0,35	15,40
[Cl ⁻](mg/L)	7,1	710
[SO ₄ ²⁻](mg/L)	0,2	45
[PO ₄ ³⁻](mg/L)	0	0,32
[NH ₄ ⁺](mg/L)	0	2,77
[K ⁺](mg/L)	1,79	66

[Na ⁺] (mg/L)	2,9	540
[Ca ²⁺] (mg/L)	0,66	12,30
[Fe ²⁺] (mg/L)	0,7	0,69
MeS (mg/L)	10	294
DCO (mg/L)	10	480
DBO ₅ (mg/L)	6	200
MO (mg/L)	7,3	293,30
Colorant (mg/L)	-	12,85

Tableau 3 : Analyses bactériologiques de la rivière Ikopa

Paramètres	Rivière Ikopa	Rivière + effluent	Normes Eau d'irrigation	Normes Eau de baignade
Coliformes totaux à 37°C – 24H/100ml	2,3.10 ⁴	4,3.10 ⁴	10 ³	5.10 ²
Coliformes thermotolérants (44°C)/100ml	4,3.10 ²	9,3.10 ³	10 ²	10 ²
Escherichia coli/100ml	4,3.10 ²	9,3 10 ³	-	-
Streptocoques fécaux/100ml	2,3.10 ²	4,3.10 ³	-	-

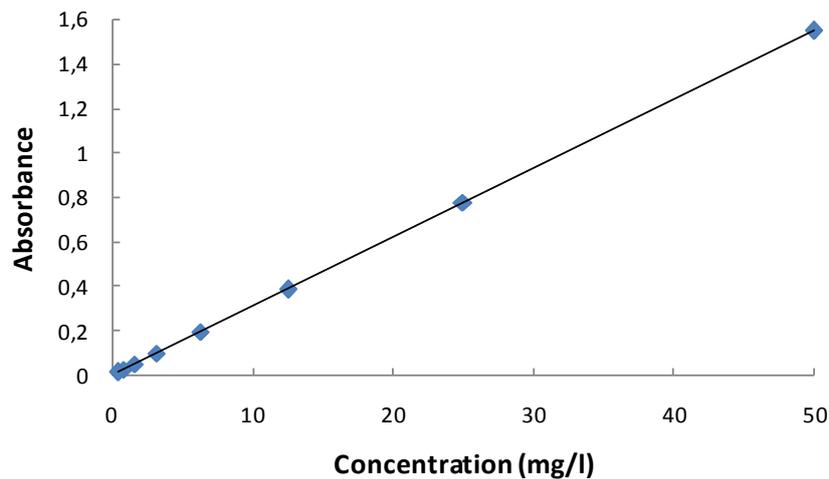


Figure 1 : Courbe d'étalonnage de l'indigo carmin

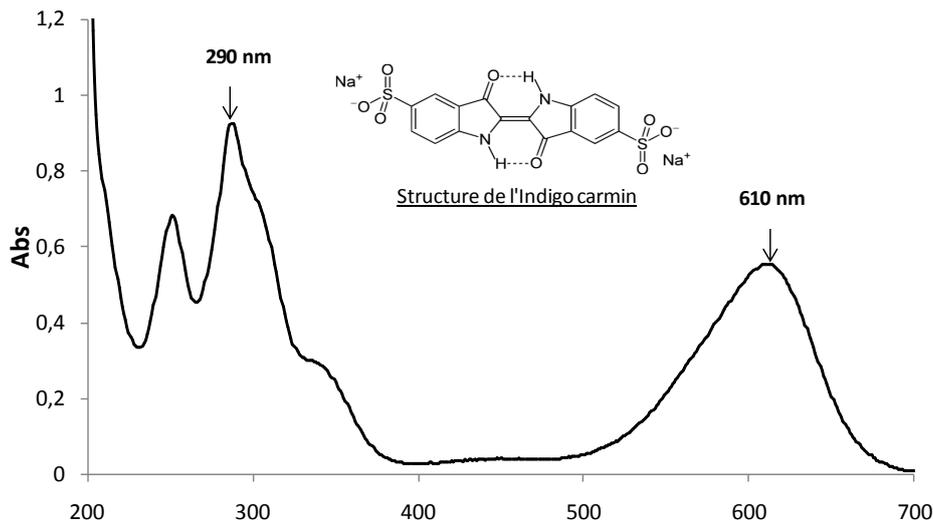


Figure 2 : Spectre d'absorption de l'effluent chargé de colorant d'indigo carmin (pH=6,1, dilution 20 fois)

2-2. Détermination des propriétés acido-basiques de l'indigo carmin

Pour comprendre les propriétés acido-basiques de l'indigo carmin, on prend une solution d'indigo pure de concentration de $2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ et de volume $V_0=41,709\text{mL}$, titrée avec de la soude de concentration $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, puis on trace la courbe $\text{pH}=f(v)$. L'objectif est de doser les fonctions acides sur la molécule d'indigo. On calcule le volume ajouté au point équivalent (PE) en ajustant une fonction polynomiale du 2nd degré à la courbe de la dérivée $\text{dpH}/\text{dv} = f(v)$ au voisinage du PE. On détermine après le volume nécessaire à la demi-neutralisation pour obtenir la constante de dissociation (K_A) de la solution d'indigo carmin.

2-3. Propriété en solution aqueuse

La solubilité de l'indigo carmin dans l'eau est 10 g/L. Pour comprendre ses comportements dans les différents milieux, on a fait varier les conditions acido-basiques de la solution. On a dilué 4 fois les échantillons, puis dosé avec de la soude (1M et 0,1M) et de l'acide chlorhydrique (0,1M) pour ramener le pH des solutions à des valeurs de pH différentes (respectivement 1,2 ; 12,6 et 13,3).

2-4. Analyse de la photo-dégradation par la radiation solaire

Pour comprendre la photo-dégradation en milieu naturel, on a effectué des essais de suivi de la dégradation de l'indigo carmin par le rayon ultra-violet de la lumière de jour (l'indice d'Ultra-violet à Antananarivo est très élevé, égal à 11) ainsi que dans l'obscurité. Les expériences sont effectuées dans des tubes à essais avec des pH différents (pH : 4 ; 7 ; 10) et à des concentrations différentes de la solution d'indigo pure. La concentration utilisée est choisie dans les conditions les plus proches des concentrations sur le terrain ($2,16 \times 10^{-2} \text{ mmol/L}$ et $4,3 \times 10^{-2} \text{ mmol/L}$). Après, on a mesuré le temps de demi-vie $t_{1/2}$, c'est-à-dire le temps d'exposition nécessaire pour obtenir la moitié de la concentration initiale. La dégradation de l'indigo est suivie par le calcul du taux de dégradation (T).

$$T(\%) = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100 \quad (1)$$

dont C_0 : la concentration initiale ; C_t : Concentration à l'instant t

D'après la loi cinétique, la courbe de $C = f(t)$ permet de déterminer la cinétique de dégradation de la molécule d'indigo carmin par irradiation solaire.

$dC = -kdt$, où k exprime la constante de vitesse de la réaction.

Pour la réaction d'ordre zéro, l'expression de la concentration s'écrit par :

$$C_t = C_0 - kt \tag{2}$$

Pour la réaction d'ordre 1, on a la relation suivante :

$$C_t = C_0 e^{-kt} \tag{3}$$

2-5. Test de photo-dégradation par une lampe UV

Pour la réalisation des tests de photo-dégradation de l'indigo carmin à l'aide d'une lampe UV, on procède à deux longueurs d'onde différentes que l'on peut assimiler aux conditions réelles dans les milieux naturels. En réalité, moins de 10% de l'énergie solaire sont émis sur la terre sous forme de rayonnement UV que l'on peut classer sous trois catégories : UV-A (320 à 400nm), UV-B (280 à 320nm) et UV-C (100 à 280nm). Plus de 95% de rayonnement UV solaire arrivés sur la terre ont une longueur d'onde relativement longue, c'est-à-dire de rayonnement UV-A. Lors de l'essai, on a utilisé comme source lumineuse une lampe de 6W émettant une lumière monochromatique à deux longueurs d'onde différentes appartenant aux catégories UV-A et UV-C, respectivement 365 et 254 nm.

Ce dernier a été particulièrement utilisé afin de faire une comparaison de la vitesse et l'ordre de réaction de photo-dégradation, mais théoriquement les UV de courtes longueurs d'onde sont complètement filtrés par la couche d'ozone et n'atteignent pas la surface de la terre. La concentration de l'indigo carmin dans l'effluent peut être différente. L'échantillon étudié était prélevé directement sur le terrain et dilué 10 fois. L'irradiation était réalisée pendant 4,75 heures pour $\lambda = 365$ nm et 3,5 heures pour $\lambda = 254$ nm. Les échantillons sont placés dans des tubes en quartz rectangulaires. Les flux reçus par chaque échantillon sont de $7,81 \times 10^{-2} \text{ W cm}^{-2}$ quelle que soit la longueur d'onde utilisée. 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 (responsable de la coloration bleu) à 610 – 611 nm.

2-6. Temps de demi-vie du polluant

Le temps de demi-vie, c'est une grandeur cinétique qu'on va déterminer après la constante de dégradation ; cela donne une meilleure approche sur la longévité du colorant dans l'eau de la rivière après le déversement. Pour le calcul du temps de demi-vie qui correspond à la durée au bout de laquelle 50 % du

polluant sont dégradés, on écrit $t = t_{1/2}$. La concentration devient alors $C_t = \frac{C_0}{2}$

Pour une cinétique d'ordre 1, l'expression finale du temps de demi-vie en fonction de la constante de vitesse de la réaction k (exprimée en h^{-1}) est:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \tag{4}$$

Pour une cinétique d'ordre zéro, la relation peut s'écrire :

$$t_{1/2} = \frac{C_0}{2k} \tag{5}$$

où k est exprimée en $\mu\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$

2-7. Etude des propriétés de l'indigo carmin sur les sédiments

Dans cette méthode, on effectue un test sur colonne de sol ou précisément du sédiment prélevé en dessous de la rivière Ikopa sur une profondeur entre 0 et 30 cm. Dans ce système, la solution lixivante de concentration connue s'écoule à travers une colonne verticale de sol de manière descendante, puis collectée par fraction et analysée. Les particules de sol sont immobiles et la solution de lixiviation s'écoule par percolation à travers le sédiment entraînant une saturation par adsorption. Lorsqu'on atteint un état d'équilibre avec les phases solides, on procède au lessivage avec l'eau distillée et les fractions obtenues sont de nouveau analysées. L'objectif de l'étude est de comprendre et de caractériser les comportements du colorant vis-à-vis des sédiments.

Principe : Le test consiste à faire traverser une solution d'indigo de concentration $C_0=1\text{g/l}$ et de volume $V=160\text{ml}$ à travers une colonne de sédiment de masse $M_s=136,96\text{ g}$. On a mesuré l'absorbance de l'indigo dans la bande de visible à 610 nm pour chaque fraction à la sortie de la colonne pour obtenir la concentration résiduelle C_r . On trace la courbe $C_r=f(t)$ ou $C_r=f(v)$ qui est appelée courbe de saturation. Lorsque $C_r=C_0$, on arrête la percolation et on remplace la solution par de l'eau distillée. Lorsque la concentration à la sortie de colonne tend vers 0, on arrête l'expérience. Le tracé de la courbe $C_r=f(v)$ est appelé la courbe de désorption.

Les colonnes de verre utilisées ont un diamètre de 2,5 cm et une hauteur de 18 cm, dotées d'un trou au fond pour récupérer les lixiviats en vue d'être analysés. Pour éviter l'effet de la lumière UV du jour, les colonnes sont emballées de papier aluminium.

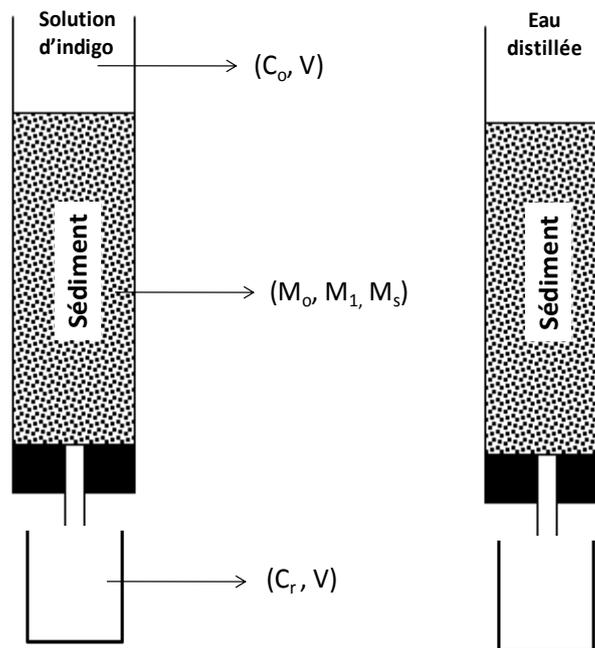


Figure 3 : *Modèle de test de lixiviation en verre de 18 cm de hauteur et de diamètre interne de 2,5cm*

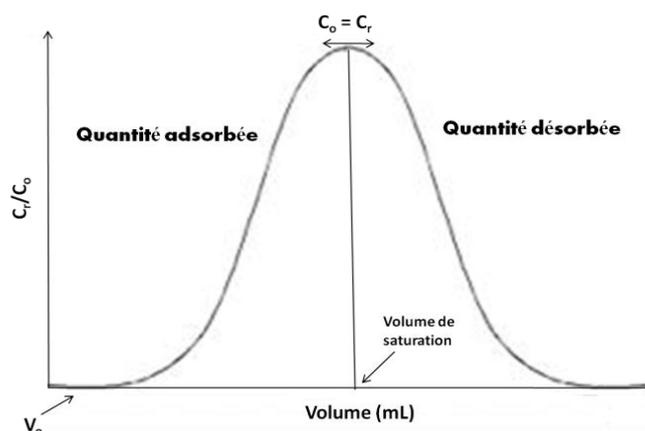


Figure 4 : Courbe d'adsorption-désorption par un modèle de test de percolation en colonne

3. Résultats et discussion

3-1. Détermination de la constante de dissociation de l'indigo carmin

La molécule d'indigo carmin est une molécule symétrique (*Figure 5*) possédant deux fonctions acides « acide sulfonique » de forme R_1-SO_3H et deux hydrogènes mobiles liés à l'atome d'azote de l'hétérocycle que l'on peut schématiser généralement par R_2-NH qui peuvent intervenir pendant la neutralisation. A cette effet, la molécule pourrait posséder 4 constantes d'acidités, identiques deux à deux, en raison de la parfaite symétrie de la molécule : i) un pK_A *a priori* assez petit correspondant aux acides sulfoniques ; ii) un pK_A *a priori* beaucoup plus élevé correspondant à un acide très faible lié à la mobilité de l'hydrogène de R_2-NH . Les constantes de dissociation de ces acides 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. De plus, les deux atomes d'azote hétérocycliques dont le doublet qui serait susceptible de capter un proton est impliqué dans la conjugaison globale des électrons π 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 (*Figure 5*).

La titration par une base forte ($NaOH\ 10^{-2}\ mol\ L^{-1}$) de la solution d'indigo ne devrait donc mettre en évidence qu'un seul point équivalent correspondant à la neutralisation des deux fonctions acides sulfoniques selon la réaction générale $R-SO_3H + OH^- \rightleftharpoons R-SO_3^- + H_2O$. La neutralisation des fonctions R_2-NH , trop faibles, ne donnerait pas de saut de potentiel visible sur la courbe de titrage (*Figure 6*). On calcule le volume ajouté au Point Equivalent (PE) et on détermine la dérivée $dpH/dv = f(v)$ au voisinage de ce point. On obtient le maximum exact de la courbe en calculant sa dérivée qui s'annule pour la valeur V ajouté au PE = 3.61 mL. On obtient donc le volume ajouté à la demi-neutralisation $V_{1/2} = 1.8\ mL$. Un zoom sur la courbe de titrage $pH = f(v)$ au voisinage de la $1/2$ neutralisation permet en ajustant la courbe à une fonction polynomiale du 3^{ème} degré de déterminer le pH à la $1/2$ neutralisation : $pH = 3.689$. En tenant compte des dilutions, on peut calculer la force ionique de la solution au PE et à la demi-neutralisation à partir de l'équation :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \tag{6}$$

où C_i représente la concentration de l'ion i et z_i sa valence.

Les ions en solution mis en jeu sont la molécule d'indigo déprotonée notée M^- , les ions Na^+ et H^+ . On obtient la force ionique $I = 8,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, ce qui donne un coefficient d'activité ($\gamma = 0,986$) pour les espèces ioniques mono-chargées en utilisant la relation de Debye-Hückel limite (DHL) :

$$\log(\gamma_i) = -0,5Z_i^2\sqrt{I} \quad (7)$$

En utilisant la relation $pH = pK_A + \frac{\gamma \cdot [M^-]}{[MH]}$ on obtient $pK_A = 3,70 \pm 0,02$ qui permet de déterminer la constante de dissociation (10^{-pK_A}) de la solution d'indigo carmin. La seconde fonction acide est trop faible pour être mise en évidence par cette méthode car la valeur est plus proche du pK de l'eau. Pour continuer jusqu'à la forme basique de couleur jaune de l'indigo carmin, on a la valeur de pK_a de l'ordre de 12,8 [15]. Dans ce domaine, la molécule d'indigo paraît très instable (**Figure 8**).

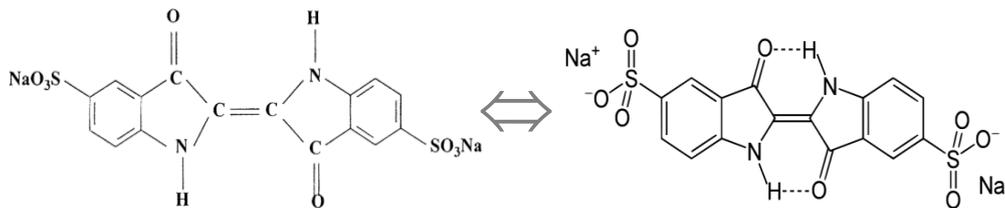


Figure 5 : Structure de la molécule d'indigo carmin

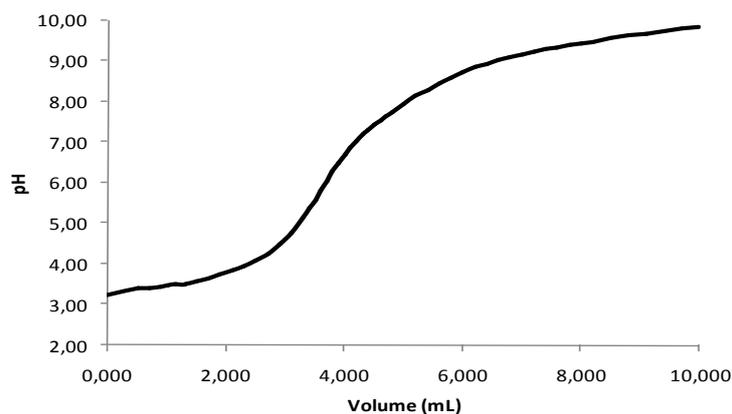


Figure 6 : Courbe de titrage de la solution d'indigo ($pH = f(V)$)

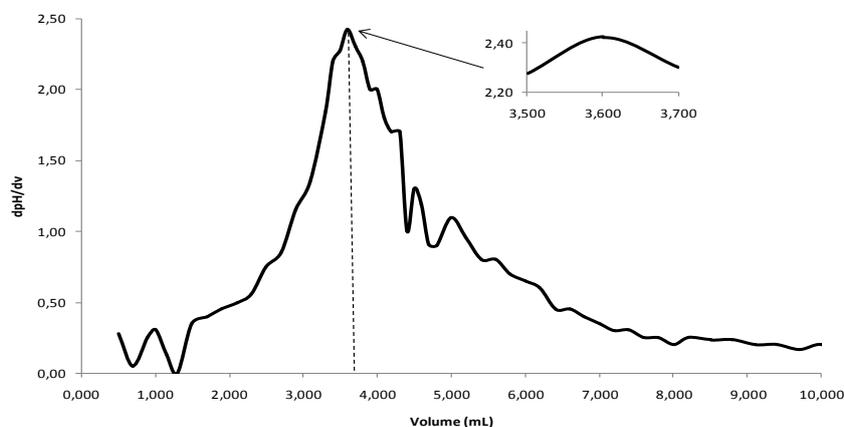


Figure 7 : Présentation de la courbe de titrage de l'indigo (dpH/dv)

3-2. Stabilité de l'indigo carmin sous l'influence du pH du milieu

L'existence de plusieurs fonctions acides dans la molécule se traduit également par un changement de couleur de la solution en fonction du pH (**Figure 8**):

-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 aucune bande d'absorption dans le domaine UV-Visible. La structure moléculaire est totalement détruite.

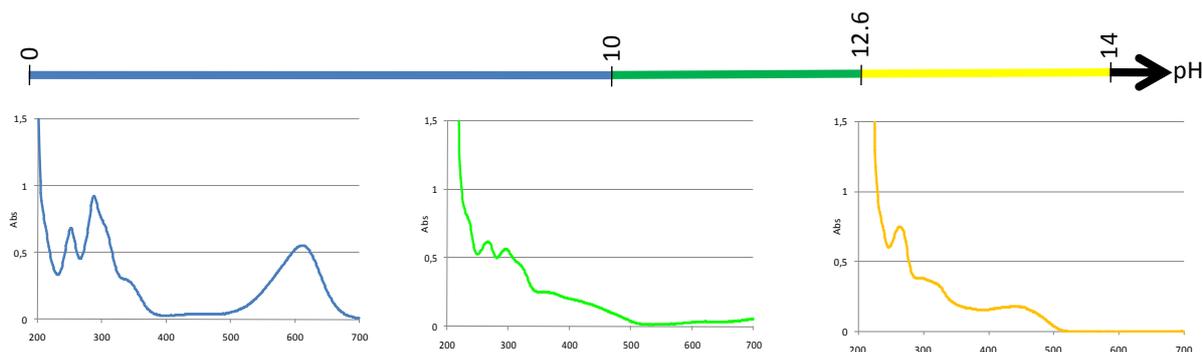


Figure 8 : Etude spectroscopique de la solution d'indigo carmin à différents pH (1,2 ; 12,6; 13,3)

L'étude spectroscopique d'une solution d'indigo en fonction du pH montre l'existence d'un point isobestique à la longueur d'onde 494 nm (**Figure 9**). La solution d'indigo carmin se comporte donc comme un indicateur de pH très sensible puisque elle est instable en milieu très alcalin. La coloration bleue est la forme protonée de la molécule d'indigo notée MH. La couleur jaune est l'indicateur de la forme déprotonée M^- de l'indigo carmin, alors que la coloration verte est la zone intermédiaire qui représente le mélange des deux formes MH_{Bleu} et M^-_{Jaune} .

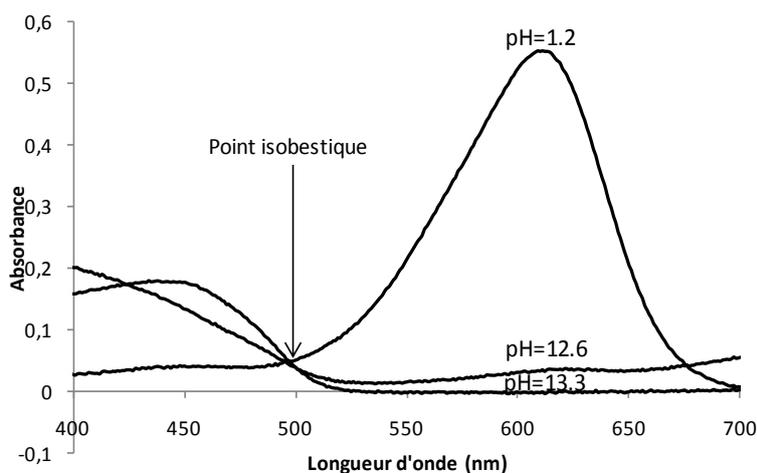


Figure 9 : Etude spectroscopique de la solution d'indigo carmin ; point isobestique à 494 nm dans le domaine de visible

3-3. Effet d'irradiation solaire

Les **Figures 10 et 11** présentent la photo-dégradation de colorant d'indigo carmin par irradiation solaire en fonction du temps d'exposition. La diminution de concentration est une réaction d'ordre zéro de forme $C_t = C_0 - kt$ où k est la constante de vitesse en $\mu\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$. On observe que la concentration initiale de soluté influe sur la vitesse de dégradation. La dégradation devient plus lente lorsqu'on double la concentration de $2,16 \times 10^{-2}$ à $4,3 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$ dont les rapports de vitesse de réaction sont 2,96 (pH=4) et 1,5 (pH=7). Ceux-ci permettent de conclure que lorsque la concentration de colorant augmente, le temps de séjour de l'indigo carmin dans l'effluent devient plus long. Le $t_{1/2}$ calculé, c'est dire le temps nécessaire pour dégrader la moitié de concentration C_0 d'indigo carmin dans l'effluent est différent. A une concentration de $2,16 \times 10^{-2} \text{ mmol L}^{-1}$, la demi-vie du colorant est environ de 42,8 heures en moyenne, quel que soit le pH du milieu (4 et 7). Lorsqu'on augmente la concentration, la demi-vie de l'indigo est 56,3 heures à pH=7. Celle-ci devient plus lente (61,74 heures) à pH=4 car l'indigo carmin est plus stable dans le domaine plus acide (**Figure 8**).

Sous l'effet de dilution par l'eau de la rivière lors du déversement, la concentration de l'indigo mesuré le long de la rivière décroît considérablement en fonction de l'éloignement de la source de pollution. La coloration bleue de l'eau de rivière se concentre dans un rayon de 20 mètres autour du point de rejet. A 100 mètres de la source, la bande d'absorption de 610 nm n'est plus visible. L'indigo est totalement dispersé dans l'eau de rivière. Avec un débit du rejet nettement inférieur par rapport à l'eau réceptrice ($r = 1,75 \times 10^{-2}$), l'effet de dilution peut favoriser la photo-dégradation en diminuant considérablement la concentration de soluté exposé à l'UV du jour. Yu-Chen Lin *et al.* (2005) [16] ont étudié la possible dégradation photochimique dans l'environnement. Selon eux, la photo-dégradation peut apparaître via deux principales voies : une photolyse directe qui implique l'adsorption de la lumière par le produit chimique lui-même, menant au clivage des liaisons, et la photolyse indirecte qui apparaît lorsque les photons sont adsorbés par des photosensibilisateurs, tels la matière organique dissoute, le nitrate et le nitrite.

En outre, la matière organique contenue dans les eaux naturelles, notamment les acides humiques et certains ions, sont impliqués dans ce processus de photolyse [17]. Ces derniers, une fois excités, génèrent des oxygènes libres, des radicaux hydroxyles (OH) ou encore des électrons libres qui peuvent réagir comme catalyseur. La simulation aux conditions environnementales est probable. A pH=7, pH de la plupart des eaux naturelles à Antananarivo et à la température ambiante (entre 16 à 24°C), la photolyse de l'indigo carmin dans l'eau de rivière Ikopa dépend de sa concentration le long de son trajet, qui diminue par rapport à l'éloignement de la source.

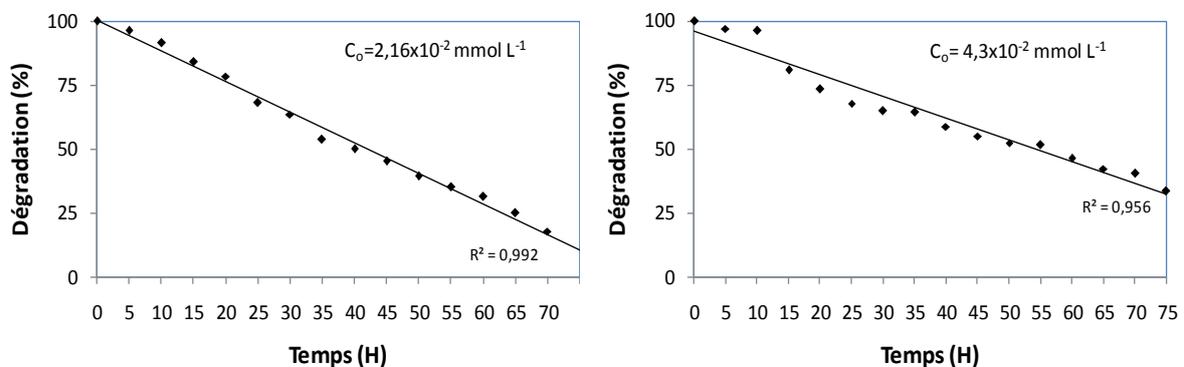


Figure 10 : Solution d'indigo à pH=7

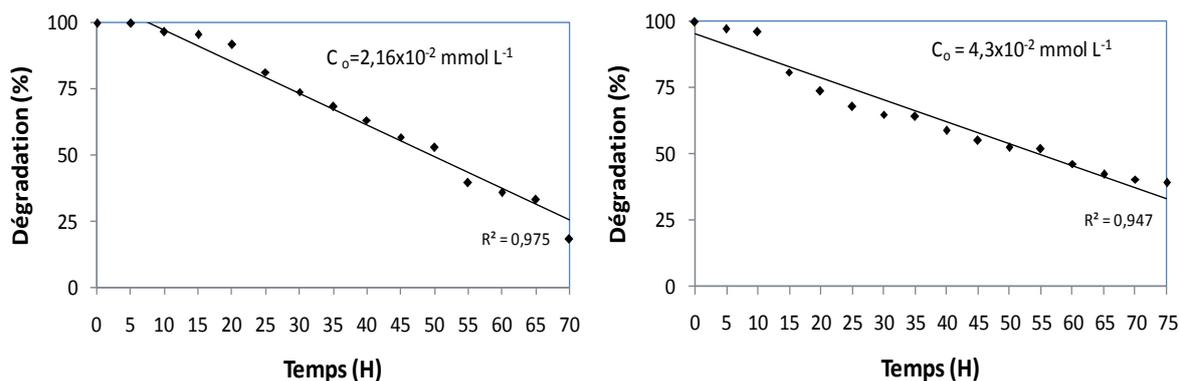


Figure 11 : solution d'indigo à pH = 4

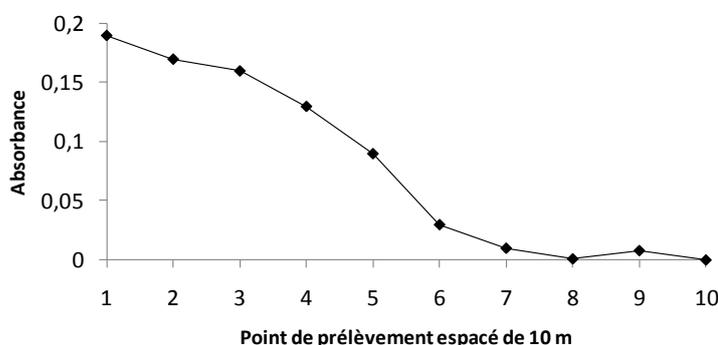


Figure 12 : Suivi de la bande d'absorption du colorant (610 nm) le long de la rivière IKOPA (Avril 2012)

Tableau 4 : Photo-dégradation de l'indigo carmin par irradiation solaire

Source lumineuse	pH	Ordre de réaction	Loi cinétique	Vitesse de réaction (v = -dC / dt)	t _{1/2} (H)
UV solaire	7	0	$C_t = C_o - kt$ $t_{1/2} = \frac{C_o}{2k}$	C ₀ = 2,16 x 10 ⁻² mmol L ⁻¹ 610 nm : 3,28 x 10 ⁻⁵ μmol L ⁻¹ s ⁻¹	42,66
				C ₀ = 4,3 x 10 ⁻² mmol L ⁻¹ 610 nm : 4,93 x 10 ⁻⁵ μmol L ⁻¹ s ⁻¹	56,34
	4	0	$C_t = C_o - kt$ $t_{1/2} = \frac{C_o}{2k}$	C ₀ = 2,16 x 10 ⁻² mmol L ⁻¹ 610 nm : 3,26 x 10 ⁻⁵ μmol L ⁻¹ s ⁻¹	42,99
				C ₀ = 4,3 x 10 ⁻² mmol L ⁻¹ 610 nm : 9,65 x 10 ⁻⁵ μmol L ⁻¹ s ⁻¹	61,74

3-4. Photolyse avec une lampe UV

L'expérience a été effectuée avec l'échantillon prélevé directement dans le point de rejet. A cet effet, la concentration de l'indigo carmin mesuré était fortement élevée : 735,4 μmol L⁻¹. L'irradiation avec la lampe UV (à λ = 365 nm) a été réalisée sur l'effluent dilué dix fois pendant 4,75 heures. Le suivi de l'absorbance sur les deux bandes d'absorption 290 et 610 nm montre que la dégradation de l'indigo carmin dans l'effluent est une fonction d'ordre zéro. Les vitesses moyennes de dégradation de ces deux bandes sont

respectivement $3,45 \times 10^{-3}$ et $4,32 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$. La demi-vie du colorant calculée sur la bande de visible qui est responsable de la coloration bleue est de 19,84 heures. Ceci montre que pour éliminer la coloration bleue de l'effluent avant rejet dans la nature par irradiation UV, l'usine nécessite plus d'une journée avec ce type de lampe à basse puissance. On a testé avec une lampe dix fois plus puissante de 60 Watts (type Digester Métrohm 705 UV) et on a pu noter que la disparition de couleur est assez rapide. La courbe de dégradation de l'indigo présente une analogie à celle obtenue avec la lampe de 6W. On a une cinétique d'ordre 0 dont les constantes de vitesse sur les deux bandes d'absorption 290 et 610 nm sont respectivement 1,13 et 1,43 $\mu\text{mol L}^{-1}\text{s}^{-1}$. Dans ce cas, la vitesse de dégradation avec la lampe de 60W est d'environ 300 fois plus élevée qu'avec la lampe de basse puissance.

Par irradiation avec la lumière de courte longueur d'onde à 254 nm (lampe 6W), la diminution de la concentration d'indigo carmin est une décroissance exponentielle en fonction du temps, c'est-à-dire une réaction d'ordre 1 selon la loi cinétique de forme $\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = kt$ où k la constante de vitesse (en h^{-1}).

Le suivi de la dégradation de la molécule sur les bandes d'absorption UV à 290 nm et Visible à 610 nm montre que les constantes cinétiques sont :

- 0.38 h^{-1} pour la partie de la molécule qui absorbe dans l'UV (probablement les cycles aromatiques en C6)
- 0.71 h^{-1} pour la partie de la molécule qui absorbe dans le visible

Tableau 5 : Etude spectroscopique de l'indigo carmin sur les deux bandes 290 et 610 nm

Temps d'irradiation (heures)	Absorbance (E)		Absorbance (T)		Absorbance (B)	
	290 nm	610 nm	290 nm	610 nm	290 nm	610 nm
0	1,8351	1,1327	1,8351	1,1327	-0,0046	-0,0071
0,5	1,8250	1,1226	1,8368	1,1326	-0,0046	-0,0071
1	1,8068	1,1083	1,8297	1,1262	-0,0014	-0,0065
1,5	1,7908	1,0997	1,8299	1,1312	-0,0013	-0,0067
2	1,7755	1,0879	1,8262	1,1291	-0,0003	-0,0005
2,5	1,7581	1,0737	1,8217	1,1249	0,0001	-0,0002
3	1,7318	1,0521	1,8185	1,1197	-0,0004	-0,0002
3,5	1,7284	1,0491	1,7893	1,0981	-0,0003	0,0005
4	1,6836	1,0090	1,8432	1,1375	0,0002	-0,0005
4,75	1,6714	0,9996	1,8381	1,1339	-0,0016	-0,0035

E : échantillon, T : témoin, B : blanc

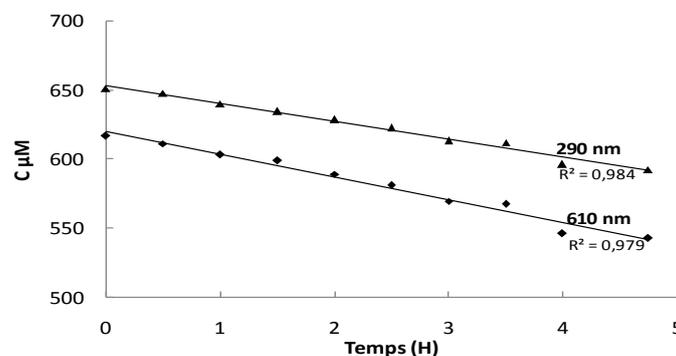


Figure 13 : Photo-dégradation de l'indigo carmin par la lumière UV à la longueur d'onde $\lambda = 365 \text{ nm}$

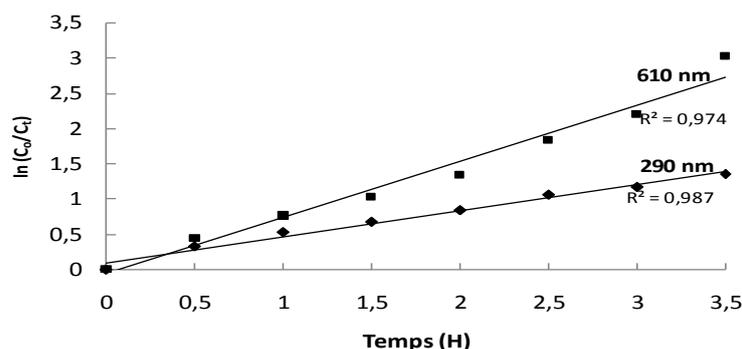


Figure 14 : Photo-dégradation de l'indigo carmin par la lumière UV à courte longueur d'onde $\lambda = 254 \text{ nm}$

Tableau 6 : Photo-dégradation de l'indigo carmin par une lampe-UV

Source lumineuse	λ (nm)	Ordre de réaction	Loi cinétique	Vitesse de réaction ($v = -dC/dt$)	$t_{1/2}$ (H)
Lampe UV	365	0	$C_t = C_0 - kt$ $t_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$	290 nm: $3,45 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$	26,28
				610 nm: $4,32 \times 10^{-3} \mu\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$	19,84
	254	1	$\ln C_t = \ln C_0 - kt$ $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$	287 nm: $0,38 \text{ h}^{-1}$	1,82
				611 nm: $0,71 \text{ h}^{-1}$	0,98

3-5. Adsorption-désorption

Les tests en colonne sont généralement utilisés dans l'intention de simuler les conditions du terrain : écoulement du fluide, transfert de masse et mécanisme de dissolution. Plusieurs tests peuvent être utilisés pour déterminer les comportements des polluants dans le sol, notamment des composés organiques et minéraux tels que les pesticides, les engrais et les ETM (éléments traces métalliques). Le transport de polluants est majoritairement convectif et dispersif. On peut citer quelques méthodes telles que le test de percolation en colonne à flux ascendant dite « noyée » et la percolation en colonne à flux descendant dite « arrosée » [18-19]. Le mécanisme d'adsorption de la molécule d'indigo sur le sédiment repose sur l'équilibre soluté/sédiment, contrôlé par les propriétés physico-chimiques du sédiment qui correspond à sa structure et à la géométrie des pores. Dans ce cas, avant de procéder au test pour éviter la présence de volume vide lors de la préparation de la colonne, on laisse percoler l'eau distillée à travers la colonne du sédiment jusqu'à l'apparition de la première goutte à la sortie éluée. Après, on introduit la solution d'indigo en goutte à goutte, dite « application de pluie artificielle » [20]. Notre approche est de déterminer si le colorant bleu sera fixé par les sédiments ou lessivé par le courant d'eau de la rivière lorsque celui-ci sera déposé au fond de la rivière.

Les constituants physiques du sol jouent un rôle important dans l'étude de mécanisme de rétention des polluants. Ce mécanisme dépend de la texture du sédiment qui est généralement « Limono-sableuse » (Tableau 5). Les fractions constituantes du sédiment de l'lkopa sont: argile (15%), limon (16%) et sable (69%) qui sont susceptibles d'interagir avec les flux de colorant lors de l'infiltration et la rétention de la

molécule d'indigo. La capacité d'échange cationique mesurée est faible (7mé/100g). L'influence de pH du milieu est un facteur non négligeable dans ce test car il ne doit pas dépasser le pH 10 (*Figure 8*) pour qu'on puisse mesurer le spectre d'absorption du colorant d'indigo carmin. On connaît que la molécule d'indigo est très instable dans le domaine plus basique (3-2). D'après la *Figure 16*, la qualité de lixiviat de l'indigo carmin reste en dessous du pH=7. Cela signifie que la mesure spectroscopique dans le visible sur la bande d'absorption à 610 nm indique la concentration résiduelle de l'indigo carmin dans le volume élué. La courbe d'adsorption-désorption de l'indigo carmin donne une saturation jusqu'à un volume de 150 mL versé de la solution d'indigo. Par lessivage avec de l'eau distillée, les résultats donnent une courbe de désorption.

Par conséquent, la représentation graphique montre que le phénomène est réversible parce que la courbe présente une saturation dite « percée » et une désorption dite « fuite » (*Figure 15*). On ne peut pas mettre en évidence la vitesse d'infiltration durant le test, car au sommet de la saturation du sédiment, l'écoulement de la solution à travers la colonne nécessite une durée assez longue. Les indices de perméabilité des sédiments (k_i) sont déterminés par la méthode de Henin [21]. La pollution des eaux de surface est souvent très perceptible, et provoque des dangers réels pour les usagers directs. Par contre la pollution des eaux souterraines est moins apparente, de telle sorte que la tendance générale est à négliger [22]. Le transfert de colorant par les eaux d'infiltration vers la nappe souterraine est un processus complexe car ceci dépend des mesures hydrologiques, chimiques, bactériologiques et physiques le long du trajet des polluants jusqu'aux nappes d'eaux souterraines. La décoloration totale de l'indigo carmin dans l'eau de la rivière ne signifie pas que les polluants sont totalement détruits. Les produits de dégradation peuvent causer des effets néfastes, selon leur mobilité et leur durée de vie, par les utilisateurs directs et indirects. Plusieurs conditions régissent les polluants à la surface jusqu'aux zones anoxiques. En l'absence de la lumière et de l'oxygène, l'indigo carmin serait soumis à des activités des bactéries anaérobioses et diverses réactions chimiques importantes avec les milieux. Ainsi, la perméabilité constitue les facteurs de diffusion des polluants vers les zones les plus profondes.

Limite d'application

Le test par percolation sur colonne n'est qu'un test comparatif et de simulation des phénomènes qui peuvent se produire sur le terrain. Les résultats ne sont pas des valeurs absolues. Les sols sont souvent des milieux si hétérogènes qu'il est nécessaire de faire de nombreuses répétitions dont on compare les médianes [23]. En général, le transfert de solutés à travers les milieux poreux est régi par de nombreux phénomènes. La convection et la dispersion sont les deux phénomènes qui interviennent principalement. Cependant, on peut avoir une variation de la concentration du soluté par les activités microbiologiques. De plus, on doit aussi tenir compte de la chimio-sorption, phénomène de fixation des substances polluantes dissoutes par des interactions chimiques avec les particules du sol dont les principales liaisons physico-chimiques intervenant sont les forces de Van der Waals, les liaisons covalentes et ioniques, l'échange de ligands, les liaisons hydrogènes ainsi que les interactions dipôles-dipôles. Tous ces phénomènes induisent des coefficients de retard dans le processus selon la relation suivante :

$$\Delta[\text{Soluté}] = \text{Flux entrant} - \text{flux sortant} \pm \text{réactions} \quad [24] \quad (8)$$

Tableau 7 : Textures des sédiments de la rivière Ikopa de 0 à 30 cm de profondeur

	Argile (%)	Limon (%)	Sable (%)	Texture	$k_i(\text{cm h}^{-1})$
Amont	13	16	71	sable argileuse	10,28
Point du rejet	15	16	69	sable argileuse	3,64
Aval	37	6	57	sable argileuse	3,68

Tableau 8 : Propriétés physico-chimiques des sédiments de la rivière Ikopa

	pH	CE ($\mu\text{mohs/cm}$)	Ca (me/100g)	Mg (me/100g)	Na (me/100g)	K (me/100g)	Taux de saturation (%)
Amont	5,71	49	2,015 (P)	0,791 (P)	0,3 (P)	0,051 (TP)	56,375
Point de rejet	5,76	92	2,34 (M)	0,733 (P)	0,143 (P)	0,256 (M)	49,6
Aval	5,36	54	1,38 (P)	0,850 (P)	0,26 (P)	0,069 (TP)	14,06

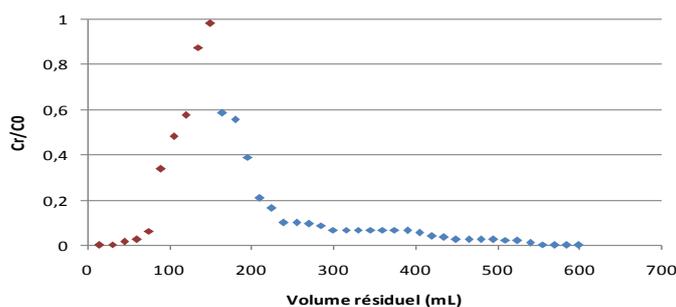


Figure 15 : Courbe d'adsorption-désorption de l'indigo carmin par test de percolation à flux descendant

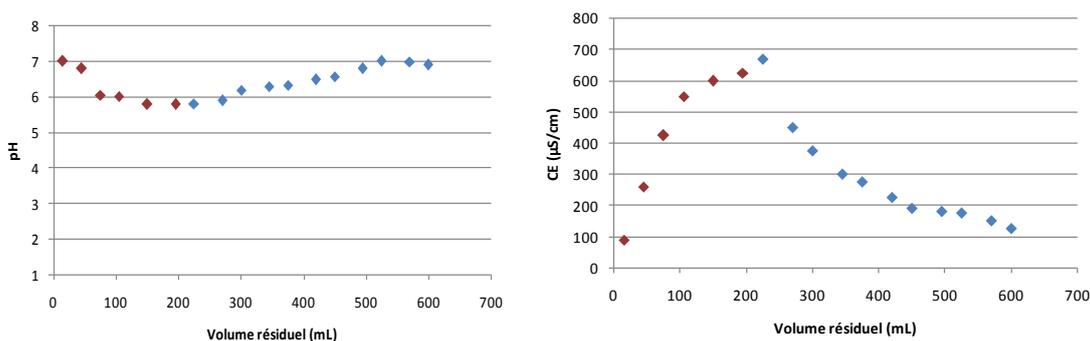


Figure 16 : pH et Conductivité Electrique (CE) du lixiviat de la solution d'indigo carmin

3-6. Produits de dégradation de l'indigo carmin

Plusieurs études ont été réalisées dans le but de déterminer les produits de dégradation de l'indigo carmin en solution. La connaissance de ces produits permet de comprendre le devenir de l'indigo carmin dans les différents compartiments de l'environnement lorsque celui-ci est déversé dans la nature. Les risques pour l'environnement concernent la propriété toxique des colorants et de ses produits dérivés. Cela devient un problème écologique majeur s'il est peu ou difficilement dégradé par les micro-organismes. Dans le milieu naturel, l'activité biologique [25-29] et enzymatique [30-32] ainsi que l'irradiation par l'ultra-violet naturel constituent des facteurs déterminants pour l'étude des effets du déversement des polluants potentiels dans l'environnement. La mobilité des polluants dépend de ces propriétés physico-chimiques et des effets mécaniques dans les milieux récepteurs (écoulement, infiltration,...). Les processus de photo-dégradation par UV de l'indigo carmin peuvent détruire la molécule-mère. En utilisant des oxydants, Aleboye et *al.* (2003) ont montré que l'acide sulfonique isatin est le premier produit stable de photo-dégradation de l'indigo carmin. C'est la liaison C=C qui est sensible en premier de conduire à l'oxydation par le radical hydroxyle.

L'irradiation prolongée entraîne la formation de plusieurs produits intermédiaires et la disparition des noyaux aromatiques lesquels conduisent en acide aliphatique [33]. L'utilisation de support adsorbant tel que le TiO_2 ou autres oxydants produisant des radicaux libres lors de la photo-dégradation peut conduire à la minéralisation totale (CO_2 , SO_4^{2-} , NO_3^- et NH_4^+) de l'indigo carmin [34-35] dont les produits ne présentent aucun risque pour l'environnement.

En outre, l'indigo carmin peut être dégradé par plusieurs variétés de micro-organismes, entre autres :

- le *Paenibacillus larvae* [25] : c'est une bactérie anaérobie que l'on peut trouver dans différentes parties de l'environnement (sol, eau, rhizosphère, matières organiques, larves des insectes),
- l'alkalibactérie [26]: c'est une bactérie capable de survivre dans un milieu fortement basique (pH : 8.5-11),
- le *Clostridium isatidis* [36, 37] : c'est une bactérie strictement anaérobie et thermophile. Elle peut être présente dans les sols, les eaux usées, les sédiments marins, les végétaux en décomposition, les produits animaux et végétaux ainsi que dans le tractus intestinal de l'homme, des vertébrés et des insectes,
- les péptostreptocoques [27]: ce sont des coques anaérobies, non sporulées. Ils font partie de la flore microbienne normale de la bouche, des voies respiratoires supérieures, du tube digestif, du système génito-urinaire de la femme et de la peau [28, 29],
- l'*Escherichia coli* [27]: c'est une bactérie intestinale des êtres humains et des animaux dont les principales sources sont les matières fécales. C'est une bactérie aérobie que l'on peut trouver dans les plantes, dans les eaux et dans les sols. C'est un bon indicateur de contamination fécale.

Les résultats montrent que les bactéries anaérobies sont beaucoup plus favorables à décoloriser les effluents chargés de l'indigo carmin que les bactéries aérobies. D'après Ramya et al. [25], les produits de biodégradation primaires de l'indigo carmin donnent de l'acide isatin sulfonique et de l'acide anthranilique. Le taux d'élimination peut aller jusqu'à 100% selon les conditions de milieux favorables à chaque type de microorganismes et le temps d'incubation.

5. Conclusion

La pollution de la rivière Ikopa par l'indigo carmin est un problème majeur de la localité. Les études réalisées ici permettent de décrire et de déterminer les propriétés ainsi que le devenir de l'indigo carmin dans les différents compartiments de l'environnement. En conclusion, l'indigo carmin se décolore en fonction du pH du milieu aqueux. Il devient jaune et instable en milieu basique, ce qui le rend difficile à être détecté quand il est mélangé avec l'eau de la rivière. En milieu acide, le colorant est très stable et risque de persister dans la nature. Les processus de photodégradation dépendent du pH et de la concentration initiale du soluté. L'effet de dilution de l'effluent par l'eau de la rivière est un facteur important car ceci diminue la concentration des polluants dans le milieu récepteur, ce qui favorise les processus d'élimination. L'exposition à l'irradiation solaire influe sur la dégradation de l'indigo carmin même si le processus est lent. On peut envisager que l'exposition prolongée à la lumière du jour peut minéraliser complètement la molécule, ce qui ne présente aucun risque pour l'environnement. L'existence des bactéries fréquemment présentes dans les eaux naturelles peut participer, pour leur part à détruire le colorant. L'indigo carmin est biodégradable surtout par les bactéries anaérobioses que les bactéries aérobioses dont le temps d'élimination varie selon les types des microorganismes.

Vis-à-vis du sédiment, l'indigo carmin peut être lessivé par le courant d'eau ou s'incorporer dans les sédiments. En cas de saturation, l'infiltration en profondeur est probable car le colorant n'est pas entièrement retenu par adsorption. Compte tenu de ces résultats, on souhaite porter une réflexion sur les éventuelles propriétés toxiques et de bioaccumulation des produits de dégradation intermédiaires lesquels ne sont pas complètement minéralisés.

Références

- [1] - E.J. WEBER, R.L. ADAMS. *Chemical-and sediment-mediated reduction of the azo dye disperse blue 79*. Environ. Sci. Technol. Vol. 29 (1995). pp. 1163 -1190
- [2] - C.L. JENKINS. *Textile dyes are potential hazards*. Arch. Environ. Health vol 40 (5) (1978). pp. 7–12
- [3] - C.S. KENG, Z. ZAINAL, A.H. ABDULLAH. *Removal of cationic and anionic dyes by immobilised titanium dioxide loaded activated carbon*. The Malaysian Journal of Analytical Sciences, Vol 12 (2) (2008). pp. 451 - 457
- [4] - N. BARKA, A. ASSABBANE, A. NOUNAH, Y. AIT ICHOU. *Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO₂-coated non-woven fibres*. Journal of Hazardous Materials, vol 152(3) (2008). pp. 1054–1059
- [5] - C. SRIWONG, S. WONGNAWA, O. PATARAPAIBOOLCHAI. *Degradation of indigo carmine by rubber sheet impregnated with TiO₂ particles*. ScienceAsia vol 36. (2010). pp. 52–58
- [6] - SHRIVASTAVA, S. VINOD. *Removal of Indigo Carmine dye by using nanosized Semiconducting. Photocatalyst in aqueous media*. Pelagia Research Library - Advances in Applied Science Research. Vol. 2 (3) (2011). pp. 280-286
- [7] - A.K. SUBRAMANI, K. BYRAPPA, S. ANANDA, K.M. LOKANATHA RAI. *Photocatalytic degradation of indigo carmine dye using TiO₂ impregnated activated carbon*. Indian Academy of Sciences. Bull. Mater. Sci. Vol. 30 (1) (2007). pp. 37–41
- [8] - Y. CHEN, K. WANG, L. LOU. *Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO₂ particles under visible light irradiation*. Elsevier. Vol. Chemistry 163 (2004). pp. 281–287
- [9] - U.G. AKPAN, B.H. HAMEED. *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts*. Journal of Hazardous Materials. Vol. 170 (2009). pp. 520–529
- [10] - C. HACHEM, F. BOCQUILLON, O. ZAHRAA, M. BOUCHY. *Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process*. Dyes and Pigments. Vol. 49 (2001). pp. 117–125
- [11] - R. MARANDI, M.E. OLYA. *Effect of Key Operating Parameters on Decolorization of Indigo Carmine dye by UV/H₂O₂/Aeration Process*. Journal of Color Science and technology-www.jcst.icrc.ac.ir. Vol. 5 (2011). pp. 153-160
- [12] - S. ALAHIANE, S. QOURZAL. *Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO₂/UV/O₂*. J. Mater. Environ. Sci. Vol. 4 (2) (2012). pp. 239-250
- [13] - A.H. GEMEAY, I.A. MANSOUR, R.G. EL-SHARKAWY, A.B. ZAKI. *Kinetics and mechanism of the heterogeneous catalyzed oxidative degradation of indigo carmine*. Chemical, Journal of Molecular Catalysis A. Vol. 193 (2003). pp. 109–120
- [14] - L. TORRES-MARTINEZ, M. RUIZ-GOMEZ, M. FIGUEROA-TORRES. *Sm₂FeTaO₇ Photocatalyst for Degradation of Indigo Carmine Dye under Solar Light Irradiation*. Hindawi Publishing Corporation-International Journal of Photoenergy. Article ID 939608 (2012). 7 p.
- [15] - R. MCFEETERS, A. BARISH. *Sulfite Analysis of Fruits and Vegetables by High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) with Ultraviolet Spectrophotometric Detection*. J. Agric. Food Chem. Vol. 51 (2003). pp. 1513-1517
- [16] - A. YU-CHEN, M. REINHARD. *Photodegradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water*. Environmental Toxicology and Chemistry. Vol. 24 (6) (2005). pp. 1303-1309

- [17] - S.R. TRAORE, K. MAMADOU, A. DEMBELE. *Etude cinétique de la dégradation de l'Endosufane en solution aqueuse par oxydation photocatalytique et par photolyse*. Afrique SCIENCE - ISSN 1813-548X. Vol. 03(3) (2007). pp. 362 - 377
- [18] - NORME EUROPEENNE. "*Columm test*" *Caractéristiques de lixiviation de matériaux de construction pierreux et de carrière et de déchets solides - test de lixiviation- détermination de la lixiviation des composés inorganiques des poudres et granulats par le test à la colonne*. NEN7343, (1995)
- [19] - C. BLANCHARD. *Thèse: Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués*. (2000)
- [20] - OCDE. *Lixiviation sur des colonnes de sol*. (2004). 15 p.
- [21] - C. MATHIEU, F. PIELTAIN. *Analyse physique des sols : Méthodes choisies*. TEC-DOC. (1998). 274 p.
- [22] - H.J. SCHOELLER. *La pollution des eaux souterraines*. Actes du Colloque de Moscou; AISH Publ. N°. 103 (1975). 7 p.
- [23] - E. ROQSE, P. BLANCANEUX. *Un simple test de terrain pour évaluer la capacité d'infiltration et le comportement hydrodynamique des horizons pédologiques superficiels*. Sér. P&OL, vol. XXVIII, n°2, Cah. Orstom. (1993). pp. 413-419
- [24] - INERIS. *Pollution souterraine: paramètres et paramétrage des modèles en écoulement et en transport de polluant*. Projet transpol -Volet 2. (2000). 120 p.
- [25] - M. RAMYA, B. ANUSHA, S. KALAVATHY. *Decolorization and biodegradation of indigo carmine by a textile soil isolate peanibacillus larvae*. Springer Netherlands. Vol. 19 (2) (2008). pp. 283-291
- [26] - K. NAKAJIMA, K. HIROTA, Y. NODASAKA. *Alkalibacterium iburiense sp.nov., an obligate alkaliphile that reduces an indigo dye*. Int J Syst Evol Microbiol. Vol. 55 (2005). pp. 1525–1530
- [27] - V.O. AJIBOLA, S.J. ONIYE, C.E. ODEH. *Biodegradation of indigo containing textile effluent using some strains of bacteria*. Journal of applied science- Asian network for scientific Information. ISSN 1812 - 5654. Vol. 5 (5) (2005). pp. 853 - 855
- [28] - D.A. MURDOCH. *Gram-positive anaerobic cocci*. Clinical Microbiology Reviews. Vol. 11 (1) (1998). pp. 81-120
- [29] - J.S. BRAZIER, V. HALL, T.E. MORRIS, M. GAL, B.I. DUERDEN. *Antibiotic susceptibilities of Gram-positive anaerobic cocci*. Journal of Antimicrobial Chemotherapy. Vol. 52 (2003). pp. 224–228
- [30] - M.C. COLAO, S. LUPINO, A.M. GARZILLO, V. BUONOCORE, M. RUZZI. *Heterologous expression of lcc1 gene from Trametes trogii in Pichia pastoris and characterization of the recombinant enzyme*. Microb.Cell. Fact. Vol. 5 (2006)
- [31] - L. LEVIN, E. MELIGNANI, A.M. RAM. *Effect of nitrogen sources and vitamins on ligninolytic enzyme production by some white-rot fungi. Dye decolorization by selected culture filtrates*. Bioresour. Technol. Vol. 101 (2010). pp. 4554-4563
- [32] - R. SARNTHIMA, S. KHAMMUANG. *Laccase isozymes of Pleurotus sajor-caju culture on husk and bran of black sticky rice and their potential on indigo carmine decolourisation*. African Journal of Biotechnology-ISSN 1684–5315 Academic Journals. Vol. 7 (20) (2008) 2008. pp. 3731-3736
- [33] - A. ALEBOYEH, H. ALEBOYEH, Y. MOUSSA. *Decolorisation of Acid Blue 74 by ultraviolet/H₂O₂*. Environ Chem Lett. Vol. 1 (2003). pp. 161–164
- [34] - C. GALINDO, P. JACQUES, A. KALT. *Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: case study of acid blue 74 (AB74)*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Vol. 144 (2001). pp. 47–56
- [35] - E.R. MORGAN. *Solar water purification with pet bottles coated with titanium dioxide using improved binding agents*. Master of science - University of Massachusetts Lowell. (2008). 116 p.
- [36] - S.K. NICHOLSON, P. JOHN. *The mechanism of bacterial indigo reduction*. Applied Microbiology and Biotechnology. Vol. 68 (2005)
- [37] - A.N. PADDEN, V.M. DILLON, J. EDMONDS. *An indigo-reducing moderate thermophile from a woad vat, Clostridium isatidis sp.* International Journal of Systematic Bacteriology . Vol. 49 (1999)