



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie de l'environnement

Par :

**Melle REZINI Chahinez**

Sur le thème

---

## **Dépollution des eaux usées des métaux lourds par un ligand de synthèse**

---

Soutenu publiquement le 07 Octobre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

|                         |             |                       |              |
|-------------------------|-------------|-----------------------|--------------|
| Mme BOUKLI-HACENE Leila | Professeure | Université de Tlemcen | Présidente   |
| Mme LOUHIBI Samira      | Professeure | Université de Tlemcen | Encadrante   |
| Mme BELFILALI Imane     | Professeur  | Université de Tlemcen | Examinatrice |

*Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE)  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

# *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 Aboubekr Belkaid 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 Madame **BELFILALI Imane**, Maître de conférences à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, pour avoir bien voulu juger ce travail.*

*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 mon mémoire.*

*Mes remerciements s'adressent également à monsieurs : **HOUARI Benayad**, **NEHAR Oussama Kheireddine** et **BOUZIANI Mohammed** pour l'aide qu'ils ont apporté dans la partie expérimentale.*



# *DEDICACES*

*Dieu je vous remercie*

\*A mes très chers parents pour leurs sacrifices et leurs encouragements durant toutes mes études.

\* mon frère et mes sœurs

\* mes collègues et mes amies



# Sommaire

Liste des abréviations.

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des schémas

|  |    |
|--|----|
| INTRODUCTION   | 1  |
| CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE                       |    |
| I. Ligand amide.....                                   | 4  |
| I.1. Introduction.....                                 | 4  |
| I.2. Présentation d'un ligand amide .....              | 5  |
| I.2.1. Définitions.....                                | 5  |
| I.2.2. Classe des amides.....                          | 5  |
| I.2.3. Sous classe des amides.....                     | 5  |
| I.2.4. Propriétés physico-chimique.....                | 5  |
| I.2.5. Synthèse des amides.....                        | 6  |
| I.2.6. Propriétés acido-basiques.....                  | 7  |
| I.2.7. Tautomérie iminol-amide.....                    | 8  |
| I.2. 8. Les liaisons hydrogène.....                    | 8  |
| I.3. Les complexes métalliques des ligands amides..... | 9  |
| I.3.1. Définition de complexe .....                    | 9  |
| I.3.2. Types des complexes.....                        | 9  |
| I.3.2.1. Complexes mononucléaire.....                  | 10 |
| I.3.2.2. Complexes binucléaires.....                   | 11 |
| I.3.2.3. Complexes trinucéaire.....                    | 12 |
| I.3.2.4. Complexes tétranucléaire.....                 | 12 |
| I.4. Applications des Amides.....                      | 12 |
| II. Métaux et environnement.....                       | 13 |
| II.1. Introduction.....                                | 13 |
| II.2. Définition.....                                  | 14 |
| II.2.1. Métaux essentiels.....                         | 14 |
| II.2.2. Métaux toxiques.....                           | 14 |
| II.3. Effet sur la santé.....                          | 14 |
| II.4. Effet sur l'environnement.....                   | 15 |
| II.5. Normes.....                                      | 15 |
| II.6. Plomb.....                                       | 16 |
| II.6.1. Définition.....                                | 16 |
| II.6.2. Toxicité.....                                  | 17 |
| II.6.3. Impact sur l'environnement.....                | 17 |
| II.7. Le Cuivre.....                                   | 17 |
| II.7.1. Définition.....                                | 17 |
| II.7.2. Toxicité.....                                  | 18 |
| II.7.3. Impact sur l'environnement.....                | 18 |
| II.8. Cadmium.....                                     | 19 |

|          |  |    |
|----------|--|----|
| II.8.1.  | Définition.....                                      | 19 |
| II.8.2.  | Toxicité.....  | 19 |
| II.8.3.  | Impact sur l'environnement.....                      | 19 |
| II.9.    | Procédés de décontamination métallique de l'eau..... | 20 |
| II.9.1.  | Procédé de transfert liquide-solide.....             | 20 |
| II.9.2.  | Procédés de transfert membranaire.....               | 23 |
| II.9.3.  | Procédés biologiques.....                            | 23 |
| II.10.   | Adsorption.....                                      | 24 |
| II.10.1. | Types des phénomènes d'adsorption .....              | 24 |
| II.11.   | Paramètres physico- chimiques de l'eau.....          |    |

## Chapitre II MATERIELS ET METHODES

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| II.1.     | Synthèse du ligand N, N '- (Iminodi-2,1-éthanediyl) bis (2-hydroxy benzamide) ( $H_4L^1$ )..... | 28 |
| II.2.     | Cinétique d'adsorption : Mode opératoire.....   | 28 |
| II.3.     | Méthodes de caractérisation.....  | 29 |
| II.3.1.   | Analyses Spectrales.....  | 29 |
| II.3.1.1. | Spectroscopie Infra-Rouge.....  | 29 |
| II.3.1.2. | Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN.....  | 30 |
| II.3.1.3. | Spectroscopie d'absorption atomique.....  | 31 |
| II.3.2.   | Diffraction des Rayons X (DRX).....   | 32 |

## CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

|            |   |    |
|------------|---|----|
| III.1.     | Isolation et caractérisation du ligand.....   | 34 |
| III.2.     | Analyses spectrales du ligand $H_4L^1$ .....  | 34 |
| III.2.1.   | Analyse du spectre IR.....                    | 34 |
| III.2.2.   | Analyse par diffraction des rayons x.....     | 37 |
| III.2.2.1. | Structure de ( $H_4L^1$ ).....                | 37 |
| III.3.     | Le réseau cristallin.....                     | 39 |
| III.4.     | Etude cinétique.....                          | 41 |
| III.4.1.   | Effet du temps de contact.....                | 41 |
| III.4.2    | Déterminations des constantes de vitesse..... | 42 |

|                 |    |
|-----------------|----|
| CONCLUSION..... | 47 |
|-----------------|----|

## Liste des abréviations

H<sub>4</sub>L<sup>1</sup> : N, N'- (Iminodi-2,1-éthanediyl) bis (2-hydroxy benzamide)

Cal : Calculé

IR : Infrarouge

RX : Rayon X

RMN 1H : Résonance magnétique nucléaire du proton

MeOH : Méthanol

EtOH : Ethanol

Exp : Expérimentale

ppm : Partie par million

ppb : Partie par billion

S : Soluble

INs : Insoluble

S<sub>C</sub> : soluble à chaud

Cp : Complexation / complexé

Ad : Adsorption / Adsorbé

## Listes des figures

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure 1</b> : Formule générale d'Amide.....   | 2  |
| <b>Figure 2</b> : (a) Les dimères liés à l'hydrogène sont impliqués dans les interactions intermoléculaires N – H ••• O. (b) liaison hydrogène (association polymère).....  | 7  |
| <b>Figure 3</b> : Types des complexes, (a) mononucléaire (b) bimétallique ;(c) tri-métallique.....  | 8  |
| <b>Figure 4</b> : (a) complexes [Ni(3-dpye)(1,3-BDC)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ], (b) complexes [Ni(3-dpyp)(1,3-BDC)(H <sub>2</sub> O)]H <sub>2</sub> O, (c) complexe [Ni(3-dpyb)(1,3-BDC)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] , (d) complexes [Ni(3-dpyh)(1,3-BDC)(H <sub>2</sub> O)]..... | 9  |
| <b>Figure 5</b> : Représentation ORTEP de l'unité binucléaire [Mn(III) H <sub>4</sub> L <sup>1</sup> (DMSO)] <sub>2</sub> .....   | 9  |
| <b>Figure 6</b> : Structure de Complexe trinucléaire de Zinc(II).....   | 10 |
| <b>Figure 7</b> : Représentation ORTEP de l'unité tétranucléaire du complexe [Cu <sub>2</sub> H <sub>4</sub> L <sup>4</sup> (μ-OMe) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> .....   | 10 |
| <b>Figure 8</b> : Sphère de coordination et de complexation.....  | 18 |
| <b>Figure 9</b> : N, N' - (Iminodi-2,1-éthanediyl) bis (2-hydroxy benzamide) (H <sub>4</sub> L <sup>1</sup> ).....  | 28 |
| <b>Figure 10</b> : Structure du ligand H <sub>4</sub> L <sup>1</sup> .....  | 34 |
| <b>Figure 11</b> : Spectre IR du ligand H <sub>4</sub> L <sup>1</sup> .....   | 36 |
| <b>Figure 12</b> : Vue en perspective de H <sub>4</sub> L <sup>1</sup> .....  | 37 |
| <b>Figure 13</b> : Empilement des molécules de H <sub>4</sub> L <sup>1</sup> dans le réseau cristallin.....   | 40 |
| <b>Figure 14</b> : Cinétiques de Cp./Ad. de Cadmium(II) sur le ( H <sub>4</sub> L <sup>1</sup> ).....   | 41 |
| <b>Figure 15</b> : Détermination des constantes de vitesse du 1 <sup>er</sup> ordre de Cp/Ad du Cadmium(II) sur le H <sub>4</sub> L <sup>1</sup> .....  | 43 |
| <b>Figure 16</b> : Détermination des constantes de vitesse constantes du pseudo second ordre de Cp/Ad du Cadmium(II) lourd sur H <sub>4</sub> L <sup>1</sup> .....  | 43 |
| <b>Figure 17</b> : Détermination des constantes de vitesse du second ordre de Cp./Ad du Cadmium(II) sur le H <sub>4</sub> L <sup>1</sup> .....  | 44 |

## Liste des tableaux

|                     |   |    |
|---------------------|---|----|
| <b>Tableau 1 :</b>  | les classes des amides.....   | 3  |
| <b>Tableau 2 :</b>  | Normes de rejet d'effluent en Algérie.....  | 13 |
| <b>Tableau 3 :</b>  | Normes de rejets industriels de quelques pays industriels.....  | 13 |
| <b>Tableau 4 :</b>  | Caractéristiques physico-chimiques du plomb.....  | 14 |
| <b>Tableau 5 :</b>  | Caractéristiques physico-chimiques du cuivre.....   | 15 |
| <b>Tableau 6 :</b>  | Caractéristiques physico-chimiques du cadmium.....  | 16 |
| <b>Tableau 7 :</b>  | Propriétés physiques du ligand.....   | 34 |
| <b>Tableau 8 :</b>  | Bandes principales d'absorption IR (cm-1) du ligand.....  | 35 |
| <b>Tableau 9 :</b>  | Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour $H_4L^1$ .....  | 38 |
| <b>Tableau10 :</b>  | Distances et angles interatomiques pour $H_4L^1$ .....  | 39 |
| <b>Tableau 11 :</b> | Paramètres des liaisons hydrogène intermoléculaires de $H_4L^1$ .....   | 40 |
| <b>Tableau 12 :</b> | Résultats obtenus de l'étude cinétique à l'équilibre.....   | 42 |
| <b>Tableau 13 :</b> | Constante de vitesse du premier ordre.....  | 43 |
| <b>Tableau 14 :</b> | Constante de vitesse du pseudo second ordre.....  | 44 |
| <b>Tableau 15 :</b> | Constante de vitesse du second.....   | 44 |
| <b>Tableau 16 :</b> | Comparaison de la quantité Cp./Ad. de métal à l'équilibre par $H_4L^1$ entre l'expérience et le modèle utilisé..... | 44 |



## Liste des schémas

|                   |  |   |
|-------------------|--|---|
| <b>Schéma 1 :</b> | Formation des amides 1.....  | 4 |
| <b>Schéma 2 :</b> | Formation des amides 2.....  | 4 |
| <b>Schéma 3 :</b> | Formation des amides à partir des alcools ou des aldéhydes en présence d'un Catalyseur Ru..... | 5 |
| <b>Schéma 4 :</b> | Synthèse d'amide catalysée par Cu (PS-BBMA) Cl <sub>2</sub> .....                              | 5 |
| <b>Schéma 5 :</b> | Protonation des amides.....  | 5 |
| <b>Schéma 6 :</b> | Forme basique de l'amide.....  | 6 |
| <b>Schéma 7 :</b> | Tautomérie iminol-amide.....   | 6 |
| <b>Schéma 8 :</b> | Structure des ligands 3-dpye, 3-dpyp, 3-dpyb et 3-dpyh.....                                    | 8 |

# **INTRODUCTION GENERALE**

La pollution de l'eau correspond à la présence dans l'eau de minuscules organismes, de produits chimiques ou de déchets industriels. Cette pollution touche les eaux de surface (océans, rivières, lacs) et les eaux souterraines qui circulent dans le sol. Elle entraîne une dégradation de la qualité de l'eau, ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe beaucoup le milieu aquatique.

Parmi les polluants les plus dangereux les métaux lourds, provenant de nombreuses applications industrielles telles que la métallisation et la production des batteries. Ils 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.

Ces dernières années, les politiques sont devenues progressivement plus rigoureuses en ce qui concerne la protection de l'environnement, il devient donc indispensable de trouver et de mettre au point de nouveaux procédés de traitement des effluents industriels contenant des métaux lourds. Parmi les différents procédés utilisés, l'adsorption, la précipitation, l'électrolyse, l'échange d'ions, la séparation par membranes, l'extraction avec des solvants, la séparation biologique, les procédés d'oxydation et la complexation.

La complexation est l'un des procédés de traitement qui trouve son application dans de larges domaines (l'extraction, l'épuration, la dépollution, etc.). Pour améliorer les possibilités de récupérations et élimination des polluants, la complexation des métaux lourds a fait l'objet de plusieurs recherches.

L'objectif de cette étude est donc de :

- Tester un nouveau matériau pour l'élimination des métaux lourds de l'eau usée.
- Utiliser deux procédés de traitement de l'eau : L'adsorption et / la complexation.

Le premier chapitre du mémoire donne une synthèse bibliographique sur les **ligands amides** et leurs complexes, des généralités sur les métaux lourds et leurs impacts sur l'environnement ainsi que sur les méthodes de traitement des eaux, basée notamment sur l'adsorption et la complexation .

Le deuxième chapitre est dédié à

- La synthèse d'un nouveau ligand et sa caractérisation par différentes méthodes d'analyses.

▪ L'étude cinétique de l'élimination du cadmium 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.

▪ L'étude de décontamination de l'eau usée des métaux  $\text{Cd}^{2+}$  par le ligand préparé.

Le dernier chapitre correspond à la discussion des résultats obtenus au cours de ce travail.

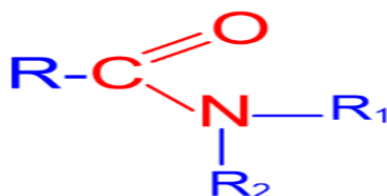
*Chapitre I*  
***ETUDE***  
***BIBLIOGRAPHIQUE***

## I- Ligand amide

### I.1. Introduction

Les amides sont un groupe important en biochimie, parce qu'ils sont responsables de la liaison peptidique entre les différents acides aminés qui forment les protéines. Les molécules contenant la fonctionnalité amide sont potentiellement utilisées dans une variété d'applications sans compter leur utilisation comme agents complexants pour l'extraction sélective des éléments [1-2] et des métaux précieux [3-4- 5].

Le groupe fonctionnel des amides (Figure 1) possède deux sites de liaison potentiels pour la complexation : l'oxygène ou l'azote [6].



**Figure 1** : Formule générale d'Amide

La fonction amide est reconnue comme étant très stable chimiquement. En effet, la délocalisation des électrons de l'azote vers l'orbitale  $\pi$  anti-liante du carbonyle permet d'enrichir électroniquement le carbone de ce dernier [7]. Cette délocalisation par résonance du lien amide en fait une espèce moins susceptible aux attaques nucléophiles que d'autres composés carbonylés comme les cétones ou les aldéhydes, en milieu neutre.

En milieu basique, la déprotonation du groupement amide facilite la coordination avec les ions métalliques à travers l'atome d'amide N, formant ainsi un système électronique délocalisé stable [8-9].

Des travaux antérieurs ont démontré l'importance de la préférence directionnelle des liaisons ligand-métal qui est une relation entre la structure et la stabilité du complexe métallique amide [10]. Cette stabilité est dû à l'existence de différents atomes donneurs dans ces molécules ; principalement l'atome d'azote de la fonction amide et celui d'atome de l'oxygène de la fonction cétoamide ainsi que d'autre atomes à caractères donneurs provenant de la chaîne du ligand.

## I.2. Présentation d'un ligand amide

### I.2.1 Définitions

Un amide est un composé organique dérivé d'un acide carboxylique. Un amide II possède un atome d'azote lié à son groupe carbonyle.

### I.2.2. classe des amides

Comme certaines autres composés organiques (alcool, amines, etc...) les amides peuvent être classés en trois familles ; amide primaire, secondaire, ou tertiaire [11]. Selon le nombre de groupe **R** lié à l'atome d'azote. **Tableau 1**

**Tableau 1** : les classes des amides

| Classe           | Primaire  | Secondaire   | Tertiaire  |
|------------------|---|--|--|
| Formule générale | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\   \\ \text{NH} \\   \\ \text{R} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C} \\   \\ \text{N}-\text{R} \\   \\ \text{R} \end{array}$ |

L'expression amides substitués peut être employée pour désigner les amides dans lesquels un ou deux hydrogènes portés par l'azote sont remplacés par d'autres groupements. Les amides primaires peuvent être :

- Non substitués à l'azote de la forme  $\text{RCONH}_2$
- Monosubstitués (amides N-substitués) de la forme  $\text{RCONHR}_1$
- Di substitués (amide N-N disubstitués) de la forme  $\text{RCONR}_1\text{R}_2$

### I.2.3 Sous classe des amides

Selon la nature des substitutions de l'azote et de la structure globale, les amides peuvent être sous classés : aliphatique, aromatique (benzamide ou anilide), ou cyclique [7].

### I.2.4 Propriétés physico-chimique

a) Physiques

Le spectre infrarouge des amides est caractérisé par une intense absorption vers 1690-1630  $\text{cm}^{-1}$  due à la vibration d'élongation C=O ; les amides primaires présentent deux bandes d'intensité moyenne dans la région 3500-3400  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux liaisons NH libres et une bande large à 3300-3100  $\text{cm}^{-1}$  se rapportant aux liaisons NH.

### b) Chimique

Les amides primaires et secondaires réagissent avec les halogènes en formant des dérivés halogénés à l'azote. L'acide nitreux transforme les amides secondaires en nitrosamides stables. Dans le cas des dérivés primaires, l'intermédiaire nitrosé évolue vers un acyldiazonium dont l'hydrolyse conduit à un acide.

### I.2.5 Synthèse des amides

Les amides sont généralement formés à partir de deux principales réactions, soit à partir d'un acide carboxylique ou d'un anhydride d'acide et d'une amine (schémas 1,2).

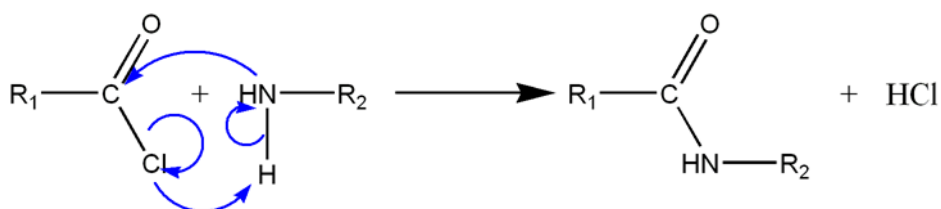


Schéma 1 : formation des amides 1

L'approche la plus courante et la plus simple pour la formation de liaisons amides est la condensation d'une amine avec un dérivé d'acide carboxylique [12-13].

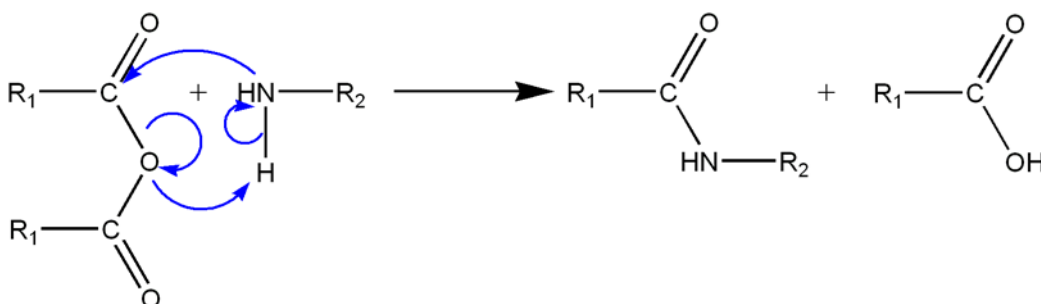
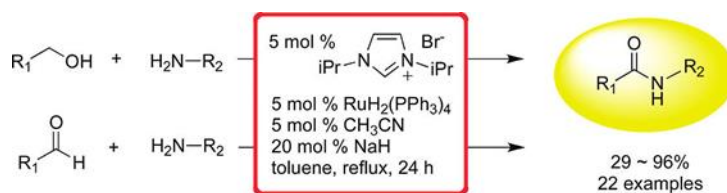


Schéma 2 : formation des amides 2

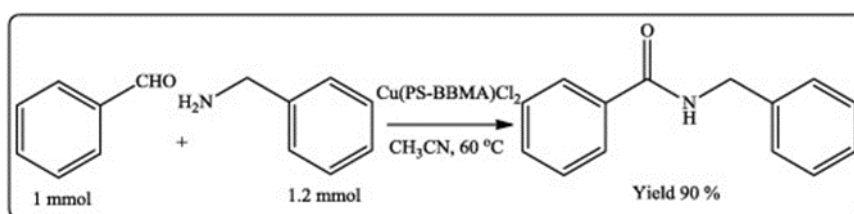


Senthilkumar Muthaiah et al. Ont préparé des composés amide, à partir d'une condensation *in situ* d'une amine avec un alcool, en présence d'un complexe de ruthénium catalyseur [14].



**Schéma 3 :** formation des amides à partir des alcools ou des aldéhydes en présence d'un Catalyseur Ru

MK. Renuka et V. Gayathri Ont synthétisé un amide secondaire par amidation directe à l'aide de complexe de cuivre(II), supporté par un polymère [15].



**Schéma 4.** Synthèse d'amide catalysée par Cu (PS-BBMA) Cl<sub>2</sub>.

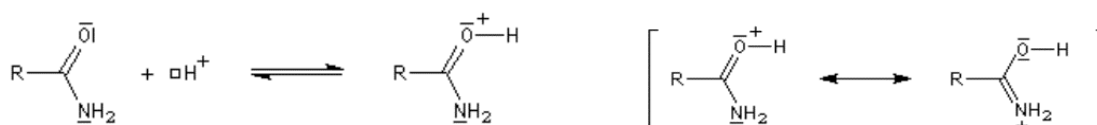
## I.2.6 Propriétés acido-basiques

### a) Basicité

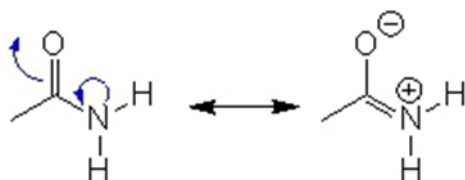
Les amides sont peu basiques ( $pK_a = 17$  pour le couple  $RCONH_2/RCONH^-$ ) contrairement aux amines ( $pK_a = 35$  pour le couple  $RNH_2/RNH^-$ ). Cette faible basicité est due à la délocalisation de la paire libre d'électrons sur l'atome d'azote par recouvrement avec l'orbitale  $\pi$  du carbonyle voisin.

La paire non liante du groupe  $NH_2$  est donc moins disponible pour former une liaison.

En termes de résonance, les amides sont plus stables et moins réactifs que les amines parce qu'ils donnent des formes de résonances.



**Schéma 5:** Protonation des amides



**Schéma 6 :** Forme basique de l'amide

### b) Acidité

Les amides sont des acides très faibles ( $pK \sim 16$ ), mais notablement plus acides que l'ammoniac ( $pK = 33$ ). L'anion amidate est stabilisé par résonance. Les hydrogènes liés à N sont beaucoup plus acides que leurs homologues liés à C.

C'est une autre manifestation de l'électronégativité accrue de l'atome N par rapport à C.

Ce fait explique pourquoi l'acétamide et son dérivé N- méthyle affichent à un  $pK_a = 17$

Les imides ( $pK \sim 8,5$ ) sont beaucoup plus acides que les amides ordinaires ( $pK \sim 16$ ).

### I.2.7. Tautomérie iminol-amide

L'effet solvant sur la rotation optique de certain amide a été interprété par l'équilibre amide – iminol [16- 17].

Chez les amides qui possèdent au moins un atome d'hydrogène sur l'atome d'azote (schéma 6), la mobilité protonique se manifeste par la tautomérie amide-iminol.

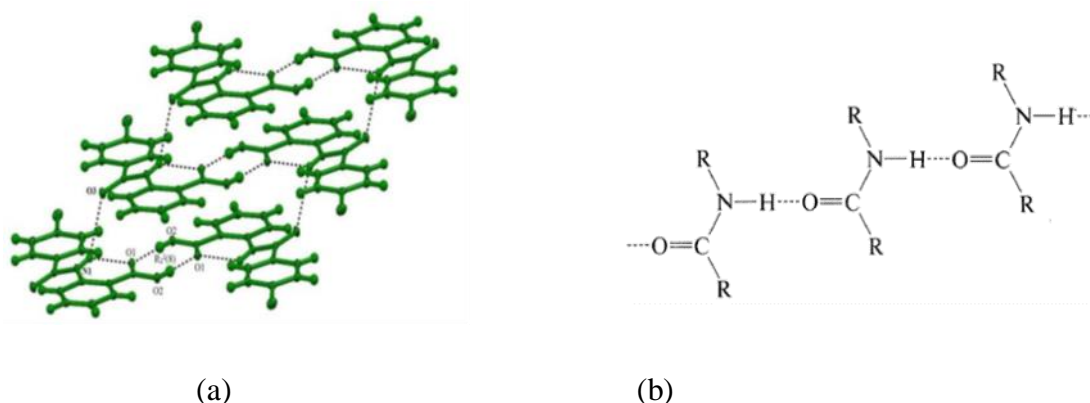


**Schéma 7 :** Tautomérie iminol-amide

### I.2. 8. Les liaisons hydrogène

La liaison hydrogène présente un intérêt considérable dans de nombreux domaines de la chimie et la science des matériaux en raison de son rôle fondamental dans les processus biologiques, chimiques et vitaux procédés et génie cristallin [17-18]. Parmi les plus largement étudiés figurent les fortes O-H ... O, O-H ... N, N-H ... N et N-H ... O interactions non covalentes dans divers composés organiques, qui ont déjà trouvé de nombreuses applications dans le domaine moléculaire reconnaissance et auto-assemblage [19].

Les amides ont tendance à former des liaisons hydrogène de type intermoléculaires et intramoléculaires modestes  $N-H \cdots O$ .



**Figure 2** : (a) Les dimères liés à l'hydrogène sont impliqués dans les interactions intermoléculaires  $N-H \cdots O$ . (b) liaison hydrogène (association polymère).

Les amides avec cinq atomes de carbone sont solubles dans l'eau, car ils peuvent former des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau. Les effets de liaison Hydrogène diminuent lorsque le nombre d'atome de carbone est supérieur à 5, ce qui réduit par conséquent la solubilité.

### I.3. Les complexes métalliques des ligands amides

#### I.3.1- Définition de complexe

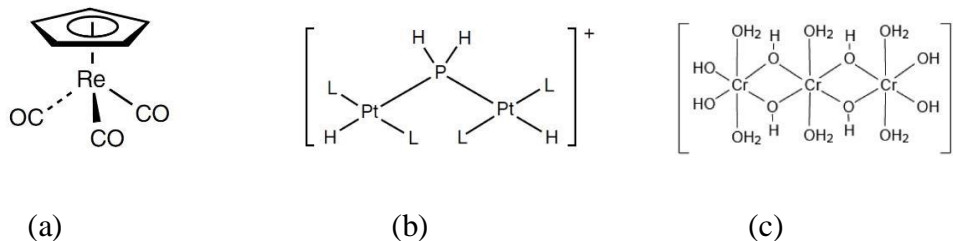
Un complexe dit composé de coordination est un édifice poly-atomique constitué d'un ou de plusieurs cations (le plus souvent métallique) entouré de plusieurs ligands (coordinats) qui sont des molécules ou des ions qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation, formant ainsi des liaisons chimiques avec celui-ci.

#### I.3.2-Types des complexes

La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent.

- Monométallique ou mononucléaire : Si les ligands sont organisés autour d'un seul ion central. **Figure 4 (a)**
- Bimétalliques : Si l'entité complexe comporte deux ions métalliques **Figure 4 (b)**

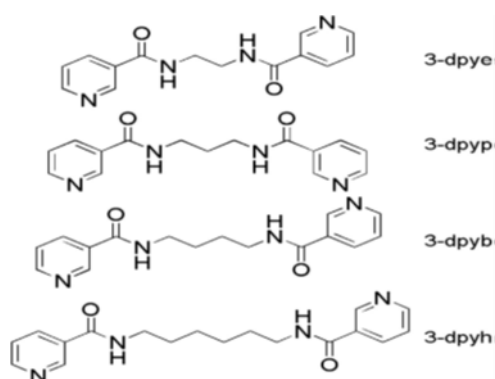
- Tri-métallique : Si l'entité complexe comporte trois ions métalliques **Figure 4 (c)**
- Polymétalliques : Si l'entité complexe de coordination comporte plus que trois centre métallique.



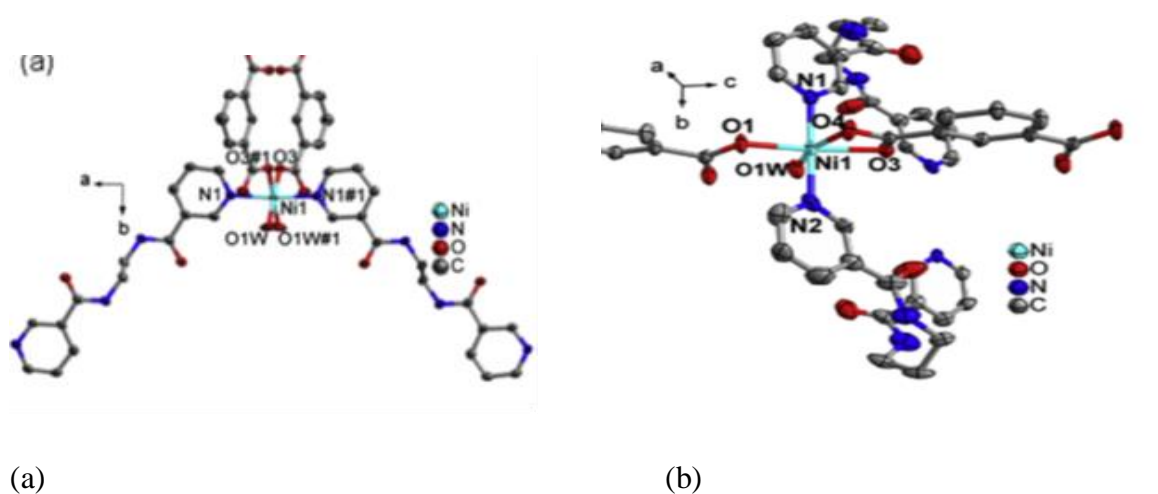
**Figure 3 :** Types des complexes, (a) mononucléaire ;(b) bimétallique ;(c) tri-métallique

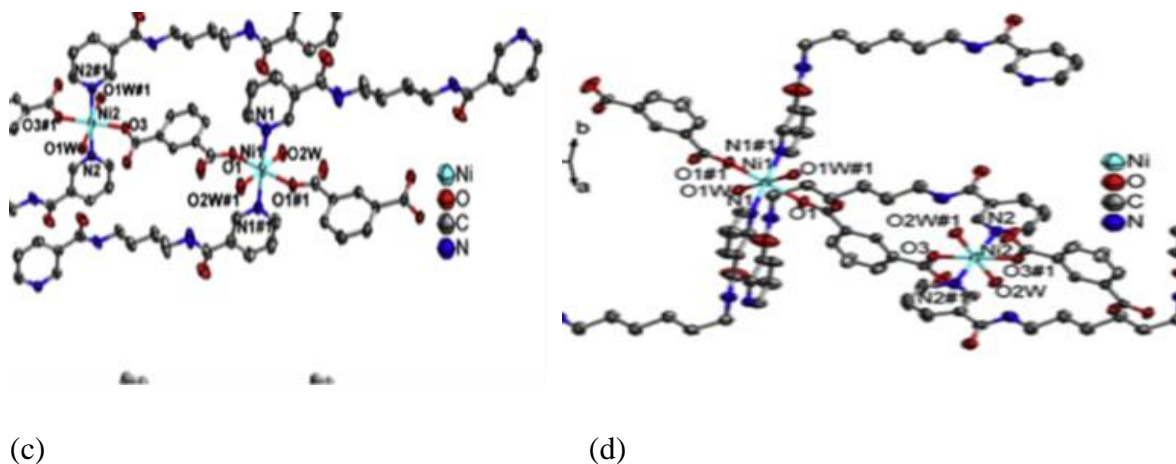
### I.3.2. 1. Complexes mononucléaire

Xiu-Li Wang et all ont synthétisé quatre nouveaux complexes métalliques de Nickel(II) en ajustant la longueur de l'espace des ligands flexibles bis-pyridyl bis-amide [20].



**Schéma 8 :** Structures des ligands 3-dpye, 3-dpyp, 3-dpyb et 3-dpyh.



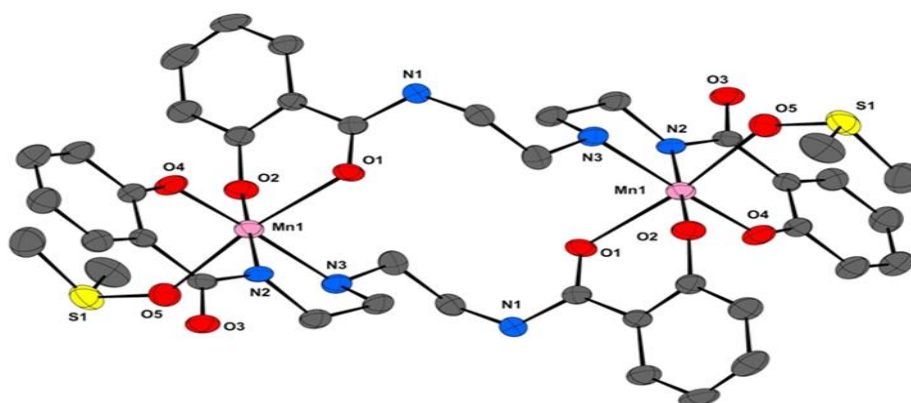


**Figure 4 :** (a) complexes  $[\text{Ni}(3\text{-dpye})(1,3\text{-BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ , (b) complexes  $[\text{Ni}(3\text{-dyp})(1,3\text{-BDC})(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}$ , (c) complexe  $[\text{Ni}(3\text{-dpyb})(1,3\text{-BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ , (d) complexes  $[\text{Ni}(3\text{-dpyh})(1,3\text{-BDC})(\text{H}_2\text{O})]$

Geórgia et all [21], ont synthétisé des complexes mononucléaires de  $\text{Eu}^{+3}$  et leurs analogues de  $\text{Gd}^{+3}$  avec des ligands dérivés de pyridine et de pyrimidine amides et caractérisés par analyse élémentaire, thermogravimétrie et spectroscopie infrarouge.

### I.3.2.2. Complexes binucléaires

Louhibi et all ont synthétisé le complexe binucléaire de Manganèse(II), préparé à partir de ligand asymétrique pentadenté triaminique à caractère mixte amide et base de chiff. La structure de complexe (Figure 5) a pu être déterminé par diffraction des rayons X [22].



**Figure 5 :** Représentation ORTEP de l'unité binucléaire  $[\text{Mn}(\text{III})\text{H}_4\text{L}^1(\text{DMSO})]_2$

### I.3.2.3. Complexes trinocléaires

Xiao-Yang et al. ont synthétisé deux nouveaux polymères de coordination de Zinc(II) construits à partir de ligands hétéroatomés d'amidation in situ. Ce dernier a été caractérisé par analyse de diffraction de rayons X de cristal unique [23].

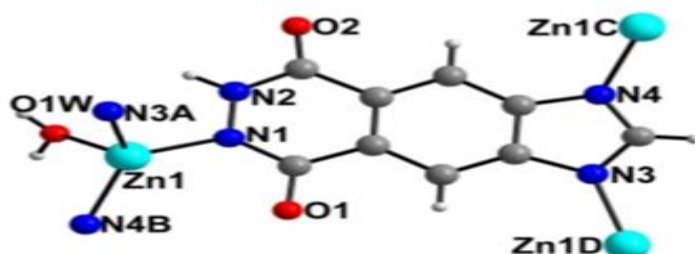


Figure 6 : Structure de Complexe trinocléaire de Zinc(II)

### I.3.2.4. Complexes tétranocléaires

Louhibi et al. ont synthétisé un complexe tétranocléaire de Cuivre(II) avec un ligand 2-hydroxy-N-[3-({3-[(2-hydroxybenzoyl)amino]propyl}(methyl)amino)propyl]benzamide). Le complexe a été caractérisé par diffraction des rayons X [22].

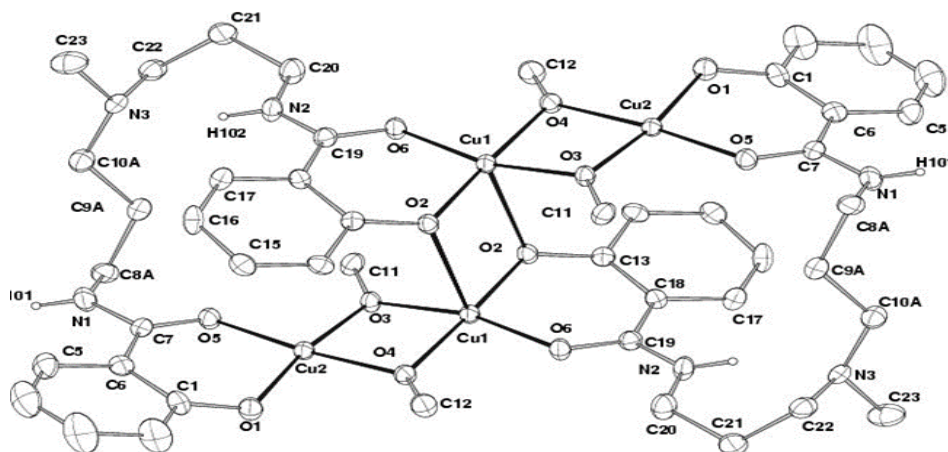


Figure 7 : Représentation ORTEP de l'unité tétranocléaire du complexe  $[Cu_2 H_4L^4(\mu-OMe)_2]$

## I.4. Applications des Amides

Les amides représentent une classe importante de composés à atomes donneurs azote / oxygène, en particulier pour les ions de métaux de transition, appelée la chimie de

coordination. Ces derniers, possèdent un rôle important dans les systèmes biologiques et environnemental.

La fonctionnalité amide est bien connue en raison de sa stabilité, de sa polarité élevée et de sa diversité de conformation et constitution motif le plus abondant en synthèse et en chimie médicinale [24]. On les trouve dans des composés anticancéreux, antihypertenseurs, anti-inflammatoires, antiallergiques, antimigraineux, et activités antivirales [25-26].

Les amides non substitués, dérivés des acides carboxyliques aliphatiques, sont largement utilisés comme produits intermédiaires, stabilisants, agents de démoulage pour matières plastiques, films, tensioactifs et flux de soudage.

Les amides substitués, tels que le diméthylformamide et le N,N-diméthylacétamide, sont de puissants solvants.

Certains amides aliphatiques insaturés, tels que l'acrylamide, sont des monomères réactifs utilisés dans la synthèse de polymères. L'acrylamide est également employée dans la synthèse des colorants et des adhésifs, dans la fabrication d'agents de collage pour le papier et d'apprêts pour le textile dans la confection de tissus infroissables ainsi que pour le traitement des eaux usées [27].

## **II- Métaux et environnement**

### **II-1 Introduction**

Les métaux lourds, ou éléments traces métalliques, existent naturellement mais en quantités très faibles dans les sols, l'eau et l'air. Certaines activités humaines, comme la combustion du charbon, du pétrole, des déchets et certains procédés industriels en rediffusent en revanche en grande quantité dans l'environnement.

La pollution métallique pose un problème particulier, car les métaux ne sont pas biodégradables. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette " bioaccumulation " explique leur très forte toxicité.

## II.2 définition

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme : tout métal ayant une densité supérieure à 5 g/cm<sup>3</sup>, tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium (Z=11), tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques [28], tels que l'arsenic, le cadmium, le chrome, le cuivre, le plomb, mercure, nickel et zinc [29] et présentant un danger pour l'environnement.

Ils sont naturellement présents dans l'environnement - que ce soit dans les réservoirs d'eau, dans l'atmosphère ou dans le sol [29].

Selon l'effet physiologique et toxique, on distingue deux types des métaux lourds, métaux essentiels et métaux toxiques [30].

### II.2.1 Métaux essentiels

Les métaux essentiels sont des éléments indispensables, à l'état de traces, pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en très faible proportions dans les tissus biologique.

Par ailleurs lorsque ils atteignent des taux très élevés ou ils dépassent certain seuil, ils peuvent devenir très toxiques pour l'organisme c'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn), du fer (Fe).

### II.2.2 Métaux toxiques

Les métaux non essentiels n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule mais présentent un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration, c'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg) et du cadmium (Cd) [31].

## II.3. Effet sur la santé

Les métaux lourds se stockent principalement dans les os, le foie, les reins et le cerveau. "Chez l'homme, ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires. Certains, comme le cadmium, l'arsenic, le nickel et le chrome sont cancérigènes.



#### II.4. Effet sur l'environnement

Les métaux lourds ont des effets néfastes sur tous les compartiments environnementaux, ils rejetés par l'Homme dans l'eau, l'air, et sols sont d'importants contaminants des écosystèmes, du réseau trophique. À la différence de la plupart des autres polluants, ils ne sont pas biodégradables ni dégradables, et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans différents espèces aquatique comme le poisson [32-33].

#### II.5. Normes

La surveillance de la qualité de l'eau impose des problèmes de plus en plus difficiles à résoudre parce-que l'augmentation de la quantité de l'eau utilisée en économie a déterminé l'augmentation du volume de l'eau usée restitué aux ressources naturelles, en provoquant la détérioration de sa qualité [34].

Pour l'Algérie , le décret exécutif n° 06-141 du 19 avril a pour objet de définir les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels (Tableau 2) [35].

**Tableau 2:** Normes de rejet d'effluent en Algérie

| Métal                       | Cd   | Cu  | Pb  | Al | Zn | Hg   | Fe | Ni  | Cr  |
|-----------------------------|------|-----|-----|----|----|------|----|-----|-----|
| <b>Concentration (mg/L)</b> | 0.07 | 0.1 | 0.5 | 5  | 2  | 0.01 | 5  | 0.1 | 0.1 |

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

**Tableau 3 :** Normes de rejets industriels de quelques pays industriels [36]

| Métal<br>Pays    | Fe | Cu  | Ni  | Zn  | Cd  | Pb  | Al | Sr | Cr  | Hg    |
|------------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|-----|-------|
| <b>France</b>    | 5  | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.2 | 0.5 | 5  | 2  | 0.5 | 0.005 |
| <b>Belgique</b>  | 2  | 2   | 3   | 5   | 1   | 1   | 2  | -- | 2   | 0.1   |
| <b>Allemagne</b> | 3  | 0.5 | 0.5 | 1   | 0.2 | 0.5 | 3  | 1  | 0.5 | --    |
| <b>Suisse</b>    | 1  | 1   | 2   | 2   | 1   | 1   | 10 | -- | 2   | 0.1   |

## II.6. Plomb

### II.6.1. Définition

Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes. Il existe à l'état naturel à des teneurs variées dans des zones géographiques réparties à travers le monde. Le plomb est rarement sous sa forme élémentaire. Il existe sous forme métallique, inorganique et organique. Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour former les sels du plomb. Parmi les sels de plomb les plus fréquemment rencontrés, on retrouve ceux de chlorures, du chromate, du nitrate, des phosphates et des sulfates.

Le plomb existe sous les états d'oxydation 0, +II et +IV, mais son état principal dans l'environnement est +II. Le degré +IV n'existe que dans les conditions oxydantes.

Les caractéristiques physico-chimiques du plomb sont résumées dans le tableau suivant :

**Tableau 4:** Caractéristiques physico-chimiques du plomb

|                          |                                 |
|--------------------------|---------------------------------|
| Masse atomique           | 207.2 g/ mol                    |
| Masse volumique          | 11.35 g/cm <sup>3</sup> à 20° C |
| Température de fusion    | 327° C                          |
| Température d'ébullition | 1740° C                         |
| Numéro atomique          | 82                              |
| Minerai d'origine        | Galène                          |

## II.6.2 Toxicité

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses.

Le plomb peut s'accumuler dans le corps, et son exposition, même à de très faibles doses, peut s'avérer dangereuse.

Le plomb est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut nuire de façon permanente au développement des enfants, y compris le développement intellectuel et le développement comportemental [37].

La présence du plomb dans les eaux potables n'est pas un problème récent, sa toxicité est connue depuis plus de deux mille ans. Il a été connu comme l'un des poisons puisqu'il peut s'accumuler dans le corps humain. Il peut être absorbé par le corps par inhalation, ingestion et par contact avec la peau.

## II.6.3. Impact sur l'environnement

Le plomb s'accumule dans le corps des organismes aquatiques et ceux du sol. Ils souffrent des conséquences d'un empoisonnement au plomb. Chez les crustacés ces effets se font ressentir même si de très petites concentrations de plomb sont présentes. Les fonctions du phytoplanctons peuvent être perturbées lorsque le plomb est présent.

Les fonctions du sol sont perturbées par l'intervention du plomb, spécialement près des autoroutes et des terres agricoles, où des concentrations extrêmes peuvent être présentes. Les organismes du sol souffrent alors aussi de l'empoisonnement au plomb.

Le plomb est un produit chimique particulièrement dangereux car il peut s'accumuler dans des organismes individuels, mais aussi dans la chaîne alimentaire tout entière.

## II.7. Le Cuivre

### II.7.1. Définition

Le cuivre est un métal de couleur rouge orangé ductile et malléable. Il est très utilisé en électricité et électronique pour son excellente conductivité électrique, et dans la construction pour sa résistance à la corrosion.

Il est présent dans la nature sous forme de minerai de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniacale, produits organiques, etc.). Il provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution [38].

Les propriétés chimiques du cuivre sont données dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 5:** Caractéristiques physico-chimiques du cuivre

|                          |                               |
|--------------------------|-------------------------------|
| Masse atomique           | 63.546 g/mol                  |
| Masse volumique          | 8.9 g/cm <sup>3</sup> à 20° C |
| Température de fusion    | 1083° C                       |
| Température d'ébullition | 2595° C                       |
| Numéro atomique          | 29                            |
| Minerai d'origine        | Natif , oxydés ou sulfurés    |

### II.7.2 Toxicité

Le cuivre peut devenir toxique dès qu'il dépasse les 35 mg par jour durant une longue période. Cela se traduit par une hépatite grave (lésion inflammatoire du foie). L'intoxication au cuivre d'origine alimentaire est très rare, elle est due le plus souvent à l'eau de boisson, notamment dans les habitations dotées de canalisations en cuivre. En effet, une corrosion avancée peut entraîner une accumulation de cuivre dans l'eau.

Lors d'une exposition répétée, le cuivre entraîne des vomissements verdâtres, des douleurs abdominales, une diarrhée, une atteinte du rein et du foie. L'intoxication chronique est marquée par un amaigrissement et des difficultés à la respiration.

### II.7.3. Impact sur l'environnement

Le cuivre est un produit non biodégradable et quand il se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux. Il ne voyage donc pas très loin et il ne pénètre presque jamais dans les eaux souterraines. Dans les eaux de surface, une fois les sols lessivés par les pluies, il peut parcourir de longues distances et s'accumuler dans les eaux de rivière et les sédiments. Il peut également se concentrer dans les plantes et les animaux quand il est présent dans le sol. Ce phénomène n'est pas à négliger sachant que la production de cuivre a augmenté lors des dernières décennies et, par conséquent, les rejets dans la nature.

## II.8. Cadmium

### II.8.1. Définition

Le cadmium existe à l'état naturel, à différentes teneurs; présent sous forme de sulfure dans la greenockite, minerai très rare, il est principalement extrait comme sous-produit des minerais de zinc, de plomb ou de cuivre [39].

Le mot cadmium vient du latin médiéval *cadmia* ou du gréco-latin *kadmeia*, ancien nom donné au carbonate de zinc. Le cadmium a été découvert en pionnier vers 1808, mais c'est en 1817 que l'allemand Friedrich Stromeyer l'isola pour la première fois [40].

Les propriétés chimiques du cadmium sont données dans le tableau ci-dessous

**Tableau 6:** Caractéristiques physico-chimiques du cadmium

|                          |                                |
|--------------------------|--------------------------------|
| Masse atomique           | 112.414 g/mol                  |
| Masse volumique          | 8.69 g/cm <sup>3</sup> à 20° C |
| Température de fusion    | 321.07° C                      |
| Température d'ébullition | 767° C                         |
| Numéro atomique          | 48                             |
| Minerai d'origine        | Kadmeia                        |

### II.8.2. Toxicité

Les flux de déchets de cadmium provenant des industries finissent principalement dans les sols [41].

L'inhalation de composés du cadmium à des concentrations supérieures à 1mg de Cd/m<sup>3</sup> d'air pendant 8 heures, ou à des concentrations plus élevées pendant de plus courtes périodes, peut entraîner une pneumopathie inflammatoire. Des expositions au cadmium dans l'air à des concentrations supérieures à 5 mg de Cd/m<sup>3</sup> sont susceptibles de se produire lors de la fusion, du soudage ou du brasage des alliages contenant du cadmium. L'ingestion de boissons contaminées par du cadmium à une concentration supérieure à 15mg/l entraîne l'apparition des symptômes d'une intoxication alimentaire, à savoir des nausées, des vomissements, des douleurs abdominales et parfois de la diarrhée [42].

### II.8.3. Impact sur l'environnement

Les sels de cadmium sont plus ou moins solubles et leurs solubilités dépendent de PH, mai le cadmium à l'état métallique n'est pas soluble dans l'eau.

A cause de la mobilité du cadmium dans le milieu aquatique, il peut être transporté sous forme de cations hydrates ou de complexes organiques ou inorganiques [43].

L'incinération des déchets et la fabrication de l'acier sont considérées comme des sources non négligeables de la pollution de l'environnement [44]. En Chine, le cadmium est présent dans une partie importante de la production de riz (présence du cadmium dans les engrais phosphoré) [45].

## **II.9. Procédés de décontamination métallique de l'eau**

Le traitement des eaux usées est l'ensemble des procédés visant à dépolluer l'eau usée avant son retour dans le milieu naturel ou sa réutilisation. Cette section présente les procédés conventionnels, généralement employés pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques. Le choix d'une technique de dépollution se fait selon son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation de ces méthodes de traitement des eaux visera à faire ressortir leurs avantages et leurs inconvénients.

Il y'a trois grands types de procédés de traitement : les procédés de Transfert liquide-solide, les procédés de transfert membranaire et les procédés biologiques [46].

### **II.9.1 Procédé de transfert liquide-solide**

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse) ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ion, adsorption) [46].

#### **a) Chélation- Complexation**

La chélation est un processus physico-chimique au cours duquel est formé un complexe, le chélate, entre un ligand, dit chélateur (ou chélatant), et un cation (ou atome) métallique, alors complexé, dit chélate. La forte affinité des métaux lourds pour ces composés est liée à l'existence des groupes fonctionnels (carbonyle, carboxyle, hydroxyle...).

##### **a.1. Définition**

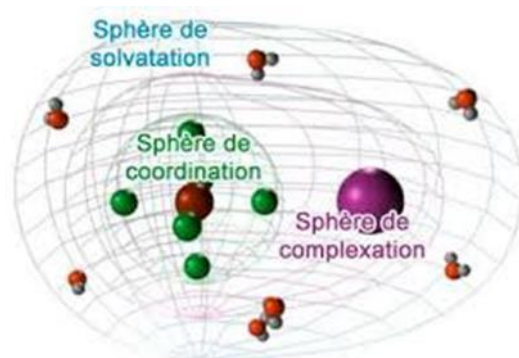
Un complexe (ion ou molécule de coordination) est une molécule constituée d'un ou de plusieurs atome(s) central appelées métal lié(s) à un certain nombre de ligands ou coordinats.

L'atome central est un acide de Lewis, il possède plusieurs lacunes électroniques (orbitales atomiques vides). Les ligands sont des bases de Lewis, ils possèdent un ou plusieurs doublets d'électrons libres pour pouvoir se lier au cation central. Ils peuvent être des atomes (O, Cl, ...etc.) ou molécules, neutres ou chargés ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{PR}_3$ ,  $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , ...etc.)

### a. 2. Sphère de coordination et de complexation

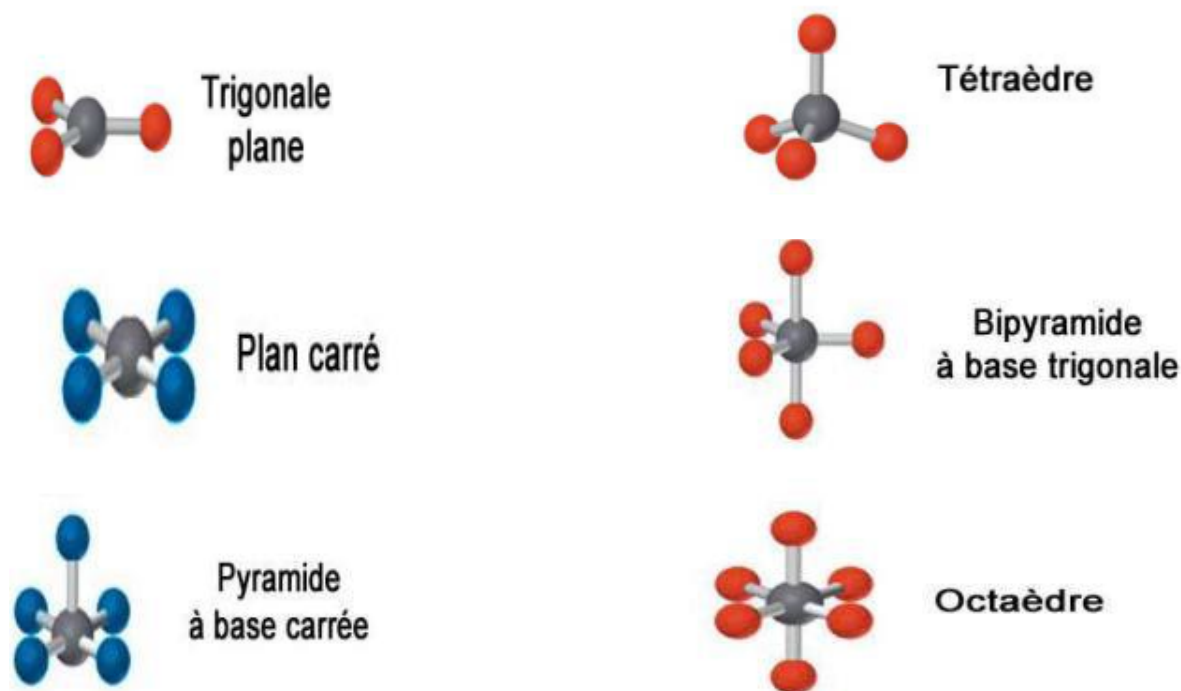
La sphère de coordination est constituée par les ligands tandis que la sphère de électrostatique. Autour de la sphère de coordination, le solvant forme la sphère de solvation qui stabilise et isole le complexe.

- La sphère de coordination interne (ou 1ère sphère de coordination) : les molécules de solvant et parfois des anions, sont directement fixés sur le cation. Le solvant forme la sphère de solvation qui stabilise et isole le complexe.
- La sphère de coordination externe (ou 2e sphère de coordination) : les molécules de solvant et les anions sont orientés par le champ électrique du cation, mais ne sont pas directement fixés sur lui. Ils peuvent cependant y être reliés par des ponts hydrogène.



**Figure 8** : Sphère de coordination et de complexation

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).



### b. L'échange d'ions

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions de certaines charges contenues dans une solution (par exemple des cations) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés. Cette technique est généralement utilisée pour l'épuration des solutions de faibles concentrations en impuretés (<10mg/L), les échangeurs d'ions sont rapidement saturés, ce qui entraîne une régénération fréquente et onéreuse.

### c. L'électrolyse

L'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un bain électrolytique (solution contenant des ions) crée un champ électrique orienté dans lequel les ions se mettent en mouvement.

L'élimination des métaux par ce procédé électrochimique est effectuée par dépôt du métal sur une cathode par réduction [47].

### d. Précipitation

Ce procédé a pour but de former des précipités insolubles à partir de la réaction des produits chimiques avec les ions des métaux lourds [48]. Les ions de métaux tel que  $\text{Ag}^+$ ,



$\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sont précipités sous forme de sulfate, les ions  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sous forme de carbonates, et ceux de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sous forme d'hydroxyde [49].

### II.9.2. Procédés de transfert membranaire

On appelle membrane tout matériau mis sous la forme de parois minces (0,05 mm à 2 mm) ayant la propriété d'opposer une résistance sélective au transfert des différents constituants d'un fluide et donc permettant la séparation de certains des éléments (suspensions, solutés ou solvants) composant ce fluide

Certaines membranes sont perméables à l'eau et retiennent tout ou partie des sels dissous et des matières organiques (osmose inverse, ultrafiltration); d'autres sont imperméables à l'eau, mais laissent passer certains solutés d'une façon spécifique (les membranes d'électrodialyse, qui ne laissent passer que les ions d'un certain signe).

#### a) Osmose inverse

Cette technique est utilisée pour le dessalement des eaux de mer, des eaux saumâtres et pour la production d'eau ultra pure. Elle consiste en un transfert de solvant d'une solution concentrée vers une solution diluée à travers d'une membrane semi-perméable en acétate de cellulose, en polyamide ou en polypropylène par application d'une pression supérieure à la pression osmotique [50-51].

#### b) Electrodialyse

Ce procédé est utilisé pour récupérer du l'Argent, le Nickel et le Cuivre dans des bains de traitement de surface. Il permet le transfert des ions métalliques d'une solution, sous l'effet d'un courant électrique à travers une membrane de dialyse.

### II.9.3. Procédés biologiques

Ces procédés exploitent certains mécanismes d'interaction avec les métaux lourds développés par les micro-organismes tel que les : bactéries, Algues, champignons et levures appelés biomasse qui ont le pouvoir de fixer et d'accumuler les métaux lourds par adsorption [52-53].

## II.10. Adsorption

D'une manière générale, l'adsorption est un procédé de séparation par lequel certains composants d'une phase sont fixés à la surface d'un adsorbant solide par des liaisons chimiques ou physiques. L'adsorption peut être classée comme physique ou chimique en fonction de la nature des forces mises en jeu [54].

### II.10.1. Types des phénomènes d'adsorption

Selon les forces intervenant entre les molécules de l'adsorbat et la surface d'adsorption, on distingue :

#### a) Adsorption chimique (ou chimisorption)

Ce type d'adsorption résulte des forces de liaison de nature chimique, ionique, covalente ou par transfert de charge.

La chimisorption est une réaction irréversible qui se déroule à la surface de l'adsorbant. Les molécules adsorbées ont une localisation précise sur la surface due à la formation d'une liaison chimique entre la molécule d'adsorbat et un site spécifique sur la surface. L'adsorption chimique est caractérisée par la rupture et la création de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

Les énergies mises en jeu sont supérieures à 40 kilojoules par moles [55].

#### b) Adsorption physique (ou physisorption)

C'est un phénomène réversible dû principalement aux forces de van der Waal et aux liaisons hydrogènes entre les molécules d'adsorbat et les atomes de la surface de l'adsorbant

La physisorption est caractérisée par :

- La rapidité de l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- La réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température.
- La réversibilité est relativement facile.

## II.11. Paramètres physico- chimiques de l'eau

### a) Température

C'est un paramètre physique qui accélère la plupart des réactions physicochimiques et biologiques à des températures très élevés, et aussi elle accélère la corrosion [56].

### **b) Le potentiel d'Hydrogène (pH)**

Le pH caractérise la concentration d'une eau ou d'une solution aqueuse en ions Hydronium ( $H_3O^+$ ), Plus simplement, il mesure l'acidité ou l'alcalinité d'une eau [57].

### **c) Turbidité**

La teneur de l'eau en particules de suspension caractérise sa turbidité. Une eau turbide est une eau trouble.

#### **Turbidité NTU Qualité de l'eau**

NTU < 5 eau incolore ; 5 < NTU < 30 eau légèrement trouble ; NTU > 50 eau trouble [58].

### **d) Conductivité**

Les ions contenus dans une eau sont responsables du transport des charges ce qui traduit sa conductivité électrique qui explique sa minéralisation [58].

#### **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**

C'est l'ensemble des particules minérales et/ou organiques présentes dans une eau naturelle ou polluée. L'unité est en mg/l ou g/l [58].

### **f) Oxygène dissous**

L'oxygène dissous est une condition importante de l'eau pour la vie de la faune, il conditionne les réactions biologiques qui ont lieu dans les écosystèmes aquatiques.

Les facteurs dont la température, la pression et la force ionique du milieu ont une influence sur la solubilité de l'oxygène dans l'eau [57]. Sa concentration est exprimée en mg  $O_2 \cdot l^{-1}$  [59].

## **g) Pollution oxydable**

### **g.1. Demande Chimique en Oxygène (DCO)**

C'est la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables dans l'eau et qui sont d'origine organique ou minérale. La DCO est la concentration, exprimée en mg.L-1 [60].

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

### **g.2. Demande Biochimique en Oxygène (DBO)**

C'est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique (biodégradable) par voie biologique (oxydation des matières organiques biodégradables par des bactéries). Elle est en général calculée au bout de 5 jours à 20 °C et dans le noir.

On parle alors de DBO5 [60].

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

### **g.3. Matières organiques**

Ce sont des matières polluantes qui nécessitent une certaine quantité d'oxygène pour leur dégradation. Elles vont appauvrir le milieu naturel en oxygène La DCO et la DBO5 permettent d'évaluer la teneur en matières organiques [60].

*Chapitre II*  
*Matériels et Méthodes*

Les produits, l'acide diéthylènetriamine pentaacétique, triéthylamine, phenylesalicylate, l'isopropanol, nitrate de cadmium, 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.

## II.1 Synthèse du ligand N, N' - (Iminodi-2,1-é thanediyl) bis (2-hydroxy benzamide) ( $H_4L^1$ )

La synthèse du ligand  $H_4L^1$  (Figure 9) est réalisée à partir de la condensation de 3.934 g ( $10^{-2}$  mol) de l'acide diéthylènetriamine pentaacétique et 4.280 g ( $10^{-2}$  mol) de phenylesalicylate dans 50 ml d'isopropanol en présence de trois goutte triéthylamine. Le mélange est chauffé à reflux pendant deux heures. Après refroidissement et filtration des monocristaux blancs sont obtenus.

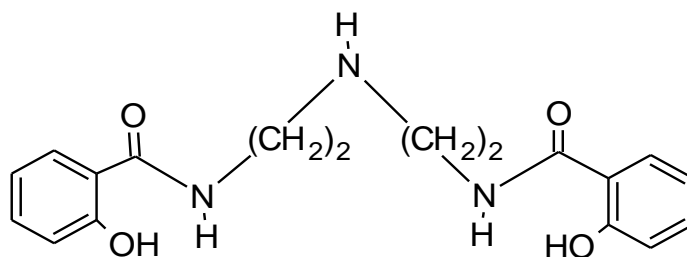


Figure 9 : N, N' - (Iminodi-2,1-é thanediyl) bis (2-hydroxy benzamide) ( $H_4L^1$ )

## II.2 Cinétique d'adsorption : Mode opératoire

Une masse de 0.0913g du ligand  $H_4L^1$  est ajouté à un volume de 27 ml d'une solution métallique ( $Cd(NO_3)_2$ , de concentration 100 ppm. Afin d'assurer un bon contact des réactifs, le mélange est soumis à une agitation magnétique à température ambiante. Des prélèvements d'échantillons des solutions métalliques exemptes de complexes formés après filtration sont effectués à différents intervalles de temps.

La détermination de la quantité du métal adsorbé par les ligands à l'équilibre se fait à partir de la relation suivante :  $q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} 10^{-3}$

-  $C_e$  et  $C_t$  sont respectivement les concentrations initiales et instantanées du métal à l'équilibre (mg/l).

- V : est le volume de la solution (ml)
- m est la masse de l'adsorbant.

## II.3 Méthodes de caractérisation

Parmi les différentes méthodes de caractérisation, ont été utilisés dans notre présent travail, la spectroscopie Infra-Rouge, la diffraction des rayons x, la spectrophotométrie d'absorption atomique.

### II.3.1 Analyses Spectrales

#### II.3.1.1 Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite la région infrarouge du spectre électromagnétique. C'est une méthode d'analyse qui est utilisée pour l'identification de composés. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par l'échantillon à analyser. Elle permet de déterminer la présence des groupements fonctionnels dans les molécules organiques et la structure de certaines molécules simples par l'intermédiaire des vibrations chimiques des liaisons.

Chaque type de liaison (e.g. C=C ; C=O ; C-O) présente une absorption du rayonnement électromagnétique dans une bande de longueur d'onde relativement étroite. Cette dernière peut être légèrement modifiée par l'environnement de la liaison.

Le rayonnement infrarouge (IR) est une radiation de nature électromagnétique. Le domaine infrarouge s'étend de 12500  $\text{cm}^{-1}$  à 10  $\text{cm}^{-1}$ , il est divisé en 3 catégories [61] : Le proche infrarouge (12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) et l'infrarouge lointain (400 – 200  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figure 14)

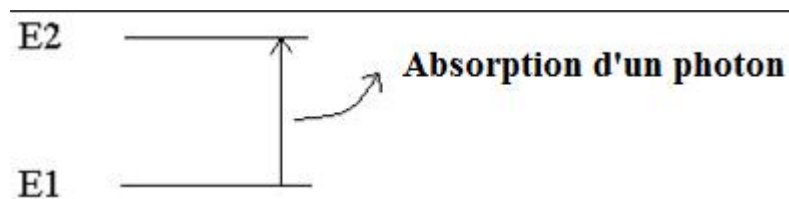
#### II.3.1.3 Spectroscopie d'absorption atomique

La spectroscopie atomique s'applique à l'analyse quantitative d'environ 70 éléments chimiques tel que les végétaux, sols, sédiments, roches, aliments, déchets solides, effluents liquides, eaux souterraines, eaux de surface, eaux usées, etc [62]. Sa sensibilité couvre un domaine qui s'étend de ppm au ppb. Sa rapidité, sa simplicité, sa sélectivité exceptionnellement élevée et le coût modéré de son appareillage constituent autant d'atouts

supplémentaires de la méthode. C' est une technique basée sur l'absorption de photons par des atomes à l'état fondamental. Elle permet de déterminer la concentration des métaux dans une solution.

Le dosage spectroscopique d'espèces atomiques ne peut s'effectuer que dans un milieu gazeux pour que les atomes individuels soient bien séparés les uns des autres [63].

Cette technique utilise une flamme comme mode d'excitation des atomes , donc l'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour détruire les liaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés, et lorsque les atomes absorbent un photon d'énergie, les électrons vont passer de l'état fondamental à l'état excité ( état instable) se qui leurs permet de passer à un niveau d'énergie quantifié supérieur . Les électrons ensuite reviennent à l'état fondamental avec 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 [64].



L'absorption atomique consiste donc à la mesure de l'absorption des radiations photoniques par des atomes, elle est liée à la concentration de l'élément par la relation de Beer-Lambert

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot C \text{ où :}$$

A : l'absorbance.

$I_0$  : Intensité de la radiation incidente.

I : Intensité de la radiation après la traversée de la source thermique.

$\epsilon$  : Coefficient d'absorption molaire (l /mole.cm).

l : Longueur du chemin optique (cm).



C : Concentration de l'élément (mol/l).

### Analyse SAA du monocristal

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 d'analyse physico-chimique qui ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, polymères semi-cristallins, produits organiques cristallisés) [65]. C'est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux [66].

La diffraction des rayons x, est une méthode d'analyse physico-chimique qui ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, polymères semi-cristallins, produits organiques cristallisés) [65]. C'est une technique de caractérisation structurale des matériaux.

La structure cristalline est caractérisée par une maille élémentaire donnant des familles de plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires {h, k, l}. La distance entre les plans d'une même famille est appelée la distance inter réticulaire  $d_{hkl}$ , elles sont constantes, et caractérisent le cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons 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.

La pénétration du rayonnement dans le cristal suivie par une absorption d'une partie d'énergie permet aux atomes d'exciter avec une émission de radiations dans toutes les directions.

Le faisceau diffracté mesuré résulte de l'ensemble des radiations émises par des plans réticulaires (hkl), selon la loi de Bragg [67]:

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

où :

$n$ : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction,

$\lambda$ : longueur d'onde du rayonnement utilisé,

$d$ : distance réticulaire,

$\theta$  : angle de diffraction.

### **Analyse DRX du monocristal**

La structure cristalline du ligand synthétisé a été déterminée 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".

*Chapitre III*  
*Résultats et Discussions*

### III.1- Isolation et caractérisation du ligand

Le ligand utilisé dans notre travail, a été synthétisé à partir de l'acide diéthylènetriamine et de phénylsalicylate. Il a été isolé à l'état de monocristaux. La caractérisation de  $H_4L^1$  a été faite par spectroscopie infrarouge (IR) et diffraction des rayons X (DRX).

Les propriétés physiques de ce ligand, sont rassemblées dans le tableau suivant :

**Tableau 07:** Propriétés physiques du ligand.

| Ligand   | Formule              | Couleur | F °C | Solubilité       |      |      |         |      |     |
|----------|----------------------|---------|------|------------------|------|------|---------|------|-----|
|          |                      |         |      | H <sub>2</sub> O | MeOH | EtOH | Acétone | DMSO | DMF |
| $H_4L^1$ | $C_{18}H_{21}N_3O_4$ | Blanc   | 130  | S                | S    | Ins  | Ins     | Sc   | Sc  |

S : soluble

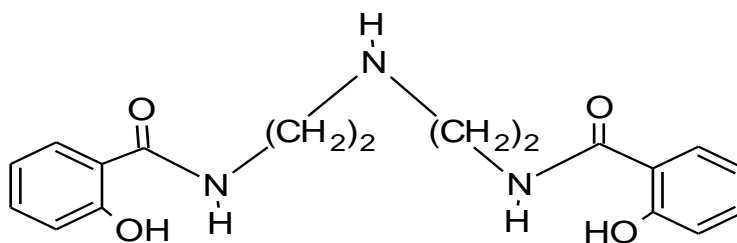
Ins : insoluble

Sc : soluble à chaud

### III.2 Analyses spectrales du ligand $H_4L^1$

#### III.2.1 Analyse du spectre IR

L'enregistrement du spectre IR du ligand  $H_4L^1$  à l'état solide dans le KBr ( **Figure 11**), nous a permis de tirer les bandes suivantes pour la détermination de sa structure .



**Figure 10 :** Structure du ligand  $H_4L^1$

**Tableau 08:** Bandes principales d'absorption IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) du ligand

| <b>Spectre infrarouge</b>        |               |
|----------------------------------|---------------|
| $\nu(\text{OH})$                 | 3460          |
| $\delta(\text{OH}) (\phi)$       | 1211          |
| $\nu(\text{C}=\text{O})$ amide   | 1646          |
| $\nu(\text{NH})$ amide           | 3460          |
| $\nu(\text{NH})$ amine           | 3056          |
| $\delta(\text{NH})$ amide, amine | 1601,<br>1590 |
| $\nu(\text{C}=\text{C})$         | 1472          |
| $\nu(\text{C}-\text{N})$         | 1242<br>1446  |
| $\nu_{\text{C-H}}$ 4H Adjacent   | 756           |
| $\nu(\text{CO})(\phi)$           | 1258          |

Le spectre IR du ligand **H<sub>4</sub>L<sup>1</sup>** représenté dans figure 12, présente une bande à  $3460 \text{ cm}^{-1}$  attribuée au groupement OH. La bande est assez large ce qui indique la présence d'une liaison hydrogène entre le proton phénolique et le groupement carbonyle [68].

La bande d'absorption caractéristique de la vibration d'élongation de la fonction C=O amide, apparaît à  $1646 \text{ cm}^{-1}$  [69].

Le spectre I R présente deux bandes d'absorption à  $3460$  et à  $3056 \text{ cm}^{-1}$ . La première étant large, elle est attribuée à  $\nu\text{OH}$  phénolique et  $\nu\text{N-H}$  amine [70], la deuxième correspond à  $\nu\text{N-H}$  amide [71,72]. Les bandes correspondantes aux vibrations de déformation des fonctions N-H amine et amide apparaissent respectivement à  $1601$  et  $1590 \text{ cm}^{-1}$  [73].

Trois bandes d'absorption situées à 1337, à 1259 et à 1211  $\text{cm}^{-1}$  caractérisent la fonction phénol [74]. Les deux premières sont associées à la vibration d'élongation de la liaison C—O, la deuxième et la troisième aux vibrations de déformation des groupements OH [75-76].

Les vibrations d'élongation  $\sqrt{\text{C-N}}$  sont observables à 1146  $\text{cm}^{-1}$  [77].

L'indentification du cycle aromatique est caractérisé par la présence de deux bandes d'absorption caractéristiques d'une vibration d'élongation  $\sqrt{\text{C=C}}$  à 1462 et 1446  $\text{cm}^{-1}$  [76]. Les absorptions correspondant aux vibrations de déformation hors du plan des liaisons C—H des cycles aromatiques sont situées à 756  $\text{cm}^{-1}$ . Elles sont fines et intenses et apparaissent dans ce domaine pour un noyau aromatique bisubstitué [77].

Les bandes d'absorption associées aux élongations des liaisons C—H aliphatiques et aromatiques qui apparaissent normalement entre 3020 et 2870  $\text{cm}^{-1}$ .

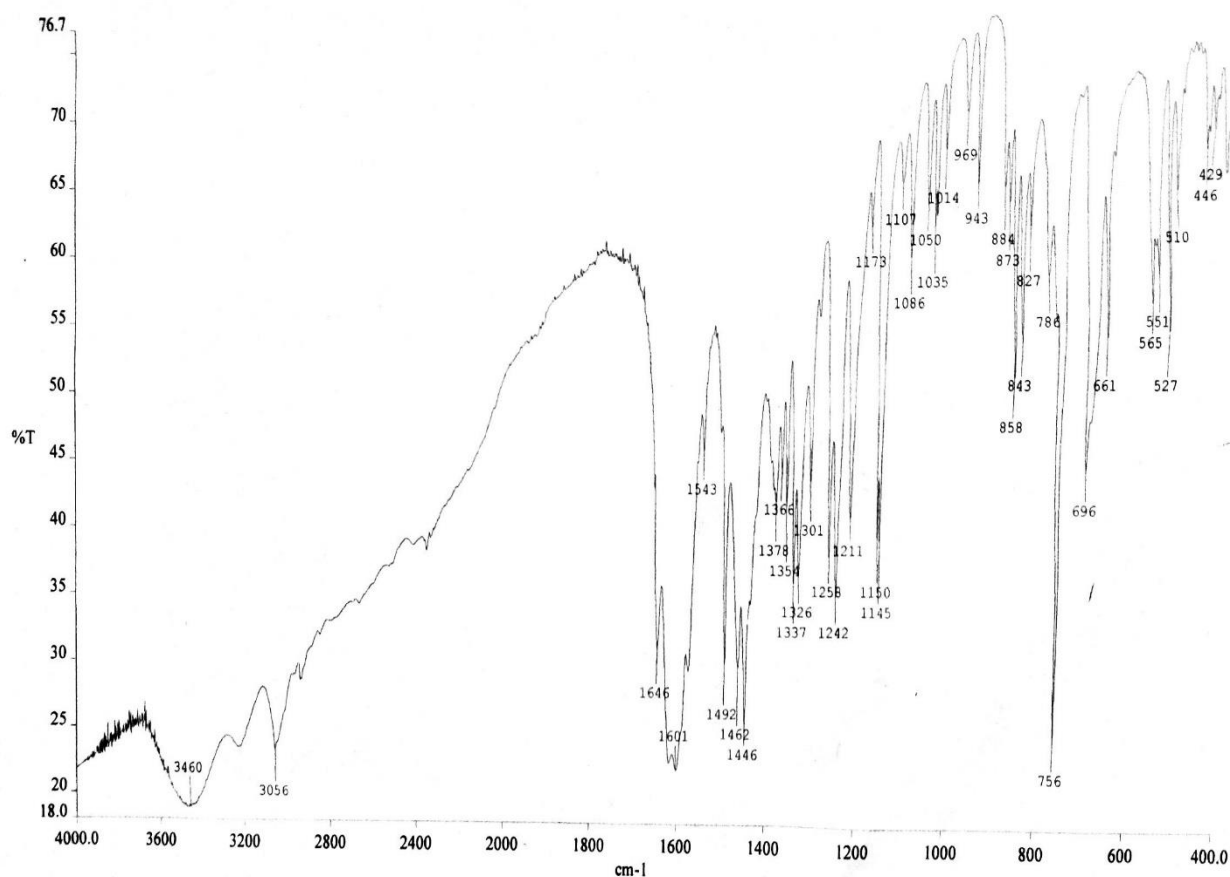


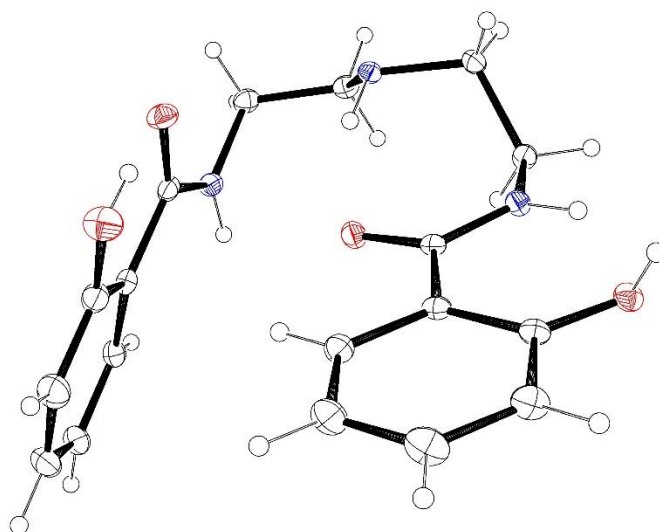
Figure 11 : Spectre IR du ligand  $\text{H}_4\text{L}^1$

## III.2.2 Analyse par diffraction des rayons x

### III.2.2.1 Structure de ( $H_4L^1$ )

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont reportées dans le **tableau 9**. La vue en perspective de la structure cristalline, avec la numérotation des atomes est présentée à la **figure 13**.

Le ligand  $H_4L^1$  cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace  $P 2_1/c$  avec quatre molécules par maille ( $Z = 4$ ). Sa structure est constituée d'une molécule de la 2-hydroxy-N- [2 - ((2 - [(2-hydroxybenzoyl) amino] éthyl) amino) éthyl]benzamide (**Figure13**).



**Figure 12** : Vue en perspective de  $H_4L^1$

La structure de  $H_4L^1$  (Fig.13,) est composée d'une chaîne de diéthylentriamine déprotonnée et reliée, par l'intermédiaire des atomes d'azotes des extrémités, à deux groupes 2-hydroxybenzamide, situés perpendiculaires l'un par rapport à l'autre. La chaîne diéthylène triamine se trouve, d'une part dans le même plan du premier groupement phénolate et d'autre part perpendiculaire au plan du deuxième groupement phénolate. Cette disposition de la molécule facilite la formation de différentes liaisons hydrogène entre les protons amides et les fonctions cétoniques ainsi qu'entre les protons phénoliques et la fonction  $C=O$  amide.

**Tableau 9:** Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour  $H_4L^1$ 

| <b>Données cristallographiques et physiques</b>               |   |
|---|---|
| Composé   | $H_4L^1$  |
| Formule brute   | $C_{18}H_{21}N_3O_4$  |
| Masse molaire ; g.mol <sup>-1</sup>                           | 343.38  |
| Système cristallin  | monoclinique  |
| Groupe d'espace   | $P2_1/c$  |
| a; Å  | 10.775 (2)  |
| b; Å  | 11.668 (2)  |
| c; Å  | 14.290 (3)  |
| $\alpha$ , deg  | 90°   |
| $\beta$ , deg   | 100.572 (3)   |
| $\gamma$ , deg  | 90°   |
| V, Å <sup>3</sup>   | 1766.1 (6)  |
| Z   | 4   |
| Densité calculée ; Mg.m <sup>-3</sup>                         | 1.291   |
| Dimensions du cristal ; mm                                    | 0.30 x 0.28 x 0.12  |
| Coefficient d'absorption (MoK $\alpha$ ) ; mm <sup>-1</sup>   | 0.09  |
| <b>Conditions d'enregistrement des intensités diffractées</b> |   |
| Radiation   | $M_o K\alpha$   |
| Monochromateur  | Graphite  |
| Mode de balayage  | $\varphi$ et $\omega$ scan  |
| Limites des h k l   | $-13 \leq h \leq 13$<br>$-14 \leq k \leq 13$<br>$-12 \leq l \leq 17$              |
| <b>Conditions pour les affinements structuraux</b>            |   |
| Nombre de réflexions enregistrées                             | 3616 avec $I > 3\sigma(I)$  |
| Nombres de variables  | 246   |
| Schéma de pondération   | $1/[\alpha^2 (F_o^2) + (0.0557P)^2 + 0.2173P]$<br>avec $P = (F_o^2 + 2F_c^2) / 3$ |
| R, Rw   | 0.041, 0.118  |



**Tableau 10:** Distances et angles interatomiques pour  $H_4L^1$ 

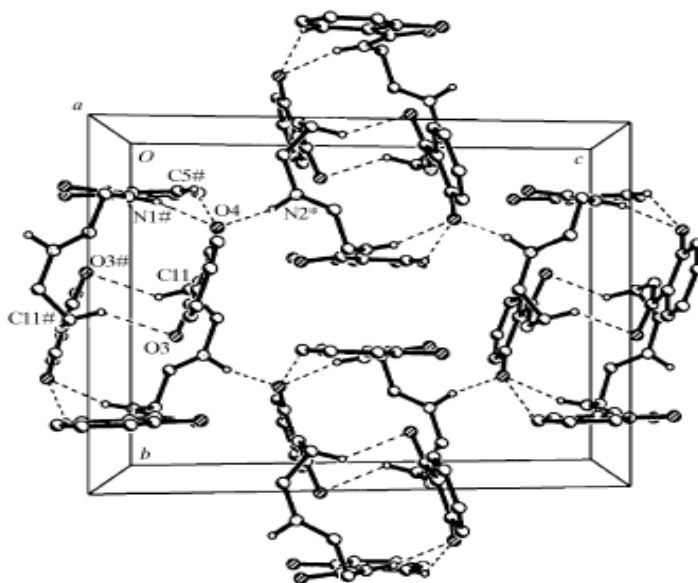
| <u>Distances interatomiques (Å)</u> |             |
|-------------------------------------|-------------|
| O2 – C7                             | 1.251 (2)   |
| O3 – C12                            | 1.244 (2)   |
| N1 – C8                             | 1.448 (2)   |
| N2 – C9                             | 1.479 (2)   |
| N2 – C10                            | 1.490 (2)   |
| N3 – C11                            | 1.452 (2)   |
| <u>Angles interatomiques (°)</u>    |             |
| C7–N1 – C8                          | 121.96 (17) |
| C9 – N2 – C10                       | 114.78 (14) |
| C12 – N3 – C11                      | 123.58 (16) |

Dans le ligand choisi, la diéthylènetriamine agit comme une unité centrale d'espacement organisationnelle qui relie les deux fractions salicylates bidentées en tant que bras pendants, offrant une coordination multidentée allant de deux à quatre ions métalliques.

### III.3 Le réseau cristallin

L'empilement des molécules et la cohésion du cristal (**Figure 14**) sont déterminés par la présence des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires dont les caractéristiques sont rassemblées dans **le tableau 11**

La maille est formée par un système de deux molécules pratiquement parallèles, qui se répètent symétriquement deux à deux.



**Figure 13** : Empilement des molécules de **H<sub>4</sub>L<sup>1</sup>** dans le réseau cristallin

**Tableau 11** : Paramètres des liaisons hydrogène intermoléculaires de **H<sub>4</sub>L<sup>1</sup>**.

| Liaisons hydrogène et géométrie (Å°, °) |            |            |             |            |
|---|------------|------------|-------------|------------|
| D—H···A                                 | D—H        | H···A      | D···A       | D—H···A    |
| N1—H1A···O4 <sup>i</sup>                | 0.8 (2)    | 2.01 (2)   | 2.865 (2)   | 165.7 (18) |
| N2—H2A···O4 <sup>iii</sup>              | 1.04 (2)   | 1.61 (2)   | 2.6342 (19) | 167.0 (19) |
| N2—H2B···O3                             | 0.97 (2)   | 1.75 (2)   | 2.6933 (19) | 163.7 (17) |
| N2—H2B···O2                             | 0.97 (2)   | 2.689 (19) | 3.109 (2)   | 106.5 (13) |
| N3—H3···O4                              | 0.890 (19) | 1.87 (2)   | 2.6475 (19) | 145.4 (18) |
| O1—H1···O2                              | 1.05 (3)   | 1.51 (3)   | 2.518 (2)   | 158 (2)    |
| C5—H5···O4 <sup>i</sup>                 | 0.93       | 2.60       | 3.380 (3)   | 141        |

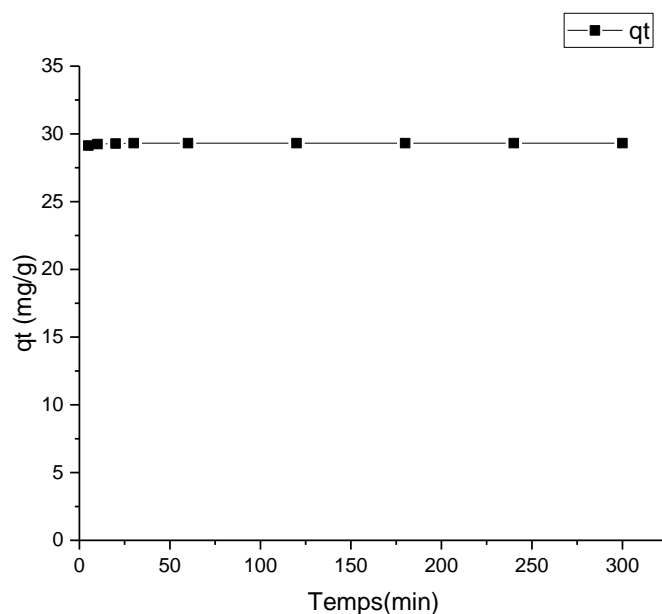
|                            |      |      |           |     |
|----------------------------|------|------|-----------|-----|
| C11—H11B···O3 <sup>i</sup> | 0.97 | 2.71 | 3.413 (2) | 130 |
|----------------------------|------|------|-----------|-----|

### III.4 Etude cinétique

#### III.4.1 Effet du temps de contact

Le ligand étudiés dans cette partie est la : N, N' - (Iminodi-2,1-é thanediyl) bis (2-hydroxy benzamide) ( $H_4L^1$ )

La figure (14), représente l'évolution du pourcentage de métal Cadmium(II) adsorbé / complexé par le ligand ( $H_4L^1$ ) en fonction du temps. Cette dernière montre une allure caractérisée par une forte adsorption de métal lors du contact métal-ligand dès les quatre premières minutes suivies d'un équilibre.



**Figure14 :** Cinétiques de Cp./Ad. du Cadmium(II) sur  $H_4L^1$

L'étude cinétique montre une allure caractérisée par une forte élévation de la quantité du métal adsorbé sur le ligand avec un temps d'équilibre pour le métal égal à environ quatre minutes ce qui prouve que le ligand : N, N' - (Iminodi-2,1-é thanediyl) bis (2-hydroxy benzamide) ( $H_4L^1$ ) est un bon adsorbant des métaux.

Ces résultats peuvent être expliqués par la présence de plusieurs sites potentiels donneurs tels que les doublets libres du soufre, de l'azote et les liaisons  $\pi$  de l'imine et du noyau aromatique, intervenant dans le contact avec les métaux.

**Tableau 12** : Résultats obtenus de l'étude cinétique à l'équilibre

| Métal       | Quantité fixée à l'équilibre<br>(mg/g) | Temps d'équilibre (min) |
|-------------|--|-------------------------|
| Cadmium(II) | 29.31                                  | 4                       |

#### III.4.1.2 Déterminations des constantes de vitesse

Dans la cinétique chimique, la constante de vitesse  $k$  est une mesure de la vitesse d'une réaction chimique.

La constante de vitesse d'adsorption est déterminée à partir des graphes du premier ordre, pseudo-second ordre et du second ordre comme suit :

1°) Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption  $K_v$  est donnée par la relation suivante :

$$\text{Log } (q_e - q_t)/q_e = - K_v \cdot t / 2,3$$

La valeur de  $K_v$  est déterminée à partir de la courbe  $\text{Log } (q_e - q_t)/q_e$  en fonction du **temps**.

2°) Pour le pseudo second ordre, la constante de vitesse  $K$  est donnée par la relation suivante :

$$t/q_t = K \cdot q_e^2/2 + t/q_e$$

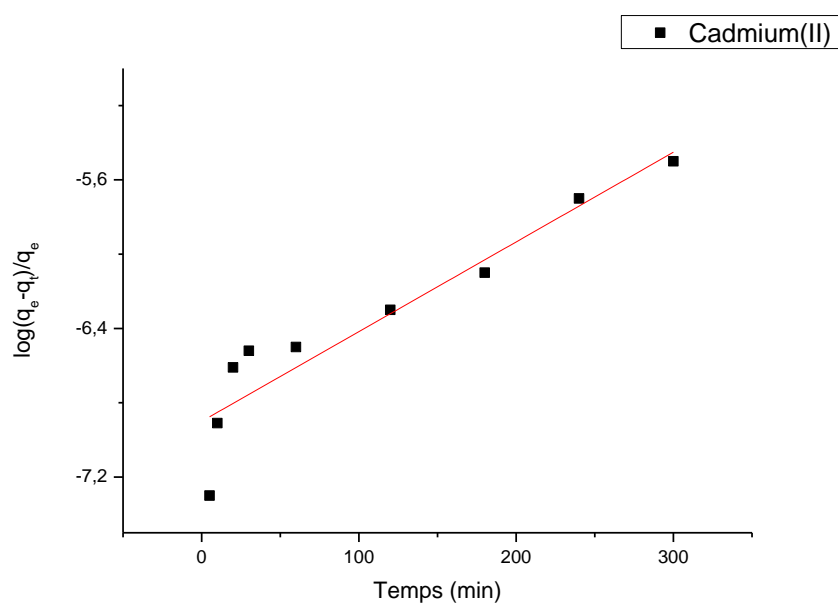
La valeur de  $K_v$  est déterminée à partir de la courbe  $\text{Log } (q_e - q_t)/q_e$  en fonction du temps.

3°) Pour le second ordre, la constante de vitesse d'adsorption ( $k$ ) est donnée par la relation suivante :

$$1/(q_e - q_t) = 1/q_e + kt$$

Ou  $K_v$  est déterminée à partir de la courbe  $1/(q_e - q_t)$  en fonction du temps

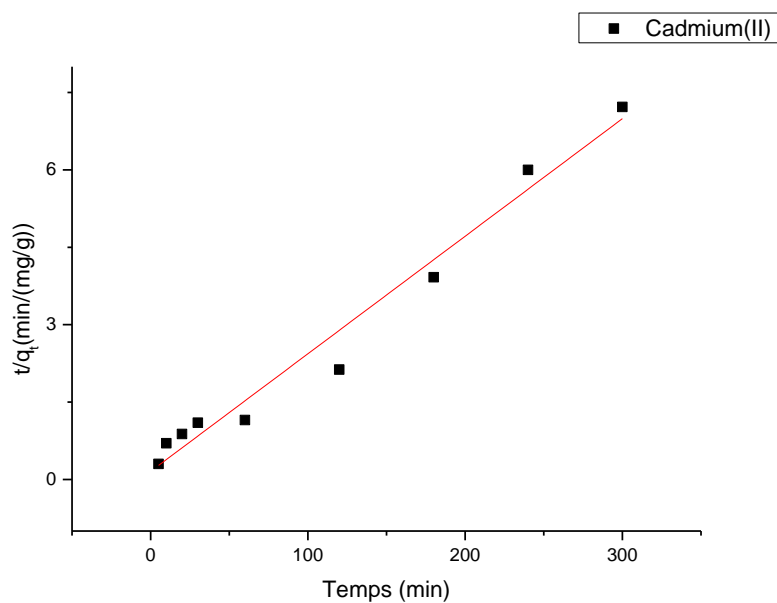
Les résultats ainsi obtenus sont présentés dans les figures ( 15 , 16 , 17 ) respectivement pour le premier ordre, pseudo-seconde ordre et seconde ordre d'adsorption de métal lourd par le ligand (  $H_4L^1$  ).



**Figure 15 :** Détermination des constantes de vitesse du 1<sup>er</sup> ordre de Cd/Ad du cadmium(II) sur le  $H_4L^1$

**Tableau 13:** Constante de vitesse du premier ordre

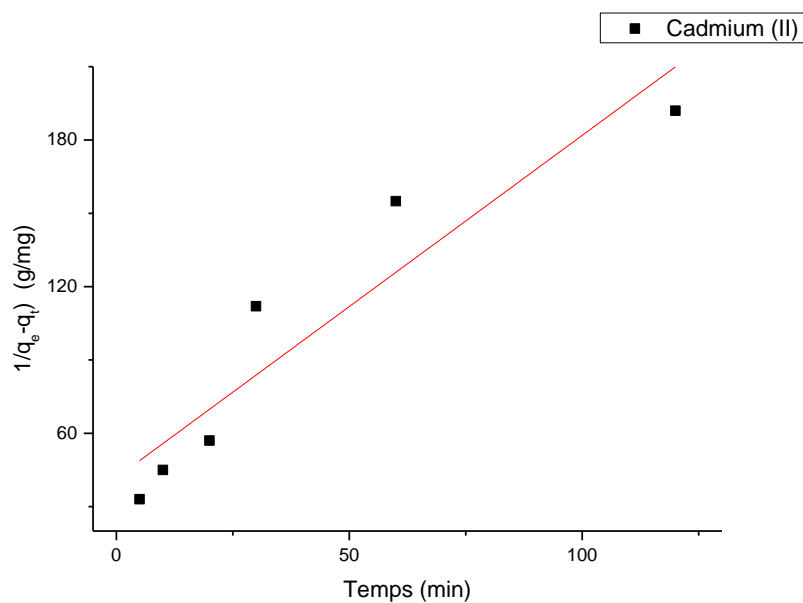
| Métal       | $K_v$ ( $\text{min}^{-1}$ ) | $q_e$ (mg/g)<br>(exp) | $R^2$ |
|-------------|-----------------------------|-----------------------|-------|
| cadmium(II) | 0.153                       | 29.31                 | 0.93  |



**Figure 16:** Détermination des constante de vitesse constantes du pseudo second ordre de Cp/Ad du cadmium(II) sur  $H_4L^1$

**Tableau 14:** Constante de vitesse du pseudo second ordre

| Métal       | $K' \cdot 10^{-5}$<br>g/mg | (min | $q_e$ (mg/g)<br>(Cal) | $R^2$ |
|-------------|----------------------------|------|-----------------------|-------|
| cadmium(II) | 7.98                       |      | 29.38                 | 1     |



**Figure 17 :** Détermination des constantes de vitesse du second ordre de Cp./Ad du cadmium(II) sur le  $H_4L^1$

**Tableau 15:** Constante de vitesse du second

| Métal       | $K \cdot 10^{-2}$<br>(min <sup>-1</sup> ·g/mg) | q <sub>e</sub> (mg/g)<br>(Cal) | R <sup>-2</sup> |
|-------------|--|--------------------------------|-----------------|
| cadmium(II) | 8.22   | 29.01                          | 0.98            |

**Tableau 16 :** Comparaison de la quantité Cp./Ad. de métal à l'équilibre par  $H_4L^1$  entre l'expérience et le modèle utilisé

| Métal       | q <sub>e</sub> exp<br>(mg/g) | q <sub>e</sub> cal (mg/g)<br>Pseudo second<br>Ordre | q <sub>e</sub> cal<br>(mg/g)<br>Second<br>ordre |
|-------------|------------------------------|---|---|
| cadmium(II) | 29.31                        | 29.38   | 29.01   |

## Conclusion

D'après les résultats montrés sur **les tableaux (13, 14, 15, 16)** nous remarquons que le modèle du pseudo second ordre est le plus adéquat pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption de métal lourd par le nouveau ligand synthétisé **H<sub>4</sub>L<sup>1</sup>** et représente un bon coefficient de corrélation ( $R^2=1$ ).

**Le tableau (23)** 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 de métal lourd utilisé par le ligand est le pseudo second ordre.



# *Conclusion*

## Conclusion

L'objectif principal de notre travail, est d'essayer de fixer des ions métalliques sur de nouveaux supports synthétiques. Pour cela, nous nous sommes intéressés à la possibilité d'élimination d'un métal tel que le cadmium ceci par complexation/Adsorption en utilisant un ligand organique, le N, N' - (Iminodi-2,1-éthanediyl) bis (2-hyd roxybenzamide) (**H<sub>4</sub>L<sup>1</sup>**).

Le choix du ligand synthétisé a été effectué à cause de sa structure polydentate, possédant plusieurs sites potentiels donneurs susceptible d'éliminer les métaux lourds de l'eau.

Différentes méthodes de caractérisation telle que la spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons x ont permis de mettre en évidence sa structure.

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

L'analyse par diffraction des rayons x, a confirmé l'architecture du ligand et a montré que ce ligand peut former des liaisons hydrogènes, par conséquent, peut intervenir dans l'adsorption.

L'analyse par absorption atomique, nous a permis de savoir la quantité du métal enlevée de l'eau.

Les cinétiques d'adsorption du cadmium(II) par le N, N' - (Iminodi-2,1- éthanediyl) bis (2-hyd roxybenzamide) (**H<sub>4</sub>L<sup>1</sup>**) montrent que ce Ligand est un bon adsorbant des polluants en solution aqueuse, la quantité du cadmium enlevé est 98.24 %.

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

Ce mémoire représente une ébauche d'un travail qui peut avoir un intérêt important dans l'environnement qui est l'élimination des métaux lourds de l'eau.

## *Conclusion*

Nos perspectives sont de continuer ce travail par l'étude d'autres paramètres tels que la température, le pH ainsi que de tester ce type de matériau pour la dépollution des eaux usées.



*Références  
Bibliographiques*

## LISTE DES REFERENCES

- [1] Y.-S. Wang, C.-H. Shen, Y.-H. Yang, J.-K. Zhu, B.-R. Bao, J. Radioanal, Nucl. Chem. Lett. 213 (1996) 199.
- [2] P. Beer, M.G.B. Drew, A. Grieve, M. Kan, P.B. Leeson, G. Nicholson, M.I. Ogden, G. Willilams, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1996) 1117.
- [3] G.M. Nair, G.R. Mahajan, D.R. Prabhu, J. Radioanal, Nucl. Chem. 1991 (1995) 323.
- [4] G.M. Gasparini, G. Grossi, Solv. Extr. Ion Exch. 4 (1986) 1233.
- [5] P. Venugopal, V. Ravinde , P. Lingaiah, “Structural studies of metal complexes containing amide ligands”, Proc. Indian Acad.Sci. (Chem. Sci.), Vol. 104, February 1992, pp. 1-8.
- [6] BY Millan , E. Bull, Stanley, K. Miladan, ND. Joseph E. Willif, “Amides as Ligands. I. Metallic Complexes of N,N-Dimethylacetamide” , Vol. 2, April, 1963,pp 303-306
- [7] Ruider, S. A.; Maulide, N. Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54 (47), 13856-13858.
- [8] M. Nonoyama and K. Yamasaki, Inorg. Chim. Acta, 7, 373 (1973).
- [9] M. Nonoyama and K. Yamasaki, Inorg. Chim. Acta, 3, 585 (1969).
- [10] O. Clement, B.M. Rapko, B.P. Hay, “Structural aspects of metal–amide complexes” , Coordination Chemistry Reviews,vol 170 , September 1997, pp 203–243
- [11] Yanming D, Hong Y , Tina G , Lijuan W, “Dérivés de N- alkyldésoxyojirimycine avec une nouvelle substitution terminale d'amide tertiaire pour le traitement des infections par le virus de la diarrhée virale bovine (BVDV), la dengue et le virus Tacaribe ”, Lettres de chimie bioorganique et médicinal, Volume 23, 1 er avril 2013, pp 2172-2176
- [12] Montalbetti CAGN, Falque V, “Amide bond formation and peptide coupling ”, Tetrahedron ,Vol : 61,2005,pp :10827-10852.
- [13] Albericio F, “Developments in peptide and amide synthesis ”, Curr Opin Chem Biol,Vol : 8,2004,pp211-221.
- [14] Senthilkumar Muthaiah, Subhash Chandra Ghosh, Joo-Eun Jee, Cheng Chen, Jian Zhang, and Soon Hyeok Hong, “ Direct Amide Synthesis from Either Alcohols or Aldehydes with

## LISTE DES REFERENCES

Amines: Activity of Ru(II) Hydride and Ru(0) Complexes ”, J. Org. Chem. Vol. 75, No. 9, 2010, pp 302-306

[15] MK. Renuka, V. Gayathri, “Synthesis of secondary amides by direct amidation using polymer supported copper(II) complex”, Polyhedron (2018),

[16] L. Skulski, G.C. Palmer, M. Calvin, Tetrahedron Lett. Vol :26, 1963, pp : 1773.

[17] Sihem Yebdri, Oussama Nehar, Radia Mahboub, Thierry Roisnel, Leila Boukli-Hacene, Samira Louhibi, “ Characterizations of crystalline structure and catalytic activity of Zwitterionic imidazole derivatives”, Journal of Molecular Structure, 1193,2019, pp : 45-52.

[18] S. Scheiner, “Hydrogen Bonding: A Theoretical Perspective”, Oxford University Press, 1997. G. A. Jeffrey, An Introduction to Hydrogen Bonding”; Oxford University Press: New York, 1997. J. W. Steed, J. L. Atwood, Supramolecular Chemistry; John Wiley&Sons: Chichester, 2000.

[19] S. H. Gellman, Acc. Chem. Res. 31 (1998) 173. T. Steiner, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 48. M. Karabacak, E. Kose, A. Atac, Spectrochim. Acta A 91 (2012) 83. D. Tzeli, I. D. Petsalakis, G. Theodorakopoulos, D.Ajami, J. Jr. Rebek, Int. J. Quant. Chem. 113 (2013) 734. Z. Moosavi-Tekyeh, S. F. Tayyari, Spectrochim. Acta A 135 (2015) 820.

[20] Xiu-Li Wang\*, Jian Luan, Qi-Lin Lu, Hong-Yan Lin, Chuang Xu, Guo-Cheng Liu , “ Four new metaleorganic complexes by tuning the spacer length of flexible bis-pyridylebis-amide ligands: Assembly, structures and properties ”, Journal of Organometallic Chemistry, Vol : 740,2013, pp :17-25

[21] Geó.B.V. Lima, J.C. Bueno, A.F. da Silva, A.N. Carneiro Neto, R.T. Moura, E.E.S. Teotonio, O.L. Malta, W.M. Faustino, “Novel trivalent europium  $\beta$ -diketonate complexes with N-(pyridine-2-yl) amides and N-(pyrimidine-2-yl)amides as ancillary ligands: Photophysical properties and theoretical structural modeling”, Journal of Luminescence (2019),

[22] Samira Louhibi , Aicha Yacouta Nour , Laure Vendier , Jean-Pierre Costes , Jean-Pierre Tuchagues, “Polynuclear 3d complexes based on potentially tetra-anionic

## LISTE DES REFERENCES

heptadentate ligands including amido, amino and phenoxo donors: Synthesis, crystal structure and magnetic properties”, *Polyhedron*, Vol : 26 ,2007, pp :3448–3454

[23] X.-Y. Yu, Y. Fu, J.-T. Fu, J.-N. Xu, Y.-N. Luo, Y.-Y. Yang, X.-S. Qu, J. Zhang,

S.-L. Lu, “ Two novel zinc(II) coordination polymers constructed from in situ amidation ligands ”, *Journal of Molecular Structure* (2018).

[24] Valeur E, Bradley M, “ Amide bond formation: beyond the myth of coupling reagents ”, *Chem Soc Rev*, Vol : 38, 2009, pp 606-631.

[25] Constable DJC, Dunn PJ, Hayler JD, Humphrey GR, Leazer JL, Linderman RJ, Lorenz K, Manley J, Pearlman BA, Wells A, Zaks A, Zhang TY, “Key green chemistry research areas-a perspective from pharmaceutical manufacturers ”, *Green Chem*, Vol : 9,2007, pp : 411-420.

[26] Patchett AA Extrusions in drug discovery, *J Med Chem*, Vol : 36,1993 pp :2051–2058.

[27] Benayed Houari, Samira Louhibi, Khadidja Tizaoui, Leila Boukli-hacene, Belkacem Benguella, Thierry Roisnel, Vincent Dorcet, “New synthetic material removing heavy metals from aqueous solutions and wastewater”, *Arabian Journal of Chemistry*, Vol :12,2019,pp :5040–5048.

[28] Ghali Souad, “ ÉTUDE DE LA CARBONISATION D’UN PRÉCURSEUR VÉGÉTAL, LES NOYAUX D’OLIVESUTILISATION DANS LE TRAITEMENT DES EAUX”, Mémoire de Magister, l’université du 20 août 1955 – SKIKDA,2008

[29] Paulina A.K., Ashlee J.H., Omar K.F., Sanjit N., “Metal–organic frameworks for heavy metal removal from water ” . *Coordination Chemistry Reviews*, Vol :358,2018, pp :92–107.

[30] Sedira N ., Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes ; Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012-2013.

[31] Kadouche S., Utilisations des biomatériaux dans le traitement des eaux, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2013.

[32] [http://www.uoguelph.ca/cntc/publicat/toxtalk/french\\_toxtalk\\_w99.shtml](http://www.uoguelph.ca/cntc/publicat/toxtalk/french_toxtalk_w99.shtml)



## LISTE DES REFERENCES

- [33] Fiche toxicologique IRERIS: <http://www.ineris.fr>
- [34] Blatt H.G., Sykes R.M., Sweney T.L., Management of toxic and hazardous wasters, Chelsea,1999.
- [35] le décret exécutif n° 06-141 du 19 avril 2006 a pour objet de définir les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels
- [36] Crine M., Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Turbine de l'eau (N°561) 1993. pp :3-19.
- [37]H.BOULKRAH, “ Etude comparative de l'adsorption des ions de plomb sur différents adsorbants ”, mémoire de magister, université de Skikda,2008
- [38] HMuftah E.H., Sulaiman A., Aanal A.A., “Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon”. Chemical,Engineering Journal. United. Arab. Emirates, Vol:162,2010, pp :997-1005.
- [39] C.Astier, “Adsorption des éléments traces métalliques par les écorces forestières, un co-produit de la filière bois. Optimisation des propriétés par modifications induites par voies chimique et biologique ”.thèse de doctorat, Université de Limoges,2010
- [40] Mahan, B.H., 1987. Química. Curso Universitario. Fondo Educativo Interamericano S.A.
- [41] N.BABAKHOUYA, “Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels”, mémoire de magister, université de Boumerdes,2010
- [42] J.M.Stellman, “Encyclopédie de sécurité et de santé au travail”, bureau international du travail. Volume 2, 3ème édition, Genève,2000
- [43] HSDB 2001 - Cadmium. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine.<http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.
- [44] Wright D.A., Welbourn P., Environmental toxicology. CambridgeUniversityPress, 2002. Pp :274-280.

## LISTE DES REFERENCES

- [45] Shigematsu I., Kitamaru S., Takeuchi J., Minowa M., Nagai M., Usui T., Fukushima M., 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.
- [46] Diard P., Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations D'épuration. Mise en oeuvre d'un procédé de Biosorption à contre-courant, Thèse de Doctorat De l'INSA Lyon, France, 1996.
- [47] Ababsa A.M., "Elimination des métaux lourds par Ultrafiltration-Complexation: Etude expérimentale de l'ultrafiltration", Mémoire de magister, Université-Souk ahras, 2013.
- [48] Kadouche S., Utilisations des biomatériaux dans le traitement des eaux, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2013.
- [49] Lu W., "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.
- [50] Budries N., "Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne", Thèse de Magister ENP Alger, 1997.
- [51] Azzoug S., Thèse de magistère U.S.T.H Alger, 1995.
- [52] Degrémont, Jérôme M., Mémento technique de l'eau ; Ed. du cinquantième T1, 1989.
- [53] Randall J.M., Hautala E., Waiss A., "Removal and recycling of heavy metal ions from mining and industrial waste streams with agricultural by products, Proceedings of the 4th Mineral Waste Utilisation Symposium", Chicago, Illinois, 1974. pp :329-334.
- [54] K.Y. Foo et B. H. Hameed, "An overview of dye removal via activated carbon adsorption process", Desalination and Water Treatment, Vol 19, 2010, pp: 255-274
- [55] G.P Atheba, "Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé", thèse de doctorat, Université de Metz, 2009
- [56] Rodier J., L'analyse de l'eau: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer. 8ème Edition. Dunod, Paris, 2005.

## LISTE DES REFERENCES

- [57] TANDIA C.T., Contrôle ET suivi de la qualité des eaux usées, protocole de détermination des paramètres physico-chimiques ET bactériologiques. CREPA Janvier 2007.
- [58] Rabeh A.A., Elimination des métaux lourds (Cd, Pb, Cr, Zn et As) des eaux usées industriels et naturelles par le procédé d'infiltration-percolation, Institut marocain de l'Information Scientifique et Techniques, 2012.
- [59] Rejsek F., Analyse des eaux: Aspects réglementaires et techniques. Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine (CRDP). Bordeaux, 2002. 358.
- [60] Analyse physique-chimique, fiche par l'équipe technique du RÉFEA.
- [61] Dyer J.R., Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques. (Dunod), (1970). 152
- [62] Zeydoun S., Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton RMN H, Cours: Méthodes spectroscopiques (chap 4), Université de science REBAT, 2015.
- [63] Benayad H., Synthèse, Caractérisation et Application dans l'environnement d'un nouveau ligand, dérivé de la Thiosemicarbazone, Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaid, 2013.
- [64] Pradyt I., Patnaik., Dean's Analytical Chemistry Handbook (McGraw-Hill Handbooks). Second edition. 2004.p.1114.
- [65] Chelouche S., 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.
- [66] Hana B.S., Mohammed M., Siti N.A.H., Shayma A.S., Synthesis, characterization and structural studies of binuclear nickel(II) complexes derived from dihydroxybenzaldehyde thiosemicarbazones, bridged by 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane. Arabian Journal of Chemistry, 2016. 9: S1935–S1942.
- [67] Chattopadhyaya S., Liand X., Bohn P.W., 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.
- [68] Tables de fréquence des vibrations de valence caractéristiques en IR
- [69] M. Doring, M. Ciesielski, O. Walterand, H. Gorls, Eur. J. Inorg. Chem. 2002, 1615.
- [70] G. Parkin, Chem. Commun. 1971 (2000).
- [71] W. Starosta and J. Leciejewicz, Acta Cryst. 2006, E62.p : 2648.
- [72] I. C. Logan, M. P. Fox, I. H. Morgan, A. M. Makohon, C. I. Pfau, I. Gen.

## LISTE DES REFERENCES

- [73] Y. Tian, C. Duan, C. Zhao, X. You, *Inorg. Chem.*, 1997, 36. p : 1247.
- [74] Tables de fréquence des vibrations de valence caractéristiques en IR.
- [75] Parkin G. *Chem. Commun*, 2000. 1971 .
- [76] Starosta W., and Leciejewicz J. *Acta Cryst*, 2006. E62: p. 2648.
- [77] Logan I.C., Fox M.P., Morgan I.H., Makohon A.M., Pfau I.C., *Gen 1. Virol*, 1975. 28: p. 271.

## Résumé

L'objectif des travaux réalisés dans ce mémoire est l'élimination des métaux lourds par complexation / adsorption en utilisant un nouveau ligand organique le N, N' - **(Iminodi-2,1-éthanediyl) bis (2-hyd roxybenzamide) (H4L<sup>1</sup>)**. Le choix du ligand synthétisé été effectué pour sa structure polydentate, possédant plusieurs sites potentiels donneurs susceptible de chélater les métaux lourds dans l'eau. Les études cinétiques d'adsorption étudiées sur le N, N' - **(Iminodi-2,1-éthanediyl) bis (2-hyd roxybenzamide) (H4L<sup>1</sup>)** montrent que ce ligand est de bon adsorbant des polluants métalliques en solution aqueuse . Ce résultat a été confirmé dans le cadre de dépollution d'une eau usée.

## ملخص

الهدف من العمل الذي تم تنفيذه في هذه الأطروحة هو القضاء على المعادن الثقيلة عن طريق التعقيد / الامتزاز باستخدام ليقان عضوي جديد 2-هيدروكسي- إيثيل { أمينو} إيثيل] بنزاميد . تم اختيار الليقان المركب لهيكلة متعدد الطبقات ، حيث يحتوي على العديد من المواقع المانحة المحتملة القادرة على تخليب المعادن الثقيلة في الماء. تُظهر دراسات حركية أن هذا المركب 2-هيدروكسي- إيثيل { أمينو} إيثيل] بنزاميد عبارة عن مادة ماصة جيدة للملوثات المعدنية في محلول مائي. تم تأكيد هذه النتيجة في سياق إزالة التلوث من مياه الصرف الصحي

## Abstract

The objective of the work carried out in this thesis is the elimination of heavy metals by complexation / adsorption using a new organic ligand N, N' - **(Iminodi-2,1-ethanediyl) bis (2-hyd roxybenzamide) (H4L<sup>1</sup>)** . The choice of ligand synthesized was made for its polydentate structure, with several potential donor sites capable of chelating heavy metals in water. The kinetic studies of adsorption studied on N, N' - **(Iminodi-2,1-ethanediyl) bis (2-hyd roxybenzamide) (H4L<sup>1</sup>)** show that these last ligand are good adsorbents of metallic pollutants in aqueous solution . This result has been confirmed in the context of depollution of waste water.











