

# PHOTOLYSE DIRECTE DU COLORANT ROUGE CIBACRON FB 184 PAR IRRADIATION SOLAIRE.

A.ALOUI, N.BOUZIANE, A.ZERTAL

Laboratoire des Techniques Innovantes de Préservation de l'Environnement, Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes, Université Mentouri Constantine 25000, Algérie

Reçu le 07/06/2011 – Accepté le 11/05/2012

## Résumé

L'objectif de ce travail est de contribuer à l'étude d'un procédé de dégradation photolytique d'un colorant azoïque réactif, à savoir le rouge cibacron FB184, par le rayonnement solaire. Des solutions aqueuses du colorant de différentes concentrations ont été simultanément exposées à la lumière solaire. Les expériences ont été répétées à des périodes distinctes, étalées sur plus d'une année. Nous avons également étudié l'influence du pH du milieu.

Les résultats ont montré que la solution de plus faible concentration présentait le taux de décoloration le plus élevé. Des expériences semblables ont été réalisées durant les quatre saisons de l'année. La dégradation a été la plus rapide en été. Des essais ont été effectués en mars 2010 sur des solutions de même concentration mais de pH différents. La disparition du colorant a été la plus rapide dans la solution la plus acide. Ceci indique une plus grande réactivité de la forme moléculaire.

**Mots clés :** photolyse, irradiation, pH, rouge cibacron FB 184.

## Abstract

The main aim of this work is to contribute to the study of the photolytic degradation process of a reactive azo dye, namely the Cibacron Red FB 184 by solar irradiation.

Aqueous solutions of different dye concentrations were simultaneously exposed to sunlight.

The experiments were repeated at separate periods, spread over more than a year. In these assays, we also varied the pH of the solutions. The results showed that the lowest concentration presents the highest extent of decolourisation. Similar experiments were conducted during the four seasons of the year. The degradation was fastest in summer. Some experiments were then conducted in March 2010 on solutions of the same concentration but differing in their initial pH. The disappearance of the dye is the fastest in the most acidic solution. This indicates a greater reactivity of the molecular form of the dye.

**Keywords:** photolysis, irradiation, pH, Cibacron Red FB 184.

## ملخص

بتعريضه لأشعة الشمس. FB184 السباكرون

فلو حظ أن المحلول ذو؛ لهذا الملون إلى أشعة الشمس pH لقد تم تعريض محاليل مختلفة التركيز وثابتة التركيز الأضعف يبدي نسبة أكبر لإزالة الملون. كما تم تحقيق تجارب مماثلة طيلة فصول السنة الأربعة حيث كانت نتيجة التدرج اللوني الأكبر في فصل الصيف.

حيث استعرضت محاليل ثابتة التركيز ومتغيرة؛ المحلول pH كما تم التطرق إلى دراسة فعل تأثير

الأكثر pH كانت النتيجة إن إختفا الملون في المحلول ذو أل؛ لهذا الملون إلى أشعة الشمس pH أل

حموضة. وهذا دليل على أن الملون ذو شكل جزئي.

**الكلمات المفتاحية:** أشعة الشمس المحلول pH Red FB 184

## Introduction :

La pollution des eaux est devenue une réalité incontestable. A la pollution biologique classique des cours d'eau liée pour l'essentiel aux rejets urbains, s'est ajoutée une pollution industrielle qui n'a cessé de croître et de se diversifier depuis le siècle dernier pour représenter de nos jours un des aspects les plus déterminants de la dégradation du milieu naturel.

L'industrie textile est l'une des cibles favorites des mouvements écologistes qui lui reprochent d'être particulièrement dangereuse pour l'environnement aquatique. Il est vrai qu'actuellement 700.000 tonnes de composés organiques sont produites annuellement et plus de 100.000 différents types de colorants sont disponibles sur le marché. Les colorants azoïques constituent l'une des plus grandes classes des colorants textiles. Le traitement des eaux usées a recours à plusieurs méthodes pour éliminer les colorants présents dans la phase liquide. Parmi celles-ci, figurent l'oxydation thermique et catalytique, avec récupération possible de chaleur, l'adsorption sur charbon actif, la séparation par membrane, les technologies à plasma ainsi que le traitement biologique par boues activées. Toutefois, certains composés récalcitrants ou faiblement biodégradables, résistent à ces techniques classiques d'élimination. Ceci a conduit la communauté de recherche à l'échelle internationale à développer d'autres procédés de substitution plus efficaces, peu énergivores et économiquement abordables. Les techniques photochimiques, en particulier la photolyse, représentent une alternative d'oxydation de polluants organiques contenus en faibles quantités dans l'eau.

Une réaction photochimique nécessite l'absorption, par une molécule, d'une radiation de longueur d'onde appropriée et un état électroniquement excité de la molécule est ainsi créé [1,2]. Cet excès d'énergie peut être dissipé par plusieurs voies de désactivation qui sont des processus photophysiques ou des transformations photochimiques [3,4].

L'objectif de ce travail est de contribuer à l'étude d'un procédé de dégradation photolytique d'un colorant azoïque réactif, à savoir le rouge cibacron FB 184, à l'échelle de laboratoire en phase liquide et en absence de fines particules d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>).

Nous avons étudié le comportement photolytique du colorant «rouge cibacron FB 184» par le rayonnement solaire en faisant varier la concentration du substrat ainsi que le pH à des périodes distinctes de l'année.

## 1. Partie expérimentale

### 1.1. Réactif

Le colorant réactif Rouge Cibacron FB 184 a été offert par le complexe de l'industrie textile de Chaâb-Erssas (Constantine), C'est un colorant azoïque sulfoné contenant un noyau triazinique fluoré. Il est caractérisé par une masse moléculaire de 855 g.mol<sup>-1</sup> et une longueur d'onde d'absorption maximale de 540 nm. Il se dissout facilement dans l'eau et le pH d'une solution 10<sup>-4</sup> M est de 6,86.

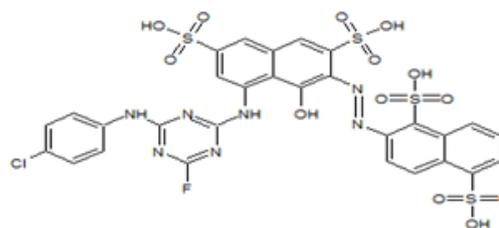


Figure 1 : Structure chimique de Rouge Cibacron FB 184.

L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique sont des produits commerciaux, de grade analytique, des sociétés Merck et Prolab respectivement.

Les solutions ont été préparées dans de l'eau déionisée obtenue à partir d'un système de désionisation type LAB Medica modèle Elga.

### 1.2. Réacteur de l'irradiation solaire

Les solutions ont été exposées à la lumière solaire durant, respectivement, les mois de juillet 2009, octobre-novembre 2009, janvier-février 2010, mars 2010 et juillet 2010 à Constantine (environ 600 m d'altitude). Des tubes cylindriques en pyrex, de diamètre intérieur 4 cm et de longueur 26 cm, posés horizontalement sur le sol, étaient remplis au tiers de leur volume, de façon à présenter une surface libre suffisante. Un tube latéral en forme de crochet leur permettait de rester ouverts à l'atmosphère tout en limitant la pollution par des substances étrangères (Fig.2).



Figure 2 : Réacteur d'irradiation en lumière solaire.

### 1.3. Méthodes d'analyse.

Une portion 100 ml de la solution de rouge cibacron FB 184 de concentration connue ( $10^{-4}$  M) est d'abord agitée pendant 20 min à l'obscurité, avant de procéder à son irradiation. Des prélèvements à différents intervalles de temps sont réalisés à l'aide d'une seringue de 3 ml de volume.

## 2. Résultats et discussions

Afin de se rapprocher des conditions naturelles, des solutions aqueuses du colorant FB 184 de différentes concentrations ( $10^{-5}$  M,  $2,5 \times 10^{-5}$  M et  $5 \times 10^{-5}$  M) ont été exposées à la lumière solaire à des périodes distinctes étalées sur plus d'une année : de juillet 2009 à juillet 2010. Dans ces essais, nous avons également fait varier le pH du milieu.

Des prélèvements réguliers ont été effectués et ont permis de comparer la disparition de FB 184 à diverses saisons et à divers pH.

### 2.1. Effet de la concentration du substrat (été 2009)

Des solutions de FB 184 ( $10^{-5}$  M,  $2,5 \times 10^{-5}$  M et  $5 \times 10^{-5}$  M), à pH libre, ont été exposées à la lumière solaire du 21 au 31 juillet 2009. L'évolution de la décoloration de la solution est suivie en mesurant l'absorbance à 540 nm au cours du temps. Les résultats rapportés (Fig 3) montrent que la solution de plus faible concentration, c'est-à-dire  $10^{-5}$  M, présente un rendement de la décoloration très élevé, environ 70 %, après 8 jours d'irradiation.

Les deux autres solutions  $2,5 \times 10^{-5}$  M et  $5 \times 10^{-5}$  M présentent un comportement photochimique très similaire dont la cinétique de disparition est linéaire avec ( $R^2 = 0.9840$ ), mais se montrent moins sensibles au flux lumineux avec un taux de disparition du colorant de 12 % seulement pour le même temps d'exposition à la lumière du jour, soit 6 fois moins que celui obtenu avec la solution de plus faible concentration.

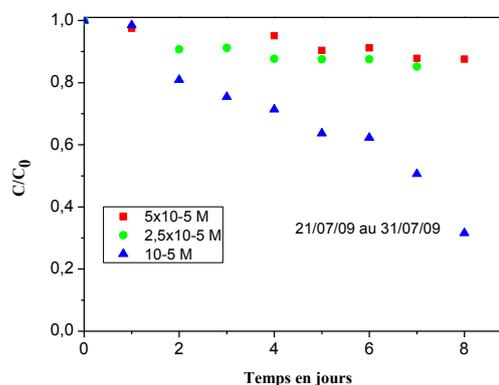


Fig 3 : Effet de la concentration sur la cinétique de dégradation du FB 184 par rayonnement solaire (pH= 6,87).

La dilution des solutions de FB 184 semble donc favoriser la décoloration sous irradiation solaire. Ceci peut s'expliquer par une meilleure pénétration de la lumière dans les milieux dilués. En effet, une concentration élevée des molécules à la surface des solutions engendre le plus souvent un phénomène d'écran. Cependant, l'intensité du rayonnement solaire est également un paramètre à tenir en compte dans l'interprétation de ces résultats.

## 3. 2 Effet de pH (juillet 2010)

Dans cette étude, en plus de l'effet de concentration, nous avons étudié l'effet du pH sur la disparition du substrat irradié. Une étude spectrophotométrique préliminaire a montré que le spectre d'absorption UV-visible de la molécule n'est pas très sensible aux variations du pH.

Ainsi, des solutions de FB 184 ( $5 \times 10^{-5}$  M) de différents pH, obtenus par ajout de  $H_2SO_4$  ou KOH, ont été exposées à la lumière solaire du 11 au 18 juillet 2010. L'évolution au cours du temps de la teneur en colorant est représentée (Fig 4). Il y apparaît nettement que la vitesse de transformation du substrat dépend fortement du pH initial. Les cinétiques de transformation sont analysées et comparées ci-après :

- En milieu très acide (pH=1,22), la courbe décroît linéairement ( $R^2 = 0.9871$ ) avec le temps. Ce régime est dit « photolytique » car la vitesse de dégradation dépend uniquement de l'intensité du flux photonique. La solution est pratiquement décolorée au bout de 7 jours d'exposition à la lumière.
- Dans le cas de la solution moins acide (pH=2,71), la dégradation est légèrement plus rapide durant le premier jour d'irradiation. Par la suite, la réaction change de cinétique et devient plus lente. Ceci est probablement dû à la formation de sous-produits qui, dans ce milieu, concurrencent efficacement l'absorption de la lumière par le colorant.

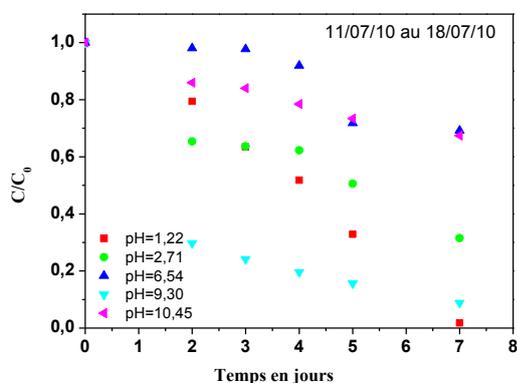


Fig 4 : Cinétique de disparition du FB 184 ( $5 \times 10^{-5}$  M) sous irradiation solaire à différentes valeurs de pH (2010).

- En ce qui concerne le milieu caractérisé par un pH libre, la courbe de décoloration témoigne clairement de la présence d'un phénomène d'auto-photosensibilisation : la réaction, très lente durant les trois premiers jours, devient plus rapide par la suite. Ce phénomène est souvent cité par les chercheurs travaillant sur des molécules absorbant moins que les sous-produits de transformation aux mêmes longueurs d'onde d'irradiation. Ce phénomène est plutôt inhabituel. Il est surtout lorsque des sous-produits ayant des caractéristiques photosensibilisatrices, tels que les produits organiques possédant des groupements carbonyle, sont formés et participent efficacement à la transformation du substrat.

- La décoloration de la solution en milieu basique (pH=9,30) est initialement la plus rapide. On note, cependant, une nette diminution de la vitesse de réaction après le premier jour d'irradiation. Ceci est vraisemblablement le résultat d'une adsorption compétitive par des sous-produits de la phototransformation. Cependant, contrairement au cas précédent, ces derniers ne photosensibilisent pas la transformation du rouge cibacron. Dans ces conditions, un taux de 90 % de décoloration est obtenu au bout de 7 jours d'exposition au rayonnement solaire.

- Enfin, la dégradation de FB 184 obéit à une cinétique linéaire ( $R^2=0,9660$ ) quand l'irradiation est réalisée à pH=10,45. Le taux de disparition reste cependant faible relativement à celui obtenu à pH=9,30 : il est de 37 % d'abattement après 7 jours de contact avec la lumière du jour.

Ces résultats montrent clairement l'influence du pH du milieu sur la décoloration de FB 184 sous irradiation solaire. Ils témoignent également du rôle joué par les intermédiaires formés au cours de la réaction. Du point de vue pratique et dans le cas d'une pollution des eaux par ce type de colorants, il est évident que la réaction de décoloration sera affecté non seulement par l'acidité du milieu, mais aussi par les espèces chromophores présentes dans les milieux naturelles tels que les ions nitrate, ferreux, ferrique...

Ces expériences ayant été réalisées en été, les solutions exposées ont bénéficié un meilleur

apport du rayonnement solaire. Nous avons jugé utile d'effectuer les mêmes essais durant les autres saisons de l'année afin de déterminer l'effet de l'ensoleillement sur la vitesse de disparition. Dans cette étude comparative, nous nous sommes intéressés à l'effet de la concentration du colorant et au pH initial des solutions irradiées.

### 3.3 Dégradation de FB 184 durant les autres saisons de l'année

Les conditions expérimentales et les résultats de l'exposition au rayonnement solaire de FB 184 de l'automne 2009, hiver 2010 et printemps 2010 sont résumés dans les tableaux 1 et 2 respectivement.

#### 3.3.1 Effet de la concentration du substrat

- D'une manière générale, les résultats obtenus mettent en évidence une réactivité du colorant beaucoup plus faible que celle de l'été 2010. En effet, si on prend l'exemple de la solution à  $10^{-5}$  M, le taux de décoloration le plus élevé, 36 %, enregistré en mars 2010, ne représente que la moitié de celui obtenu durant la période estivale. Ceci est attribué à la diminution de la dose d'irradiation.
- La deuxième remarque qu'on peut noter et que, là encore, la solution diluée est celle qui présente la durée de vie la plus courte du point de vue coloration, quelle que soit la saison d'irradiation.

#### 3.3.2 Effet du pH initial

La phototransformation du colorant étudié ( $C_0=5 \times 10^{-5}$  M) a été effectuée à différents pH. Les résultats, présentent des analogies avec ceux obtenus durant la période estivale :

Tableau 1 Irradiation solaire de FB 184 dans différentes conditions

Saison	Effet de la concentration pH libre ( $\approx 6,9$ )		Effet du pH ( $C_0= 5 \times 10^{-5}$ mol.L <sup>-1</sup> )	
	Date d'irradiation	Concentration (M)	Date d'irradiation	pH
Automne 2009	du 21 octobre au 1 novembre	$5 \times 10^{-5}$ - $2,5 \times 10^{-5}$ - $10^{-5}$	du 9 au 28 novembre	1,1 - 3,0 - 6,8 - 9,3 - 11,0
Hiver 2010	du 10 au 24 janvier	$5 \times 10^{-5}$ - $2,5 \times 10^{-5}$ - $10^{-5}$	du 31 janvier au 14 février	1,1 - 2,8 - 6,7 - 9,3 - 11,2
Printemps 2010	du 25 mars au 10 avril	$5 \times 10^{-5}$ - $2,5 \times 10^{-5}$ - $10^{-5}$	du 2 au 14 juin	1,2 - 6,8 - 8,9 - 10,9

Tableau 2 Taux de dégradation de FB 184 durant les autres saisons de l'année (%) après 10 jours d'irradiation solaire.

Saison	Effet de la concentration pH			Effet du pH ( $C_0= 5 \times 10^{-5}$ mol.L <sup>-1</sup> )				
	$5 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-5}$ M	$10^{-5}$ M	1,1	3,0	6,9	9,30	11,0
Automne 2009	7,9	8,1	16,5	41,0	23,6	2,5	3,8	35,0
Hiver 2010	7,4	7,4	15,2	31,3	25,0	8,7	6,5	30,9
Printemps 2010	5,1	15,0	39,9	$\approx 100$	-	31,0	19,9	41,8

Au sein d'une même période, l'écart entre les taux de disparition enregistrés durant l'été et le printemps est cependant moins important que l'écart observé pour des solutions neutres. Pour des solutions de même pH, le soleil d'été induit la décoloration la plus rapide.

La vitesse de disparition de la solution très acide (pH =1,21) est la plus élevée. En mars 2010, une décoloration pratiquement totale est obtenue au bout de 10 jours d'illumination, ce qui confirme la forte réactivité de la forme moléculaire.

En conclusion, dans le cas d'un rejet volontaire ou accidentel de ce colorant dans les milieux aquatiques, une pollution par ce produit est susceptible de se produire, du moment que sa persistance dans ces milieux est démontrée durant les saisons d'automne, printemps et hiver.

Plus que pour les autres saisons, en été, compte tenu de la décoloration très significatif de FB 184, on devrait considérer avec la plus grande attention la pollution par les sous-produits de dégradation et sur lesquels on n'a malheureusement pas assez d'informations, notamment leur toxicité et leur persistance.

## CONCLUSION

Lorsqu'il est exposé à la lumière du soleil, le rouge cibacron FB184, en solution aqueuse, se dégrade lentement. Sa persistance dans les milieux aquatiques est fonction de sa concentration, du pH et de la saison. En l'absence de photoinducteurs et de photosensibilisateurs, le temps moyen de sa demi-vie est de l'ordre de quelques jours.

## REFERENCES

- [1] M.S, Vohra, K. Tanaka, Water Res. 36 (2002) 59.
- [2] V.A.Sakkas, I.M. Arabatzis, I.K. Konstantinou, A.D. Dimou, T.A. Albanis, P. Falaras, Appl. Catal. B : Environ. 49 (2004) 195.
- [3] S. Parra, S.E. Stanca, I. Guasaquillo, K.R. Thampi, Appl. Catal. B : Environ. 51 (2004) 107.
- [4] M. Sleiman, P. Conchon, C. Ferronato, J.-M. Chovelon, Appl. Catal. B : Environ. 71 (2006) 279.