

REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM



FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement

MEMOIRE

En vue de l'obtention du

DIPLOME DE MASTER

Spécialité : Chimie

Option : Chimie Inorganique et Environnement

Thème

**Contribution d'un Ligand Organique à l'Élimination
des Métaux Lourds des Solutions Aqueuses par
Complexation/Adsorption**

Présenté par : Melle TABET Feyza

Soutenu le 19 Juin 2017 devant le jury composé de :

Présidente	Mme BOUKLI-HACENE Leila	Professeur U.A. B. B. Tlemcen
Examineur	Mr GUENFOUD Fouad	Maître de conférences U.A.B.B. Tlemcen
Rapporteur	Mme LOUHIBI Samira	Professeur U.A. B. B. Tlemcen

ANNEE UNIVERSITERE 2016-2017

REMERCIEMENTS

*Ce travail de master a été réalisé au Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement LCIE à l'université Aboubekr Belkaid Tlemcen, sous la direction de Madame **LOUHIBI Samira**, Professeur à l'Université AboubekrBelkaid de Tlemcen.*

Qu'elle trouve ici l'expression de ma gratitude pour les conseils et les encouragements qu'elle m'a toujours prodigué et son aide précieuse pour la réalisation de ce travail.

*Mes remerciements s'adressent également à Melle **MOKHTARI Malika**, Professeur à l'Université AboubekrBelkaid de Tlemcen et directrice du laboratoire LCIE pour ses encouragements et sa sympathie.*

*Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à Madame **BOUKLI-HASSANE Leila**, Professeur à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de ma thèse.*

*Je tiens à remercier également Monsieur **GUENFOUD Fouad**, Maître de Conférences à l'Université AboubekrBelkaid de Tlemcen, pour avoir bien voulu juger ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent également à **HOUARI Benayad** et **NEHAR Oussama Kheir eddine** pour l'aide qu'ils ont apportée dans la partie expérimentale.*

Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Dédicace

Je dédie ce mémoire :

A Mes très chers parents qui ont toujours veillé sur moi ;

A Mon mari qui m'a toujours soutenue ;

A mes frères et sœurs ;

A mes collègues et mes amies ;

A toute ma famille.

SOMMAIRE

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction Générale

INTRODUCTION.....	2
--------------------------	----------

Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I- THIOSEMICARBAZONE.....	5
----------------------------------	----------

I.1. Introduction.....	5
I.2. Présentation des thiosemicarbazones.....	6
I.2.1. Tautomérie.....	6
I.2.2. Géométrie cis-trans des thiosemicarbazones.....	6
I.2.3. Liaisons hydrogène :.....	7
I.3. Complexes métalliques des thiosemicarbazones.....	7
I.3.1. Complexes mononucléaires de la thiosemicarbazone avec une coordination monodentée.....	9
I.3.2. Complexes mononucléaires avec une thiosemicarbazone bidentée.....	9
I.3.3. Complexes mononucléaires avec une thiosemicarbazone tridentée.....	10
I.3.4. Complexes polynucléaires.....	11
I.4. Applications pharmacologiques.....	11

II. METAUX ET ENVIRONNEMENT.....	12
---	-----------

II.1 Introduction.....	12
II.2 Définition.....	12
II.2.1 Métaux essentiels.....	12
II.2.2 Métaux toxiques.....	13
II.3 Dangers des métaux lourds.....	13
II.4 Normes.....	13
II.5 Le Cadmium.....	14
II.5.1 Définition.....	14
II.5.2 Utilisation du cadmium.....	14
II.5.3 Impact sur l'environnement.....	15
II.5.4 Toxicité.....	15
II.6 Le Nickel.....	15
II.6.1 Définition.....	15
II.6.2 Utilisation.....	15
II.6.3 Impact sur l'environnement.....	16
II.6.4 Toxicité.....	16
II.7 Le Zinc.....	16

II.7.1 Définition.....	16
II.7.2 Utilisation	16
II.7.3 Impact sur l'environnement.....	17
II.7.4 Toxicité.....	17
II.9 Procédés de décontamination métallique de l'eau.....	17
II.9.1 Procédé de transfert liquide-solide	17
a) Chélation- Complexation	17
a.1 Définition.....	18
a.2 Caractéristiques d'un complexe.....	18
b) Précipitation	19
c) Echange d'ions	19
d) Electrolyse	19
II.9.2 Procédés de transfert membranaire.....	19
a) Osmose inverse	19
b) Electrodialyse	19
II.9.3 Procédés biologiques	20
II.10 Adsorption	20
II.10.1 Classification des phénomènes d'adsorption.....	20
a) Adsorption physique ou physisorption.....	20
b) Adsorption chimique ou chimisorption.....	20
II.11 Caractéristiques des eaux usées	20
II.11.1 Paramètres physico- chimiques	21
a) Température	21
b) Le potentiel d'Hydrogène.....	21
c) Turbidité	21
d) Conductivité	21
e) Les matières en suspension	21
f) Oxygène dissous.....	22
g) Pollution oxydable.....	22
g.1 La Demande Chimique en Oxygène (DCO)	22
g.2 La Demande Biochimique en Oxygène (DBO).....	22
g.3 Matières organiques	22

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1 Synthèse du ligand (E)-2-(2,5-dihydroxy benzyldene) hydrazine carbothioamide (2TBCH).....	24
II.2 Cinétique d'adsorption : Mode opératoire.....	24
II.3 Caractérisation	24
II.3.1 Analyses Spectrales	25
II.3.1.1 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN.....	25
II.3.1.2 Spectroscopie Infra-Rouge	25
II.3.1.3 Spectroscopie d'absorption atomique.....	26
II.3.2 Diffraction des Rayons X (DRX)	27
II.4 Caractéristiques de l'eau usée :.....	28

Chapitre III : Résultats et Discussions

III. 1 Matériels et méthodes.....	30
III.2 - Isolation et caractérisation du ligand	30
III.3 Résultats spectrales du ligand 2TBCH.....	30
III.3.1 Analyse du spectre RMN ¹ H	30
III.3.2 Analyse du spectre IR.....	33
III.4 Etude cinétique	35
III.4.1 Effet du temps de contact	35
III.4.3 Influence de la température	40
III.4.4 Déterminations du type d'interaction métal – ligand : Paramètre thermodynamique	43
III.4.5 Influence du pH.....	45
III.5 Cinétique d'un mélange des trois solutions métalliques Cd (II), Ni (II) et Zn (II) par le 2TBCH	47
III.6 Caractéristiques des eaux usées :.....	48
III.7 Application du ligand 2TBCH dans le traitement de l'eau usée :	49

Conclusion

Références Bibliographiques

Liste des abréviations

2TBCH : Ligand Thiosemicarbazone de 2.5-dihydroxybenzaldéhyde.

Cal : Calculer

CHCl₃ : Chloroforme

IR : Infrarouge

RX : Rayon X

RMN 1H : Résonance magnétique nucléaire du proton

MeOH : Méthanol

EtOH : Ethanol

Exp : Expérimentale

ppm : Partie par million

TCA : Thiophène-3-carboxaldéhyde

TSCH : Thiosemicarbazone monohydrate

BCHCT : 2-benzyl-N-3-chlorophényl hydrazine carbothioamide

TSTD : 3.5-diacétyl-1.2.4-triazol

MSTSC : 3-méthoxy-salicylaldéhyde thiosemicarbazone

s : symétrique

a : asymétrique

S : Soluble

S_c : Soluble à chaud

INS : Insoluble

Liste des tableaux

Tableau 1: Mode de coordination dans les complexes de thiosemicarbazones	8
Tableau 2 : Normes de rejet d'effluent en Algérie [33]	13
Tableau 3 : Normes de rejets industriels de quelques pays industriel [34].....	14
Tableau 4: Résultats analytiques du ligand.....	30
Tableau 5: Déplacement chimiques du spectre RMN 1H pour le 2TBCH.....	31
Tableau 6: Bandes caractéristiques du 2TBCH	33
Tableau 7 : Paramètres spécifiques des métaux étudiés	37
Tableau 8: Constante de vitesse du premier ordre	38
Tableau 9: Constante de vitesse du pseudo second ordre	39
Tableau 10: Constante de vitesse du second ordre	39
Tableau 11: Comparaison de la quantité absorbée des différents métaux à l'équilibre par le ligand synthétisé entre l'expérience et les modèles utilisés.....	40
Tableau 12: Pourcentage d'adsorption des métaux lourds à 10°, 30° et 50°C par le 2TBCH	43
Tableau 13: Paramètres thermodynamiques d'adsorption des métaux lourds par le ligand 2TBCH	45

Listes des figures

Figure 1 : Préparation de thiosemicarbazone	5
Figure 2 : Tautomérie de thiosemicarbazone : (1): Forme Thioamido; (2) et (3) Formes Thioliqes.....	6
Figure 3 : Géométrie des thiosemicarbazones	6
Figure 4 : liaisons hydrogène intermoléculaires de la TSCH.....	7
Figure 5 : Complexe de zinc (II) avec TCS.....	9
Figure 5.1 : Ligand TCA.....	9
Figure 6 : Structure du complexe de cuivre avec BCHCT.....	10
Figure 6.1 : Ligand BCHCT.....	10
Figure 7 : Complexe de platine avec TSDT.....	10
Figure 7.1 : Ligand TSDT	10
Figure 8 : Complexe de nickel (II) avec le MSTSC.....	11
Figure 8.1 : Ligand MSTSC.....	11
Figure 9 : (E)-2-(2.5-dihydroxy benzylidene) hydrazine carbothioamide	24
Figure 10 : Domaine de l'IR dans le spectre électromagnétique.....	26
Figure 11 : Structure du 2TBCH.....	31
Figure 12 : Spectre RMN du 2TBCH	32
Figure 13 : Spectre IR du 2TBCH.....	34
Figure 14 : Pourcentage d'adsorption du Cd (II) par le 2TBCH	35
Figure 15 : Pourcentage d'adsorption du Ni (II) par le 2TBCH	35
Figure 16 : Pourcentage d'adsorption du Zn (II) par le 2TBCH.....	36
Figure 17 : Pourcentage d'adsorption de Cd (II), Ni (II) et Zn (II) par le 2TBCH.....	36
Figure 18 : Détermination des constantes de vitesse du 1er ordre d'adsorption des métaux lourds sur le ligand 2TBCH	38
Figure 19 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption des métaux lourds par sur le ligand 2TBCH.....	38

Figure 20 : Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption de métaux lourds sur le ligand 2TBCH	39
Figure 21 : Effet de température sur les cinétiques de complexation du Cd (II) par le ligand 2TBCH	41
Figure 22 : Effet de température sur les cinétiques de complexation du Ni (II) par le ligand 2TBCH	41
Figure 23 : Effet de température sur les cinétiques de complexation de Zn (II) par le ligand 2TBCH	42
Figure 24 : Effet de température sur la quantité de complexation des métaux lourds a l'équilibre par le ligand 2TBCH	42
Figure 25 : Détermination des enthalpies et des entropies de complexation des métaux lourds par le ligand 2TBCH	44
Figure 26 : Effet du pH sur les cinétiques de complexation du Cd (II) par le ligand 2TBCH	46
Figure 27 : Effet du pH sur les cinétiques de complexation du Ni (II) par le ligand 2TBCH	46
Figure 28 : Effet du pH sur les cinétiques de complexation du Zn (II) par le ligand 2TBCH	46
Figure 29 : Effet du pH sur la quantité de complexation des métaux lourds a l'équilibre par le ligand 2TBCH	47
Figure 30 : Cinétiques de complexation du mélange des trois métaux par le ligand 2TBCH	48
Figure 31 : Cinétiques d'adsorption du Cd (II), Ni (II) et Zn (II) de l'eau usée d'ALZINC sur le ligand 2TBCH à T= 23°C.....	49

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

La dégradation de la qualité des eaux provient de la croissance des applications industrielles. Les métaux lourds sont de plus en plus rencontrés dans les eaux ainsi leurs toxicité se développe et provoque des problèmes néfastes sur la santé humaine et l'environnement.

Afin de réduire l'impact de ces métaux, de nombreuses techniques de dépollution ont été développées au cours de ces dernières années. On cite, les procédés de précipitation, d'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires, les procédés d'oxydation, les séparations biologiques, l'adsorption et les procédés de complexation.

Parmi ces méthodes, la complexation présente une importance pour la décontamination de l'eau des métaux lourds.

L'objectif de notre travail est :

- De tester un nouveau matériau pour l'élimination des métaux lourds de l'eau usée.
- D'utiliser deux procédés de traitement de l'eau : L'adsorption et la complexation.

Le travail de ce mémoire est réparti en trois chapitres :

Le premier chapitre est constitué d'une étude bibliographique sur les ligands thiosemicarbazones, d'un résumé sur les métaux lourds et leurs impacts sur l'environnement ainsi que sur les procédés de décontamination de l'eau.

Le deuxième chapitre est consacrée à :

- La synthèse d'un nouveau ligand et sa caractérisation par différentes méthodes d'analyses.
- L'étude cinétique de l'élimination du cadmium, du zinc et du nickel des solutions aqueuses par l'intermédiaire du matériau de synthèse en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux : Le temps de contact, la température et le pH.

INTRODUCTION GENERALE

- L'étude de décontamination de l'eau usée des métaux Cd^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} par le ligand préparé.

L'interprétation des différents résultats expérimentaux obtenus, sera expliquée dans le troisième chapitre.

Une conclusion générale clôture le travail de mémoire.

***Chapitre I : ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE***

I- THIOSEMICARBAZONE

I.1. Introduction

Les composés de coordination sont connus depuis plus d'un siècle et l'intérêt scientifique de ces composés a augmenté de façon spectaculaire. La chimie de coordination a été lancée par Alfred Werner [1], qui a reçu le prix Nobel en 1913 pour sa théorie de métal-amine coordination dans les complexes.

La chimie des complexes de métaux de transition des thiosemicarbazones a reçu une attention considérable en grande partie en raison de leurs propriétés biologiques et thérapeutiques et de leurs applications dans de nombreux domaines tel que la catalyse et la chimie analytique [2].

Les thiosemicarbazones (TSC) sont préparés par condensation de thiosemicarbazides avec des aldéhydes ou des cétones (figure 1) [2].

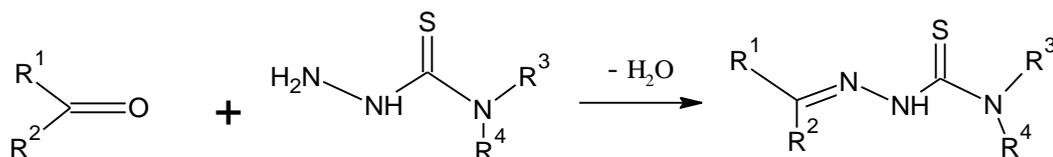


Figure 1: Préparation de thiosemicarbazone

Les thiosemicarbazones et leurs dérivés sont les principaux sous-groupes d'hydrazones (C=N-N-). Ce groupement fonctionnel qui contient l'enchaînement azométhine (-C=N-), est connu pour son pouvoir de complexer les cations métalliques.

Les thiosemicarbazones réagissent généralement en tant que ligands chélatants avec des ions de métal de transition à travers le soufre et l'atome d'azote hydrazinique.

L'existence de différents atomes donneurs dans ces molécules, assure la stabilité de leurs complexes : principalement l'atome d'azote de la fonction imine et atomes à caractère donneur provenant de l'hétérocycle (R¹) portant la fonction ou d'un autre groupement fonctionnel.

I.2. Présentation des thiosemicarbazones

I.2.1. Tautomérie

Les thiosemicarbazones présentent deux formes tautomères thione-thiol. A l'état solide, elles existent sous la forme thione (1) [3]. En solution, elles se présentent sous la forme d'un mélange des deux formes tautomériques (1) et ((2) et (3)). Le tautomère (3) est rarement isolé [4].

La forme thiol prédomine à l'état de solution et conduit à la formation d'un ligand bidenté (ou tridenté) mono négatif par déportation, ce qui entraîne la formation d'un chélate à cinq chaînons comprenant l'ion métallique [4]. La forme thione (1) est neutre et favorise une coordination bidentée.

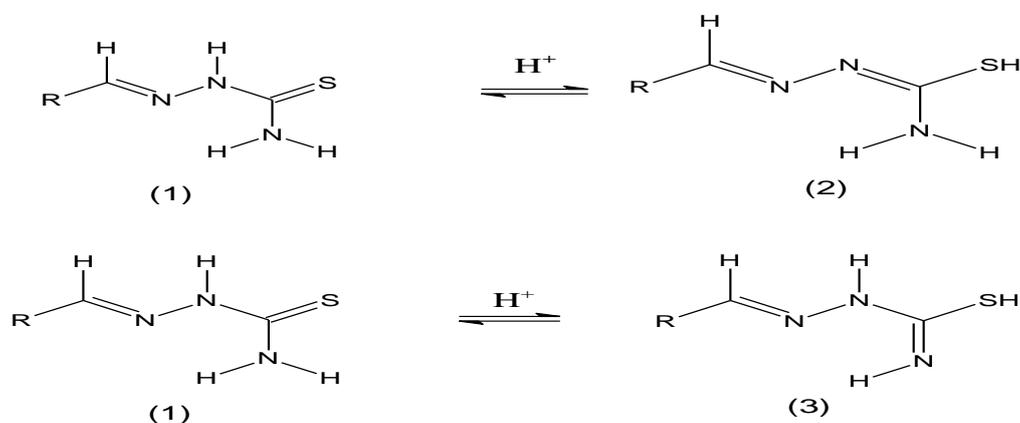


Figure 2: Tautomérie de thiosemicarbazone : (1): Forme Thioamido; (2) et (3) Formes Thioliqes

I.2.2. Géométrie cis-trans des thiosemicarbazones:

Les thiosemicarbazones se présentent avec une configuration E quand l'atome de soufre est en position trans par rapport à la double liaison C=N- . Cependant la présence d'un substituant sur l'atome de soufre (fonction thioéther) donne une configuration Z (figure 4, III) [5, 6].

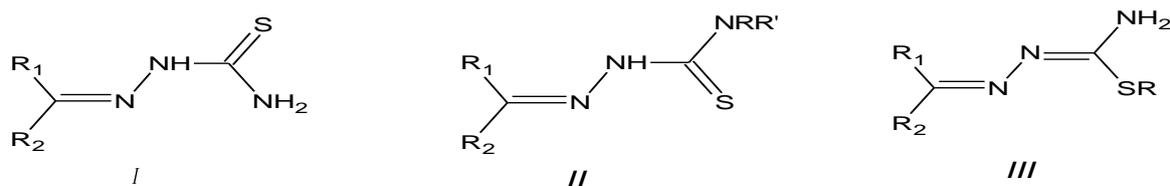


Figure 3: Géométrie des thiosemicarbazones

I.2.3. Liaisons hydrogène :

La liaison hydrogène est une interaction entre donneur et accepteur impliquant des atomes d'hydrogène. Dans le cas de la thiosemicarbazone ((E)-{2-[(E)-(4-hydroxynaphthalen-1-yl)méthylidène]hydrazin-1-yl}(méthylsulfanyl)méthylidène)azanium hydrogène sulfate monohydrate (TSCH), la liaison se forme entre les atomes d'hydrogène du ligand et les atomes d'oxygène de la molécule voisine et / ou des atomes d'oxygène de la molécule de solvant de cristallisation (Figure 4) [4].

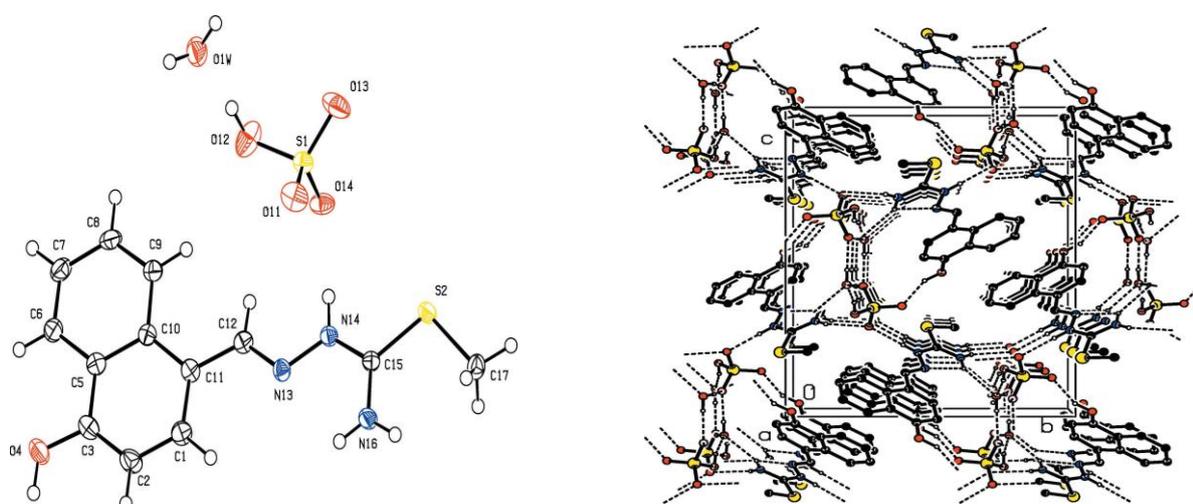


Figure 4: liaisons hydrogène intermoléculaires de la TSCH

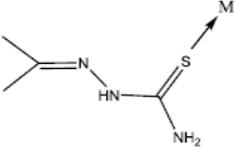
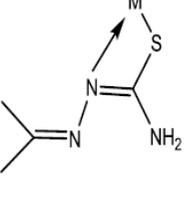
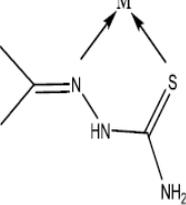
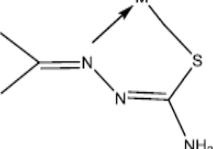
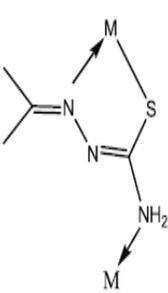
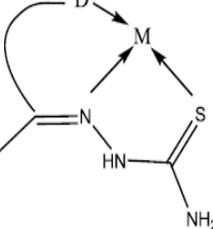
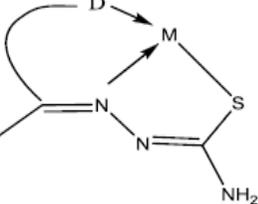
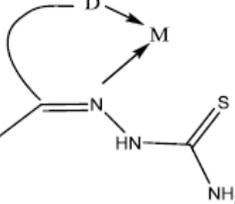
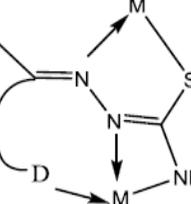
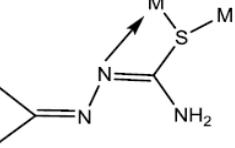
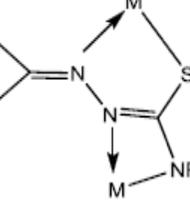
I.3. Complexes métalliques des thiosemicarbazones

Les ligands thiosemicarbazones participent à la formation des différents complexes avec plusieurs modes de coordination : monodenté, bidenté, tridenté mais rarement tétradenté. Ces derniers dépendent du type de ligand, de sa géométrie et du métal.

La stéréochimie des complexes métalliques de thiosemicarbazone dépend de la charge sur le ligand et du site de coordination supplémentaire sur le groupement ligand. La charge sur le ligand dépend de l'équilibre thione —thiol.

Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau 1: Mode de coordination dans les complexes de thiosemicarbazones

Mode De coordination						
Référence	[7]	[8]	[7]	[9-10]	[10-11]	[12]
Mode De coordination						D : atome donneur. M : ion métallique
Référence	[10]	[12]	[13]	[7]	[10]	

I.3.1. Complexes mononucléaires de la thiosemicarbazone avec une coordination monodentée

La coordination d'un ligand thiosemicarbazone par l'intermédiaire d'un seul atome coordinateur n'est possible que dans le cas où le ligand se présente avec une configuration *trans* et que l'atome de soufre du groupement thioamide est non substitué [14].

Kusai et coll. ont étudié la coordination du thiophène-3 carboxaldéhyde (fig 5.1) avec les ions Zn^{2+} et Cd^{2+} [14]. Ces complexes ont été caractérisés par RMN 1H , IR et par diffraction des RX (fig. 5). L'analyse de la structure par diffraction des rayons X, a montré que le ligand change de configuration $Z \rightarrow E$ au moment de la complexation, ce qui implique une coordination, avec l'ion métallique, par l'intermédiaire de l'atome de soufre thionique.

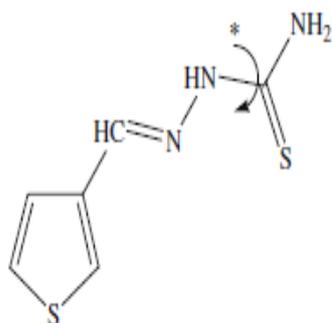


Figure 5.1 : Ligand TCA

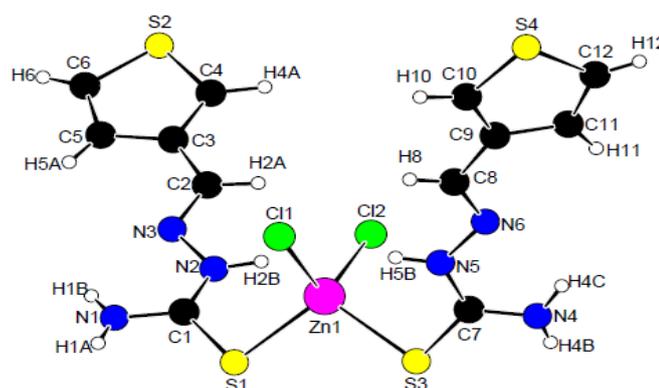


Figure 5 : Complexe de zinc (II) avec TCA

I.3.2. Complexes mononucléaires avec une thiosemicarbazone bidentée

Généralement, lorsque la configuration de la thiosemicarbazone est *Z* et que l'atome de soufre du groupement thioamide n'est pas substitué, elle se comporte comme un ligand bidenté se coordonnant au cation métallique par les atomes de soufre (thione) et d'azote (imine).

Sara et coll. ont préparé les ligands dérivés de thiosemicarbazone à base du 2-benzyl-*N*-(3-chlorophenyl)hydrazinecarbothioamide (fig 6.1) et leurs complexes de cuivre (II) et de nickel (II) (fig. 6). La caractérisation a été réalisée par la diffraction des rayons X, la RMN 1H et l'infrarouge. Une étude électrochimique sur les deux complexes a révélé que l'une des structures est symétrique et l'autre est asymétrique [15].

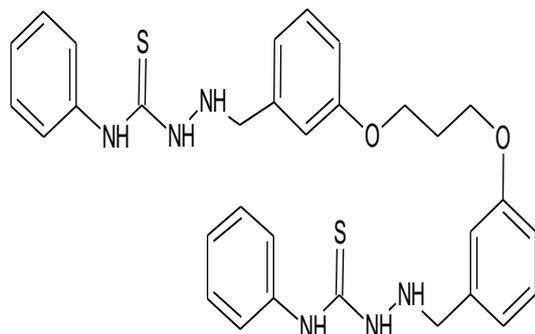


Figure 6.1 : Ligand BCHCT

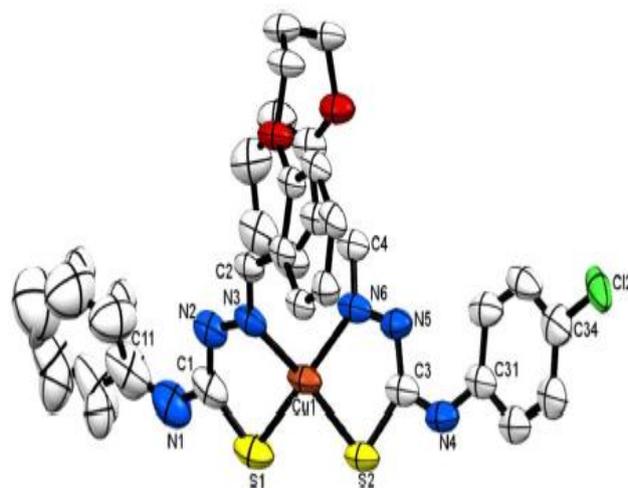


Figure 6 : Structure du complexe de cuivre avec BCHCT

I.3.3. Complexes mononucléaires avec une thiosemicarbazone tridentée

Matesanz et coll. ont préparé et caractérisé par diffraction des rayons X, un ligand thiosemicarbazone à base de 3,5-diacétyl-1,2,4-triazole (fig 7.1) et ses complexes de platine (II) et de palladium (II) (fig. 7) [16].

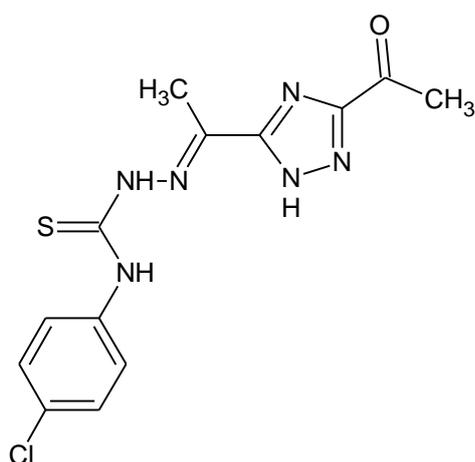


Figure 7.1 : Ligand TSdT

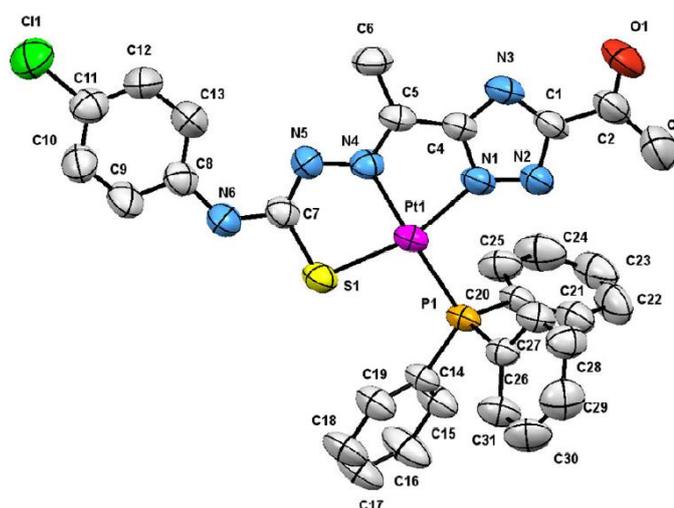


Figure 7 : Complexe de platine avec TSdT

Une étude sur plusieurs variétés de cellule de tumeur analysées, a montré que ce ligand présente le meilleur profil antiprolifératif.

I.3.4. Complexes polynucléaires

Selon la taille et les conditions opératoires, les thiosemicarbazones donnent des complexes dinucléaires, trinucléaires et tétranucléaires.

Kalaiarasi et coll. ont synthétisé et caractérisé le complexe de Ni (II) dérivé du ligand 3-méthoxy-salicylaldéhyde-thiosemicarbazone (fig 8.1), par diverses techniques spectrales, analytiques ainsi que les RX (Fig. 8). Ce complexe a montré une bonne activité antioxydante [17].

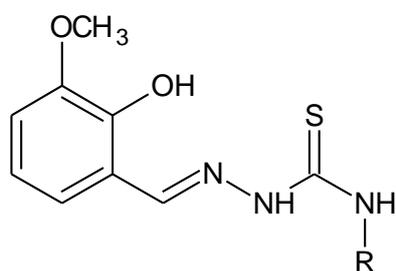


Figure 8.1 : Ligand MSTSC

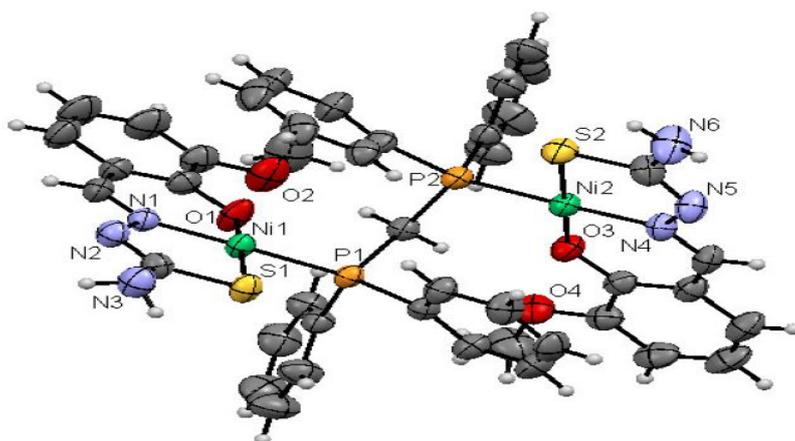


Figure 8 : Complexe de nickel (II) avec le MSTSC

I.4. Applications pharmacologiques

Les thiosemicarbazones et leurs complexes représentent une grande famille de molécules aux propriétés pharmacologiques et biologiques [18] extrêmement diversifiées [19], notamment antimicrobiennes [18], anti tumorales [18], antivirales [20], antimalaria [21], anti-inflammatoires [14, 19], anticancéreuses [19, 22], anti leucémie [23], antifongiques [18], antipaludiques et même pour l'industrie comme Anticorrosifs [24].

II. METAUX ET ENVIRONNEMENT

II.1 Introduction

Contrairement à d'autres polluants, comme les hydrocarbures dérivés du pétrole, et aux déchets qui envahissent l'environnement au vu de tout le monde, les métaux lourds s'accumulent tout doucement, pour finir par atteindre des seuils toxiques.

Les métaux lourds, composés stables et hautement persistants, sont parmi les substances chimiques à l'origine de la dégradation de la qualité des eaux.

Ils se distinguent par leur non biodégradabilité et leur important pouvoir de bioaccumulation le long de la chaîne trophique, entraînant des problèmes écologiques et de santé publique [25].

II.2 Définition

Les métaux lourds sont les éléments métalliques naturels dont la masse volumique est $> 5 \text{ g/cm}^3$. Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces et peuvent se trouver dans l'air, dans l'eau, et dans le sol. L'appellation «métal lourd» est entrée dans les usages et est passée dans de nombreuses législations.

Certains métaux et plus particulièrement ceux que l'on regroupe parmi les métaux lourds constituent une préoccupation majeure dans le domaine de l'environnement. Ils sont toxiques même à faible concentration et ont la capacité de s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire [26].

Selon Nieboer et Richardson, les métaux lourds peuvent être classés en catégories selon leur aptitude à la complexation par un ligand donné [27].

Du point de vue biologique, on distingue deux types de métaux, selon leurs effets physiologiques et toxiques : métaux essentiels et métaux toxiques.

II.2.1 Métaux essentiels

Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques.

Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe). Par exemple, le zinc à la concentration du milli-molaire, est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines [28].

Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

II.2.2 Métaux toxiques

Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg) et du cadmium (Cd) [28].

II.3 Dangers des métaux lourds

- Ils remplacent ou substituent les minéraux essentiels.
- Ils ont un effet antibiotique, ce qui augmente la résistance des bactéries.
- Ils changent notre code génétique.
- Ils produisent les radicaux libres.
- Ils neutralisent les acides aminés utilisés pour la détoxification.
- Ils causent des allergies.
- Ils endommagent les cellules nerveuses [29].

II.4 Normes

La décontamination de l'eau des métaux lourds existants dans les eaux usées constitue un objectif majeur, en tenant compte que ceux-ci sont des éléments les plus nocives pour l'environnement, à cause de la toxicité et de la non biodégradabilité [30].

Ainsi, les normes sont fixées dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs de la pollution pour la santé humaine et/ou l'environnement [31].

Pour l'Algérie, le décret du 10 juillet 1993 [32] a fixé les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industrielles chargés en métaux comme suit :

Tableau 2 : Normes de rejet d'effluent en Algérie [33]

Métal	Al	Cd	Cu	Hg	Fe	Pb	CrIII	CrIV	Zn	Ni
Concentration (mg/l)	5	0.2	3	0.01	5	1	0.3	0.1	5	5

Pour quelques pays industriels, les normes adoptées sont représentés dans le tableau suivant :

Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau 3 : Normes de rejets industriels de quelques pays industriel [34]

Métal \ Pays	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Al	Sr	Cr	Hg
CEE	5	2	5	5	0.2	1	5	2	3	0.05
France	5	0.5	0.5	0.5	0.2	0.5	5	2	0.5	0.005
Belgique	2	2	3	5	1	1	2	--	2	0.1
Allemagne	3	0.5	0.5	1	0.2	0.5	3	1	0.5	--
Suisse	1	1	2	2	1	1	10	--	2	0.1

II.5 Le Cadmium

II.5.1 Définition

Le cadmium est un élément métallique de symbole Cd, blanc brillant, malléable et ductile, de numéro atomique 48. C'est un élément de transition appartenant au groupe 12 (ou IIB) de la classification périodique. Il fond à 321 °C, bout à 765 °C, à une densité de 8,64, et sa masse atomique est égale à 112,40.

Le cadmium a été découvert en 1817 par le pharmacien Friedrich Stromeyer, il constata que certains échantillons d'oxyde de zinc dissous dans un acide donnaient un précipité jaune avec l'oxygène sulfuré, il isola le métal de ce sulfure et lui donna le nom de cadmium [35].

II.5.2 Utilisation du cadmium

- les cellules photoélectriques, et les substances luminescentes pour télévision ;
- les alliages : dans les fusibles électriques, les bouchons de sécurité et les extincteurs automatiques (alliages à bas point de fusion) ;
- les revêtements anti-corrosion des métaux (acier, fonte, alliages de cuivre et aluminium – cadmiage) ;
- Les stabilisants pour plastique;
- Les pigments colorants (peintures, plastiques, encres) [36].

II.5.3 Impact sur l'environnement

La solubilité du cadmium dépend du pH, il n'est pas soluble dans l'eau à l'état métallique mais ses sels sont plus ou moins solubles.

Le cadmium est transporté sous forme de cation hydraté ou de complexe organique ou inorganiques, car il est relativement mobile au milieu aquatique [37].

Parmi les sources non négligeable de la pollution de l'environnement l'incinération des déchets et la fabrication de l'acier [38].

En Chine, le cadmium est présent dans une partie importante de la production de riz (présence du cadmium dans les engrais phosphoré) [39].

II.5.4 Toxicité

Chez l'homme, il provoque notamment des problèmes rénaux [40] et l'augmentation de la tension. Il est également retrouvé dans le pancréas, la glande thyroïde, les testicules et les glandes salivaires [41,42]. En outre, son inhalation est dangereuse. Il a été récemment proposé par des praticiens hospitaliers d'ajouter un profil métallique au bilan de santé individuel.

Le cadmium a un cation bivalent comme le calcium. Il peut se substituer facilement au calcium dans le cristal osseux et en modifie les propriétés mécaniques [43].

II.6 Le Nickel

II.6.1 Définition

Le nickel est un élément chimique, de symbole Ni et de numéro atomique 28. L'étymologie du mot provient du suédois kopparnickel, ce qui signifie « faux cuivre » et de l'allemand kupfernickel, pour « cuivre du diable ».

II.6.2 Utilisation

- Le nickel entre dans la composition de plusieurs familles d'alliages métalliques, par exemple Les alliages fer-nickel.
- Des sels de nickel (hydroxycarbonate, chlorure, sulfate, hypophosphite...) sont utilisés dans différentes industries telles que l'électronique, la catalyse, la galvanoplastie, la cathode des piles alcalines et la bijouterie [44].

II.6.3 Impact sur l'environnement

La part la plus importante du nickel relâché dans l'environnement est adsorbée par les sédiments et les particules du sol et devient par conséquent immobile. Cependant, dans les sols acides, le nickel devient plus mobile et il peut rejoindre les eaux souterraines [45].

Le nickel est très toxique sur la majorité des plantes [46] il provoque des changements sur la composition des algues à partir d'une concentration de 0.002mg/l [47].

II.6.4 Toxicité

Le nickel peut présenter un risque sur la santé: [48]

- ✓ Asthme et bronchite chronique ;
- ✓ Echech de naissance
- ✓ Embolies pulmonaires
- ✓ Risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate
- ✓ Nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz
- ✓ Réactions allergiques telles que des éruptions cutanées.

II.7 Le Zinc

II.7.1 Définition

Le zinc est un élément chimique métallique bleuâtre, de symbole Zn et de numéro atomique 30. C'est un élément de transition, il possède 5 isotopes. Le zinc est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non-métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène.

Il existe principalement sous forme de trois états d'oxydation 0, I et II. L'état d'oxydation le plus courant du zinc est II (appelé ion zincique) [49].

II.7.2 Utilisation

Le zinc est utilisé dans les alliages comme le laiton et le bronze [50], la galvanisation (protection du fer) [51]. Actuellement, on trouve du zinc dans le bâtiment, les industries automobiles [31].

II.7.3 Impact sur l'environnement

Des fortes concentrations de zinc nuisent sur l'écosystème et interrompent l'activité du sol car il influe négativement sur l'activité des micro-organismes et de verres de terre qui sont responsables de la décomposition de la matière organique. La bioaccumulation du zinc sur la faune aquatique engendre un déséquilibre sur son écosystème (poisson, algue, champignon) [52].

II.7.4 Toxicité

L'excès de Zinc peut provoquer une toxicité chez l'homme pour n'importe quel organe ou système du corps. On observe une toxicité aiguë par le Zinc, mais à très forte concentration, se manifestant par des nausées, des vomissements, une rigidité musculaire et une irritation des muqueuses [53].

II.9 Procédés de décontamination métallique de l'eau

Les déchets liquides chargés en métaux lourds sont les plus dangereux vu que l'eau entre dans la composition de toute entité, vivante ou non et constitue ainsi une matrice responsable de la quasi-totalité des rejets des métaux lourds dans l'eau, d'où la nécessité de réduire au maximum la concentration en métaux de ces eaux [54].

Les principales technologies utilisées pour l'élimination des métaux lourds de ces effluents sont : procédés de transfert liquide-solide, procédés membranaires et procédés biologiques.

II.9.1 Procédé de transfert liquide-solide

a) Chélation- Complexation

Ce procédé a pour but la formation des complexes organométalliques stables par l'intermédiaire de ligands organiques de faible poids, grâce à l'existence des groupes fonctionnels (carbonyle, carboxyle, hydroxyle...) ; en général les hétéroatomes [55].

La stabilité des complexes avec les ions métalliques suit l'ordre : $Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{3+} < Co^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ [56].

Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

a.1 Définition

Un complexe est une molécule constituée d'un ou plusieurs atomes centraux qui est appelée métal, ce dernier est lié à un certain nombre de ligands appelés coordonnés.

Les ligands peuvent être soit des atomes (H, Cl, O) soit des fragments moléculaires tels que NR_3 , ou à l'aide des molécules ; H_2O , PR_3 ,...

Les ligands sont des molécules possédant un ou plusieurs doublets d'électrons libres pour pouvoir se lier au cation métallique, ils peuvent être des atomes ou molécules neutres ou chargés.

Le métal c'est l'atome central du complexe qui est un acide de Lewis possédant plusieurs lacunes électroniques.

Les métaux possèdent deux types de valence : La valence primaire qui correspond au nombre d'oxydation et La valeur secondaire correspond au nombre de coordination.

a.2 Caractéristiques d'un complexe

Un complexe est caractérisé par une sphère de coordination qui est constituée par les ligands et une sphère de complexation qui contient les ions complémentaires du complexe attirés par la force électrostatique. Autour de la sphère de coordination, le solvant forme la sphère de solvation qui stabilise et isole le complexe.

Un complexe est caractérisé par sa géométrie qui dépend de son nombre de coordination. Les géométries les plus répandues sont l'octaèdre (pour six ligands) et le plan carré (pour quatre ligands).

Les complexes sont classés sur la base du nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Ils sont appelés complexes mononucléaires dans le cas de l'existence d'un seul ion métallique (L-M), binucléaire pour deux ions métalliques (LM_2) ou en général polynucléaire lorsque plusieurs ions métalliques forment le complexe (LM_n).

Les ligands sont classés selon leur structure et le nombre d'atomes donneurs qu'ils possèdent. Ils sont appelés monodentés (1 donneur, ex : H_2O), bidentés ex : oxalate (fig a) et polydentés ex : l'EDTA (fig b).

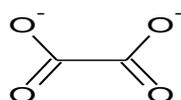


Figure a : Oxalate

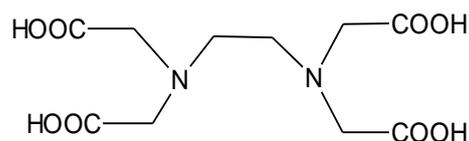


Figure b : EDTA

b) Précipitation

Dans les procédés de précipitations, les produits chimiques réagissent avec les ions des métaux lourds pour former des précipités insolubles [28].

Les ions de métaux tel que Ag^+ , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Ca^{2+} et Ni^{2+} sont précipités sous forme de sulfate, les ions Cd^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} sous forme de carbonates, et ceux de Al^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{3+} sous forme d'hydroxyde [57].

c) Echange d'ions

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'un certain signe contenus dans une solution, sont retirés par fixation sur un matériau solide (l'échangeur d'ion) pour être remplacés par d'autres ions de même signe libérés par le solide. L'échange d'ions est stœchiométrique : un ion sortant de l'échangeur doit être remplacé par un ion équivalent de la solution afin de préserver l'électro-neutralité dans l'échangeur et dans la solution [58].

d) Electrolyse

C'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cathode par une réaction de réduction [59].

II.9.2 Procédés de transfert membranaire

a) Osmose inverse

Il est caractérisé par un transfert de solvant d'une solution concentrée vers une solution diluée à travers d'une membrane semi-perméable en appliquant une pression osmotique.

L'osmose inverse utilise des membranes organiques telles que polysulfone, polyamide ou inorganiques. Cette technique est utilisée pour le dessalement des eaux de mer, la production d'eau ultra pure, le dessalement des eaux saumâtres, l'élimination de pesticides et d'herbicides, etc... [60].

b) Electrodialyse

Une séparation par électrodialyse consiste à faire migrer, sous l'influence d'un champ électrique, des particules électriquement chargées à travers des membranes imperméable a l'eau mais perméable aux anions et cations [61].

II.9.3 Procédés biologiques

Les micro-organismes tels que les bactéries, les levures, les moisissures et les algues développent divers mécanismes d'interaction avec les métaux lourds. Certains de ces métaux, à de faibles concentrations, sont indispensables en tant qu'oligoéléments, à la croissance et au métabolisme microbien (cuivre, zinc, fer et manganèse) [62].

II.10 Adsorption

C'est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut s'accumuler à la surface d'un solide [63].

II.10.1 Classification des phénomènes d'adsorption

Selon les énergies de liaisons mises en jeu, deux types d'adsorption peuvent être distingués l'adsorption physique ou l'adsorption chimique [64].

a) Adsorption physique ou physisorption

- L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [64].
- Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (Adsorbant) sont de type hydrogène ou de van der Waals [65,66].
- Elle correspond à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques kilojoules par mole [19].
- Elle est favorisée à des températures basses.
- Une réversibilité relativement facile [67].

b) Adsorption chimique ou chimisorption

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. L'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal.mol⁻¹) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur des sites d'adsorption très spécifiques [68].

II.11 Caractéristiques des eaux usées

Pour tous types d'eaux usées domestiques, industrielle et effluents naturels, on peut faire des analyses suivant des paramètres physico-chimiques :

II.11.1 Paramètres physico- chimiques

a) Température

C'est une caractéristique physique importante, elle accélère la corrosion à des températures très élevés [69].

b) Le potentiel d'Hydrogène

L'acidité, la neutralité ou l'alcalinité d'une solution aqueuse peut s'exprimer par la concentration en H_3O^+ (noté H^+ pour simplifier) [70].

c) Turbidité

Une eau turbide est une eau trouble. Cette caractéristique vient de la teneur de l'eau en particules en suspension, associées au transport de l'eau (argile, limon, sable...), micro particules, microorganismes.

Turbidité NTU Qualité de l'eau :

NTU < 5 eau incolore ; 5 < NTU < 30 eau légèrement trouble ; NTU > 50 eau trouble [71].

d) Conductivité

Le transport des charges par l'intermédiaire des ions contenus dans une eau, traduit sa conductivité électrique. L'intérêt de cette mesure explique sa minéralisation [71].

Conductivité à 20°C ($\mu S/cm$) Qualité de l'eau

50 à 400 : Excellente ; **750 à 1500 :** médiocres mais eau utilisable ;

400 à 750 : Bonne ; **>1500 :** Minéralisation excessive.

e) Les matières en suspension

Les matières en suspension (MES) constituent l'ensemble des particules minérales et/ou organiques présentes dans une eau naturelle ou polluée. L'unité est en mg/l ou g/l [71].

f) Oxygène dissous

L'oxygène dissous est un composé essentiel de l'eau car il permet la vie de la faune et il conditionne les réactions biologiques qui ont lieu dans les écosystèmes aquatiques.

La solubilité de l'oxygène dans l'eau dépend de différents facteurs, dont la température, la pression et la force ionique du milieu [70].

La concentration en oxygène dissous est exprimée en $\text{mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ [72].

g) Pollution oxydable

g.1 La Demande Chimique en Oxygène (DCO) : La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables dans l'eau. Ces derniers sont dissoutes quel que soit leur origine organique ou minérale. La DCO est la concentration, exprimée en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ [73].

Normes (OMS, 2006) : 10 mg /l.

g.2 La Demande Biochimique en Oxygène (DBO) : La DBO, ou Demande Biochimique en Oxygène correspond à la quantité de dioxygène nécessaire aux micro-organismes aérobies de l'eau pour oxyder les matières organiques, dissoutes ou en suspension dans l'eau. Elle est en général calculée au bout de 5 jours à 20 °C et dans le noir. On parle alors de DBO_5 [73].

Normes (OMS, 2006) : 6 mg /l.

g.3 Matières organiques : Les matières organiques, sont des matières oxydables qui nécessitent pour leur décomposition une certaine quantité d'oxygène. Elles vont appauvrir le milieu naturel en oxygène, c'est pourquoi elles sont considérées comme des matières polluantes. Les deux paramètres permettent d'évaluer la teneur en matières organiques : la DCO et la DBO_5 [73].

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Chapitre II : Matériels et Méthodes

II.1 Synthèse du ligand (E)-2-(2,5-dihydroxy benzylidene) hydrazine carbothioamide (2TBCH)

Le ligand 2TBCH (**figure 9**), est préparé par condensation de 1.3812 g (10^{-2} mol) de 2,5-dihydroxybenzaldehyde et 0.9114 g (10^{-2} mol) de thiosemicarbazide dans 25 mL de méthanol et d'acide acétique glacial. Le mélange est chauffé à 65 °C pendant trois heures. Après refroidissement et évaporation partielle du solvant, des monocristaux jaunes (aiguilles) sont obtenus.

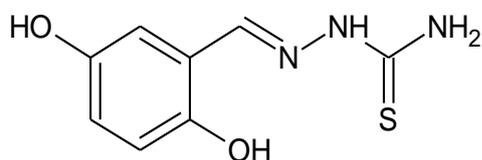


Figure 9 : (E)-2-(2,5-dihydroxy benzylidene) hydrazine carbothioamide

II.2 Cinétique d'adsorption : Mode opératoire

Un volume de 27 mL d'une solution métallique ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) de concentration 100 ppm, est ajouté à une masse de 0.0913g du ligand 2TBCH dans un bécher. Le mélange est soumis à une agitation magnétique à température ambiante. A différents intervalles de temps, des prélèvements d'échantillon sont réalisés après filtration.

A l'équilibre, la quantité du métal adsorbée par le ligand est calculée à partir de la relation suivante [43] :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \cdot 10^{-3}$$

Où, C_0 et C_t sont respectivement les concentrations initiale et au temps t du métal à l'équilibre (mg/l). V , est le volume de la solution (ml) et m , est la masse de l'adsorbant.

II.3 Caractérisation

Différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées dans ce travail tels que la résonance magnétique nucléaire du proton RMN ^1H , la spectroscopie Infrarouge, la

Chapitre II : Matériels et Méthodes

spectrométrie d'absorption atomique, la diffraction des rayons x et l'analyse élémentaire.

II.3.1 Analyses Spectrales

II.3.1.1 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire est une méthode d'analyse utilisée pour l'identification des molécules organiques, en faisant interagir l'aimantation naturelle des noyaux avec un champ magnétique [74].

Elle est fondée sur la mesure de l'absorption d'une radiation dans le domaine des fréquences radio (300 MHz – 3Hz) par un noyau atomique dans un champ magnétique fort [75].

Le déplacement chimique d'un proton, symbolisé par l'unité ppm, caractérise le signal qui détecte ce proton lorsqu'il se trouve dans un champ magnétique. Ce dernier dépend essentiellement de la nature de l'atome auquel il est attaché (carbone, azote ou oxygène), des substituants portés par cet atome et les atomes adjacents [43].

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) du 2TBCH a été réalisé sur l'appareil BrukerAc 250FT dans le MeOH au laboratoire d'Oran, université de senia.

II.3.1.2 Spectroscopie Infra-Rouge

La Spectroscopie Infrarouge (IR) est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement par l'échantillon à analyser. Elle permet, par l'intermédiaire des vibrations chimiques des liaisons, de déterminer la présence de groupements fonctionnels dans les molécules organiques et les structures dans certaines molécules simples.

Le rayonnement infrarouge (IR) est une radiation de nature électromagnétique, correspondant à la partie du spectre comprise entre $12\ 800\ \text{cm}^{-1}$ et $10\ \text{cm}^{-1}$. La figure 10 présente la partie du spectre électromagnétique correspondant à l'infrarouge. Le domaine spectral de l'IR se décompose en 3 parties : le proche infrarouge ($12500\text{-}4000\ \text{cm}^{-1}$), le moyen infrarouge ($4000\text{-}400\ \text{cm}^{-1}$) et l'infrarouge lointain ($400\text{-}200\ \text{cm}^{-1}$) [76].

Chapitre II : Matériels et Méthodes

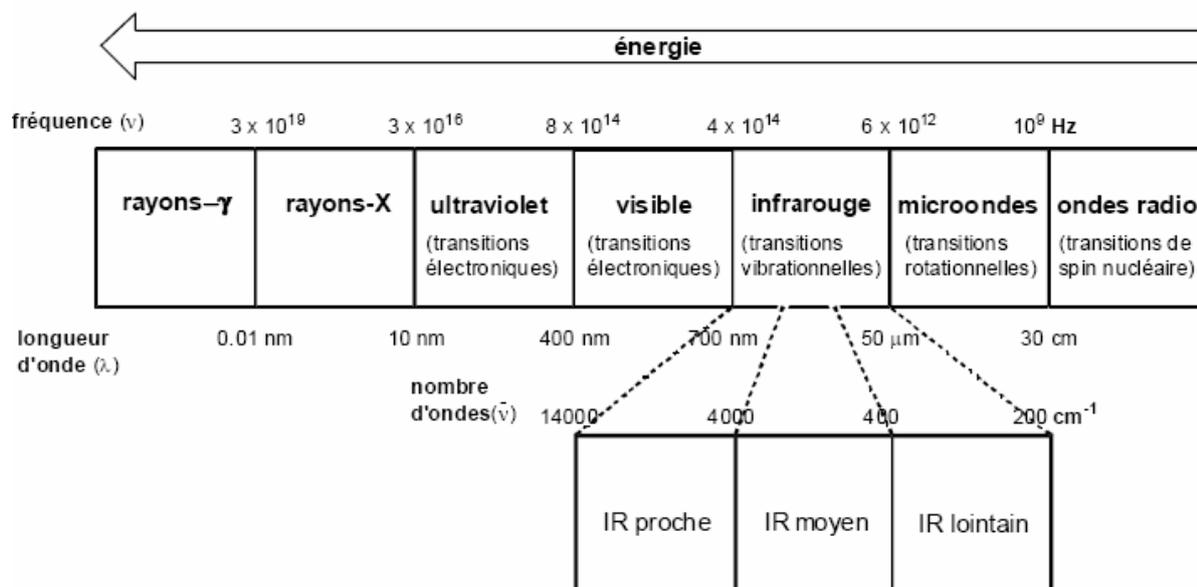


Figure 10 : Domaine de l'IR dans le spectre électromagnétique [77]

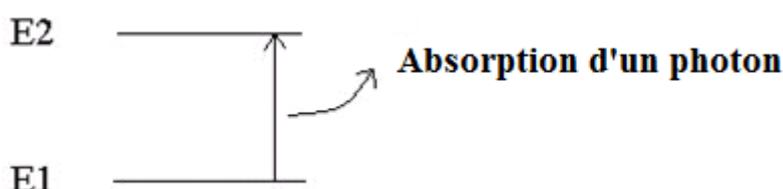
Les spectres infrarouges (I.R) du 2TBCH ont été enregistrés dans le domaine (400 – 4000) cm^{-1} , à l'état solide sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 9800 à Transformé de Fournier (FTIR), au Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) à l'université de Tlemcen.

II.3.1.3 Spectroscopie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique est une technique qui permet de doser la concentration des métaux dans un composé. Elle se base sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental.

L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour détruire les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés, ce qui permet de les transformer à l'état d'atomes libres. Cet état est caractérisé par le passage de l'électron de la dernière couche de l'état fondamental à l'état excité [78].

Le retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'une radiation de fréquence caractéristique de l'élément mis en solution $\Delta E = h\nu$ dont l'intensité est fonction de sa concentration [79].



Chapitre II : Matériels et Méthodes

L'absorption est liée à la concentration de l'élément par la relation de Beer -Lambert.

L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer- Lambert :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec A : l'absorbance, I_0 et I : Intensité de la radiation incidente et après la traversée de la source thermique, ϵ : Coefficient d'absorption molaire ($\text{l.mole}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), l : Longueur du chemin optique (cm), C : Concentration de l'élément (mol.l^{-1}).

Cette méthode d'analyse permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques à l'état de traces (quelques mg/litre) dans une variété de types d'échantillons tel que les végétaux, sols, sédiments, roches, aliments, déchets solides, effluents liquides, eaux souterraines, eaux de surface, eaux usées, etc.

Le spectrophotomètre d'absorption atomique utilisé est de type PERKIN ELEMER A ANALYST 300, au laboratoire de chimie inorganique et environnement (LCIE) à l'université de Tlemcen.

II.3.2 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale dans le domaine des matériaux. Elle ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (minéraux, métaux, céramiques, polymères semi-cristallins, produits organiques cristallisés) [80].

La structure cristalline est caractérisée par une maille élémentaire donnant des familles de plans parallèles et équidistants, les plans réticulaires (hkl). La distance entre les plans d'une même famille est appelée la distance inter réticulaire d_{hkl} . Les distances de chaque famille de plans (hkl) sont la signature d'une phase et elles peuvent être mesurées par diffraction de rayon X.

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement d'une longueur d'onde du domaine des rayons X (entre 0.1 et 10 nm) sur le monocristal.

Ainsi, lorsque le rayonnement pénètre le cristal, une partie de l'énergie est absorbée entraînant l'excitation des atomes et l'émission de radiations par les plans atomiques. Le

Chapitre II : Matériels et Méthodes

faisceau diffracté mesuré résulte de l'ensemble des interactions constructives des rayons émis par les atomes d'un même plan. Selon la loi de Bragg [81] :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Où n , est un nombre entier correspondant à l'ordre de diffraction ; λ , la longueur d'onde du rayonnement et d , la distance réticulaire et θ : angle de diffraction.

La structure cristalline du 2TBCH a été étudiée sur un diffractomètre à 4 cercles à détecteur bidimensionnel (APEXII AXS-Bruker) équipé d'un cryostat azote (80 - 370 K) au Centre de Diffractométrie X UMR 6226 CNRS-Université de Rennes 1 "Institut des Sciences Chimiques de Rennes".

La taille des monocristaux n'étaient pas suffisante pour diffracter les rayons X.

II.4 Caractéristiques de l'eau usée :

Les paramètres physico-chimiques de l'eau usée (industrie d'ALZINC) ont été réalisés au niveau du laboratoire de valorisation des actions de l'homme pour la protection de l'environnement et application en santé publique.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Chapitre III : Résultats et Discussions

III. 1 Matériels et méthodes

Les produits de départ, thiosemicarbazide, 2,5-dihydroxybenzaldehyde, acide acétique glacial, méthanol, nitrate de cadmium, nitrate de zinc, nitrate de nickel, sont des produits commerciaux (Aldrich), qui sont utilisés comme produits de départ dans la synthèse du ligand et l'étude cinétique de la complexation / adsorption.

III.2 - Isolation et caractérisation du ligand

Le ligand utilisé dans notre travail (2TBCH), a été synthétisé à partir de la thiosemicarbazide, la 2,5-dihydroxybenzaldehyde. 2TBCH. Il a été isolé sous forme de cristaux jaunes. La taille des monocristaux n'était pas suffisante pour diffracter les rayons x. 2TBCH a été caractérisé par spectroscopie infrarouge (IR) et par spectroscopie résonance magnétique nucléaire (RMN ^1H). Les résultats analytiques du ligand sont regroupés dans le tableau 4.

Tableau 4: Résultats analytiques du ligand

Ligand	formule	Couleur	T° Fusion	Solubilité					
				H ₂ O	MeOH	EtOH	CHCl ₃	Acétone	DMSO
2TBCH	C ₈ H ₉ N ₃ SO ₂	Jaune	260	S _c	S	S	INS	INS	S

III.3 Résultats spectrales du ligand 2TBCH

III.3.1 Analyse du spectre RMN ^1H

Le spectre RMN (Figure 12) du 2TBCH (Figure 11) dans le MeOH nous a permis de déterminer la structure du ligand en tenant compte des différents déplacements chimiques (Tableau 5).

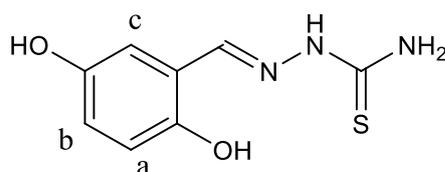


Figure 11 : Structure du 2TBCH

Tableau 5: Déplacement chimiques du spectre RMN 1H pour le 2TBCH

Spectre RMN 1H (δ , ppm)	
$\delta_{\text{N-H}} = 4.61$ ppm	$\delta_{\text{C-H a,b et c}} = 6,74 ; 6,76$ ppm
$\delta_{\text{OH}} = 4.89$ ppm	$\delta_{\text{CH=N}} = 8.27$ ppm
$\delta_{\text{NH}_2} = 7.11$ ppm	

Le spectre RMN du ligand 2TBCH dans le méthanol montre un pic de résonance à 4. 61 ppm assignable au proton N-H, ce qui montre que en solution, le tautomère prédominant est une forme de thione [82]. Le pic intense et large du groupement OH phénolique à 4,89 ppm, explique l'existence de liaisons hydrogène intermoléculaires avec le solvant [83]. Les deux protons aromatiques a et b, compris entre les deux fonctions phénoliques apparaissent comme un multiplet à 6,74 ppm. Le proton c à 6,76 ppm sans voisinage, est singulet. Les protons NH₂ apparaisse sous forme d'un pic à 7.11 ppm. Le signal à 8,26 ppm correspond au proton CH=N [84].

Le spectre RMN H¹ de 2TBCH montre la présence des protons hydrazide et ceux du noyau aromatique. Ces derniers sont absents pour la thiosemicarbazide, ce qui confirme la formation du ligand thiosemicarbazone.

Chapitre III : Résultats et Discussions

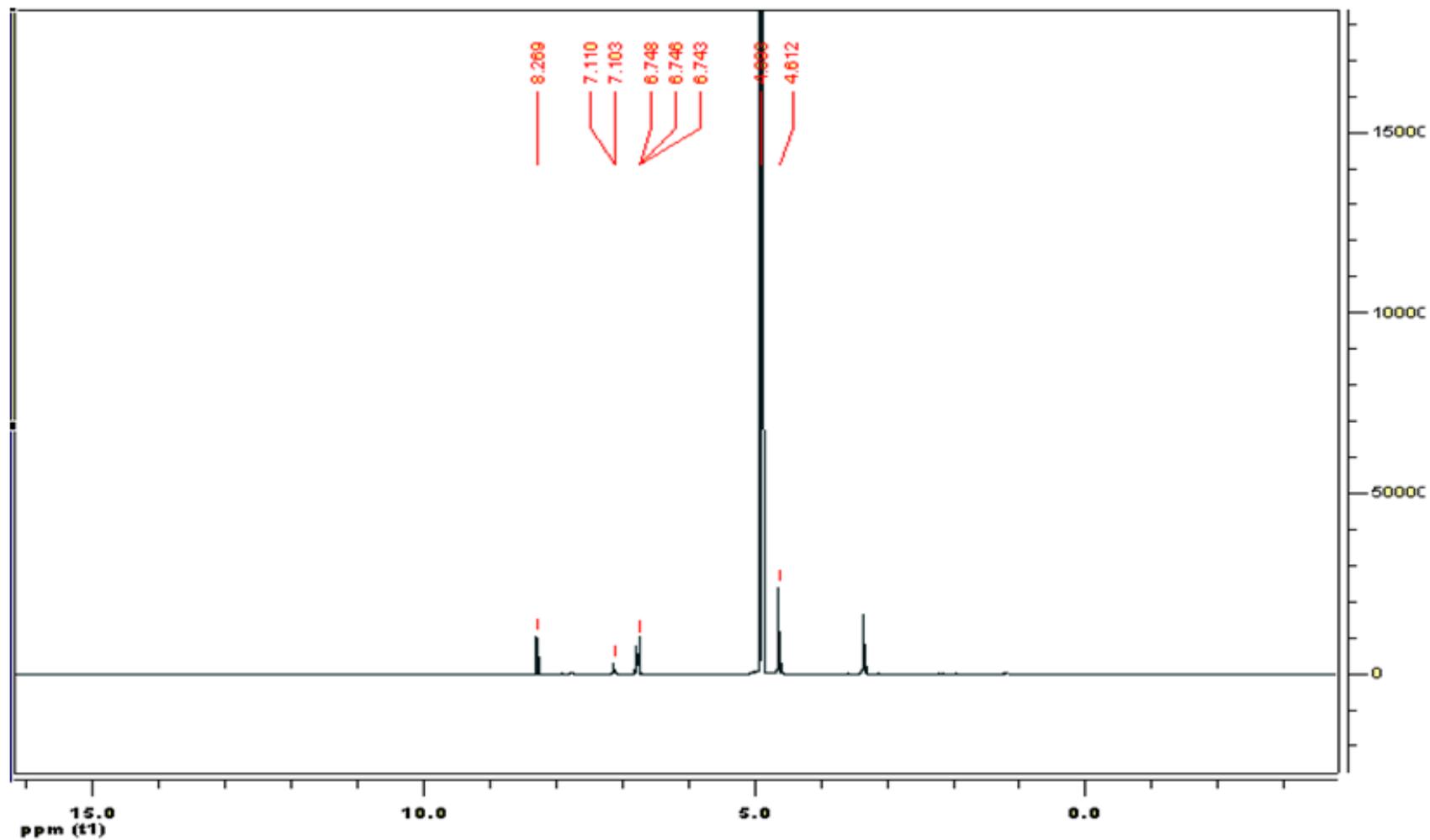


Figure 12 : Spectre RMN du 2TBCH

III.3.2 Analyse du spectre IR

Le spectre IR du 2TBCH (4000-400 cm^{-1}) (**Figure 13**), montre un ensemble de bandes d'absorption que nous avons groupé dans le tableau 6 donné ci-dessous.

Tableau 6: Bandes caractéristiques du 2TBCH

Spectre Infrarouge		
$\nu(\text{OH})$	3432	[85]
$\delta(\text{OH})$	1341	[85]
$\nu(\text{NH}_2)_s$	3333	[86]
$\nu(\text{NH}_2)_a$	3145	[85]
$\delta(\text{NH}_2)$	962	[85]
$\nu(\text{NH-N})$	943	[87]
$\nu(\text{C=N})$	1627	[88]
$\nu(\text{C=C})$	3030	[85]
$\delta(\text{C=C})$	776	[85]
$\nu(\text{C=S})$	1161	[89]
$\delta(\text{C=S})$	797	[89]

Le spectre IR du ligand 2TBCH, montre l'existence de trois bandes d'absorption situées à 3432.71 cm^{-1} , à 3333 cm^{-1} et à 3145.93 cm^{-1} , attribuées respectivement aux vibrations d'élongation $\nu(\text{OH})$, $\nu(\text{NH}_2)$ et $\nu(\text{NH})$.

L'apparition des bandes d'absorption à 1627 cm^{-1} et 943 cm^{-1} met en évidence la formation des liaisons (C=N) et (N-N) qui étaient absentes dans la Thiosemicarbazide.

Les vibrations d'élongation $\nu(\text{C=S})$ sont situées à 1161.59 cm^{-1} . L'absence d'une bande S-H dans l'intervalle 2500 - 2600 cm^{-1} , confirme la forme thionique du ligand [90].

L'identification du cycle phénolique est confirmée par la présence de deux bandes d'absorption caractéristiques d'une vibration d'élongation $\nu(\text{C=C})$ vers 3020 cm^{-1} et $\nu(\text{C-O})$ à 1288.19 cm^{-1} .

Chapitre III : Résultats et Discussions

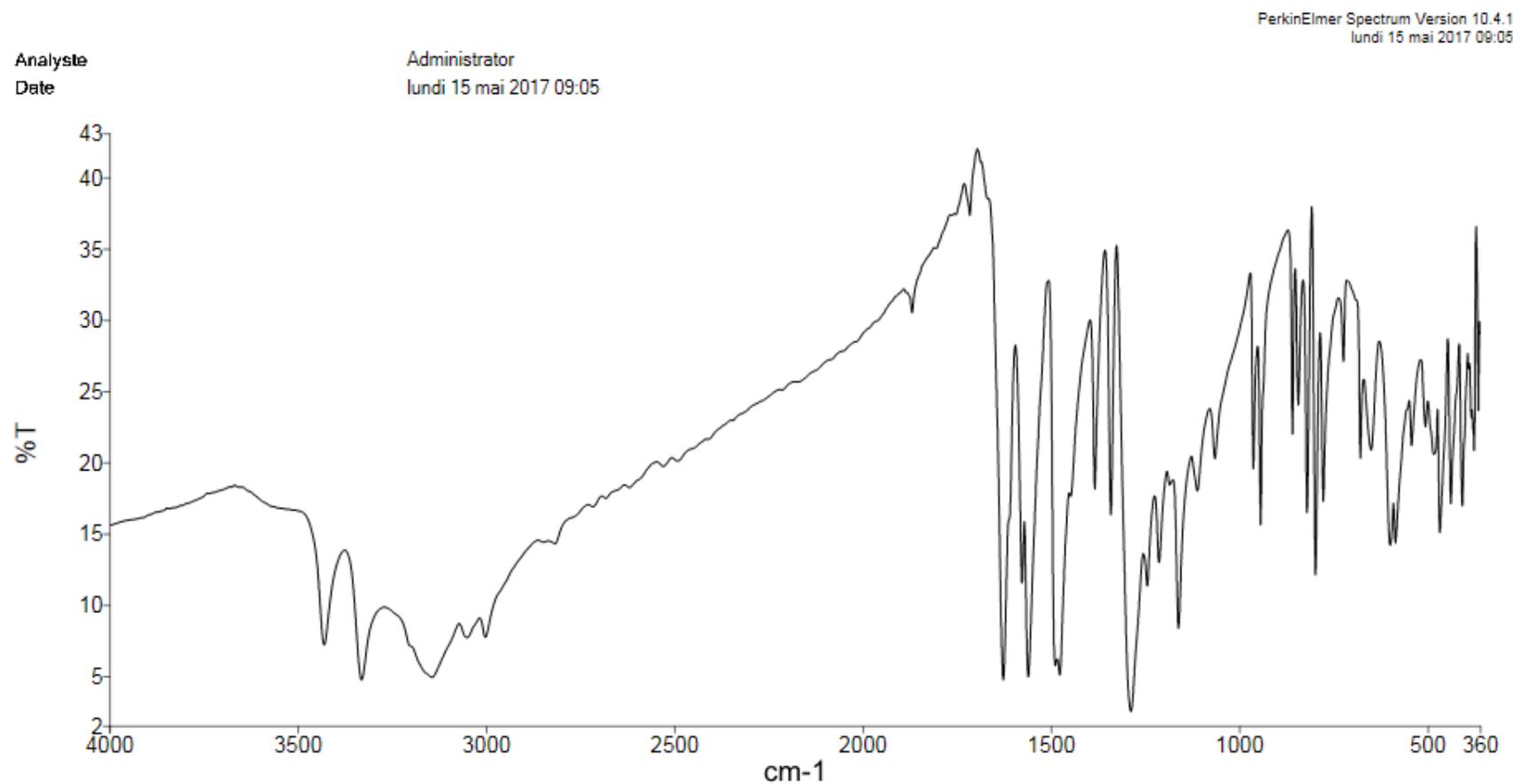


Figure 13 : Spectre IR du 2TBCH

III.4 Etude cinétique

III.4.1 Effet du temps de contact

L'étude de l'évolution du pourcentage de métal Cd (II), Ni (II) et Zn (II) adsorbé / complexé par le 2TBCH en fonction du temps (**Figure 14, 15 et 16**), montrent une forte adsorption des métaux lors du contact métal-ligand dès les premières minutes suivies d'un équilibre.

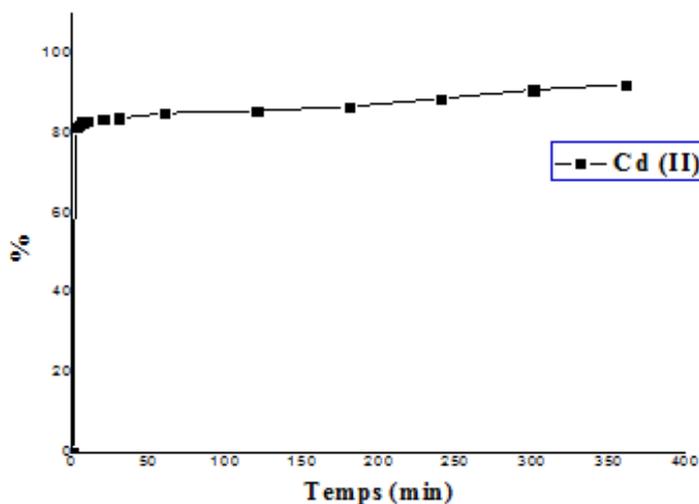


Figure 14 : Pourcentage d'adsorption du Cd (II) par le 2TBCH

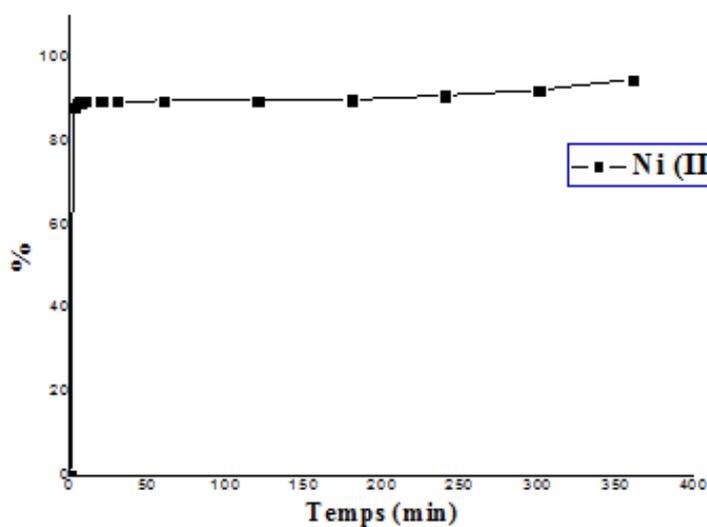


Figure 15 : Pourcentage d'adsorption du Ni (II) par le 2TBCH

Chapitre III : Résultats et Discussions

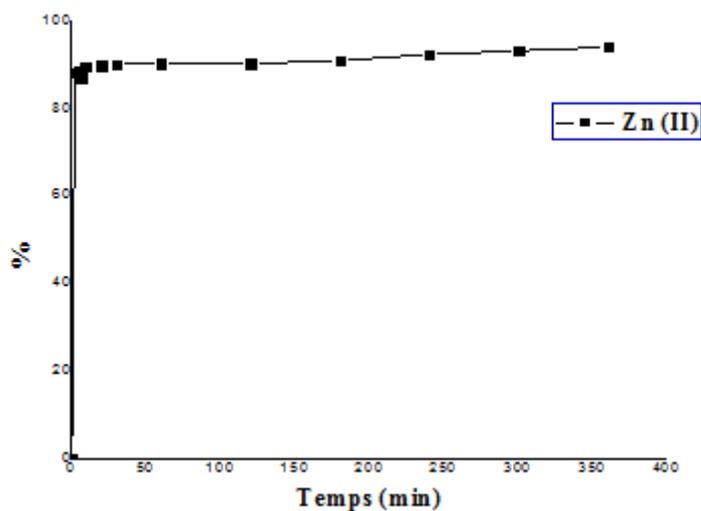


Figure 16 : Pourcentage d'adsorption du Zn (II) par le 2TBCH

Pour mieux voir la différence entre les trois métaux étudiés, nous avons rassemblé les trois graphes : % métal éliminé (Cadmium (II), Nickel (II) et de Zinc (II)) par le 2TBCH en fonction du temps (Fig 17).

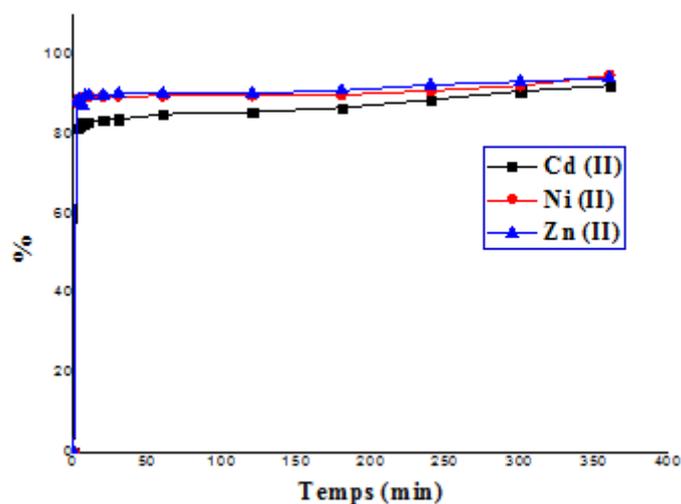


Figure 17 : Pourcentage d'adsorption de Cd (II), Ni (II) et Zn (II) par le 2TBCH

L'étude cinétique comparative, montre un pourcentage d'adsorption des métaux très élevé ($\% \text{Cd}^{+2} = 92.04\%$, $\% \text{Ni}^{+2} = 94.56\%$ et $\% \text{Zn}^{+2} = 93.91\%$), avec un temps d'équilibre égal environ six à huit minutes.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Ces résultats peuvent être expliqués par la présence de plusieurs sites donneurs du ligand, intervenant dans l'adsorption/complexation, par l'intermédiaire des doublets libres du soufre, de l'azote et de l'oxygène.

L'élimination des métaux étudiée par 2TBCH se produit avec l'ordre d'affinité suivant : nickel (II) (94,56%) > zinc (II) (93,91) > cadmium (II) (92,04) (**tableau 7**).

Pour expliquer cet ordre d'affinité, nous avons résumé certains paramètres spécifiques des métaux impliqués dans leur capacité pour être adsorbés sur 2TBCH (**tableau 7**).

Tableau 7 : Paramètres spécifiques des métaux étudiés

Métal	M ²⁺ (%)	Charge	Electronégativité
Ni ²⁺	94.56	2	1,75
Zn ²⁺	93,91	2	1,66
Cd ²⁺	92.04	2	1,46

L'électronégativité est un paramètre important pour comparer les opportunités qui ont des ions métalliques à définir sur les supports. En effet, il caractérise sa capacité à attirer les électrons lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre élément. Par conséquent, le métal le plus facilement adsorbé est celui qui possède la plus grande valeur d'électronégativité. Pour cette raison, les ions nickel sont mieux adsorbés que le zinc que le cadmium.

III.4.2 Déterminations des constantes de vitesse

Dans la cinétique chimique, la constante de vitesse (ou le coefficient de vitesse) k est une mesure de la vitesse d'une réaction chimique [91]. Nous avons déterminé la constante de vitesse d'adsorption à partir des graphes du premier ordre, pseudo-second ordre et le second ordre comme suit :

1°/ Premier ordre : la relation est $\text{Log}(q_e - qt)/q_e = -K_v \cdot t / 2,3$; Nous avons tracé $\text{Log}(q_e - qt)/q_e$ en fonction du temps (**Fig 18**) pour la détermination de K_v (**Tableau 8**).

2°/ Pseudo-second ordre : la relation est la suivante $t/qt = 1/(2 * K' * q_e^2) + t/q_e$; et nous avons tracé t/qt en fonction du temps (**Fig 19**) pour la détermination de K' (**Tableau 9**).

3°/ Second ordre : la relation est $1/(q_e - qt) = 1/q_e + kt$ et nous avons tracé $1/(q_e - qt)$ en fonction du temps (**Fig 20**) pour déterminé K (**Tableau 10**).

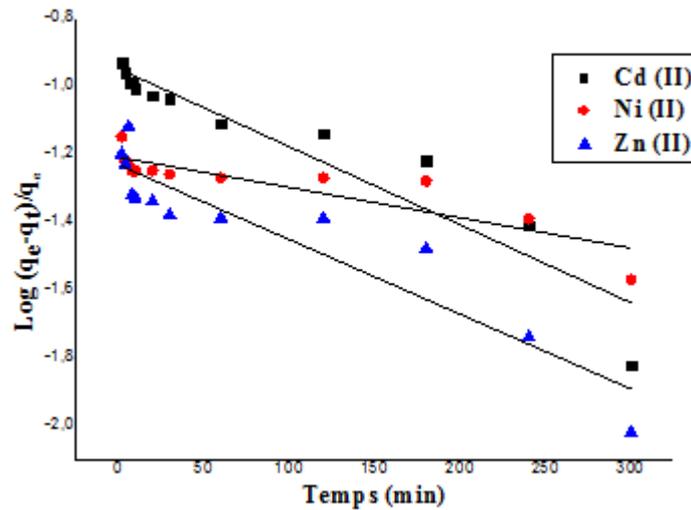


Figure 18 : Détermination des constantes de vitesse du 1^{er} ordre d'adsorption des métaux lourds sur le ligand 2TBCH

Tableau 8: Constante de vitesse du premier ordre

Métal	$K_v \cdot 10^{-3} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$q_e \text{ (mg/g)}$ (exp)	R^2
Cd (II)	5.29	27.21	0.89
Ni (II)	2.052	27.96	0.77
Zn (II)	5.06	27.77	0.86

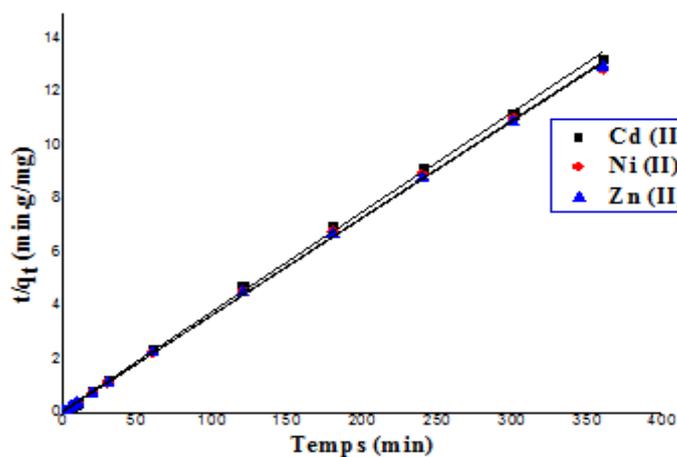


Figure 19 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption des métaux lourds par sur le ligand 2TBCH

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau 9: Constante de vitesse du pseudo second ordre

Métal	K'.10 ⁻² (min ⁻¹ .g/mg)	q _e (mg/g) (cal)	R ²
Cd (II)	0.724	27.16	0.99
Ni (II)	1.547	27.77	0.99
Zn (II)	1.492	27.57	0.99

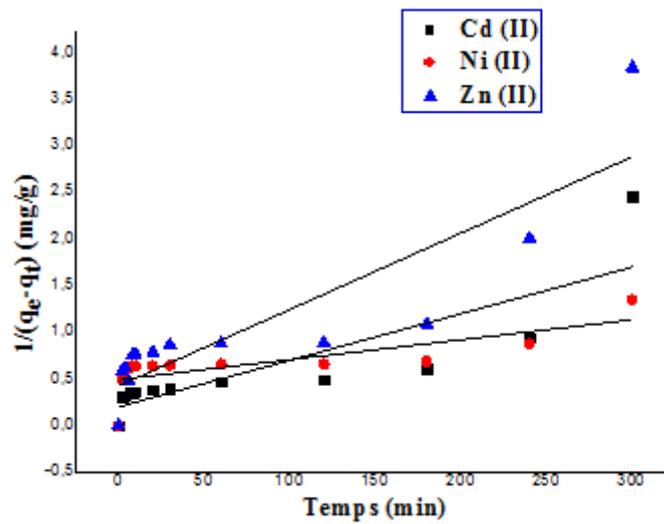


Figure 20 : Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption de métaux lourds sur le ligand 2TBCH

Tableau 10: Constante de vitesse du second ordre

Métal	K.10 ⁻³ (min ⁻¹ .g/mg)	q _e (mg/g) (cal)	R ²
Cd (II)	5	4.98	0.70
Ni (II)	2.14	2.02	0.77
Zn (II)	7.91	2.34	0.77

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau 11: Comparaison de la quantité absorbée des différents métaux à l'équilibre par le ligand synthétisé entre l'expérience et les modèles utilisés

Métal	q _e exp (mg/g)	q _e cal (mg/g)	
		Pseudo second ordre	Second ordre
Cd (II)	27.21	27.16	4.98
Ni (II)	27.96	27.77	2.02
Zn (II)	27.77	27.57	2.34

D'après les résultats montrés sur les tableaux 8, 9 et 10 nous remarquons que le modèle du pseudo second ordre est le plus adéquat pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption des différents métaux lourds par le nouveau ligand synthétisé et représente un bon coefficient de corrélation ($R^2=0.99$).

Le **Tableau 11** indique que la valeur de q_e calculé par le modèle du pseudo second ordre est très proche de celle déterminé expérimentalement, ce que signifie encore que les cinétiques d'adsorption des métaux lourds utilisés par le ligand sont de pseudo second ordre.

III.4.3 Influence de la température

La température est un paramètre qui peut influencer l'évolution de la cinétique d'adsorption des métaux par le ligand 2TBCH. Pour cela, nous avons choisi les températures suivantes : 10, 20, 30, 40 et 50.

Les figures **21**, **22** et **23** représentent le pourcentage d'adsorption des métaux par le ligand 2TBCH.

Chapitre III : Résultats et Discussions

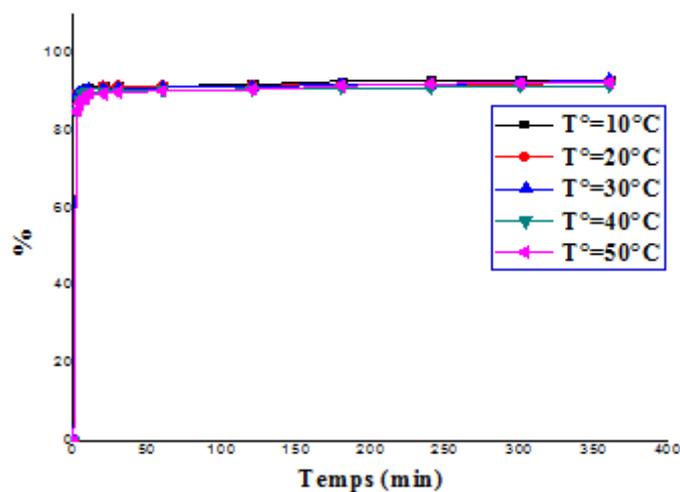


Figure 21 : Effet de température sur les cinétiques d'adsorption du Cd (II) par le ligand 2TBCH

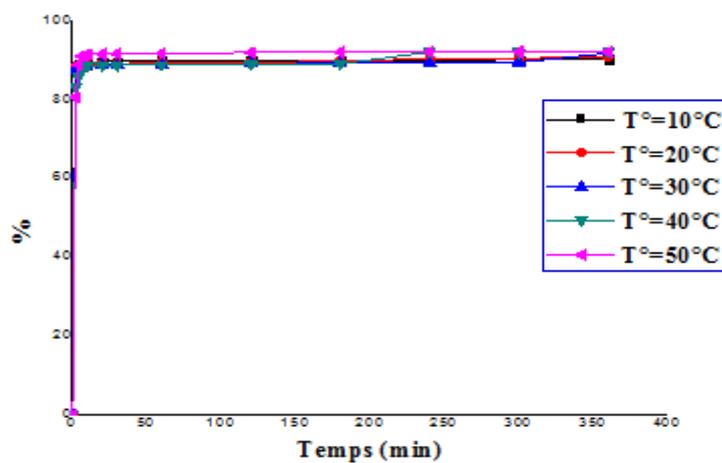


Figure 22 : Effet de température sur les cinétiques d'adsorption du Ni (II) par le ligand 2TBCH

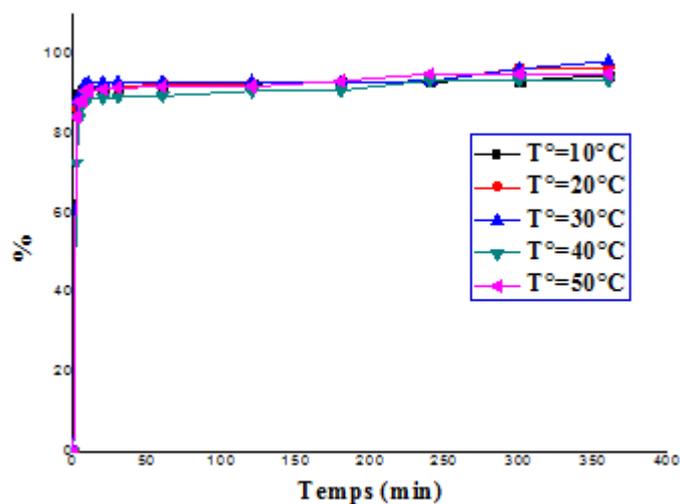


Figure 23 : Effet de température sur les cinétiques d'adsorption de Zn (II) par le ligand 2TBCH

Pour mieux comprendre l'effet de ce paramètre sur les équilibres, nous avons tracé le pourcentage d'adsorption des métaux Cd (II), Ni (II) et Zn (II) à l'équilibre en fonction des températures étudiées (10, 20, 30, 40 et 50). (**Fig 24**)

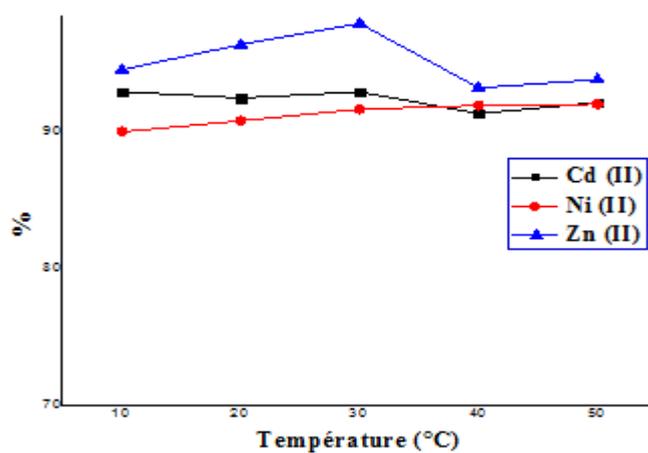


Figure 24 : Effet de température sur la quantité d'adsorption des métaux lourds à l'équilibre par le ligand 2TBCH

Chapitre III : Résultats et Discussions

D'après la **figure24**, nous avons observés une augmentation de pourcentage d'adsorption du Nickel (II) dans l'intervalle de température 10 à 50°C et pour le Zinc (II) entre 10° et 30°C, ce qui explique que ces températures favorisent l'élimination de ces métaux. Par contre pour le Cadmium (II), la température ne présente pas une influence sur le pourcentage de ce métal éliminé.

Les résultats d'élimination des trois métaux à l'équilibre pour les températures **10°**, **30°** et **50°C**, sont rassemblés dans le **Tableau12**.

Tableau 12: Pourcentage d'adsorption des métaux lourds à 10°, 30° et 50°C par le 2TBCH

Métal	% à 10°C	% à 30°C	% à 50°C
Cd (II)	92.93	92.91	92.14
Ni (II)	90	91.65	92,02
Zn (II)	94.54	97.91	93.82

III.4.4 Déterminations du type d'interaction métal – ligand : Paramètre thermodynamique

L'étude du phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un échange thermique, soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur d'adsorption est le critère essentiel qui permet de différencier entre la chimisorption ($\Delta H > 40$ KJ/mole) et la physisorption ($\Delta H < 40$ KJ/mole). La chaleur d'adsorption (ΔH) est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz [92] :

$$\Delta G = - RT \ln K_C$$

Avec

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

Avec

$$K_C = \frac{C_e}{(C_e - C_0)}$$

Chapitre III : Résultats et Discussions

Où ;

K_c : constante d'équilibre.

ΔH° : variation de l'enthalpie (cal/mole).

ΔS° : variation de l'entropie (cal /mole K^{-1}).

C_0 : concentration initiale de l'adsorbat.

C_e : concentration à l'équilibre de l'adsorbat.

R : constante des gaz parfaits (8.314 Joule/mole K).

T : température absolue (K).

Les chaleurs d'adsorption des métaux lourds sur le ligand 2TBCH synthétisé, sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré Kelvin (**Fig 25**).

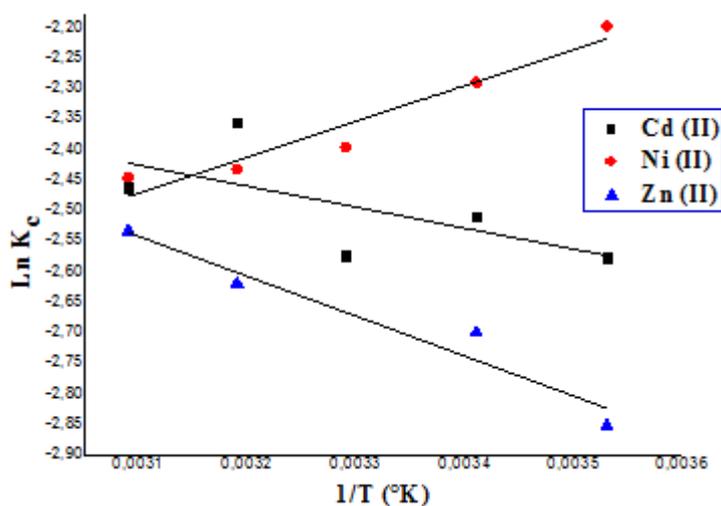


Figure 25 : Détermination des enthalpies et des entropies d'adsorption des métaux lourds par le ligand 2TBCH

Nous avons obtenu sur la figure 25 une droite avec un bon coefficient de corrélation (**Tableau 13**), ce qui nous permet de calculer les ΔH d'adsorption des métaux lourds par le ligand 2TBCH.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau 13: Paramètres thermodynamiques d'adsorption des métaux lourds par le ligand 2TBCH

Métal	Ligand 2TBCH					
	ΔH (KJ/mole)	ΔS (KJ/mole/K)	R^2	ΔG (KJ/mole)		
				$T^\circ=20^\circ\text{C}$	$T^\circ=30^\circ\text{C}$	$T^\circ=50^\circ\text{C}$
Cd (II)	2.860	-0.011	0.92	6.17	6.28	6.51
Ni (II)	-4.880	0.035	0.93	-15.33	-15.69	-16.40
Zn (II)	5.439	-0.004	0.94	6.69	6.73	6.81

Le **Tableau 13**, montre des valeurs de ΔH positives pour les métaux Cadmium (II) et Zinc (II) ce qui explique que l'adsorption de ces métaux par le ligand 2TBCH est endothermique, alors que l'adsorption du Nickel définit par une valeur négative de ΔH est exothermique.

Les faibles valeurs de ΔH (< 40 KJ/mole), montrent que l'élimination des métaux par 2TBCH est physique, type Van Der Wals.

Les valeurs négatives de ΔS pour le cadmium(II) et le zinc (II) (**tableau 13**) indiquent une augmentation de l'ordre. Pour le nickel, ΔS est positive, ce qui exprime que l'adsorption est accompagnée par un désordre du milieu.

La valeur négative de ΔG pour le nickel implique un processus spontané alors que pour le cadmium et le zinc la spontanéité dépend de la valeur de la température.

III.4.5 Influence du pH

Afin d'éviter la précipitation des hydroxydes, nous avons choisi les valeurs de pH suivant : 2, 3, 4, 5, 6 et 7 pour le Zinc (II), 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8 pour le Cadmium (II) et Nickel (II) dans l'étude de l'influence du pH sur la cinétique d'adsorption des métaux lourds par le ligand 2TBCH.

Les résultats de l'étude cinétique obtenus sont représentés sur les **figures 26, 27 et 28**, respectivement pour le Cadmium (II), Nickel (II) et Zinc (II).

Chapitre III : Résultats et Discussions

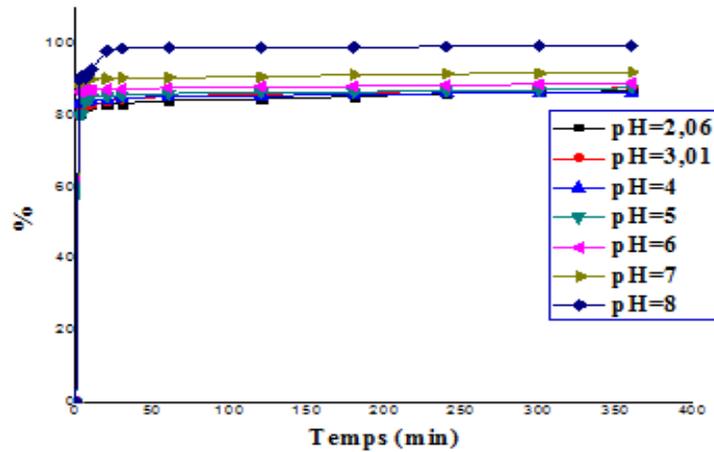


Figure 26 : Effet du pH sur les cinétiques de la suppression du Cd (II) par le ligand 2TBCH

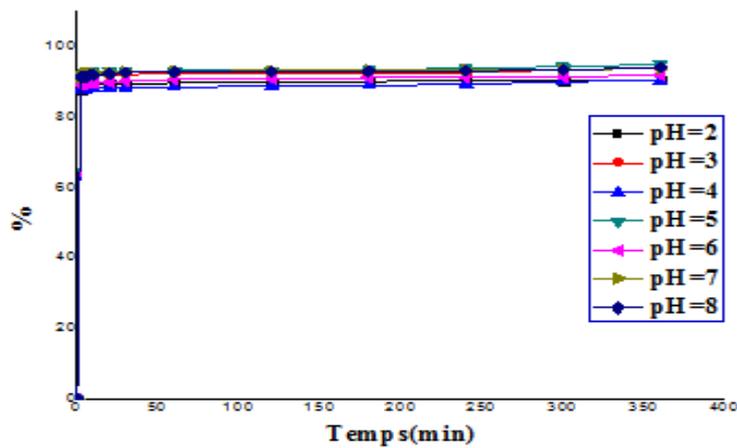


Figure 27 : Effet du pH sur les cinétiques de la suppression du Ni (II) par le ligand 2TBCH

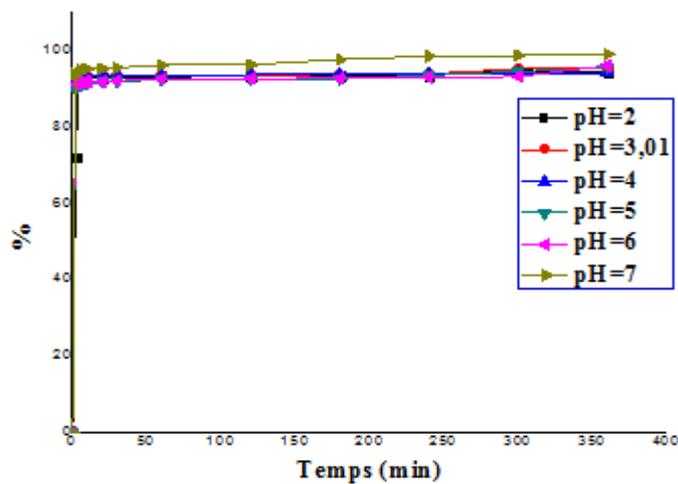


Figure 28 : Effet du pH sur les cinétiques de la suppression du Zn (II) par le ligand 2TBCH

Chapitre III : Résultats et Discussions

L'étude cinétique comparative, montre un pourcentage d'adsorption des métaux très élevé (% Cd^{+2} entre 86.5% et 99.22%, % Ni^{+2} entre 90.31% et 93.49% et % Zn^{+2} entre 94.14% et 95.32%), avec un temps d'équilibre égal environ six à huit minutes.

Pour mieux comprendre l'effet de ce paramètre sur les équilibres, nous avons tracé le pourcentage d'adsorption des métaux Cd (II), Ni (II) et Zn (II) à l'équilibre en fonction des pH étudiées (**Fig 29**).

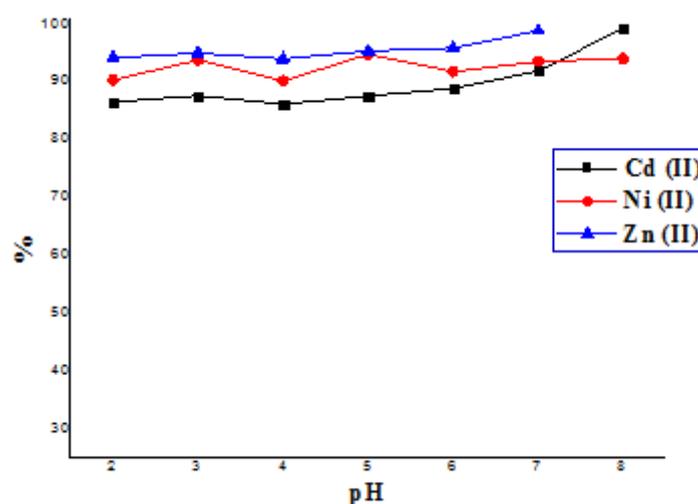


Figure 29 : Effet du pH sur la quantité des métaux lourds éliminée à l'équilibre par le ligand 2TBCH

La figure 29 montre, pour le cadmium et le zinc, que le pourcentage de ces métaux éliminés augmente avec l'évolution du pH. Alors que pour le nickel, elle est indépendante du pH. Notons que, contrairement à la littérature [93], quel que soit la valeur du pH le pourcentage de métal éliminé est élevé. Ceci explique que le nombre important de site négatif existant dans le ligand, diminue l'intervention de la concurrence des molécules de solvant.

III.5 Cinétique d'un mélange des trois solutions métalliques Cd (II), Ni (II) et Zn (II) par le 2TBCH

Nous avons étudiés la cinétique d'un mélange de trois sels métalliques Cd (II), Ni (II) et Zn (II) sur ligand 2TBCH (**Fig 30**).

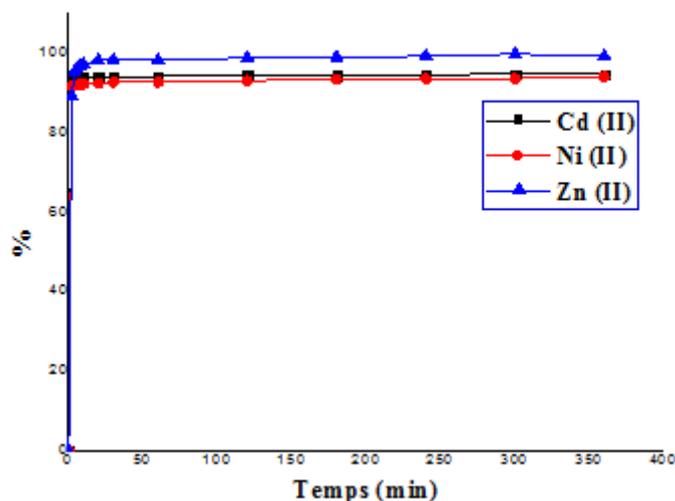


Figure 30 : Cinétiques d'adsorption du mélange des trois métaux par le ligand 2TBCH

La figure 30 représente une forte adsorption du Zn (II) par rapport aux Cd (II) et Ni (II). Les pourcentages élevés de métaux obtenus dans cette étude (% $\text{Cd}^{+2} = 94.52\%$, % $\text{Ni}^{+2} = 93.84\%$ et % $\text{Zn}^{+2} = 99.02\%$), montrent, que le ligand est un bon adsorbant. Ces résultats prouvent aussi que le ligand de synthèse (2TBCH) est un sélectif.

III.6 Caractéristiques des eaux usées :

Nous avons déterminés les paramètres physico-chimiques d'une eau de rejet de l'unité ALZINC GHAZAOUAT.

- Température : $T^\circ = 23^\circ\text{C}$
- Potentiel d'Hydrogène : $\text{pH} = 5.49$. Le pH est acide, donc c'est une eau corrosive pour les canalisations d'eau.
- Turbidité : 18 FTU. Selon les normes, c'est une eau légèrement trouble.
- Conductivité : 50.9 mS/cm. D'après les normes, c'est une eau à minéralisation excessive.
- Oxygène dissous : 3.4 ppm : qualité médiocre selon les normes
- Pollution oxydable : DCO : 46 mg/l. Normes (OMS, 2006) : 10 mg /l
DBO₅ : 24.3 mg/l. Normes (OMS, 2006) : 6 mg /l

III.7 Application du ligand 2TBCH dans le traitement de l'eau usée :

Dans cette étude, nous avons utilisé une eau de rejet de l'unité d'ALZINC GHAZAOUT. La **figure 31** présente l'étude cinétique d'adsorption du Cadmium (II), Nickel (II) et Zinc (II) de l'eau usée sur le 2TBCH.

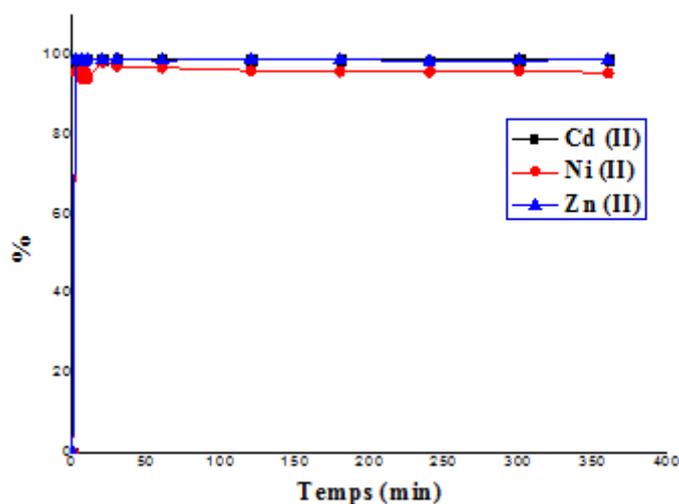


Figure 31 : Cinétiques d'adsorption du Cd (II), Ni (II) et Zn (II) de l'eau usée d'ALZINC sur le ligand 2TBCH à T= 23°C

D'après les résultats obtenus, on constate une forte adsorption dès le premier contact des métaux Cd (II), Ni (II) et Zn (II) sur le 2TBCH avec un pourcentage très élevée (% $\text{Cd}^{+2} = 98.67\%$, % $\text{Ni}^{+2} = 95.28\%$ et % $\text{Zn}^{+2} = 98.54\%$), ce qui signifie que le ligand synthétisé est un bon adsorbant des métaux étudiés. Notant aussi qu'il est efficace avec les eaux usées qu'avec les solutions aqueuses.

Conclusion

Conclusion

Conclusion

L'objectif de ce mémoire est d'essayer de fixer des ions métalliques sur de nouveaux supports synthétiques. Pour cela, nous nous sommes intéressés à la possibilité d'élimination de trois métaux par un ligand de synthèse.

Le ligand que nous avons choisi est un dérivé de la Thiosemicarbazone en raison de sa structure polydentate qui possède plusieurs sites potentiels donneurs susceptibles de chélater les métaux lourds dans l'eau.

Différentes méthodes de caractérisation telle que la résonance magnétique nucléaire et la spectroscopie infrarouge ont permis de mettre en évidence sa structure.

Les résultats obtenus par la spectroscopie Infrarouge ont permis de montrer les bandes d'adsorption caractéristiques des fonctions intervenant dans l'interaction métal – ligand.

La spectroscopie de la résonance magnétique nucléaire a permis de détecter les protons du ligand.

Les cinétiques d'adsorption par la Thiosemicarbazone de 2.5-dihydroxybenzaldehyde, montrent que ce ligand est un bon adsorbant des polluants en solution aqueuse. Ces cinétiques sont influencées par les paramètres étudiés, la température et le pH.

Le paramètre thermodynamique enthalpie déterminé en milieu acide, a montré que l'interaction entre le ligand et les métaux est de type physique donc adsorption.

L'influence du pH a montré qu'en milieu basique l'interaction métal – ligand est une complexation.

L'étude de la capacité du 2TBCH pour l'élimination des métaux dans un mélange, a montré que le ligand thiosemicarbazone est sélectif.

Conclusion

La détermination des caractéristiques des eaux usées tels que la Température, le pH, la turbidité, la conductivité, l'oxygène dissous, la DCO et la DBO5 a montré que l'eau de rejet est très polluée.

Enfin, les cinétiques d'adsorption du cadmium, nickel et de zinc par le ligand 2TBCH dans l'eau usée, a montré que le % du métal fixé est supérieur ou égale a celui dans les solutions aqueuses métalliques.

Ce travail se place dans une problématique de recherche pluridisciplinaire, associant la chimie inorganique, la chimie analytique, structurale et environnementale.

Ce mémoire ouvre des perspectives intéressantes d'applications de cette classe de ligands dans d'autres domaines autre que la dépollution.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] J. E. Huheey, E. A. Keiter and R.L. Keiter, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity* (4th Edition), 1993.
- [2] S. Renjusha, *Transition metal complexes derived from ketone based N(4)-substituted thiosemicarbazones: Crystal structures and spectral studies*, Thèse de doctorat, Université Kochi India, 2012.
- [3] H. Benayed, S. Louhibi, K. Tizaoui, L. Boukli-hacene, B. Benguella, T. Roisnel and V. Dorcet, *New synthetic material removing heavy metals from aqueous solutions and wastewater*. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016.
- [4] O. Nehar, S. Louhibi, L. Boukli-Hacene et T. Roisnel, *Synthesis and crystal structure of((E)-{2-[(E)-(4-hydroxynaphthalen-1-yl)methylidene]hydrazin-1yl}(methylsulfonyl)methylidene)azaniumhydrogensulfatemonohydrate*. *Acta Cryst*, 2016. **E72**: p. 1326–1329.
- [5] J. S. Casas, M. S. García-Tasende and J. Sordo, *Coord. Chem. Rev*, 2000. **209**: p. 197-261.
- [6] E. M. Jouad, M. Allain, M. A. Khan, G. M. Bouet, *Structural and spectral studies of thiosemicarbazones derived from 3-furaldehyde and 3-(2-furyl)prop-2-enal*. *Journal of Molecular Structure*, 2002. **604**: p. 205-209.
- [7] T. S. Lobana, P. Kumari, G. Bawa, G. Hundal, R. J. Butcher, F. J. Fernandez, J. P. Jasinski, J. A. Golen, *Pyrrole-2-carbaldehyde Thiosemicarbazonates of Nickel(II) and Palladium(II): Synthesis, Structure, and Spectroscopy*. *Anorg. Allg. Chem*, 2012. **5**: p. 804-810.
- [8] F. Basuli, S. M. Peng and S. Bhattacharya, *Unusual Coordination Mode of Thiosemicarbazone Ligands. A Search for the Origin*, *Inorg. Chem*, 2000. **39**: p. 1120-1127.
- [9] A. Pérez-Rebolledo, I. C. Mendes, N. L. Speziali, P. Bertani, J. M. Resende, D. C. Alcântara, H. Beraldo, *N(4)-Methyl-4-nitroacetophenone thiosemicarbazone and its nickel(II) complex: Experimental and theoretical structural studies*. *Polyhedron*, 2007. **26**: p. 1449-1458.
- [10] S. Halder, P. Paul, S. Peng, G. Hlee, A. Mukherjee, S. Dutta, U. Sanyal, S. Bhattacharya, *Benzaldehyde thiosemicarbazone complexes of platinum: Syntheses, structures and cytotoxic properties*. *Polyhedron*, 2012. **45**: p. 177-184.

Références Bibliographiques

- [11] E. López-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, B. S. Pérez, Versatile chelating behavior of benzil bis(thiosemicarbazone) in zinc, cadmium, and nickel complexes. *Inorg Chem*, 2004. **43**: p. 5222-5230.
- [12] U. El-Ayaan, M. M. Youssef and S. Al-Shihry, Mn(II), Co(II), Zn(II), Fe(III) and U (VI) complexes of 2-acetylpyridine 4N-(2-pyridyl) thiosemicarbazone (HAPT); structural, spectroscopic and biological studies. *J. Mol. Struct*, 2009. **936**: p. 213-219.
- [13] T. S. Lobana, G. Bawa and R. J. Butcher. *Inorg.Chem*, 2008. **47**: p. 1488-1495.
- [14] K. Alomar, K. Landreau, M. Kempf, M. A. Khan, M. Allain and G. Bouet, Synthesis, crystal structure, characterization of zinc(II), cadmium(II) complexes with 3-thiophene aldehyde thiosemicarbazone (3TTSCH). Biological activities of 3TTSCH and its complexes. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2010. **104**: p. 397–404.
- [15] S. Hosseinpour, S. A. Hossein-Yazdi, J. White, W. S. Kassel and N. A. Piro, X-ray crystal structural and spectral studies of copper(II) and nickel(II) complexes of two asymmetric bis(thiosemicarbazone) ligands and the investigation of relationship between the N(4)-substituent and the electrochemical behavior. *Polyhedron*, 2017. **121**: p. 236–244.
- [16] A. I. Matesanz, P. Albacete and P. Souza, Synthesis and characterization of a new bioactive mono(thiosemicarbazone) ligand based on 3,5-diacetyl-1,2,4-triazol diketone and its palladium and platinum complexes. *Polyhedron*, 2016. **109**: p. 1-22.
- [17] G. Kalaiarasi, C. Umadevi, A. Shanmugapriya, P. Kalaivani, F. Dallemer, R. Prabhakaran, DNA(CT), Protein(BSA) binding studies, anti-oxidant and cytotoxicity studies of new binuclear Ni(II) complexes containing 4(N)- substituted thiosemicarbazones. *Inorganica Chimica Acta*, 2016. **453**: p. 547-558.
- [18] T. S. Lobana, Activation of C–H bonds of thiosemicarbazones by transition metals: synthesis, structures and importance of cyclometallated compounds. *Royal Society of Chemistry*, 2015. **5**: p. 37231.
- [19] A. M. Benmohammed, Synthèse et évaluation biologique de quelques hétérocycles azotés et soufrés ; thiazolidinones, 1,3,4-thiadiazoles dérivés de 4-phenyl-3-thiosemicarbazones, Thèse de doctorat, Université d'Oran1, 2015.
- [20] M. Khandani, T. Sedaghat, N. Erfani, M. R. Haghshenas, H. R. Khavasi, Synthesis, spectroscopic characterization, structural studies and antibacterial and antitumor activities of diorganotin complexes with 3-methoxysalicylaldehyde thiosemicarbazone. *Journal of Molecular Structure*, 2013. **1037** p. 136–143.

Références Bibliographiques

- [21] J. Shim, N. R. Jyothi and N.A. Mohammed Farook, Biological Applications of Thiosemicarbazones and Their Metal Complexes. *ASIAN JOURNAL OF CHEMISTRY*, 2013. **25**: p. 5838-5840.
- [22] R. Ouyang, Y. Yang, X. Tong, Y. Yaoqin, H. Tao, T. Zong, K. Feng, P. Jia, P. Cao, N. Guo, H. Chang, S. Zhou and Y. Miao, Potential anti-cancer activity of a novel Bi(III) containing thiosemicarbazone derivative. *Inorganic Chemistry Communications*, 2016. **73**: p. 138-141.
- [23] E. Pahontu, F. Julia, V. Purcaria, W. Chumakov and P. Petrenco, Antibacterial, antifungal and in vitro antileukaemia activity of metal complexes with thiosemicarbazones. *J. Cell. Mol. Med*, 2015. **4**: p. 865-878.
- [24] F. Bisceglie, G. D. Monte, P. Tarasconi, G. Pelosi, Synthesis and characterization of 4-fluorobenzaldehyde thiosemicarbazone derivatives as corrosion inhibitors. *Inorganica Chimica Acta*, 2015. **434** : p. 143-149.
- [25] D. K. DeForest, K. V. Brix and W.J. Adams, Assessing metal bioaccumulation in aquatic environments: The inverse relationship between bioaccumulation factors, trophic transfer factors and exposure concentration. *Aquatic Toxicology*, 2007. **84**: p. 236-246.
- [26] N. Zekri, Apport de la chimiométrie pour l'analyse et l'interprétation de quelques paramètres physico-chimiques influençant la répartition des métaux lourds, des éléments nutritifs et des anions dans les eaux de l'oued de Bouregreg, Thèse de Doctorat, Université MOHAMED Agdal, Rebat, 2013.
- [27] E. Nieboer, D. H. S. Richardson, *Environ. Pollut. (Série B)*, 1980. **1**: p. 3-26.
- [28] S. Kadouche, Utilisations des biomatériaux dans le traitement des eaux, Thèse de Doctorat, Université MOULOUD MAMMERRI TIZI OUZOU, 2013.
- [29] E. Bekaert, Gestion des chlorures de métaux lourds: stabilisation d'un phosphate d'étain dans un vitrifiât silicaté, Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, 2014.
- [30] H. G. Blatt, R. M. Sykes, T. L. Sweney, *Management of toxic and hazardous wasters*, Chelsea, 1999.
- [31] S. Bensaha, La décontamination des eaux usées sur un support naturel, Mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid, 2010.

Références Bibliographiques

- [32] Direct exécutif N°93-160 Du 10 Juillet 1993 règlement les rejets effluent liquides industriels.
- [33] Journal officiel de la république algérienne N° 24, 16 avril. 2006.
- [34] M. Crine, Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Turbine de l'eau (N°561) 1993 :p. 3-19.
- [35] F. Djouadi, Essai d'adsorption du cadmium par des bentonites Algériennes, Mémoire d'ingénieur d'état U.S.T.H.B Alger, 1992.
- [36] INRS, 1997. Cadmium et composés minéraux - Fiche toxicologique n°60.
- [37] HSDB (2001) - Cadmium. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine.<http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.
- [38] D. A. Wright and P. Welbourn, Environmental toxicology. Cambridge University Press. 2002 p.274-280.
- [39] I. Shigematsu, S. Kitamaru, J. Takeuchi, M. Minowa, M. Nagai, T. Usui and M. Fukushima, A retrospective mortality study on cadmium-exposed populations in Japan, in: third International cadmium conference, Miami, D. Wilson and R. A. Volpe Eds, 115-118.
- [40] M. Bissonand and N. Houeix, Cadmium et ses dérivés, I N E R I S - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 2014.
- [41] ATSDR, Toxicological profiles for Cadmium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services, 1994. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.
- [42] IARC, Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans – Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry. Lyon, France, International Agency for Research on Cancer, 1993. **58** :p.119-237.
- [43] H. Benayad, Synthèse, Caractérisation et Application dans l'environnement d'un nouveau ligand, dérivés de la Thiosemicarbazone, Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaid, 2013.
- [44] A. Bounaceur, Adsorption du fer, nickel et cobalt par la marne argileuse en solution aqueuse, Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid, 2015.
- [45] B. V. LENNTECH, Nickel, propriétés chimiques, impact sur la santé et l'environnement, actulaser en 2017.

Références Bibliographiques

- [46] H. Saouli, Etude de l'influence de paramètres opératoires sur le rendement de rétention de métaux lourds sur des phosphates de calcium, Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.
- [47] W. James and Moore, Inorganic contaminants of surface water, Research and monitoring priorities. Springer-Verlag, New York, 1991.
- [48] K. Othmer encyclopedia of chemical technology 5th Edition, Vol. 17, 2006.
- [49] N. Khamla, Couplage coagulation-floculation suivi par l'adsorption sur charbon actif pour élimination du Zinc (II) chargée dans l'eau saumâtre, Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra, 2015.
- [50] B. Benmeddah, Intercalation de la bentonite Algérienne par un tensioactif cationique application à l'adsorption des métaux lourds en solution aqueuse, Mémoire d'ingénieur en chimie, Université de Tlemcen, 2007.
- [51] S. Arris, Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous-produits de céréale, Thèse de Doctorat, Université de Constantine- Algérie, 2008.
- [52] K. Dhaou-Eldjabine, Evaluation et comportement des métaux lourds dans les sols a vocation agricole et végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique, Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine-Algérie, 2005.
- [53] M. Ferhat, Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de floculant minéral et biologique, Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2012.
- [54] J. Marck, Advanced Organic Chemistry, Wiley, New York, 4ème édition, 1991.
- [55] M. K. Boukebbous, Étude des complexes métalliques des ligands soufrés, azotés et d'autres molécules halogénés, Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, 2009.
- [56] B. Yaron, R. Calvet, R. Prost, Soil Pollution Processes and dynamic, 1996.p.313.
- [57] W. Lu, Etude de l'échange d'ions modulé électriquement: Application du couplage échange d'ions-électrodialyse à la séparation de biomolécules, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2010.
- [58] N. Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2013.
- [59] A. M. Ababsa, Elimination des métaux lourds par Ultrafiltration-Complexation: Etude expérimentale de l'ultrafiltration, Mémoire de magister, Univ-Souk ahras, 2013.

Références Bibliographiques

- [60] S. Doubeau, Séparation par électrodialyse d'éléments contenant dans la solution du sol, 1991.p.213-225.
- [61] A. K. Slimani, Elimination des métaux lourds par complexation-ultrafiltration: Etude expérimentale de l'ultrafiltration, Mémoire de magister, Université Mohamed Khider – Biskra, 2012.
- [62] M. Bouderga, Adsorption du vert malachite par les composites "Alginate/Bentonite", Mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid, 2015.
- [63] J. Reungoat, Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels, Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, 2007.
- [64] M. A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A. C. Moreno-Castilla, Langmuir, 1998.14 :p.1880-1886.
- [65] R. Calvet, M. Terce, J. C. Arvieu, Ann. Agron, 1980. 31: p. 33-62.
- [66] B. Belkacem, Valorisation des argiles Algériennes: Application a l'adsorption des colorants textiles en solution, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 2009.
- [67] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, diplôme de magister, Université Mentouri de Constantine, 2007.
- [68] J. Rodier, L'analyse de l'eau: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer. 8ème Edition. Dunod, Paris, 2005.
- [69] K. Bengouga, Contribution a l'étude du role de la végétation dans l'épuration des eaux usées dans les régions arides, diplome de magister, Université Mohamed Khider – Biskra, 2010.
- [70] C. T. TANDIA, Contrôle ET suivi de la qualité des eaux usées, protocole de détermination des paramètres physico-chimiques ET bactériologiques, CREPA Janvier 2007.
- [71] A. A. Rabeh, Elimination des métaux lourds(Cd, Pb, Cr, Zn et As) des eaux usées industriels et naturelles par le procédés d'infiltration-percolation, Institut marocain de l'Information Scientifique et Techniques, 2012.
- [72] F. Rejsek, Analyse des eaux: Aspects réglementaires et techniques. Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine (CRDP). Bordeaux, 2002, p.358.
- [73] Analyse physique-chimique, fiche par l'équipe technique du RéFEA.
- [74] https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9sonance_magn%C3%A9tique_nucl%C3%A9aire.

Références Bibliographiques

- [75] S. Zeydoun, Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton RMN¹H, Cours: Méthodes spectroscopiques (chap 4), Université de science REBAT, 2015.
- [76] C. Truche, Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par la spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2010.
- [77] L. Mouni, Cours de spectroscopie infrarouge.
- [78] A. Elhajji, Cours: Méthodes spectroscopiques (chap I).
- [79] I. Pradyt, Patnaik. Dean's Analytical Chemistry Handbook (McGraw-Hill Handbooks). Second edition. p: 1114. 2004..
- [80] S. Chelouche, Propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS, diplôme de magister, Université de Ferhat Abbas Setif, 2012.
- [81] S. Chattopadhyaya, X. Liand, P. W. Bohn, In plane control of morphology and tunable photoluminescence in porous silicon produced by metal assisted electroless chemical etching, Journal App. Phys, 2002. **9**: p. 6134.
- [82] M. V. Philip, Structural and spectral enquêtes de complexe métalliques de transition de di-2-pyridylketone N (4), N (4) –Thiosemicarbazone disubstituées, Thèse de Doctorat, Université de Science et de Technologie Cochin, 2004.
- [83] K. Alomar, A. Landreau, M. Kempf, M. A. Khan, M. Allain, G. Bouet, Synthesis, crystal structure, characterization of zinc(II), cadmium(II) complexes with 3-thiophene aldehyde thiosemicarbazone (3TTSCH). Biological activities of 3TTSCH and its complexes, Journal of Inorganic Biochemistry, 2010. **104** : p.397-404.
- [84] K. Alomar, M. A. Khan, M. Allain, G. Bouet, Synthesis, structure and antifungal activity of thiophene-2,3-dicarboxaldehyde bis(thiosemicarbazone) and Ni (II), Cu (II) and Cd (II) complexes. Unsymmetrical coordination mode of nickel complex Polyhedron 2009. **28** : p.1273-1281.
- [85] Tables de fréquence des vibrations de valence caractéristiques en IR
- [86] M. Doring, M. Ciesielski, O. Walterand, H. Gorls, Eur. J. Inorg. Chem. 2002, **1615**.
- [87] G. Parkin, Chem. Commun. **1971** (2000).
- [88] W. Starosta and J. Leciejewicz, Acta Cryst. 2006, **E62**, p : 2648.
- [89] I. C. Logan, M. P. Fox, I. H. Morgan, A. M. Makohon, C. I. Pfau, I. Gen.

Références Bibliographiques

- Viol. 1975, **28**, p : 271.
- [90] Y. Tian, C. Duan, C. Zhao, X. You, Inorg. Chem., 1997, **36**. p : 1247.
- [91] https://fr.wikipedia.org/wiki/Constante_de_vitesse.
- [92] B. Makhoukhi, Modification de la bentonite par divers sels organiques-application a la décoloration des huiles et a l'adsorption des colorants textiles, Thèse de doctoract, Université de Tlemcen, 2008.
- [93] M. Jiang, X. Jin, X. Q. Lu, Z. L. Chen, Adsorption of Pb (II), Cd (II) and Cu (II) onto natural Kaolinite clay, Desalination, 2010. **252** : p.33-39.