



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 :

Melles : Bendellaa Raméla Chahinez et Mehiaoui wassila

Sur le thème

Contribution d'un adsorbant de synthèse à l'élimination des métaux lourds des solutions aqueuses

Soutenu publiquement le 10 juin 2019 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme BOUKLI-HACENE Leila	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
Mme LOUHIBI Samira	Professeure	Université de Tlemcen	Encadrante
Mr GUNFOUD Fouad	Maître de conférences	Université de Tlemcen	Examineur

*Laboratoire Matériaux et Structures (LMS)
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciement

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

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

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

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

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

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

Dédicace

Nous dédions ce noble travail à :

*À ma très chère grande mère Hafis Aicha que
dieu ait pitié d'elle, qui a toujours voulu me voir ce
jour-là*

*À nos très chers parents qui ont toujours veillé sur
nous*

À nos frères et sœurs

À nos collègues et nos amis

À toutes nos familles

Sommaire

Liste des abréviations.

Liste des figures.

Liste des tableaux.

INTRODUCTION.....	1
Chapitre I : ETUDES BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
I. INTRODUCTION.....	4
I.1 THIOSEMICARBAZIDE.....	4
I.2. THIOSEMICARBAZONE	5
I.2.1. Présentation des thiosemicarbazones	6
I.2.1.1. Tautomérie.....	6
I.2.1.2. Géométrie cis-trans des thiosemicarbazones.....	7
I.2.1.3. Liaisons hydrogène.....	8
I.2.2. Complexes métalliques des thiosemicarbazones	8
I.2.2.1. Complexes mononucléaires avec une thiosemicarbazone monodentée.....	9
I.2.2.2. Complexes mononucléaires avec une thiosemicarbazone bidentée.....	10
I.2.2.3. Complexes mononucléaires avec une thiosemicarbazone tridentée.....	11
I.2.2.4. Complexes polynucléaires.....	11
I.2.3. Applications pharmacologiques.....	12
II. METAUX ET ENVIRONNEMENT.....	12
II.1 Introduction.....	12
II.2 définition.....	12
II.2.1 Métaux essentiels.....	13
II.2.2 Métaux toxiques.....	13
II.3. Effet sur la santé.....	13
II.4. Effet sur l'environnement.....	14
II.5. Normes.....	14
II.6. Plomb.....	15

II.6.1. Définition.....	15
II.6.2 Toxicité.....	15
II.6.3.Impact sur l'environnement.....	16
II.7. Le Cuivre.....	16
II.7.1. Définition.....	16
II.7.2 Toxicité.....	17
II.7.3 Impacte sur l'environnement.....	17
II.8. Cadmium.....	17
II.8.1. Définition.....	17
II.8.2.Toxicité.....	18
II.8.3.Impact sur l'environnement.....	18
II.9.Procédés de décontamination métallique de l'eau.....	18
II.9.1 Procédé de transfert liquide-solide.....	18
II.9.2. Procédés de transfert membranaire.....	21
II.9.3. Procédés biologiques.....	22
II.10.Adsorption.....	22
II.10.1. Classification des phénomènes d'adsorption.....	22
II.11. Paramètres physico- chimiques de l'eau.....	23
Chapitre II : Matériels et méthodes.....	25
II.1 Synthèse du ligand (2E)-2-benzylidenehydrazine-1-carbothioamide (2BHCT).....	26
II.2 Cinétique d'adsorption : Mode opératoire.....	26
II.3 Méthodes de caractérisation.....	27
II.3.1 Analyses Spectrales.....	27
II.3.1.1 Spectroscopie Infra-Rouge.....	27
II.3.1.2 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN.....	28
II.3.1.3 Spectroscopie d'absorption atomique.....	28
II.3.2 Diffraction des Rayons X (DRX).....	29

II.4 Caractéristiques de l'eau usée.....	30
Chapitre III : Résultats et Discussions.....	31
III.1- Isolation et caractérisation du ligand.....	32
III.2 Analyses spectrales du ligand 2BHCT.....	32
III.2.1 Analyse du spectre IR.....	32
III.2.2 Analyse par diffraction des rayons x.....	34
III.2.2.1. Structure de laThiosemicarbazone de (2E)-2-benzylidenehydrazine-1-carbothioamide (2BHCT).....	34
III.4 Etude cinétique.....	39
III.4.1 Effet du temps de contact.....	39
III.4.1.2 Déterminations des constantes de vitesse.....	44
III.4.2 Influence de la température.....	48
III.4.2.1 Déterminations du type d'interaction métal – ligand : Paramètre thermodynamique.....	52
III.4.3 Influence du pH.....	55
III.5 Caractéristiques des eaux usées.....	59
III.6 Application du ligand 2BHCT et le thiosemicarbazide dans le traitement de l'eau usée.....	59
Conclusion.....	62
Références Bibliographique.....	65

Liste des abréviations

2BHCT : Ligand Thiosemicarbazone de (2E)benzylidenehydrazine-1-carbothioamide

Cal : Calculé

CHCl₃ : Chloroforme

IR : Infrarouge

RX : Rayon X

RMN 1H : Résonance magnétique nucléaire du proton

MeOH : Méthanol

EtOH : Ethanol

Exp : Expérimentale

ppm : Partie par million

TCA : Thiophène-3-carboxaldéhyde

TSCH : Thiosemicarbazone monohydrate

MSTSC : 3-méthoxy-salicylaldéhyde thiosemicarbazone

s : symétrique

a : asymétrique

S : Soluble

INS : Insoluble

Cp : Complexation / complexé

Ad : Adsorption / Adsorbé

Liste des tableaux

Tableau 1: Mode de coordination dans les complexes de thiosemicarbazones.....	9
Tableau 2 : Classification périodique des éléments	13
Tableau 3 : Normes de rejet d'effluent en Algérie	14
Tableau 4 : Normes de rejets industriels de quelques pays industriel [34]	14
Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb [77]	15
Tableau 6 : Propriétés chimiques du cuivre.....	16
Tableau 7 : Propriétés chimiques du cadmium.....	17
Tableau 8 : Propriétés physiques du ligand.	32
Tableau 9 : Bandes principales d'adsorption IR (cm^{-1}) du ligand.....	33
Tableau 10: Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour 2BHCT	36
Tableau 11 : Distances et angles interatomiques pour 2BHCT	37
Tableau 12: Paramètres des liaisons hydrogène intermoléculaires de 2BHCT	39
Tableau 13: Résultats obtenus à l'équilibre (2BHCT).....	43
Tableau 14 : Résultats obtenus à l'équilibre (Thiosemicarbazide)	43
Tableau 15 : Paramètres spécifiques des métaux étudiés	43
Tableau 16 : Constante de vitesse du premier ordre (2BHCT).....	45
Tableau 17 : Constante de vitesse du premier ordre (Thiosemicarbazide)	45
Tableau 18: Constante de vitesse du pseudo second ordre (2BHCT).....	46
Tableau 19 : Constante de vitesse du pseudo second ordre (Thiosemicarbazide).....	46
Tableau 20: Constante de vitesse du second ordre (2BHCT)	47
Tableau 21: Constante de vitesse du second ordre (Thiosemicarbazide)	47
Tableau 22 : Comparaison de la quantité Cp./Ad. des différents métaux à l'équilibre par le 2BHCT entre l'expérience et le modèle utilisé	48
Tableau 23 : Comparaison de la quantité Cp./Ad. des différents métaux à l'équilibre par la Thiosemicarbazide entre l'expérience et le modèle utilisé	48

Tableau 24: la quantité d'adsorption des métaux lourds à 10°,20°et 50°C par le 2BHCT	52
Tableau 25: la quantité d'adsorption des métaux lourds à 10°,20°et 50°C par le Thiosemicarbazide	52
Tableau 26: Paramètres thermodynamiques de Cp./Ad. des métaux lourds par le ligand 2BHCT	53
Tableau 27: Paramètres thermodynamiques de Cp./Ad. des métaux lourds par le Thiosemicarbazide	54

Listes des figures

Figure 1 : Préparation de thiosemicarbazone.....	4
Figure 2 : structure générale de la thiosemicarbazide.....	4
Figure 3 : Dérivés de la thiosemicarbazide.....	5
Figure 4 : Préparation de la thiosemicarbazide.....	5
Figure 5 : Tautomérie de thiosemicarbazone : (1): Forme Thioamido; (2) et (3) Formes Thioliques	7
Figure 6 : Géométrie des thiosemicarbazones	7
Figure 7 : liaisons hydrogène intermoléculaires de la TSCH.....	8
Figure 8 : Complexes de la thiosemicarbazone du 4-méthoxybenzaldéhyde	10
Figure 9 : Complexe de cuivre (II) de la thiosemicarbazone du 3- furaldéhyde	10
Figure10 : Complexe de nickel(II), cobalt(III) avec la thiosemicarbazone de l'acide glyoxylique	11
Figure11 : Ligand MSTSC	11
Figure 11.1 : Complexe de nickel (II) avec le MSTSC	11
Figure12 : Sphère de coordination et de complexation	20
Figure13 : (2E)-2-benzylidenehydrazine-1-carbothioamide	26
Figure14 : domaine de l'IR dans le spectre électromagnétique.....	27
Figure15 : Structure du ligand 2BHCT	32
Figure16 : Spectre IR du ligand 2BHCT	34
Figure17 : Vue en perspective de 2BHCT avec numérotation des atomes.....	35
Figure18 : Empilement des molécules de 2BHCT dans le réseau cristallin	38
Figure19 : Cinétiques de Cp./Ad. du Pb(II) sur le 2BHCT	40
Figure20 : Cinétiques de Cp./Ad. du Pb(II) sur la thiosemicarbazide	40
Figure21 : Cinétiques de Cp./Ad. du Cu(II) sur le 2BHCT	40
Figure22 : Cinétiques de Cp./Ad. du Cu(II) sur la thiosemicarbazide	40
Figure23 : Cinétiques de Cp./Ad. du Cd(II) sur le 2BHCT	41

Figure24: Cinétiques de Cp./Ad. du Cd(II) sur la thiosemicarbazide	41
Figure25: Cinétiques de Cp./Ad. du Pb(II),Cu(II) et Cd(II) par 2BHCT	42
Figure26: Cinétiques de Cp./Ad. du Pb(II),Cu(II) et Cd(II) par la thiosemicarbazide	42
Figure27: Détermination des constantes de vitesse du 1 ^{er} ordre de Cp./Ad. des métaux lourds sur le 2BHCT	45
Figure28: Détermination des constantes de vitesse du 1 ^{er} ordre de Cp./Ad. des métaux lourds sur la thiosemicarbazide	45
Figure29: Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de Cp./Ad. des métaux lourds sur le 2BHCT	46
Figure30: Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de Cp./Ad. des métaux lourds sur la thiosemicarbazide	46
Figure31: Détermination des constantes de vitesse du second ordre de Cp./Ad. des métaux lourds sur le 2BHCT	47
Figure32: Détermination des constantes de vitesse du second ordre de Cp./Ad. des métaux lourds sur la thiosemicarbazide	47
Figure33: Effet de température sur les cinétiques de Cp./Ad. de Pb(II) Par le 2BHCT	49
Figure34: Effet de température sur les cinétiques de Cp./Ad. de Pb(II) Par la thiosemicarbazide	49
Figure35: Effet de température sur les cinétiques de Cp./Ad. de Cu(II) Par le 2BHCT	49
Figure36: Effet de température sur les cinétiques de Cp./Ad. de Cu(II) Par la thiosemicarbazide	49
Figure37: Effet de température sur les cinétiques de Cp./Ad. de Cd(II) Par le 2BHCT	50
Figure38: Effet de température sur les cinétiques de Cp./Ad. de Cd(II) Par la thiosemicarbazide	50
Figure39: Effet de la température sur la quantité de Cp./Ad. des métaux lourds à l'équilibre par le 2BHCT	51
Figure40: Effet de la température sur la quantité de Cp./Ad. des métaux lourds à l'équilibre par la thiosemicarbazide	51
Figure41: Détermination des enthalpies et des entropies de Cp./Ad. des métaux lourds par le 2BHCT	53

Figure42: Détermination des enthalpies et des entropies de Cp./Ad. des métaux lourds par la thiosemicarbazide	53
Figure 43: Effet du pH sur les cinétiques de l'adsorption du Pb (II) par le 2BHCT	56
Figure 44: Effet du pH sur les cinétiques de l'adsorption du Pb (II) par la thiosemicarbazide	56
Figure 45: Effet du pH sur les cinétiques de l'adsorption du Cu(II) par le 2BHCT	56
Figure 46: Effet du pH sur les cinétiques de l'adsorption du Cu (II) par la thiosemicarbazide	56
Figure 47: Effet du pH sur les cinétiques de l'adsorption du Cd(II) par le 2BHCT	57
Figure 48: Effet du pH sur les cinétiques de l'adsorption du Cd (II) par la thiosemicarbazide	57
Figure 49 : Effet du pH sur la quantité des métaux lourds suppression à l'équilibre par le 2BHCT	58
Figure 50 : Effet du pH sur la quantité des métaux lourds suppression à l'équilibre par la thiosemicarbazide	58
Figure 51 : Cinétiques de l'adsorption de Pb(II), Cu(II) et Cd(II) de l'eau usée d'ALZINC sur le 2BHCT à T= 25°C	60
Figure 52 : Cinétiques de l'adsorption de Pb(II), Cu(II) et Cd(II) de l'eau usée d'ALZINC sur la thiosemicarbazide à T= 25°C	60

INTRODUCTION

L'eau est abondamment utilisée dans l'environnement industriel pour des applications, nombreuses et diverses. Lors de son utilisation dans des différentes étapes des procédés ou du nettoyage de ces installations industrielles, l'eau se charge des contaminants. Ces composés d'origines chimiques très diverses, sont plus ou moins polluants et/ou toxiques. Les métaux lourds parmi les polluants les plus dangereux, ils sont de plus en plus rencontrés dans les eaux ainsi leur 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, imposant aux différents acteurs de la consommation de cette ressource précieuse (agriculteurs, municipalités et industriels) des normes et des législations de plus en plus contraignantes. Désormais le traitement des déchets en général, et la dépollution des eaux usées en particulier, occupent un rang de choix de leurs préoccupations. Par conséquent, cette pression environnementale politique, mais aussi sociale, a poussé au développement de différentes technologies et filières de traitement des eaux. Dans ce cadre, les méthodes conventionnelles du traitement des eaux généralement employées afin de réduire l'impact de ces métaux on cite, les procédés de précipitation, d'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires, les procédés d'oxydation, les séparations biologiques, l'adsorption et les procédés de complexation.

La complexation, entre autres, présente une importance pour l'élimination des métaux lourds de l'eau

L'objectif de cette étude est donc de :

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

Le présent mémoire est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre donne une synthèse bibliographique sur les ligands **thiosemicarbazide** et **thiosemicarbazone** et leurs complexes, un résumé 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, du cuivre et du plomb 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 Cd^{2+} , Cu^{2+} et Pb^{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. INTRODUCTION

La découverte des nouveaux composés biologiquement actifs est basée sur des petites molécules comme une source fiable. Les composés organo-azotés et soufrés occupent une grande partie de la chimie de synthèse, d'analyse et d'applications.

Les dérivés de la thiosemicarbazone sont connus, non seulement pour leur importance particulière en chimie en tant que ligands et complexes, mais également pour leur gamme d'activités biologiques différentes anticancéreux, antiviraux, [1-2] et catalytiques [3].

Ces ligands forment des complexes stables avec la plupart des métaux de transition, ce qui ouvre la possibilité de les utiliser comme réactifs de séparation analytique et de doser quantitativement les ions métalliques.

Les thiosemicarbazones sont préparés par condensation de thiosemicarbazides avec des aldéhydes ou des cétones (**Figure 01**) [4].

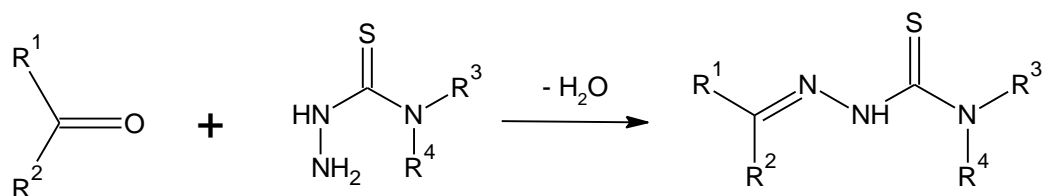


Figure 01: Préparation de thiosemicarbazone

I.1 THIOSEMICARBAZIDE

Le thiosemicarbazide est un composé organique de formule chimique $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}_2$. C'est un composé chimique cristallisé, de couleur blanche et inodore, très facilement soluble dans l'eau et l'éthanol, de structure générale :

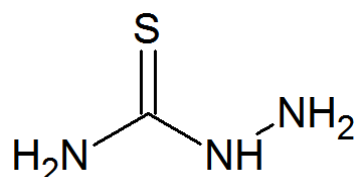


Figure 02: Structure générale de Thiosemicarbazide

Le thiosemicarbazide est synthétisé à partir du thiocyanate de potassium avec du chlorhydrate d'hydrazine $\text{ClH}_2\text{N}-\text{NH}_2\text{Cl}$.

La chimie des thiosemicarbazides et ses dérivés, a marqué un intérêt important grâce à leur larges applications synthétiques (**Figure 03**), analytiques et de leurs activités biologiques [5], antibactériennes [6], antifongiques [2] et anticorrosive [7].

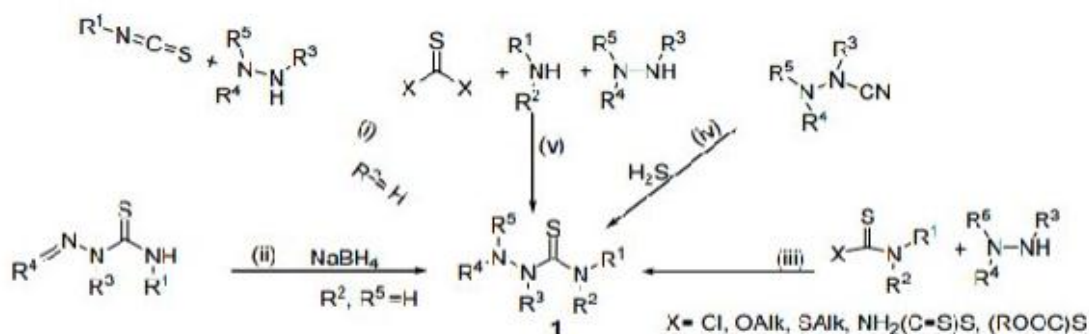


Figure 03: Dérivée de thiosemicarbazide

Les thiosemicarbazides sont employés aussi pour les traitements de surface des métaux ainsi qu'en photographie [8].

L'existence de différents atomes donneurs dans ces molécules, assure la stabilité des complexes principalement l'atome d'azote de la fonction thionique, ce qui lui confère un ligand de type chélatant, capables de coordonner avec de nombreux métaux [9-11].

Les thiosemicarbazide sont utilisés pour la complexation de Ni (II) et de Cu (II) pour décomposer H_2O_2 [12].

Un nouveau matériau (AlgOx – TSC), à base d'alginate (Alg) modifié chimiquement avec le thiosemicarbazide (TSC), a été synthétisé et testé comme biomatériau efficace pour éliminer les ions Pb (II) et Cd (II) dans des solutions aqueuses [13].

I.2. THIOSEMICARBAZONE

Les thiosemicarbazones ont une grande importance grâce à leurs propriétés biologiques, médicinales, pharmacologiques et analytiques [14,15]. Ils sont préparés par condensation de thiosemicarbazides avec des aldéhydes ou des cétones (Figure 04) [16].

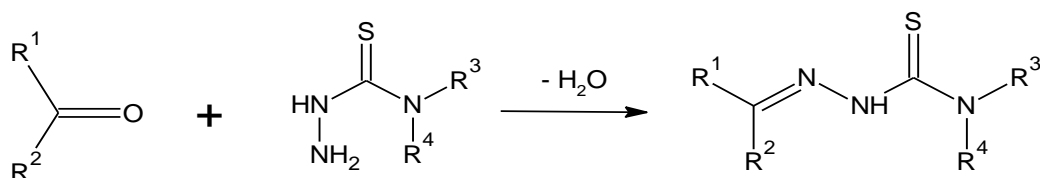


Figure 04: Préparation de thiosemicarbazone

Ils forment des complexes organométalliques grâce à la nature des hétéroatomes qu'ils portent. Ils se comportent comme des ligands chélatants [17,18].

Ils ont plus d'un site de liaison pour les ions métalliques et leurs propriétés dépend de l'atome de métal, des modes de coordination, de l'aldéhyde ou de la cétone lié et des substituants sur l'aldéhyde / cétone [17-19].

La majorité des dérivés du thiosemicarbazone sont utilisés en tant qu'intermédiaires chimiques, bases de parfum, colorants, accélérateurs de caoutchouc et cristaux liquides pour l'électronique [20].

Le groupe hydrazine a deux atomes d'azote imino et amino dont les électrons de valence diffèrent par leur degré d'hybridation.

Les ligands thiosemicarbazones réagissent avec les métaux de transition, à travers l'atome de soufre et l'atome d'azote hydrazinique pour former des complexes métalliques.

La stabilité des complexes formés est assurée par la présence des atomes donneurs dans les ligands thiosemicarbazones grâce à la formation du noyau chélaté stable ce qui facilite le processus de complexation [20].

I.2.1. Présentation des thiosemicarbazones

I.2.1.1. Tautomérie

Les thiosemicarbazones ont des différents modes de coordination, peuvent être sous forme neutre ou anionique en raison de ces formes tautomères thione – thiol et donnent des complexes métalliques généralement neutres ou rarement cationiques [21, 22].

Les tautomères thione – thiol sont existées sous deux formes :

- A l'état solide sous forme thione (1) [23].
- En solution, elles se présentent sous la forme d'un mélange des deux formes tautomériques (1) et ((2) et (3)). Le tautomère (3) est rarement isolé [4].

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

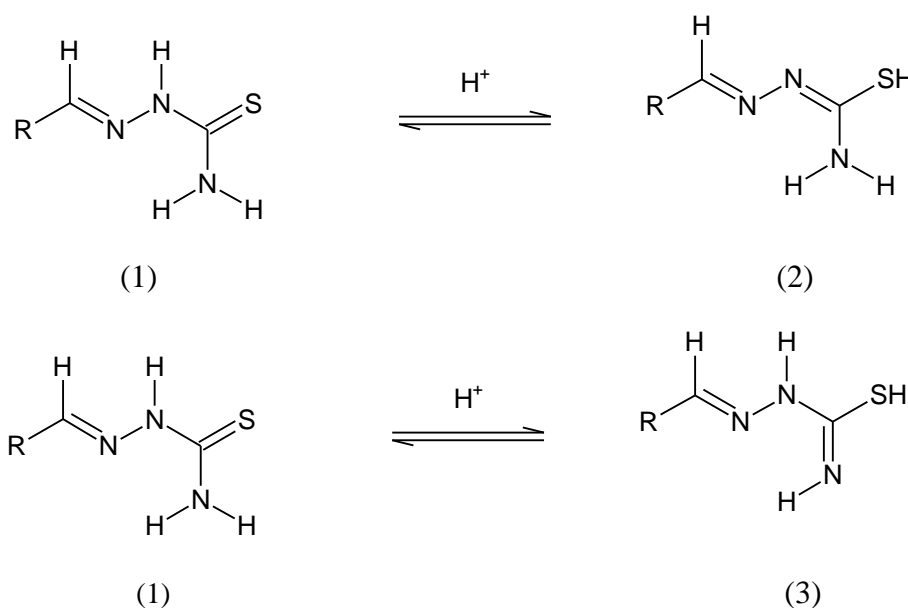


Figure 05: Tautomérie de thiosemicarbazone : (1): Forme Thioamido; (2) et (3) Formes Thioliqes

Les structures supramoléculaires ont beaucoup attiré l'attention ces dernières années et résultent d'une liaison intermoléculaire hydrogène, d'interactions pi-pi, d'effets électrostatiques, de forces hydrophobes, de coordination des métaux et de forces de van der Waals [24]. Les interactions non covalentes sont extrêmement importantes en catalyse.

I.2.1.2. Géométrie cis-trans des thiosemicarbazones

Les thiosemicarbazones dérivées d'aldéhydes ont tendance à former l'isomère E quand l'atome de soufre est en position trans par rapport à la double liaison C=N. Cependant, l'isomère Z est formé lorsque un substituant est présent sur l'atome de soufre (fonction thioéther) (Figure 06) [17, 25].

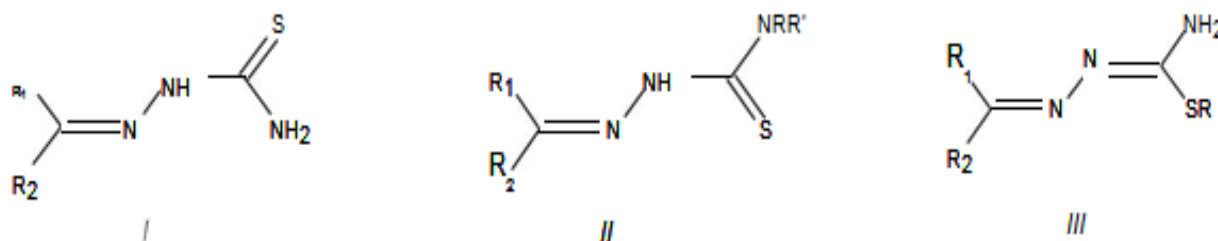


Figure 06: Géométrie des thiosemicarbazones

I.2.1.3. Liaisons hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction entre donneur et accepteur impliquant des atomes d'hydrogène. En général, les thiosemicarbazones qui ont la configuration trans impliquent la présence de la liaison entre les atomes d'hydrogène du ligand et les atomes d'oxygène de la molécule voisine et / ou des atomes d'oxygène de la molécule de solvant de cristallisation c'est le cas de la thiosemicarbazone ((E)-{2-[(E)-(4-hydroxynaphthalen-1-yl)methylidene]hydrazin-1-yl}(methylsulfanyl) methylidene)azanium hydrogène sulfate monohydrate (TSCH), (**Figure 07**) [26].

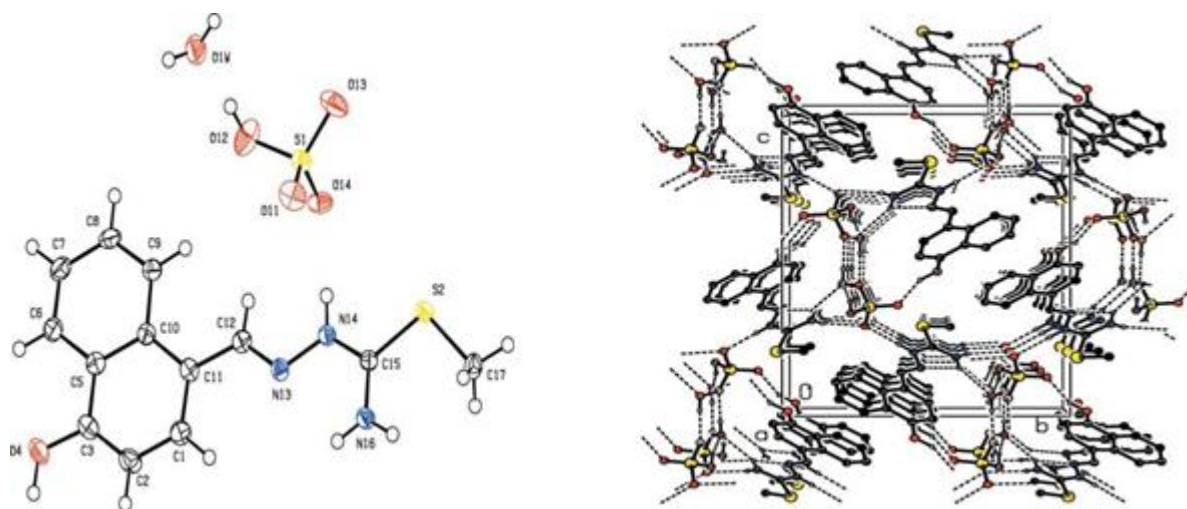


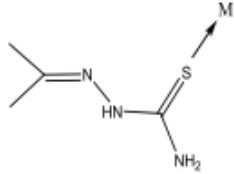
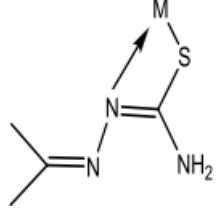
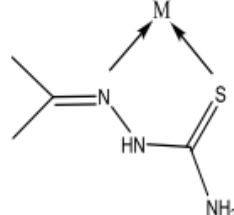
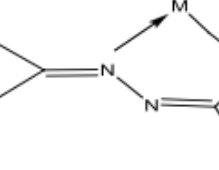
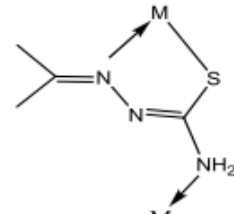
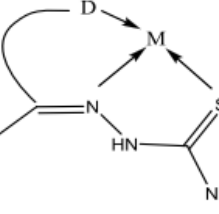
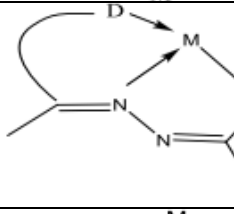
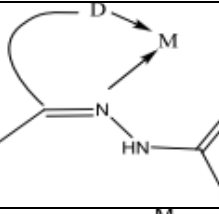
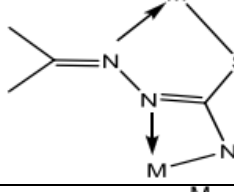
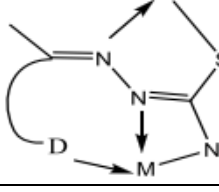
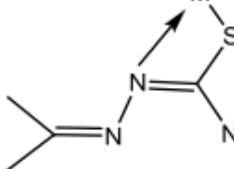
Figure 07: Liaisons hydrogène intermoléculaires de la TSCH

I.2.2. Complexes métalliques des thiosemicarbazones

Les ligands thiosemicarbazones se lient avec les cations métalliques pour former des complexes avec plusieurs modes de coordinations : mono denté, bidenté, tridenté mais rarement tétradenté.

Les complexes formés dépendent du type de ligand et de la géométrie de métal. Leurs stéréochimie dépend de la charge sur le ligand, qui à son tour dépend de l'équilibre thione — thiol et aussi du site de coordination supplémentaire sur le groupement ligand.

Tableau 1: Mode de coordination dans les complexes de thiosemicarbazones

Structure	Références	Structure	Références
	[27, 28]		[29]
	[30]		[31, 32]
	[33]		[34, 35]
	[36, 37]		[38, 35]
	[39]		[39, 40]
	[41]	D = Atome donneur M = Ion métallique	

I.2.2.1. Complexes mononucléaires avec une thiosemicarbazone monodentée

La coordination par l'intermédiaire d'un seul atome coordinateur n'est possible que dans le cas où les ligands se présentent avec une configuration trans et quand l'atome de soufre du groupement thioamide est non substitué [42].

Les complexes des thiosemicarbazones monodentées sont généralement du type $[ML_2X_2]$ où L est le ligand monodenté et X un halogénure. Ainsi, dans le cas où $M = Cd(II), Zn(II), Hg(II)$ et $X = Cl, Br$ ou I , la coordination se fait uniquement par l'atome de soufre. C'est le cas des complexes de cadmium et de zinc avec la thiosemicarbazone du 4-méthoxybenzaldéhyde (**Figure 08**) [43 - 45].

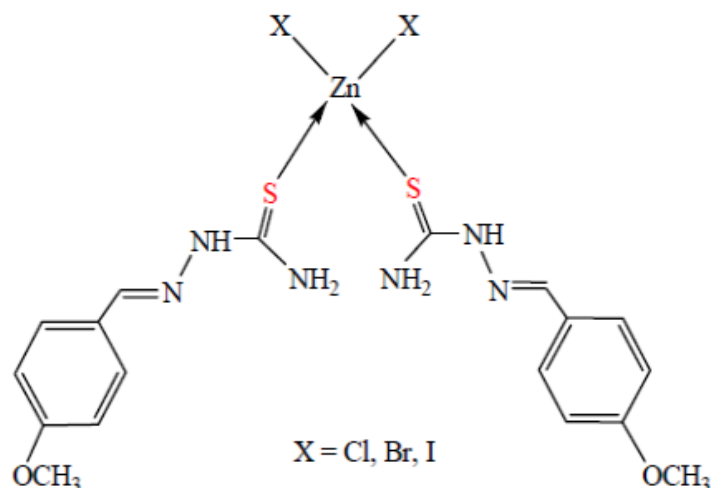


Figure 08: Complexes de la thiosemicarbazone du 4-méthoxybenzaldéhyde

I.2.2.2. Complexes mononucléaires avec une thiosemicarbazone bidentée

Généralement, Ce mode de complexation apparaît lorsque la configuration de la thiosemicarbazone est *Z* et que l'atome de soufre du groupement thioamide n'est pas substitué, ou lorsque les substituants ne contiennent pas d'atomes donneurs.

Par exemple le complexe de cuivre(II) de la thiosemicarbazone du 3-furaldéhyde comme représenté sur **la figure 09** [46, 47].

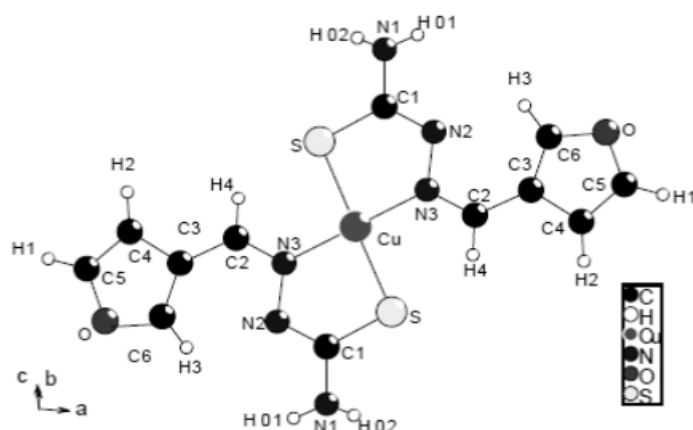


Figure 09: Complexe de cuivre (II) de la thiosemicarbazone du 3- furaldéhyde

I.2.2.3. Complexes mononucléaires avec une thiosemicarbazone tridentée

Ce mode de coordination peut apparaître lorsqu'un atome donneur supplémentaire présente sur les fragments portant la thiosemicarbazone. C'est le cas du complexe de nickel(II) avec la thiosemicarbazone de la di-2-pyridylcétone N4,N4-(butane-1,4-diyl) dont l'atome d'azote de l'hétérocycle participe à la coordination (**Figure 10**) [48].

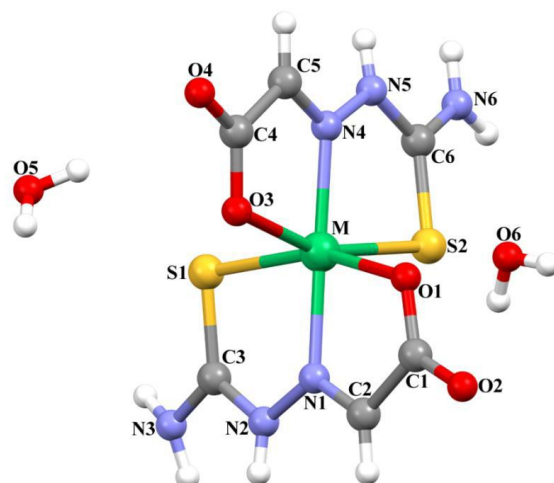


Figure 10: Complexe de nickel(II), cobalt(III) avec la thiosemicarbazone de l'acide glyoxylique.

I.2.2.4. Complexes polynucléaires

Les thiosemicarbazones peuvent aussi former des complexes dinucléaires, trinucéaires et tétranucléaires selon la taille et les conditions opératoires.

Le complexe de Nickel (II) dérivé du ligand 3-méthoxy-salicylaldehyde-thiosemicarbazone a été synthétisé et caractérisé par Kalaiarasi et coll (**Figure 11.1**), par différentes techniques spectrales dont les RX (**Figure 11**). Ce complexe a présenté une bonne activité antioxydante [49].

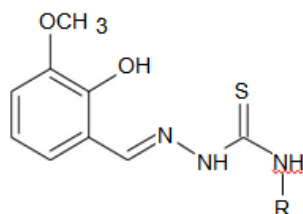


Figure 11.1 : Ligand MSTSC

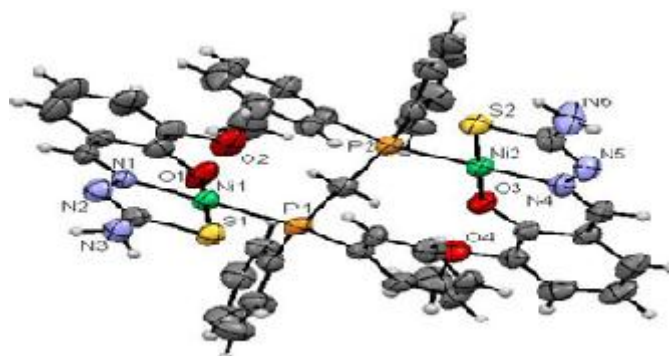


Figure 11 : Complexe de nickel (II) avec le MSTSC

I.2.3. Applications pharmacologiques

Les thiosemicarbazones et leurs complexes représentent une grande famille de molécules possèdent un large spectre d'applications biologiques ou thérapeutiques [50] et pharmacologiques [51] extrêmement diversifiées [52], notamment antimicrobiennes [51], anti tumorales [51], antivirales [53], antimalaria [54], anti-inflammatoires [42, 40], anticancéreuses [40, 55], anti leucémie [56], antifongiques [51,57] antipaludiques et même pour l'industrie comme Anticorrosifs [58].

II. METAUX ET ENVIRONNEMENT

II.1 Introduction :

La pollution des eaux de surface et des eaux souterraines par les polluants minéraux est une préoccupation mondiale, tant que sur le plan environnemental, ainsi que par rapport à la santé humaine [59].

Ces polluants minéraux sont essentiellement les métaux lourds dotés de propriétés chimiques particulières qui leur confèrent une toxicité aussi bien vis-à-vis de l'être humain qu'à l'égard des organismes vivants du règne animal et végétal (INRA, 1995) [60].

Les métaux lourds sont caractérisés par leur non biodégradabilité ainsi que par leur fort caractère bioaccumulatif entraînant des problèmes écologiques et de santé publique [61]. Pour cela, des mesures doivent être prise afin de réduire l'impact de ces métaux en diminuant leurs quantités dans l'eau.

II.2 définition :

Les métaux lourds (**Tableau 2**) sont des éléments métalliques naturels de densité plus de 5g/cm^3 tels que l'arsenic, le cadmium, le chrome, le cuivre, le plomb, mercure, nickel et zinc) [59] 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 [59].

Ces éléments se retrouvent dans notre environnement sous formes chimiques très diverses : minérales (exemple : Pb^{2+}), organique combinés à un atome de carbone (exemple : le plomb tétraéthyl des essences), aussi sous forme de complexes :(le salicylate de plomb provenant de la compléxation du plomb avec une substance humique des sols) et encore sous forme de chélate (exemple plomb-EDTA). Toutes ces formes même si elles sont présentes en faibles concentration, doivent être prises en compte lorsque l'on étudie les métaux lourds et ceci confère à ce sujet toute sa complexité [62].

Selon l'effet physiologique et toxique, on distingue deux types des métaux lourds : métaux essentiels et métaux toxiques [63].

Numéro atomique ou nombre de protons : Z
 Masse atomique exprimée en multiple de la masse d'un proton (arrondie à 10⁻³) H : symbole atomique
 © Georges Dolisi

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII
1	H Hydrogène			métaux alcalins	métaux alcalino-terreux	métaux de transition	non métaux	métaux pauvres	halogènes	gaz rares								He Hélium
2	Li Lithium	Be Béryllium				éléments gazeux	éléments liquides	éléments solides	éléments artificiels				B Bore	C Carbone	N Azote	O Oxygène	F Fluor	Ne Néon
3	Na Sodium	Mg Magnésium											Al Aluminium	Si Silicium	P Phosphore	S Soufre	Cl Chlore	Ar Argon
4	K Potassium	Ca Calcium	Sc Scandium	Ti Titane	V Vanadium	Cr Chrome	Mn Manganèse	Fe Fer	Co Cobalt	Ni Nickel	Cu Cuivre	Zn Zinc	Ga Gallium	Ge Germanium	As Arsenic	Se Sélénium	Br Brome	Kr Krypton
5	Rb Rubidium	Sr Strontium	Y Yttrium	Zr Zirconium	Nb Niobium	Mo Molybdène	Tc Technétium	Ru Ruthénium	Rh Rhodium	Pd Palladium	Ag Argent	Cd Cadmium	In Indium	Sn Étain	Sb Antimoine	Te Tellure	I Iode	Xe Xénon
6	Cs Césium	Ba Baryum	Lanthanides	Hf Hafnium	Ta Tantale	W Tungstène	Re Rhenium	Os Osmium	Ir Iridium	Pt Platine	Au Or	Hg Mercure	Tl Thallium	Pb Plomb	Bi Bismuth	Po Polonium	At Astate	Rn Radon
7	Fr Francium	Ra Radium	Actinides	Rf Rutherfordium	Db Dubnium	Sg Seaborgium	Bh Bohrium	Hs Hassium	Mt Meitnerium	Ds Darmstadtium	Rg Roentgenium							
	* Lanthanides			La Lanthane	Ce Cérium	Pr Praséodyme	Nd Néodyme	Pm Prométhium	Sm Samarium	Eu Europium	Gd Gadolinium	Tb Terbium	Dy Dysprosium	Ho Holmium	Er Erbium	Tm Thulium	Yb Ytterbium	Lu Lutétium
	** Actinides			Ac Actinium	Th Thorium	Pa Protactinium	U Uranium	Np Neptunium	Pu Plutonium	Am Américium	Cm Curium	Bk Berkélium	Cf Californium	Es Einsteinium	Fm Fermium	Md Mendélévium	No Nobélium	Lr Lawrencium

Tableau 2: Classification périodique des éléments

II.2.1 Métaux essentiels

Certains métaux se trouvent à faible concentration pour les tissu biologique, ils sont indispensables à l'état de trace , 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).par exemple le zinc (Zn) est un oligo-élément qui est impliqué dans les réactions enzymatique, il a un rôle très important dans le métabolisme des protéines [64].

II.2.2 Métaux toxiques

Les métaux toxiques sont caractérisés par leurs effets nocifs pour les organismes vivants même à l'état de trace. Ils n'ont aucuns effets favorables pour la cellule citant : le plomb (Pb), le mercure (Hg) et le cadmium (Cd) [64].

II.3. Effet sur la santé

Lorsque les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme, ils provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, système nerveux, ou autres [65, 66].

Dans ce qui suit, on cite quelques effets :

Peur, nervosité, perte de la mémoire immédiate, fourmillement des mains ,sentiment de brûlure, sifflement dans les oreilles, troubles de l'audition, vertige , allergies alimentaires, arythmie , problèmes de pression.

II.4. Effet sur l'environnement

La contamination de l'environnement par les métaux lourds a un impact sur la faune ce qui provoque des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans différents espèces aquatique comme le poisson [67, 68].

Dans les sols fertiles, La présence des métaux lourds associés à l'eau sous terraines à forte concentration et l'utilisation des engrais et produits chimiques agricoles rendent ces sols non convenables pour les cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées dans l'organisation mondiale de la santé OMS.

II.5. Normes

La décontamination de l'eau des métaux lourds existants dans les eaux usées a un objectif majeur à cause de leur toxicité et non biodégradabilité [69].

Pour réduire et éviter les effets nocifs de la pollution pour la santé humaine et/ou l'environnement, il y'a des normes qui sont fixés [70].

Pour l'Algérie, les valeurs limites maximales des paramètres de rejets des installations de déversement industriels chargés en métaux sont fixées par le décret du 10 juillet 1993 (Tableau 3) [71, 72].

Tableau 3: Normes de rejet d'effluent en Algérie

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

Pour quelque pays industriels, les normes fixées sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 4: Normes de rejets industriels de quelques pays industriel [73]

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

II.6. Plomb

II.6.1. Définition

Le plomb est un métal bleu grisâtre, constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est alors présent essentiellement sous forme de sulfure (Galène) [74]. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique.

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.

Il existe sous forme métallique, inorganique et organique. Il prend une forme inorganique lorsqu'il est combiné à certains composés pour former les sels du plomb. Parmi les sels de plomb les plus rencontrés, les chlorures, les chromates, les nitrates, les phosphates et les sulfates [75]. Le plomb organique est présent sous forme de plomb tétraméthyle et plomb tétraéthyle, deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans les essences [76].

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

Tableau 5: Caractéristiques physico-chimiques du plomb [77]

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 ± 0,1 u
Masse volumique	11,35 g·cm ⁻³ (20 °C)
Température de Fusion	327,46 °C
Température d'ébullition	1 749 °C

II.6.2 Toxicité

L'exposition au plomb provoque des dangers sur la santé, il peut être mortel quand il atteint des taux élevés. Il s'avère dangereux même à de très faibles doses par son accumulation.

Le plomb est 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 [78].

Les principaux organes affectés par le plomb sont : le système nerveux et les reins et le sang [79]. Il provoque la stérilité, la mortalité, la morbidité post-natale et perturbation du système endocrinien. Et il est considéré comme une substance cancérigène possible pour l'homme [80].

II.6.3. Impact sur l'environnement

Dans l'environnement, le plomb est majoritairement présent dans le compartiment atmosphérique et provient des fonderies, de la combustion du charbon, de l'incinération des déchets et des gaz d'échappement des véhicules, et des industries de la métallurgie.

Le plomb peut se retrouver dans l'eau et les sols lors de la corrosion des tuyauteries en plomb des systèmes de transport d'eau et lors de l'usure des peintures au plomb. Le plomb étant un métal peu mobile, il a tendance à s'accumuler.

La présence des concentrations extrêmes du plomb dans le sol, spécialement près des autoroutes et des terres agricoles provoque une perturbation des constitutions du sol. Les organismes du sol souffrent alors aussi de l'empoisonnement au plomb.

Le plomb s'accumule dans le corps des organismes aquatiques ce qui provoque leur souffrance. Chez les crustacés ces effets se font ressentir même si de très petites concentrations de plomb sont présentes.

Le plomb est un produit chimique 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 élément chimique de numéro atomique $Z = 29$. C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivité thermique et électrique élevée. Il résiste à l'air et à l'eau mais se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerai de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. Il est caractérisé par sa bonne conduction de la chaleur et de l'électricité. 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 [81].

Les propriétés chimiques du cuivre sont données dans le tableau ci-dessous [82].

Tableau 6: Propriétés chimiques du cuivre

Numéro atomique	29
Masse atomique	63.546 g/mol
Electronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique	8,9 g/cm ³ à 20°C
Température de fusion	1083°C
Température d'ébullition	2595°C

II.7.2 Toxicité

Le cuivre est un métal nuisible pour la santé humaine, il est plus toxique sous forme ionique. Ses sels minéraux et principalement les sels solubles, donnent des intoxications sévères. L'ingestion de 10 g de sulfate de cuivre ou de 15 g d'hydrogénocarbonate de cuivre peut provoquer la mort. 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.

La présence du cuivre dans l'eau potable d'une certaine quantité lui donne une saveur très désagréable pour des concentrations comprises entre 1-2 mg/L et rend l'eau non potable si la concentration dépasse 5 mg/L.

II.7.3. Impacte sur l'environnement

Le cuivre peut être relâché dans l'environnement par des sources naturelles et par les activités humaines. Quand il se retrouve dans le sol, il se lie fortement aux matières organiques et aux minéraux, ce qui provoque une perturbation sur l'activité des micro-organismes et des vers de terre. La décomposition de la matière organique est sérieusement ralentie de ce fait.

Quand le sol des terres agricoles est pollué par du cuivre, les animaux absorbent des concentrations importantes leur causant des problèmes de santé. Les moutons, surtout, souffrent beaucoup de l'empoisonnement au cuivre car les effets du cuivre chez les moutons se manifestent même à de très faibles concentrations [83].

II.8. Cadmium

II.8.1. Définition

Le cadmium est un élément chimique de symbole Cd, blanc brillant, malléable et ductile, de numéro atomique 48. C'est un métal de transition appartenant au groupe 12 (ou IIB) de la classification périodique. Il ternit au contact de l'air [84].

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 [84].

Les propriétés chimiques du cadmium sont données dans le tableau ci-dessous [85]

Tableau 7: Propriétés chimiques du cadmium

Numéro atomique	48
Masse atomique	112,414 g/mol
Electronégativité de Pauling	1,69
Masse volumique	8,69 g/cm ³ à 20°C
Température de fusion	321,07 °C
Température d'ébullition	767 °C

II.8.2.Toxicité

Des études ont montré les effets du cadmium sur l'organisme (système rénal notamment) et statut cancérigène, il augmente la tension et son inhalation est également dangereuse. Il est également retrouvé dans le pancréas, la glande thyroïde, les testicules et les glandes salivaires [86,87].

Le cadmium est un cation bivalent comme le calcium. Il peut se substituer facilement au calcium dans le cristal osseux et en modifie les propriétés mécaniques [88].

II.8.3.Impact sur l'environnement

Les sels de cadmium sont plus ou moins solubles et leurs solubilités dépendent de PH, mais 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 hydratés ou de complexes organiques ou inorganiques [89].

L'incinération des déchets et la fabrication de l'acier sont considérées comme des sources non négligeables de la pollution de l'environnement [90].

En Chine, le cadmium est présent dans une partie importante de la production de riz (présence du cadmium dans les engrais phosphorés) [91].

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

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.

Nous pouvons distinguer trois grands types de procédés de traitement : les procédés de Transfert liquide-solide, les procédés de transfert membranaire et les procédés biologiques [92].

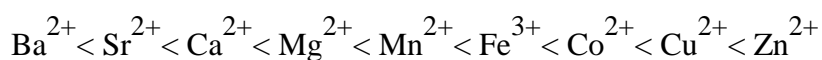
II.9.1 Procédé de transfert liquide-solide

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) [92].

a) Chélation- Complexation

La formation des complexes organométalliques stables est basée sur ce procédé par l'intermédiaire de ligands organiques de faible poids, grâce à l'existence des groupes fonctionnels (carbonyle, carboxyle, hydroxyle...) ; en général les hétéroatomes [93].

La stabilité des complexes avec les ions métalliques suit l'ordre [94] :

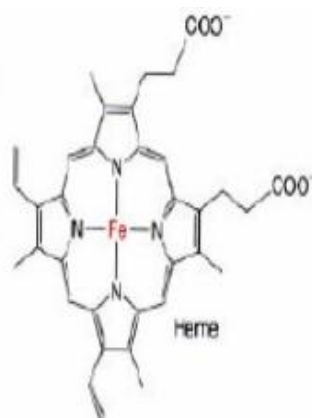
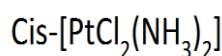
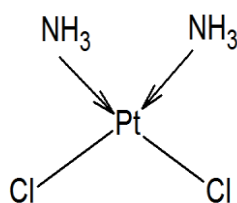


a.1. Définition

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 (NH₃, PR₃, R₂C=CR₂, H₂O, ...etc.)

Exemple :



centre actif de la myoglobine (complexe du Fe²⁺)

Les métaux possèdent deux types de valence : la valence primaire qui correspond à la formation de l'ion et une valence secondaire, qui correspond au nombre de groupements fixés sur l'ion métallique.

- La valence primaire correspond au nombre d'oxydation
- La valeur secondaire correspond au nombre de coordination.

a.2. Caractéristiques d'un complexe

Un complexe est caractérisé par sphère de coordination qui est constituée par les ligands tandis que la sphère de complexation contient les ions complémentaires du complexe

attirés par la force électrostatique, exemple $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 3Cl^- dans H_2O . Autour de la sphère de coordination, le solvant forme la sphère de solvation qui stabilise et isole le complexe (**Figure12**) [88].

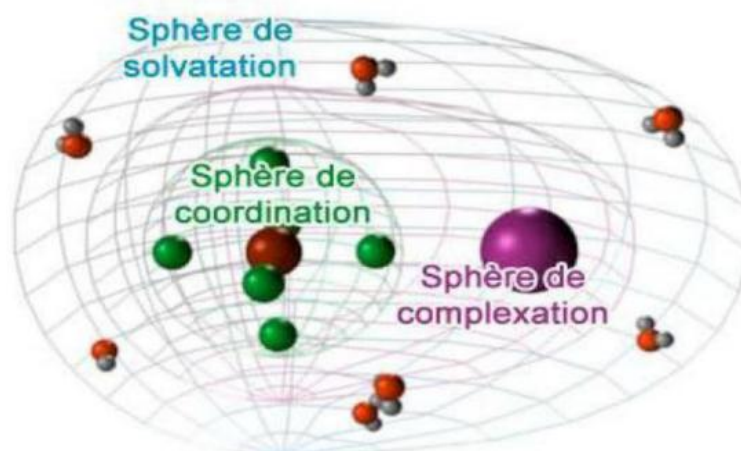
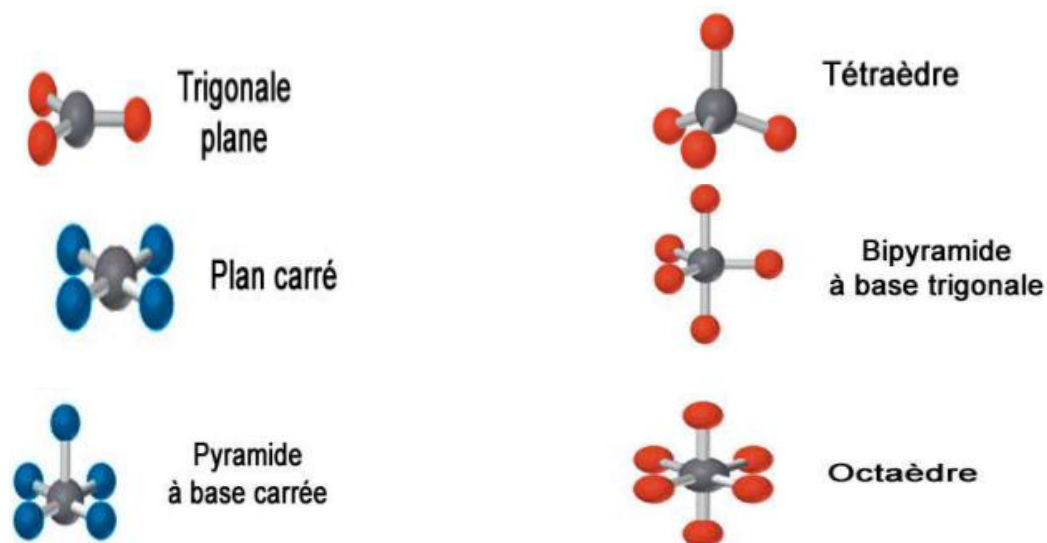


Figure12: Sphère de coordination et de complexation

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).

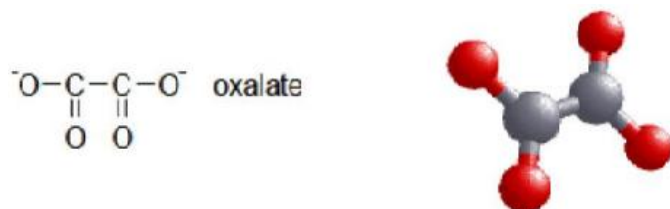


La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Ils sont appelés complexes monométalliques ou mononucléaires dans le cas de l'existence d'un seul ion métallique. Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les termes bimétalliques (binucléaire), trimétallique (trinucléaire), et polymétallique (polynucléaire).

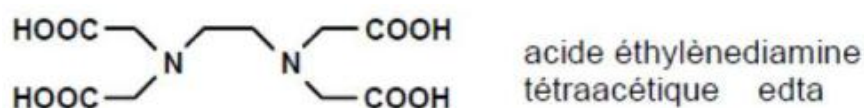
La classification des ligands est faite selon leur structure et le nombre d'atomes donneurs.

Exemples :

- ligands monodentés : H_2O , NH_3 , CH_3OH , OH^- , Cl^- , NCS^-
- ligands bidentés



- ligands polydentés:

**b) Electrolyse**

L'élimination des métaux par ce procédé électrochimique est effectuée par dépôt du métal sur une cathode par réduction [95].

C) Précipitation

Ce procédé a pour but de former des précipités insolubles à partir de la réaction les produits chimiques avec les ions des métaux lourds [64].

Les ions de métaux tel que Ag^+ , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Ca^{2+} et Ni^{2+} sont précipités sous forme de sulfate, les ions Cd^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} sous forme de carbonates, et ceux de Al^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{3+} sous forme d'hydroxyde [96].

d) Echange d'ions

L'échange ionique consiste à remplacer les cations complexés d'une solution (cations métalliques) par la même quantité d'équivalents grammes d'autres ions libérés par le complexant [97]. L'échange d'ions est stœchiométrique : un ion sortant de l'échangeur doit être remplacé par un ion équivalent de la solution afin de préserver l'électro-neutralité dans l'échangeur et dans la solution [63].

II.9.2. Procédés de transfert membranaire**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 [98, 99].

b) Electrodialyse

Ce procédé permet le transfert des ions métalliques d'une solution, sous l'effet d'un courant électrique à travers une membrane de dialyse [42]. Il est utilisé pour récupérer l'argent, le nickel et le cuivre dans des bains de traitement de surface [100].

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 [101, 102].

II.10. Adsorption

L'adsorption est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [70].

II.10.1. Classification des phénomènes d'adsorption

L'adsorption est divisée en deux types :

a) Adsorption chimique (ou chimisorption)

- Elle correspond à des énergies très élevées (2 à 100 Kcal.mol⁻¹) [103].
- Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant.
- Elle est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées.
- Seules, les molécules directement liées au solide, sont concernées par ce type d'adsorption[104].

b) Adsorption physique (ou physisorption)

- L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [105].
- Elle est favorisée à des températures basses.
- La physisorption est réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées.
- Elle correspond à des énergies faibles [52].

– Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques de types dipôles dipôles, liaison hydrogène ou de van der waals[105, 106].

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

a) Température

C'est un paramètre physique qui accélère la plupart des réactions physico-chimiques et biologiques à des températures très élevés, et aussi elle accélère la corrosion [103].

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 [107].

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 [108].

d) Conductivité

Les ions contenus dans une eau sont responsables du transport des charges ce qui traduit sa conductivité électrique qui explique sa minéralisation [108].

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 [108].

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 [107]. Sa concentration est exprimée en mg O₂. l⁻¹ [109].

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[110].

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 [110].

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 [110].

Chapitre II
Matériels et Méthodes

Les produits, thiosemicarbazide, 2,5-dihydroxybenzaldehyde, acide acétique glacial, méthanol, nitrate de plomb, nitrate de cuivre, 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 (2E)-2-benzylidenehydrazine-1-carbothioamide (2BHCT)

La synthèse du ligand **2BHCT** (**Figure 13**) est réalisée à partir de la condensation de 1.3812 g (10^{-2} mol) de benzaldéhyde et 0.9114 g (10^{-2} mol) de thiosemicarbazide dans 25 ml de méthanol en présence de quelque goutte d'acide acétique glacial. Le mélange est chauffé à 65 °C pendant trois heures. Après refroidissement et évaporation lente du solvant des monocristaux jaunes sous forme d'aiguilles sont obtenus.

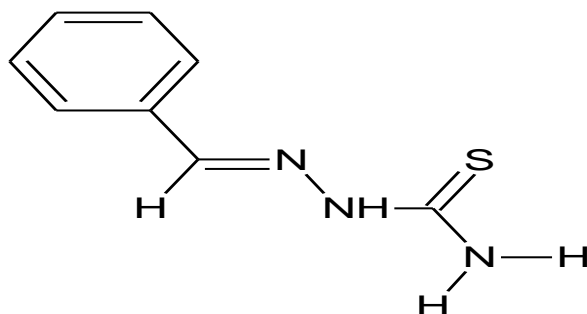


Figure 13 A: (2E)-2-benzylidenehydrazine-1-Carbothioamide

II.2 Cinétique d'adsorption : Mode opératoire

Une masse de 0.0913g du ligand **2BHCT** est ajouté à un volume de 27 ml d'une solution métallique ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) 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.

Le même mode opératoire a été effectué avec un deuxième ligand **thiosemicarbazide**.

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

- C_0 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

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

II.3.1 Analyses Spectrales

II.3.1.1 Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie infrarouge (IR) 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 cm^{-1} à 10 cm^{-1} , il est divisé en 3 catégories [111] : Le proche infrarouge ($12500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), le moyen infrarouge ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) et l'infrarouge lointain ($400\text{ - }200\text{ cm}^{-1}$) (Figure 14)

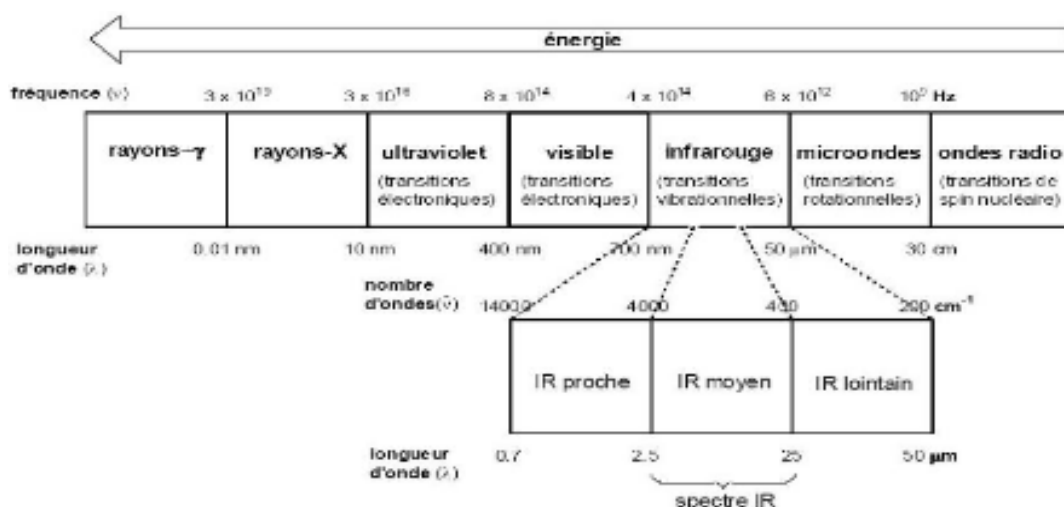


Figure 14 : domaine de l'IR dans le spectre électromagnétique

Analyse IR du monocristal

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

II.3.1.2 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN

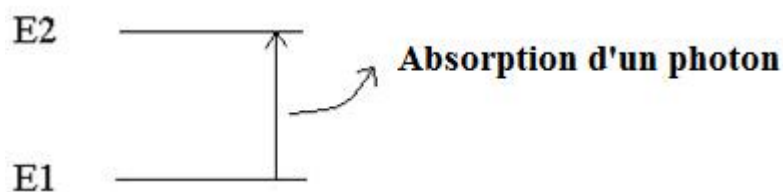
La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une méthode d'analyse utilisée pour l'identification des molécules organiques. Elle est basée sur la mesure de l'absorption d'une radiation dans le domaine des fréquences radio (300 MHz – 3Hz) par un noyau atomique dans un champ magnétique fort [112], elle consiste à observer les transitions entre 2 niveaux d'énergie très proches d'un noyau soumis à un champ magnétique.

Le signal d'un proton est donc caractérisé par son déplacement chimique exprimé en ppm, qui dépend essentiellement de la nature de l'atome qui le porte (carbone, azote ou oxygène le plus souvent) et des autres substituants portés par ce dernier et les atomes adjacents [88].

II.3.1.3 Spectroscopie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique 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.

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) ce qui leur 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 [113].



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

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon.l.C \text{ où :}$$

A : l'absorbance.

I_0 : Intensité de la radiation incidente.

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

ε : Coefficient d'absorption molaire (l /mole.cm).

l : Longueur du chemin optique (cm).

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

Cette méthode d'analyse permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques de faibles concentrations de l'ordre de quelques ppm de différents types d'échantillons tel que les végétaux, sols, sédiments, roches, aliments, déchets solides, effluents liquides, eaux souterraines, eaux de surface, eaux usées, etc.

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) [114]. 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 [115]:

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

où :

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

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé,

d: distance réticulaire,

θ : 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".

II.4 Caractéristiques de l'eau usée :

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

Chapitre III
Résultats et Discussions

III.1- Isolation et caractérisation du ligand

Le ligand utilisé dans notre travail, a été synthétisé à partir de la thiosemicarbazide, et le benzaldéhyde. Il a été isolé à l'état de monocristaux. La caractérisation de **2BHCT** a été faite par spectroscopie infrarouge (IR) et diffraction des rayons X.

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

Tableau 08: Propriétés physiques du ligand.

Ligand	formule	Couleur	T° Fusion	Solubilité					
				H ₂ O	MeOH	EtOH	CHCl ₃	Acétone	DMSO
2BHCT	C ₈ H ₉ N ₃ S	Jaune	220	INS	S	S	INS	S	S

S : Soluble

INS : Insoluble

III.2 Analyses spectrales du ligand 2BHCT

III.2.1 Analyse du spectre IR

L'enregistrement du spectre IR du ligand **2BHCT** à l'état solide dans le KBr (**Figure 15**) nous a permis de tirer les bandes suivantes pour la détermination de la structure du ligand synthétisé.

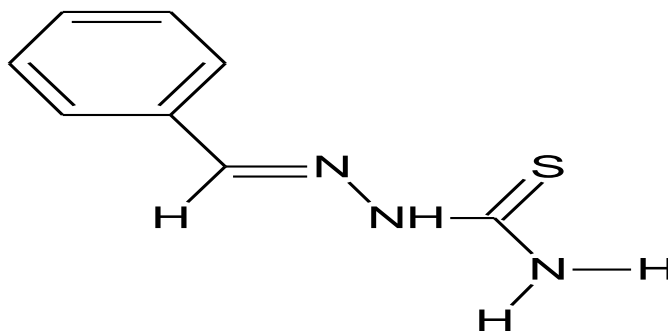


Figure 15 : Structure du ligand **2BHCT**

Tableau 09: Bandes principales d'absorption IR (cm⁻¹) du ligand

Spectre Infrarouge		
√(NH ₂) _s	3254,68	[116]
√(NH ₂) _a	3156	[117]
δ(NH ₂)	960,10	[117]
√(NH-N)	922,10	[118]
√(C=N)	1591,00	[119]
√(C=C)	3027,54	[117]
δ(C=C)	765,55	[117]
√(C=S)	1227,57	[120]
δ(C=S)	765,55	[120]

Le spectre IR du ligand **2BHCT** montre la formation de trois bandes d'absorption situées à 3254,68 cm⁻¹, 3156 cm⁻¹, et 960,10 cm⁻¹ attribuées respectivement aux vibrations d'élongation (NH₂)_s, (NH₂)_a, et déformation (NH₂).

L'apparition des bandes d'absorption à 1591,00 cm⁻¹ et 922,10 cm⁻¹ met en évidence la formation des liaisons (C=N) et (NH-N) qui étaient absentes dans **la Thiosemicarbazide**.

Les vibrations d'élongation (C=S) sont situées à 1227.57 cm⁻¹. L'absence d'une bande S-H dans l'intervalle 2500 - 2600 cm⁻¹, confirme la forme thionique du ligand [27].

L'identification du cycle phénolique est confirmée par la présence de deux bandes d'absorption caractéristiques d'une vibration d'élongation (C=C) vers 3027,54cm⁻¹

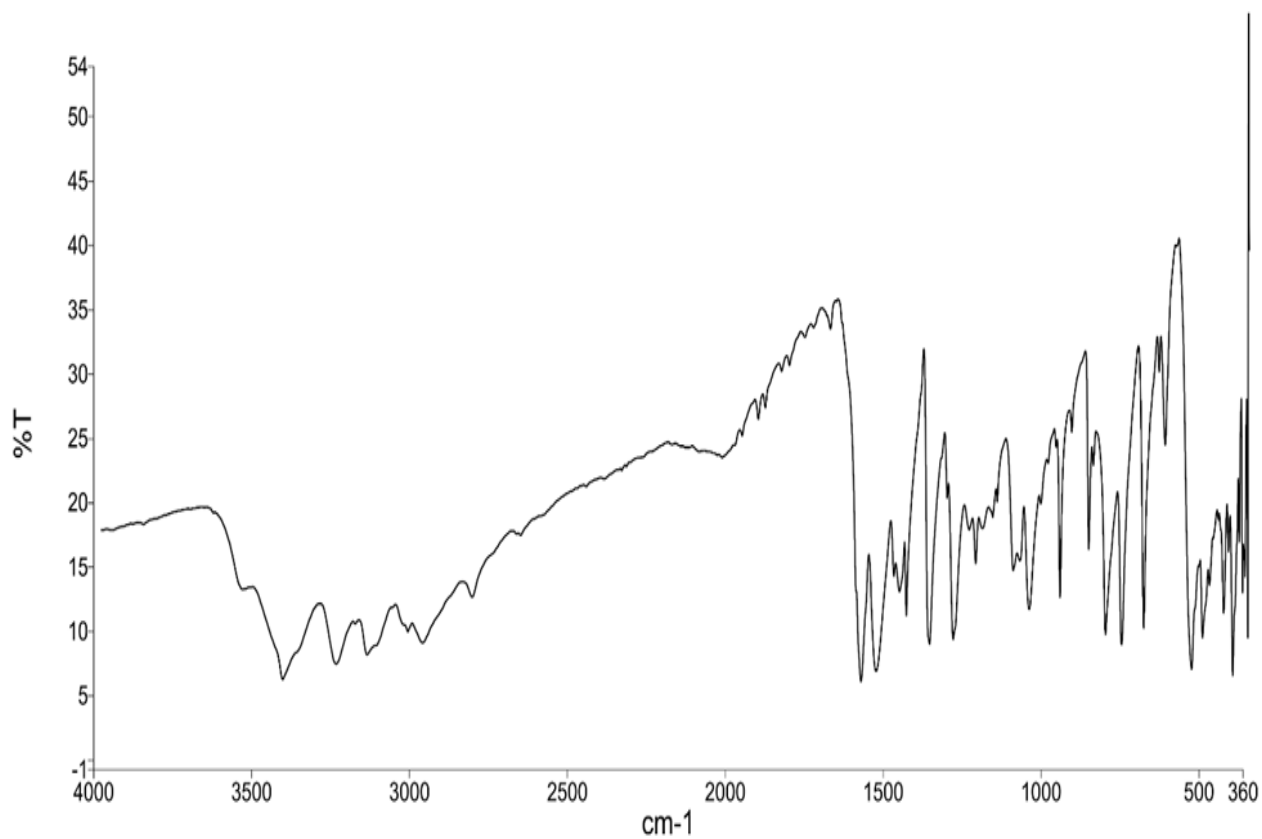


Figure 16 : Spectre IR du ligand **2BHCT**

III.2.2 Analyse par diffraction des rayons x

III.2.2.1. Structure de laThiosemicarbazone de (2E)-2-benzylidenehydrazine-1-carbothioamide (**2BHCT**)

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont reportées dans **le tableau 10**.

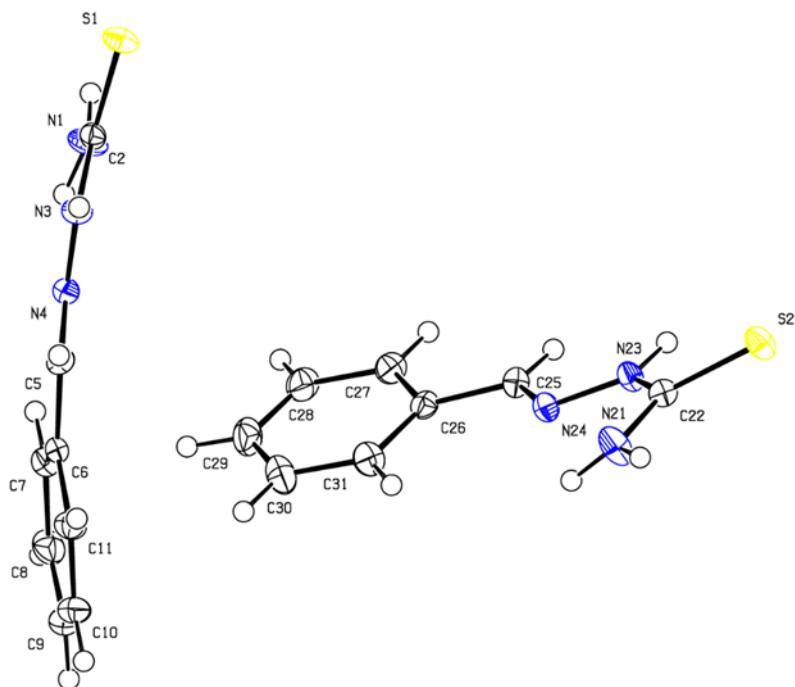


Figure 17 : Vue en perspective de 2BHCT avec numérotation des atomes

Tableau 10: Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour 2BHCT.

Données cristallographiques et physiques		
Composé		2BHCT
Formule brute		C ₈ H ₉ N ₃ S
Masse molaire ; g.mol ⁻¹		179.24 g/mol
Système cristallin		monoclinique
Groupe d'espace		P2 ₁ /c
a; Å		22.0041(19)
b; Å		8.1360(6)
c; Å		10.5810(9)
α, deg		90°
β, deg		103.747(3)
γ, deg		90°
V, Å ³		1840.0(3)
Z		8
Densité calculée ; g.cm ⁻³		1.294
Dimensions du cristal ; mm		0.550 x 0.470 x 0.085
Coefficient d'absorption (MoKα) ; mm ⁻¹		0.299
Conditions d'enregistrement des intensités diffractées		
Radiation		MoK
Monochromateur		Graphite
Mode de balayage		ω scan
Limites des h k l		-28 ≤ h ≤ 28
		-10 ≤ k ≤ 8
		-13 ≤ l ≤ 13
Limites d'enregistrement en θ ; deg		
Conditions pour les affinements structuraux		
Nombre de réflexions enregistrées		3571
avec I > 3σ(I)		
Nombres de variables		235
Schéma de pondération		[4F ₀₂ /[σ ₂ (F ₀₂)+(0,06 F ₀₂) ²]
R		0.0675
Rw	36	0.1603

Tableau 11: Distances et angles interatomiques pour 2BHCT.

<u>Distances interatomiques (Å)</u>	
S1 – C2	1.694(3)
N1 – C2	1.330(4)
C2 – N3	1.344(4)
N3 – N4	1.376(3)
N4 – C5	1.282(4)
C5 – C6	1.457(4)
C6 – C7	1.394(4)
C6 – C11	1.397(4)
C7 – C8	1.388(4)
C7 – H7	0.9500
C8 – C9	1.390(5)
C8 – H8	0.9500
C9 – C10	1.380(5)
C9 – H9	0.9500
C10 – C11	1.385(5)
<u>Angles interatomiques (°)</u>	
N1 – C2 – N3	117.00(3)
N1 – C2 – S1	123.10(2)
N3 – C2 – S1	119.80(2)
C2 – N3 – N4	119.50(3)
C5 – N4 – N3	116.10(3)
N4 – C5 – C6	120.40(3)
N4 – C5 – H5	119.80
C7 – C6 – C11	118.80(3)
C8 – C7 – C6	120.60(3)
C7 – C8 – C9	119.90(3)
C10 – C9 – C8	120.00(3)
C9 – C10 – C11	120.20(3)
C10 – C11 – C6	120.60(3)
C10 – C11 – H11	119.70

La **2BHCT** cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace $P 2_1/c$ avec huit molécules par maille ($Z = 8$). Sa structure est constituée d'une molécule de la Thiosemicarbazone de (2E)-2-benzylidenehydrazine-1-carbothioamide (**Figure18**).

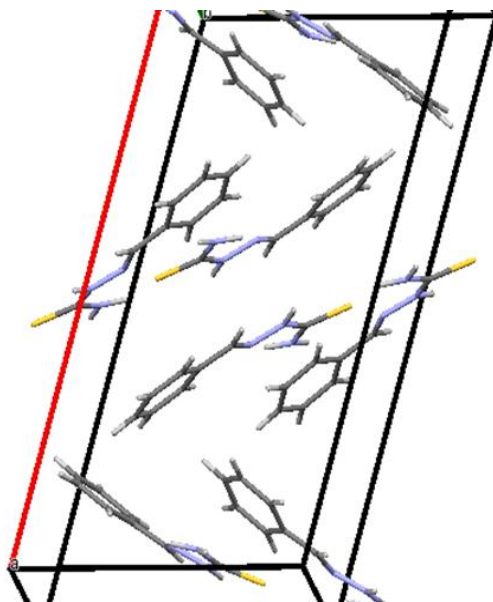


Figure 18 : Empilement des molécules de **2BHCT** dans le réseau cristallin

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

L'atome du soufre et celui de l'azote imine N24 de la thiosemicarbazone, sont en position trans par rapport à la liaison C22 – N23, ce qui est en accord avec la littérature [121-122]. Cette configuration est déterminée par la présence de la liaison hydrogène intramoléculaire entre HN21 et N24 qui a pour distance 2,38 Å et qui présente un angle de 90 °.

L'étude cristallographique du ligand montre la molécule **2BHCT** est plane, avec une déviation de 0,147 Å présentée par l'atome d'azote NH par rapport au plan moyen de la molécule.

La liaison C2 – S a le caractère d'une double liaison partielle du fait que sa longueur est intermédiaire entre une simple et une double liaison C – S (**Tableau 11**). Il en est de même pour les liaisons autour de C1 [123-124].

L'empilement des molécules et la cohésion du cristal (**Figure 18**) sont déterminés par la présence des liaisons hydrogène intermoléculaires dont les caractéristiques sont rassemblées dans le **tableau 12**

Tableau 12 : Paramètres des liaisons hydrogène intermoléculaires de **2BHCT**.

Liaisons hydrogène et géométrie (A°, °)				
D—H · · · A	D—H	H · · · A	D · · · A	D—H · · · A
N1—H1A · · · S1i	0,93 (2)	2,50 (2)	3,433 (13)	155,51 (18)
N1—H1A · · · N4	0,93 (2)	2,26 (2)	2,633 (13)	103,10 (18)

III.4 Etude cinétique

III.4.1 Effet du temps de contact

Les ligands étudiés dans cette partie sont la thiosemicarbazide et la (2E)benzylidenehydrazine-1-carbothioamide (**2BHCT**).

Les **figure (19, 20), (21, 22) et (23, 24)**, représentent respectivement l'évolution du pourcentage de métal Pb (II), Cu(II) et Cd (II) adsorbé / complexé par les ligands **2BHCT** et **thiosemicarbazide** en fonction du temps. Ces dernières montrent une allure caractérisée par une forte adsorption des métaux lors du contact métal-ligand dès les quatre premières minutes suivies d'un équilibre.

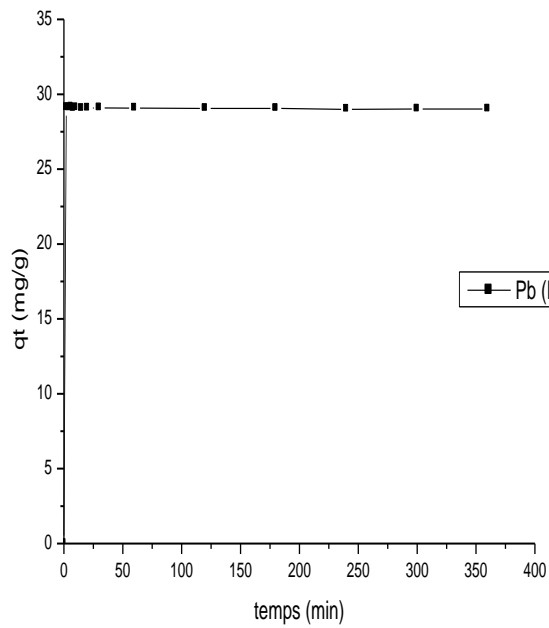


Figure19 : Cinétiques de Cp./Ad. du Pb(II) sur le **2BHCT**.

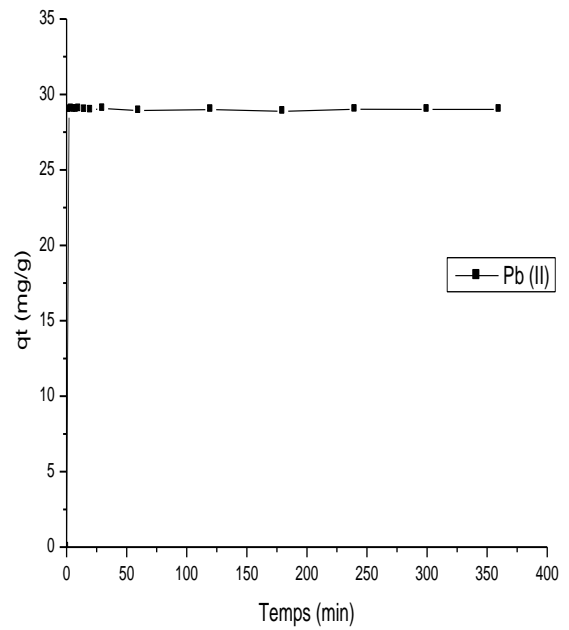


Figure20 : Cinétiques de Cp./Ad. du Pb(II) sur la **thiosemicarbazide**.

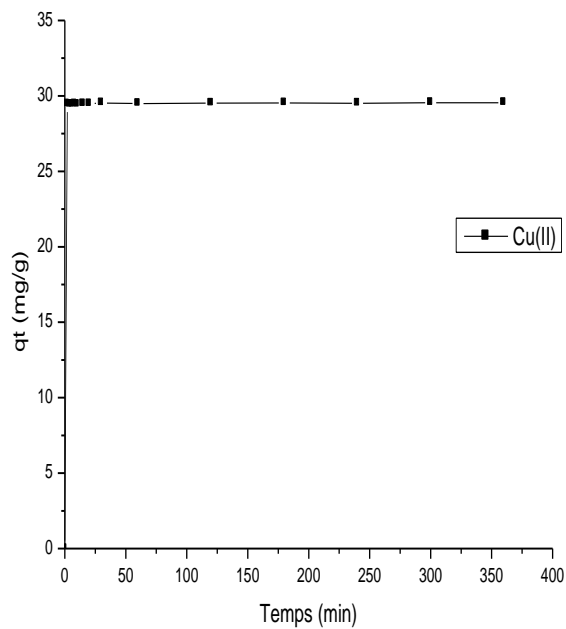


Figure21: Cinétiques de Cp./Ad. de Cu(II) sur le **2BHCT**.

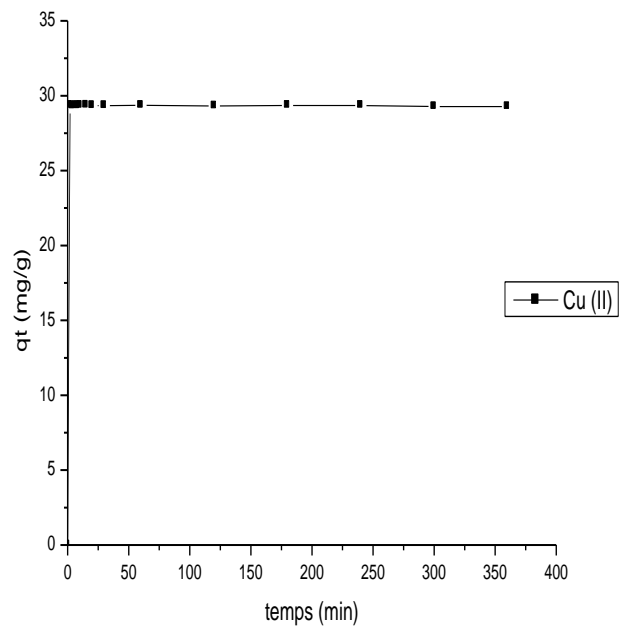


Figure22 : Cinétiques de Cp./Ad. de Cu(II) sur la **thiosemicarbazide**.

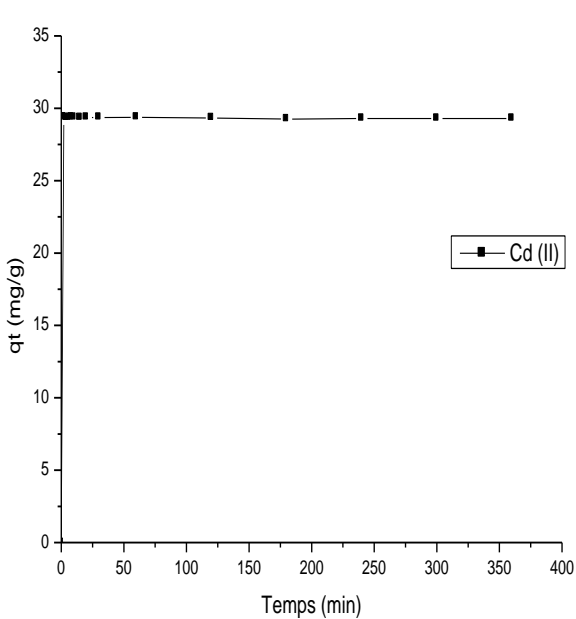


Figure23 : Cinétiques de Cp./Ad. de Cd(II)
sur le **2BHCT**.

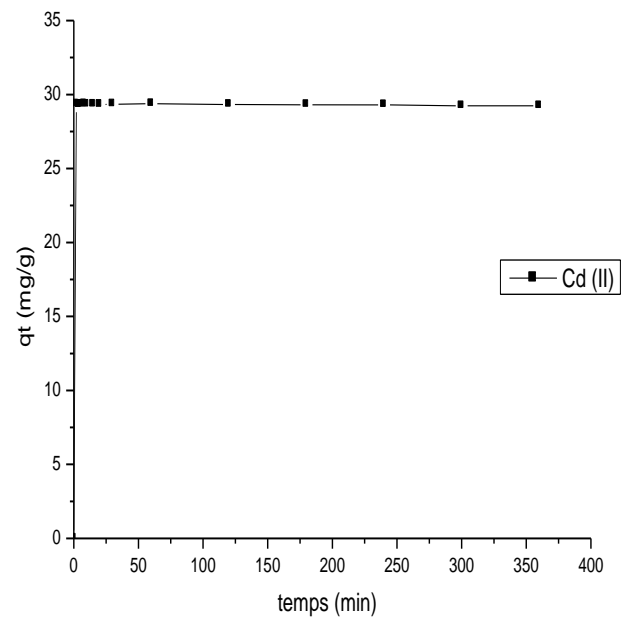


Figure24 : cinétiques de Cp./Ad. de Cd(II)
sur la **thiosemicarbazide**.

Pour mieux voir la différence entre les trois métaux étudiés et pour déterminer l'affinité de notre adsorbant vis-à-vis des trois métaux étudiés séparément, nous avons rassemblé les trois allures : quantité du métal éliminé (Plomb (II), Cuivre (II) et de Cadmium (II)) par le **2BHCT** et par la **thiosemicarbazide** en fonction du temps (**Figures 25, 26**).

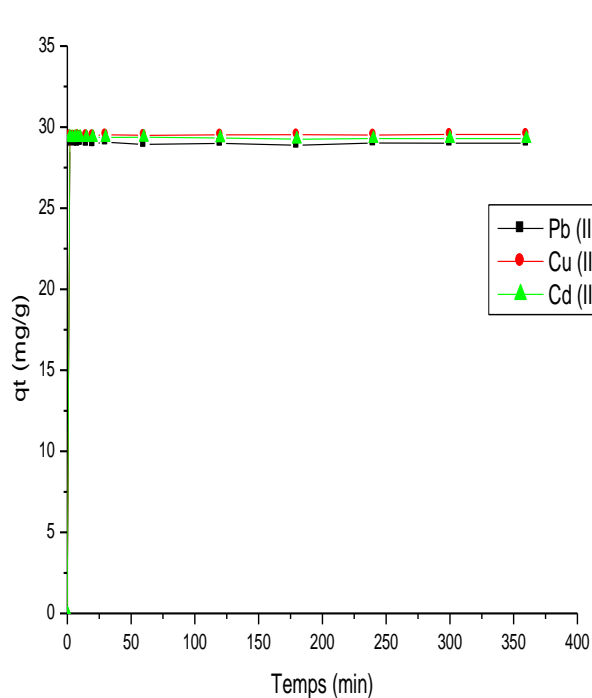


Figure25 : cinétiques de Cp./Ad. de Pb(II) Cu(II) et Cd(II) par le **2BHCT**.

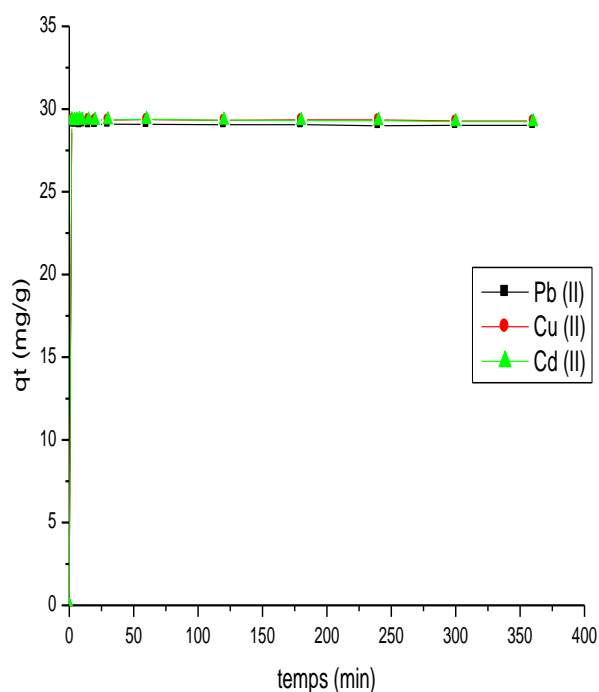


Figure26 : cinétiques de Cp./Ad. de Pb(II) Cu(II) et Cd(II) par la **thiosemicarbazide**.

L'étude cinétique comparative montre des allures similaires caractérisées par une forte élévation de la quantité du métal adsorbé sur les deux ligand avec un temps d'équilibre pour les trois métaux égal à environ quatre minutes pour les deux cas ce qui prouve que le ligand **2BHCT** et la **thiosemicarbazide** sont des bon adsorbants 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 π de l'imine et du noyau aromatique, intervenant dans le contact avec les métaux.

L'élimination des métaux étudiée par **2BHCT** et la **thiosemicarbazide** se produit avec un ordre d'affinité similaire suivant : cuivre(II) > Cadmium (II) > plomb (II) (**Tableaux 13, 14**).

Tableau 13 : Résultats obtenus à l'équilibre.

(**2BHCT**)

Métal	Quantité fixée à l'équilibre (mg/g)	Temps d'équilibre (min)
Pb(II)	29,00	4
Cu(II)	29,54	4
Cd(II)	29,29	4

Tableau 14 : Résultats obtenus à l'équilibre

(**Thiosemicarbazide**)

Métal	Quantité fixée à l'équilibre (mg/g)	Temps d'équilibre (min)
Pb(II)	29,01	4
Cu(II)	29,27	4
Cd(II)	29,24	4

Cet ordre d'affinité peut être expliqué par certains paramètres spécifiques des métaux impliqués dans leur capacité pour être adsorbés sur le **2BHCT** et la **thiosemicarbazide** résumé dans le tableau suivant (**Tableau 15**).

Tableau 15 : Paramètres spécifiques des métaux étudiés

Métal	M ²⁺ (qt)		Charge	Rayon atomique (A°)
	(2BHCT)	Thiosemicarbazide		
Cu ²⁺	29,54	29,27	2	1,35
Cd ²⁺	29,29	29,24	2	1,55
Pb ²⁺	29,00	29,01	2	1,80

Le rayon d'un atome est un paramètre important pour comparer les opportunités qu'ont des ions métalliques à définir sur les supports. En effet, il caractérise sa capacité à se mettre en contact avec un support lors d'une adsorption. Par conséquent, le métal qui a le plus petit rayon est le plus facilement adsorbé. Pour cette raison, les ions cuivre sont mieux adsorbés que le cadmium et que le plomb.

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 [125].

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

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

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

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 :

$$t/q_t = K . q_e^2/2 + t/q_e$$

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 (27, 28), (29, 30) et (31, 32) respectivement pour le premier ordre, pseudo-second ordre et second ordre d'adsorption des métaux lourds par le ligand 2BHCT et la thiosemicarbazide .

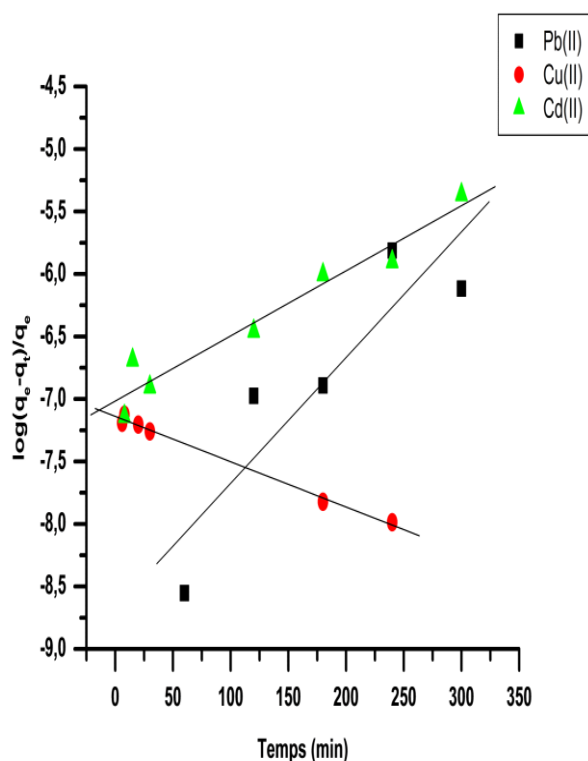


Figure 27 : Détermination des constantes de vitesse du 1^{er} ordre de Cp./Ad. des métaux lourds sur le **2BHCT**

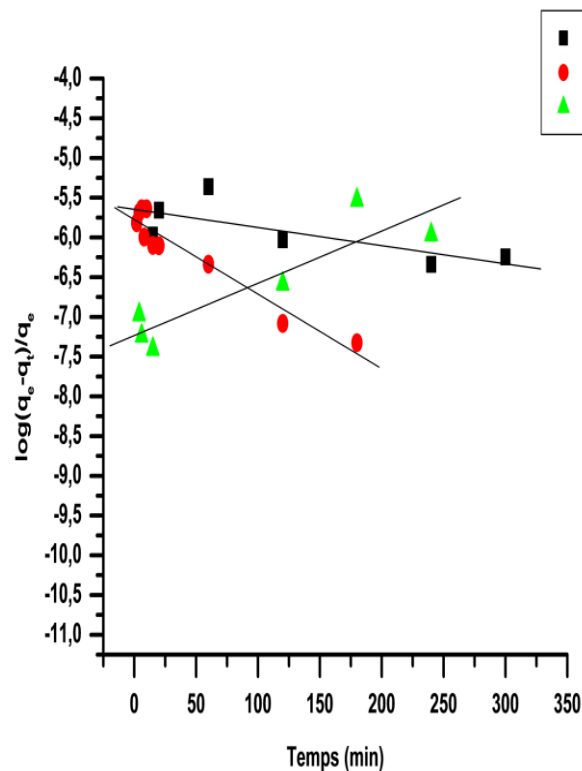


Figure 28 : Détermination des constantes de vitesse du 1^{er} ordre de Cp./Ad. des métaux lourds sur la **thiosemicarbazide**.

Tableau 16: Constante de vitesse du premier ordre (**2BHCT**)

Métal	K_v (min^{-1})	q_e (mg/g) (exp)	R^2
Pb(II)	$5,267 \cdot 10^{-3}$	29,00	0,74
Cu(II)	2,159	29,54	0,96
Cd(II)	0,151	29,29	0,9

Tableau 17: Constante de vitesse du premier ordre (**Thiosemicarbazide**)

Métal	K_v (min^{-1})	q_e (mg/g) (exp)	R^2
Pb(II)	$2,31 \cdot 10^{-2}$	29,01	0,89
Cu(II)	$8,32 \cdot 10^{-3}$	29,27	0,99
Cd(II)	$1,19 \cdot 10^{-2}$	29,24	0,97

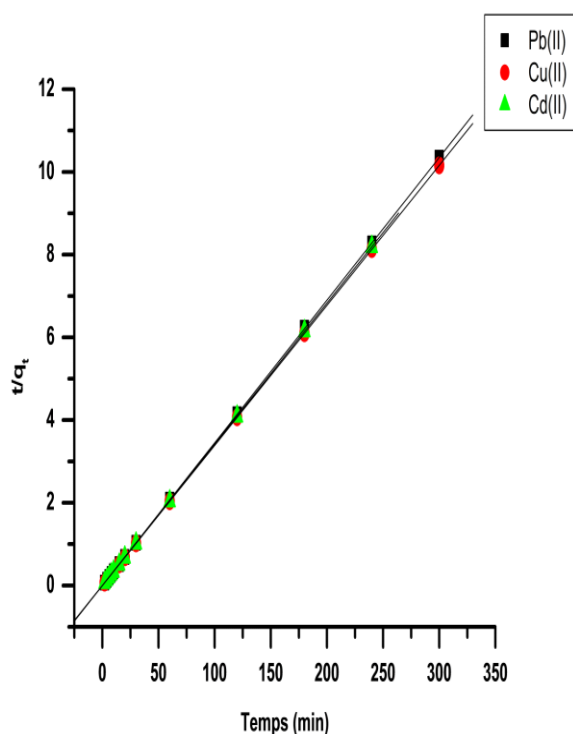


Figure 29 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de Cp./Ad. des métaux lourds par sur le **2BHCT**.

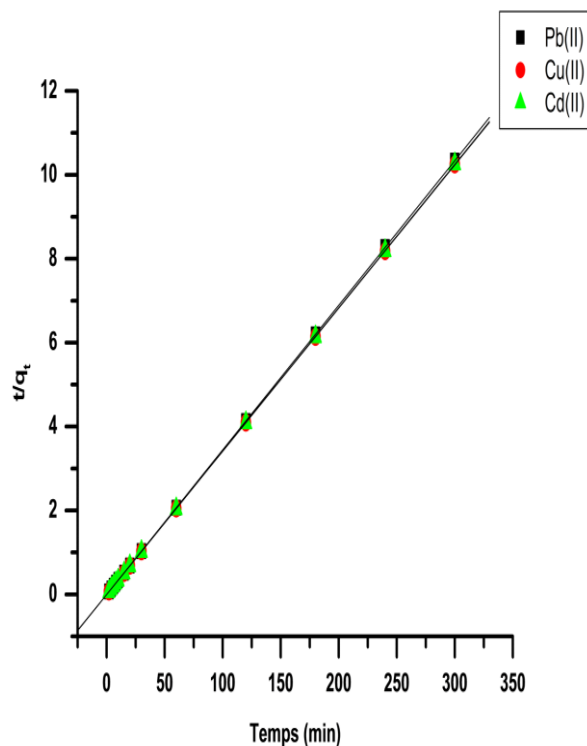


Figure 30 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de Cp./Ad. des métaux lourds par la **thiosemicarbazide**.

Tableau 18: Constante de vitesse du pseudo second ordre (**2BHCT**)

Métal	$K' \cdot 10^{-5}$ ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g}/\text{mg}$)	$q_e(\text{mg}/\text{g})$ (Cal)	R^2
Pb(II)	8,16	29,06	1
Cu(II)	7,74	29,54	1
Cd(II)	8,01	29,36	1

Tableau 19: Constante de vitesse du pseudo second ordre (**Thiosemicarbazide**)

Métal	$K' \cdot 10^{-5}$ ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g}/\text{mg}$)	$q_e(\text{mg}/\text{g})$ (Cal)	R^2
Pb(II)	8,14	29,08	1
Cu(II)	7,91	29,35	1
Cd(II)	7,90	29,37	1

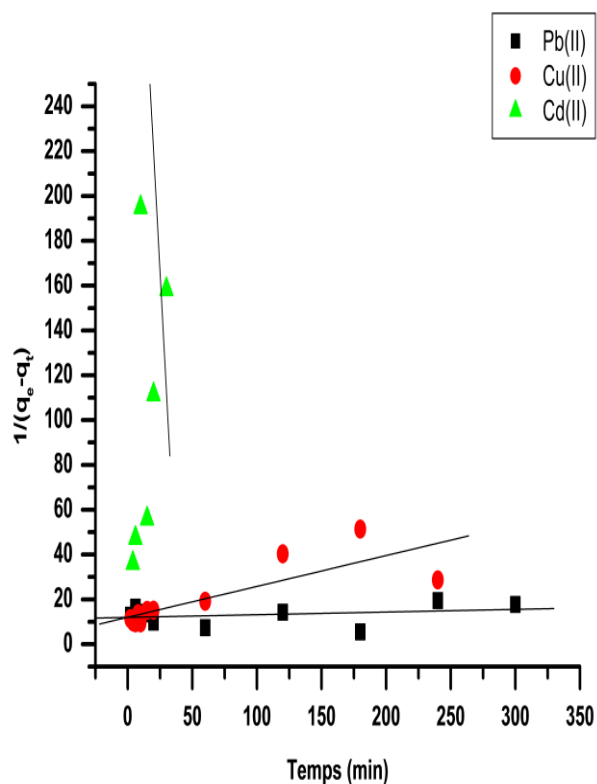


Figure 31: Détermination des constantes de vitesse du second ordre de Cp./Ad. des métaux lourds sur le **2BHCT**.

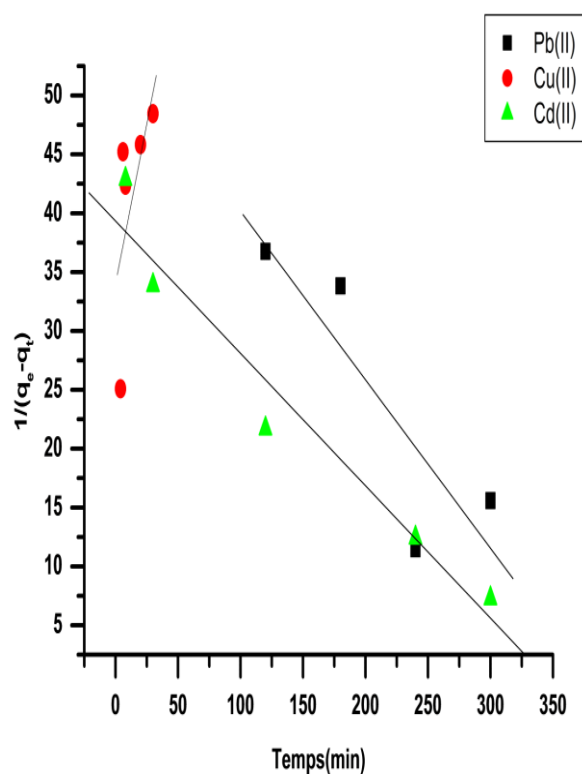


Figure 32 : Détermination des constantes de vitesse du second ordre de Cp./Ad. des métaux lourds sur **la thiosemicarbazide**.

Tableau 20: Constante de vitesse du second ordre (**2BHCT**)

Métal	$K \cdot 10^{-2}$ ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g/mg}$)	q_e (mg/g) (Cal)	R^2
Pb(II)	1,78	29,02	0,91
Cu (II)	67,95	26,57	0,59
Cd(II)	8,31	28,98	0,98

Tableau 21: Constante de vitesse du second ordre (**Thiosemicarbazide**)

Métal	$K \cdot 10^{-2}$ ($\text{min}^{-1} \cdot \text{g/mg}$)	q_e (mg/g) (Cal)	R^2
Pb(II)	14,31	28,65	0,87
Cu (II)	54,17	28,93	0,64
Cd(II)	11,24	29,03	0,97

Tableau 22: Comparaison de la quantité Cp./Ad. des différents métaux à l'équilibre par le **2BHCT** entre l'expérience et le modèle utilisé

Métal	q _e exp (mg/g)	q _e cal (mg/g) Pseudo second ordre	q _e cal (mg/g) Second ordre
Pb(II)	29,00	29,06	29,02
Cu (II)	29,54	29,54	26,57
Cd(II)	29,29	29,36	28,98

Tableau 23: comparaison de la quantité Cp./Ad. des différents métaux à l'équilibre par **la thiosemicarbazide** entre l'expérience et le modèle utilisé

Métal	q _e exp (mg/g)	q _e cal (mg/g) Pseudo second ordre	qt cal (mg/g) Second ordre
Pb(II)	29.01	29,08	28,65
Cu (II)	29.27	29 ,35	28,93
Cd(II)	29.24	29,37	29,03

Conclusion

D'après les résultats montrés sur **les tableaux (16, 17), (18, 19) et (20, 21)** nous remarquons que le modèle du pseudo second ordre est le plus adéquat pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption des différents métaux lourds par le nouveau ligand synthétisé **2BHCT** et la **thiosemicarbazide** et représente un bon coefficient de corrélation ($R^2 = 1$).

Les tableaux (23, 24) indiquent que la valeur de q_e calculé par le modèle du pseudo second ordre est très proche de celle déterminé expérimentalement, ce que signifie encore que les cinétiques d'adsorption des métaux lourds utilisés par les deux ligands sont de pseudo second ordre.

III.4.2 Influence de la température

Pour étudier l'influence de la température sur l'évolution de la cinétique de Cp./Ad. des métaux par les ligands **2BHCT** et **la thiosemicarbazide** nous avons choisi les températures suivantes : 10, 20, 30, 40, 50 °C

Les résultats obtenus sont présentés sur **les figures (33, 34), (35, 36) et (37, 38)** respectivement pour le Pb(II), Cu(II) et le Cd(II)

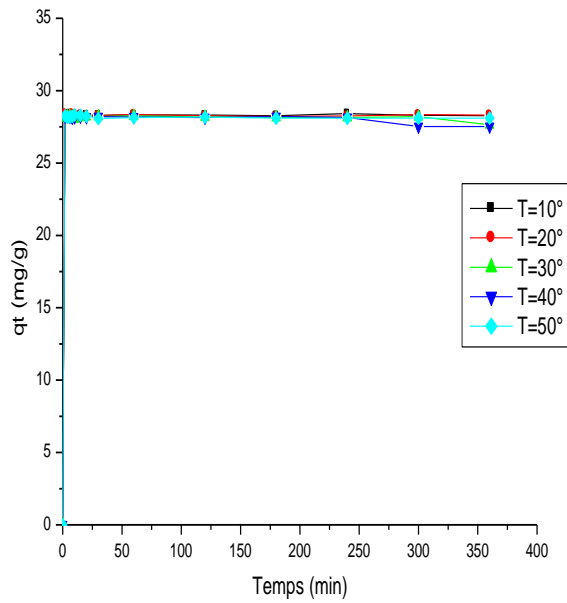


Figure 33: Effet de température sur les cinétiques de Cp./Ad. de Pb(II) Par le 2BHCT.

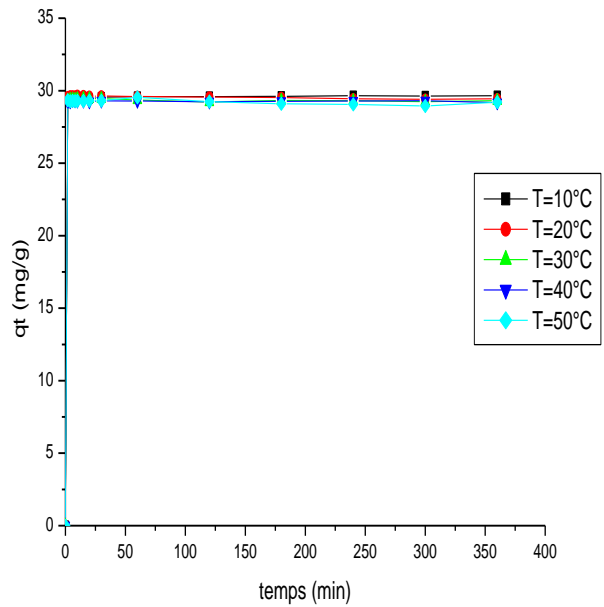


Figure 34 : Effet de température sur les cinétiques de Cp./Ad. de Pb(II) par la thiosemicarbazide.

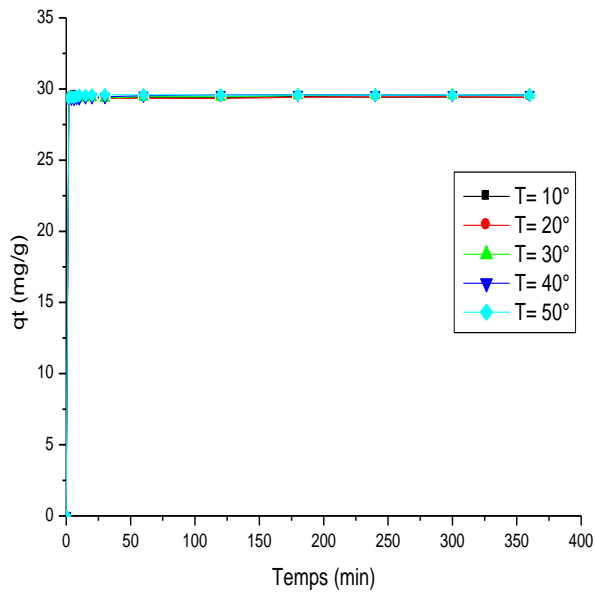


Figure 35: Effet de température sur les cinétiques de Cp./Ad. de Cu(II) Par le 2BHCT.

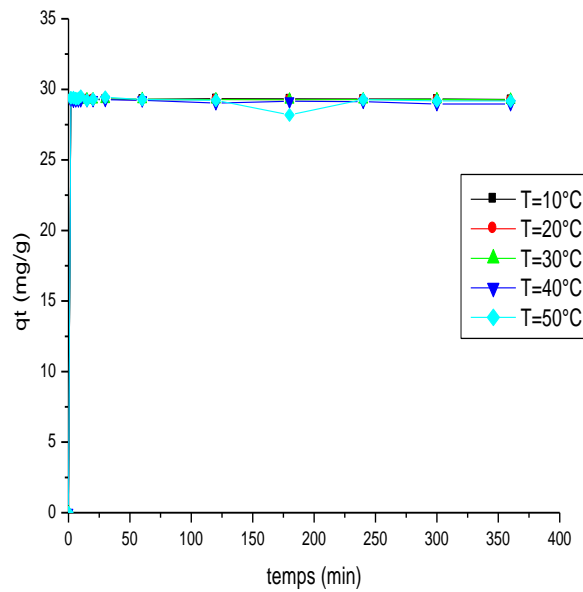


Figure 36: Effet de température sur les cinétiques de Cp./Ad. de Cu(II) par la thiosemicarbazide.

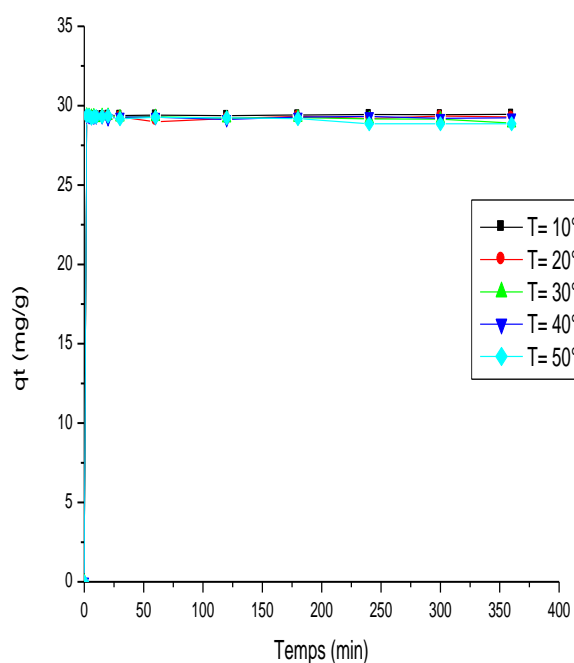


Figure 37: Effet de température sur les cinétiques de Cp./Ad. de Cd(II) par le **2BHCT**.

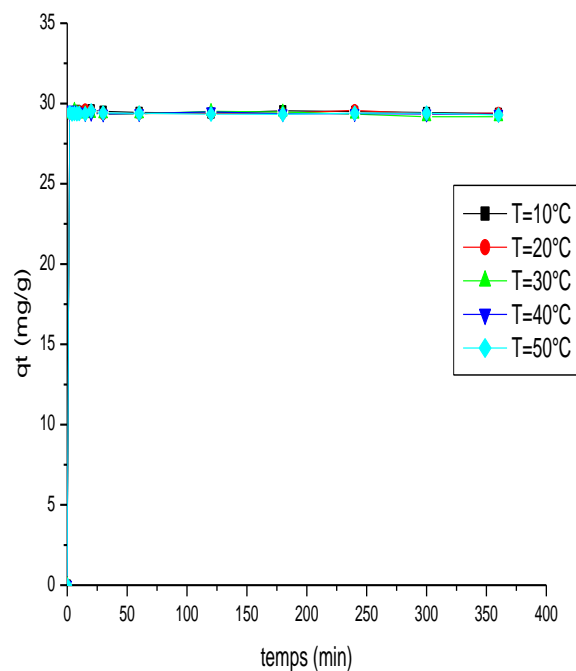


Figure 38: Effet de température sur les cinétiques de Cp./Ad. de Cd(II) par la **thiosemicarbazide**.

L'étude cinétique comparative montre des allures similaires caractérisées par une forte élévation de la quantité du métal adsorbé sur les deux ligands avec un temps d'équilibre pour les trois métaux égal à environ quatre minutes pour les deux cas.

L'évolution de ces allures indique aussi qu'une augmentation de la température provoque une diminution dans la capacité d'adsorption/complexation du métal à l'équilibre.

Pour mieux voir l'influence de température sur la quantité des adsorbats sur le ligand synthétisé et la thiosemicarbazide à l'équilibre, nous avons tracé la quantité q_e à l'équilibre en fonction de la température de 10°C à 50°C (**Figure 39, 40**).

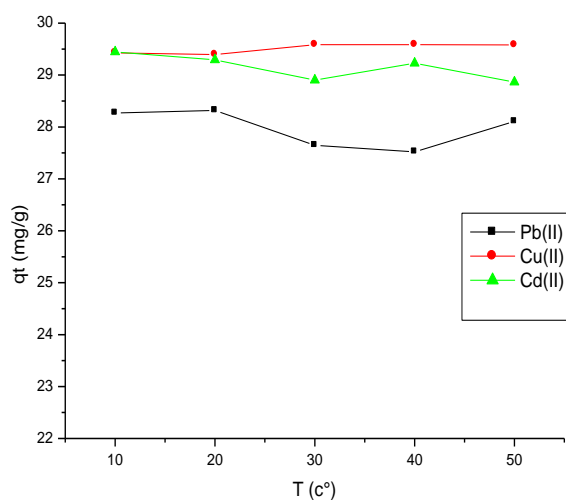


Figure 39 : Effet de la température sur la quantité de Cp./Ad. des métaux lourds à l'équilibre par le **2BHCT**.

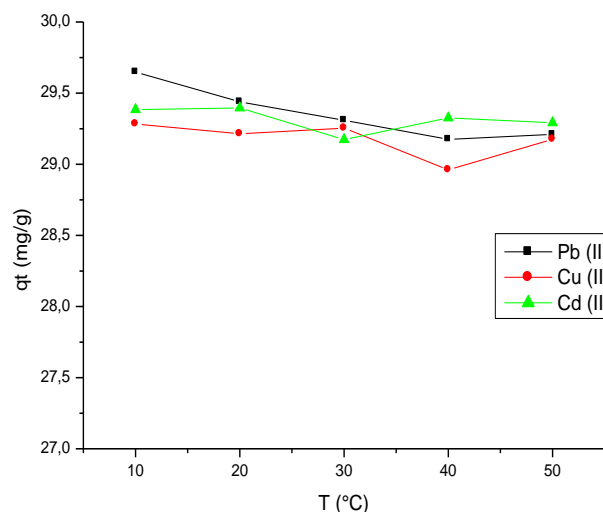


Figure 40 : Effet de la température sur la quantité de Cp./Ad. des métaux lourds par la **thiosemicarbazide**.

Pour le ligand **2BHCT** (**Figure 39**) nous remarquons une diminution de Cp./Ad. du cadmium à l'équilibre dans l'intervalle de température 10 à 50°C. Ceci signifie que cette adsorption sur le ligand **2BHCT** est exothermique. Cependant pour le cuivre et le plomb, la température diminue puis augmente pour atteindre l'équilibre ce qui implique un processus endothermique.

En ce qui concerne, la **thiosemicarbazide** (**Figure 40**), nous avons observé une légère diminution puis une augmentation de la quantité de Cd (II) et de Cu (II) complexée/adsorbé jusqu'à atteindre l'équilibre, ce qui implique un système endothermique, alors que pour le plomb le processus est exothermique étant donné qu'il y'a une diminution de la quantité Cp./Ad dans l'intervalle de température 10 à 50°C.

Les résultats de Cp./Ad. des trois métaux par le **2BHCT** et la **thiosemicarbazide** à l'équilibre pour les températures 10°, 20° et 50°C, sont rassemblés respectivement dans **les tableaux (23, 24)**.

Tableau 24: la quantité d'adsorption des métaux lourds à 10°,20°et 50°C par le 2BHCT.

Métal	q _e (mg/g) à 10°C	q _e (mg/g) à20°C	q _e (mg/g) à50°C
Pb(II)	28,26	28,31	28,10
Cu (II)	29,42	29,39	29,57
Cd(II)	29,44	29,29	28,86

Tableau 25: la quantité d'adsorption des métaux lourds à 10° ,20° et 50° par la thiosemicarbazide.

Métal	q _e (mg/g) à 10°C	q _e (mg/g) à20°C	q _e (mg/g) à50°C
Pb(II)	29,64	29,43	29,20
Cu(II)	29,28	29,25	29,20
Cd(II)	29,38	29,39	29,29

III.4.2.1 Déterminations du type d'interaction métal – ligand : Paramètre thermodynamique

L'étude du phénomène d'adsorption est toujours accompagnée par un processus thermique, soit :

- ◆ endothermique si $\Delta H > 0$
- ◆ exothermique si $\Delta H < 0$

Le type d'adsorption étudié peut être connu à partir de la mesure de la chaleur d'adsorption ΔH , cette dernière est calculée à partir de la relation de Gibbs-Helmholtz [126] :

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

Avec

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

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

Avec

$$K_c = \frac{C_e}{(C_o - C_e)}$$

Où:

K_c : Constante d'équilibre

ΔG : l'enthalpie libre (joule/mole)

ΔH : L'enthalpie (joule/mole)

ΔS : L'entropie (joule/mole.K)

T : Température absolue (K)

C_o : Concentration initiale de l'adsorbat

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

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

Les chaleurs d'adsorption des métaux lourds sur le ligand **2BHCT** synthétisé et sur la **thiosemicarbazide**, sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_c$ en fonction de l'inverse de la température du milieu en degré Kelvin, ΔH représente la pente et ΔS est déterminé à partir de l'ordonnée à l'origine (**Figures 41, 42**).

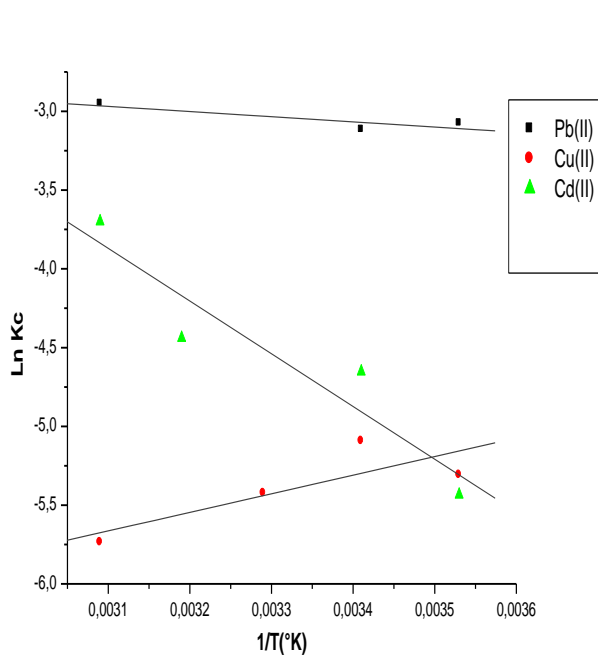


Figure 41 : Détermination des enthalpies et des entropies de Cp./Ad. des métaux lourds par le **2BHCT**.

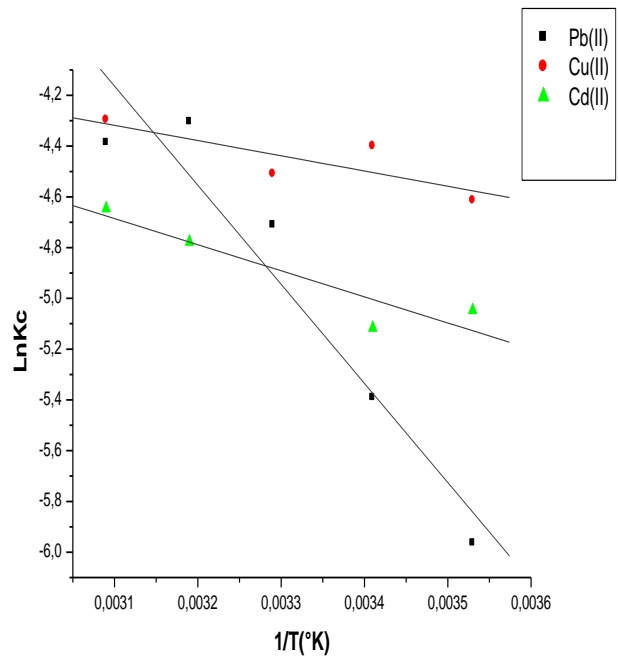


Figure 42 : Détermination des enthalpies et des entropies de Cp./Ad. des métaux lourds par la **thiosemicarbazide**.

Les figures 41 et 42 montrent des droites, obtenues avec un bon coefficient de corrélation R^2 ce qui nous permet de calculer les valeurs de ΔH d'adsorption des métaux lourds par le ligand **2BHCT** et le **thiosemicarbazide**.

Les résultats des paramètres thermodynamiques de Cp./Ad. des métaux lourds par le ligand **2BHCT** et la **thiosemicarbazide** sont regroupés respectivement dans les **tableaux 25 et 26**.

Tableau 26: paramètres thermodynamiques de Cp./Ad. des métaux lourds par le ligand **2BHCT**

Métal	Ligand 2BHCT				
	ΔH (KJ/mole)	ΔS (KJ/mole/K)	R^2	ΔG (kJ/mole)	
				T=10°	T= 50°
Pb(II)	-6,08788	0,00383	0,88	-7,17154	-7,32463
Cu(II)	-14,80390	-0,00814	0,83	-12,49920	-12,17362
Cd(II)	-28,30886	-0,05701	0,94	-12,16497	-9,88436

Tableau 27: paramètres thermodynamiques de Cp./Ad. des métaux lourds par la **thiosemicarbazide**

Métal	Ligand Thiosemicarbazide				
	ΔH (KJ/mole)	ΔS (KJ/mole/K)	R^2	ΔG (kJ/mole)	
				T=10°	T= 50°
Pb(II)	-27,40390	-0,04999	0,96	-13,24659	-11,24662
Cu(II)	-9,09535	0,00599	0,82	-10,793	-11,03283
Cd(II)	-8,86094	0,01040	0,93	-11,80629	-12,22237

La valeur **négative** de ΔH (**Tableau 26**), confirme que l'adsorption du cadmium, sur le ligand **2BHCT**, est un processus **exothermique**, alors que l'enthalpie de Cp./Ad des métaux plomb et cuivre est **positive**, ce qui explique un processus **endothermique**.

Pour le ligand **thiosemicarbazide**, la valeur de ΔH de Cp./Ad du plomb par ce dernier (**Tableau 27**) est **négative** ce qui confirme un processus **exothermique**. Alors que ΔH de Cp./Ad des métaux cuivre et cadmium est **positive** donc le phénomène d'adsorption de ces métaux est un processus **endothermique**.

Les **faibles** valeurs de cette chaleur (< de 40 KJoule/mole), suggèrent l'existence d'une **adsorption physique** mettant en jeu, des forces d'attraction types Van Der Wals.

Les valeurs **négatives de l'entropie** (ΔS) du plomb et du cadmium, montrent que l'adsorption de ces deux métaux sur le ligand **2BHCT**, est accompagnée d'une **régularité** du milieu Ceci explique que les molécules d'ions métalliques adsorbées sur la surface de cet ligand ne sont pas organisées de façon **aléatoire**. En revanche la valeur **positive de l'entropie** du cuivre montre que l'adsorption de ce métal sur le **2BHCT** est accompagnée par un désordre du milieu, Ceci explique que les molécules d'ions métalliques adsorbées sur la surface de ce ligand, sont organisées de façon aléatoire.

Conclusion

Les résultats obtenus à partir de l'étude cinétique d'adsorption du plomb, du cadmium et de cuivre, pris séparément, par les deux ligands sous l'influence de la température montrent que la quantité maximale de métal fixée par les ces derniers ligands est à peu près la même et qu'ils ont un effet sélective sur les métaux.

III.4.3 Influence du pH

Pour étudier l'influence du pH sur les cinétiques d'adsorption des métaux lourds par le ligand **2BHCT** synthétisé et **la thiosemicarbazide**, nous avons choisi les pH suivants : 2, 3, 4, 5,6 et 8 pour le plomb et le cadmium et 2, 3, 4, et 5 pour le cuivre.

Les résultats de l'étude cinétique par les deux ligands sont représentés sur **les figures (43, 44), (45, 46) et (47, 48)** respectivement pour le plomb (II), cuivre(II) et cadmium(II).

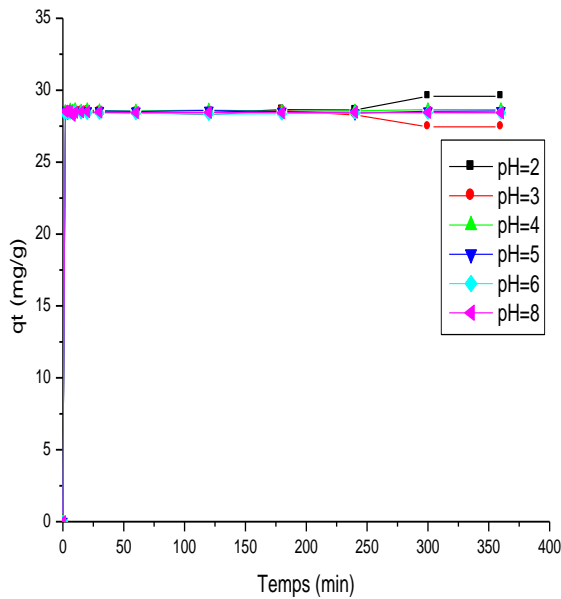


Figure 43 : Effet du pH sur les cinétiques de l'adsorption du Pb (II) par le 2BHCT.

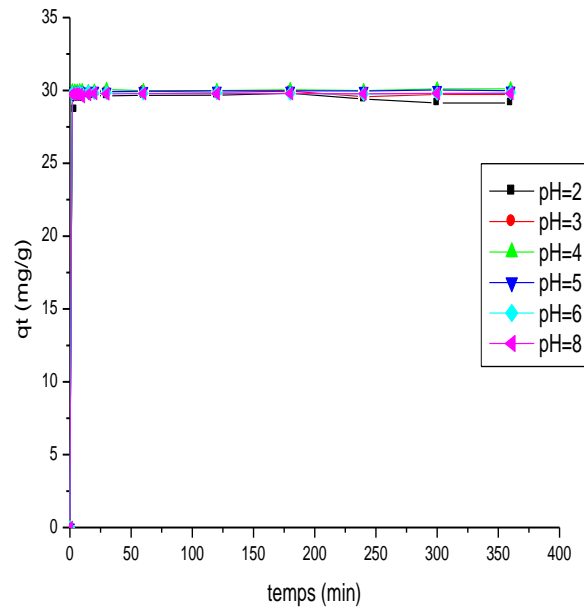


Figure 44 : Effet du pH sur les cinétiques de la adsorption du Pb(II) par le thiosemicarbazide.

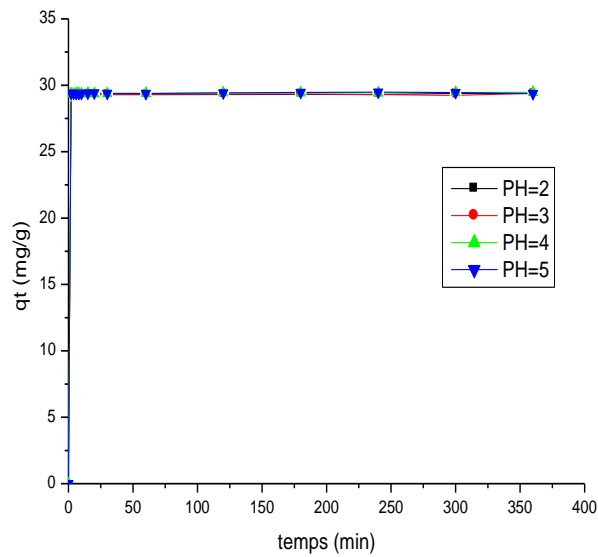


Figure 45 : Effet du pH sur les cinétiques de l'adsorption de Cu(II) par le 2BHCT.

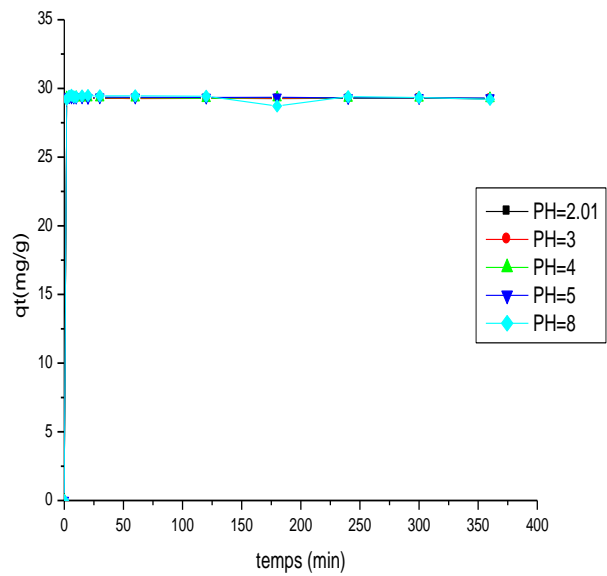


Figure 46 : Effet du pH sur les cinétiques de l'adsorption de Cu (II) par la thiosemicarbazide.

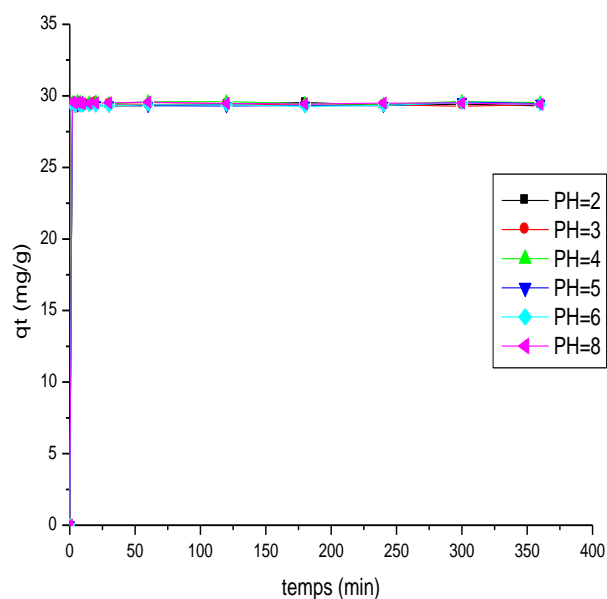


Figure 47 : Effet du pH sur les cinétiques de l'adsorption de Cd (II) par le **2BHCT**.

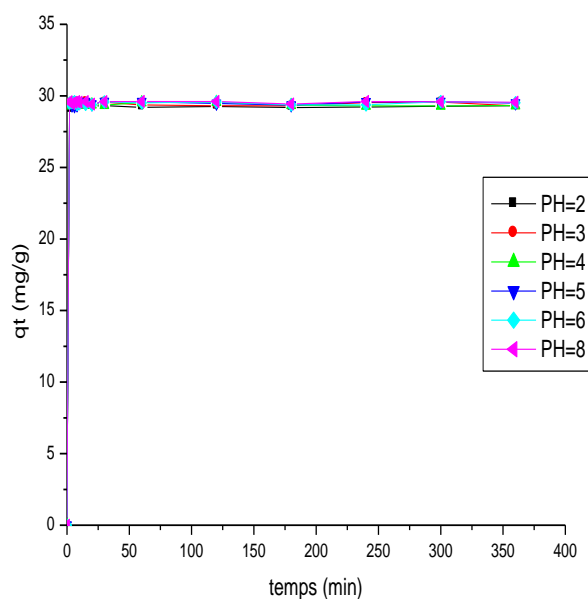


Figure 48 : Effet du pH sur les cinétiques de l'adsorption de Cd(II) par la **thiosemicarbazide**.

Ces dernières figures montrent des allures caractérisées par une forte adsorption des métaux dès les quatre premières minutes de contact métal-ligand suivis par un équilibre.

Pour bien voir l'influence du pH sur la quantité des métaux adsorbée sur le ligand **2BHCT** synthétisé et la **thiosemicarbazide**, nous avons tracé la quantité du métal éliminé q_e à l'équilibre, en fonction du pH de 2 à 5 (**Figures 49, 50**).

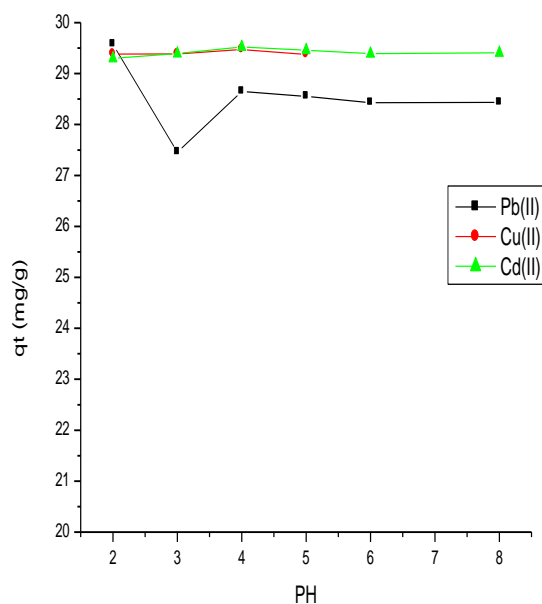


Figure 49 : Effet du pH sur la quantité des métaux lourds suppression à l'équilibre par le **2BHCT**.

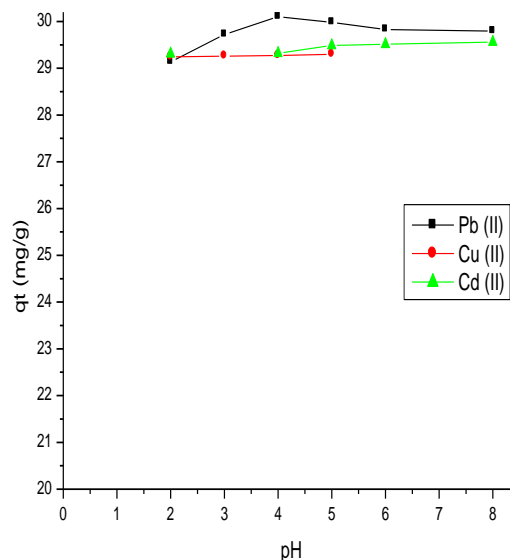


Figure 50 : Effet du pH sur la quantité des métaux lourds suppression à l'équilibre par la **Thiosemicarbazide**.

Ces résultats montrent que la valeur de pH n'a aucune influence sur l'adsorption des métaux lourds par le ligand **2BHCT**. En effet, l'adsorption est maximale à n'importe quelle valeur du pH à l'exception d'une petite diminution entre le pH=2 et le pH=3 pour le plomb, puis une augmentation à partir du pH= 4 suivi d'une stabilisation. Au contraire l'adsorption des métaux par le ligand **Thiosemicarbazide**, ne dépend pas beaucoup de la valeur du pH. En effet quel que soit la valeur du pH la quantité de métal éliminé est élevée.

Conclusion

L'étude réalisée sur les deux ligands montre que les quantités éliminées des métaux ne dépendent pas beaucoup de la valeur du pH et que ces ligands ont la même capacité d'élimination des métaux étudiés.

III.5 Caractéristiques des eaux usées :

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

- Température : $T^{\circ} = 22,7^{\circ}\text{C}$
- Potentiel d'Hydrogène : $\text{pH} = 5.33$. Le pH est acide, donc c'est une eau corrosive pour les canalisations d'eau.
- Turbidité : 44,7 FTU. Selon les normes, c'est une eau trouble.
- Conductivité : 37.3 mS/cm. D'après les normes, c'est une eau à minéralisation excessive.
- Oxygène dissous : 3.4 ppm : qualité médiocre selon les normes
- Pollution oxydable : DCO : 49 mg/l. Normes (OMS, 2006) : 10 mg /l
DBO₅ : 26.1 mg/l. Normes (OMS, 2006) : 6 mg /l

III.6 Application du ligand 2BHCT et le thiosemicarbazide dans le traitement de l'eau usée :

Dans cette étude, nous avons utilisé une eau de rejet de l'unité d'ALZINC GHAZAOUT. Les figures (51, 52) présente respectivement l'étude cinétique d'adsorption du plomb(II), cuivre(II) et cadmium (II) de l'eau usée sur le 2BHCTB et sur la thiosemicarbazide.

La quantité initiale des métaux étudiés sont :

- Plomb égal à 10.48 mg/g
- Cuivre égal à 14.86 mg/g
- Cadmium égal à 15.72 mg/g

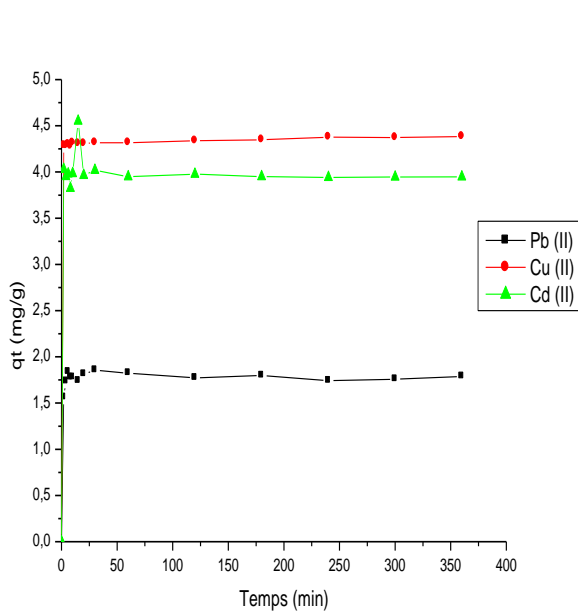


Figure 51 : Cinétiques de l'adsorption de Pb(II), Cu(II) et Cd(II) de l'eau usée d'ALZINC sur le **2BHCT** à T= 25°C

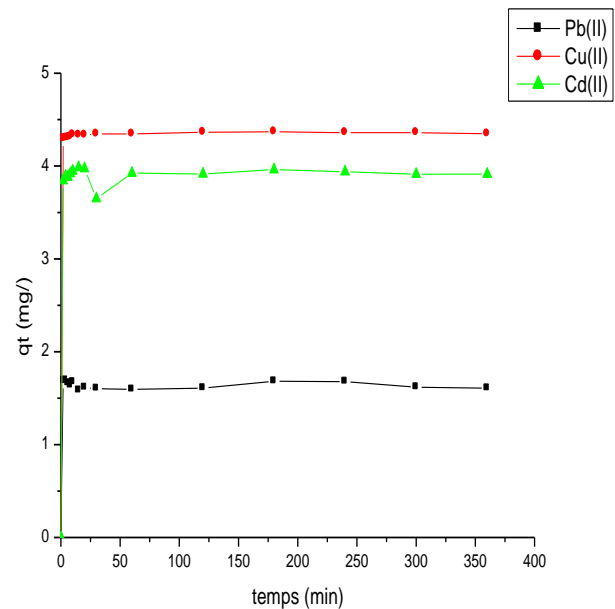


Figure 52 : Cinétiques de l'adsorption de Pb(II), Cu(II) et Cd(II) de l'eau usée d'ALZINC sur la **thiosemicarbazide** à T= 25°C

Ces dernières figures montrent qu'il y'a une forte adsorption des métaux plomb(II), cuivre(II) et cadmium(II) sur le ligand synthétisé **2BHCT** et la **thiosemicarbazide** dès les premières minutes de contact métal –ligand avec une stabilisation.

Les résultats obtenus dans cette étude signifient que le ligand **2BHCT** synthétisé et la **thiosemicarbazide** sont de bon adsorbants des métaux étudiés. Notant aussi qu'ils sont efficaces avec les eaux usées qu'avec les solutions préparées au laboratoire à partir de l'eau distillée.

Les quantités des métaux restants à l'équilibre sont :

-Pour le **2BHCT**

- Plomb égal à 4,431 mg/g
- Cuivre égal à 0,038 mg/g
- Cadmium égal à 2,374 mg/g

-Pour la thiosemicarbazide

- Plomb égal à 4,563 mg/g.
- Cuivre égal à 0,158 mg/g.
- Cadmium égal à 2,486 mg/g.

Conclusion

D'après les résultats obtenus on conclue que les deux ligands ont le même pouvoir pour traiter les eaux usées.

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 de trois métaux tels que le plomb, le cadmium et le cuivre et ceci par complexation/Adsorption en utilisant deux ligands organiques, la Thiosemicarbazone de (2E)-2-benzylidenehydrazine-1-carbothioamide (**2BHCT**) et **la thiosemicarbazide** comme complexants/adsorbants et de faire une étude comparative de leurs pouvoir d'éliminer les métaux.

Le choix du ligand synthétisé a été effectué pour sa structure polydentate, possédant plusieurs sites potentiels donneurs susceptible de chélater les métaux lourds dans 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 montré que ce ligand peut former des liaisons hydrogènes, par conséquent, peut intervenir dans l'adsorption.

Les cinétiques d'adsorption par la Thiosemicarbazone de (2E)-2-benzylidenehydrazine-1-carbothioamide (**2BHCT**) et **la thiosemicarbazide** montrent que ces ligands sont des bons adsorbants des polluants en solution aqueuse. Ces cinétiques sont influencées par les paramètres étudiés, la température et le pH.

Les études cinétiques d'adsorption du plomb, du cadmium et de cuivre, pris séparément, par le ligand **2BHCT** et **la thiosemicarbazide**, ont montré que ces derniers ont, à peu près la même affinité pour le plomb, le cuivre et le cadmium (~ 29.9 mg/g), d'où leur capacité potentielle à adsorber les métaux.

Conclusion

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

Enfin, les cinétiques d'adsorption du plomb, du cadmium et du cuivre dans l'eau usée par le ligand thiosemicarbazone de (2E)-2-benzylidenehydrazine-1-carbothioamide (**2BHCT**) et la **thiosemicarbazide** ont montré que la quantité maximale métal fixée par les ces derniers ligands est à peu près la même que celle dans la solution métallique.

Ces résultats montrent que l'eau usée est contaminée par ces métaux étudiés et que le ligand synthétisé (**2BHCT**) et la **Thiosemicarbazide** sont de bons adsorbants des métaux lourds.

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

Ce mémoire ouvre des perspectives intéressantes en termes de confirmation de nos résultats expérimentaux, d'étude d'autres méthodes d'adsorption et enfin d'applications de cette classe de ligands dans d'autres domaines autre que la dépollution.

Références
Bibliographiques

LISTE DES REFERENCES

- [1] Bineshmarvasti M., Sharifzadeh M., Jalilian AR., Soltaninejad K., Shafiee A., Syntheses and anticonvulsant activity of N4-substituted triazolylthiazoles. *Daru*, 2003. 11: P.74-78.
- [2] Siwek A., Stefanska J., Dzitko K., Ruszezak A., Antifungal effect of 4-arylthiosemicarbazides against *Candida* species. Search for molecular basis of antifungal activity of thiosemicarbazide derivatives. *J. Mol. Model*, 2012. 18: p.4159-4170.
- [3] Satabdi R., Saswati, Sudhir L., Sarita D., Mannar R.M., Rama A., Cassandra E., Rupam D., Synthesis, structural studies and catalytic activity of a series of dioxidomolybdenum(VI)-thiosemicarbazone complexes. *Inorganica Chimica Acta*, 1 April 2018. 474: p.134-143.
- [4] Nehar O., Louhibi S., Boukli-Hacene L., Roisnel T., Synthesis and crystal structure of ((E)-{2-[(E)-(4-hydroxynaphthalen-1-yl)methylidene]hydrazine 1-yl}(methylsulfanyl)methylidene)azaniumhydrogensulfatemonohydrate. *Acta Cryst*, 2016. E72: p.1326–1329.
- [5] Gopalakrishnan M., Sureshkumar P., Thanusu J., Kanagarajan V., Unusual formation of Nhydroxy-3,3-dimethyl-2,6-diarylpiperidin-4-one and its thiosemicarbazide derivative, synthesis and antimicrobial activity. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2008. 42(5): p.271- 276.
- [6] Sheikhy M., Jalilian AR., Novinrooz A., Motamedi-Sedeh F., Synthesis and in vitro antibacterial evaluation of some thiosemicarbazides and thiosemicarbazones. *J. Biomedical Science and Engineering*, 2012. 5: p.39-42.
- [7] Dheeraj S.C., Ansari K.R., Sorour A.A., Quraishi M.A., Lgaz H., Salghi R., Thiosemicarbazide and thiocarbohydrazide functionalized chitosan as ecofriendly corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution. *Biological Macromolecules*, 2017. 107: p.1747 – 1757.
- [8] [pubchem.ncbi.nlm.nih.gov > compound](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound)
- [9] Gyula A., Alajos K., László P., Vukadin M.L., Ilija D.B., Peter N. R., Transition Metal Complexes with Thiosemicarbazide-Based Ligands. Part 37, Synthesis and Study of the first Thiosemi-Carbazide-Derived Copper(I) Complexes: Crystal Structure of [2- (Diphenylphosphino)Benzaldehyde Thiosemicarbazonato(-1)] Copper(I)-Nitrate-Methanol Solvate. *J. Coord. Chem*, 2000. 51: p.9–19.
- [10] Ruchi V., Verma, Synthesis and characterisation of manganese(ii) complexes with semicarbazide and thiosemicarbazide based ligands . *IJPSR*, 2017. 8(3): p.1504-1513.
- [11] Ljiljana S.V.J., Vukadin M.L., Mirjana M., Lalovike., Valerija I.Č., Ljiljana S.J., Rodić V.M., Vladimir D., New Antimicrobial Polyurea, Synthesis, Characterization, and Antibacterial Activities of Polyurea-Containing Thiosemicarbazide–Metal Complexes. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008. 110: p.3305–3312.
- [12] Maany M.H., Abdel-Hamid M.S., El-Shafai O., Ahmed A.E., Spectroscopic characterization and catalytic activity of some Cu(II)-thiosemicarbazide complexes. *Transition Metal Chemistry*, 2006. 31: p.522–529.
- [13] Bryan M.C., Christian R., Hugo A., Ily M.M., Rosario C.L., Denise D.O.S., Eder C., Venâncio T., Juan Z.D., Valderrama A.C., Chemical modification of sodium alginate with thiosemicarbazide for the removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions. *International Journal of Biological Macromolecules*, December 2018. 120, Part B: p.2259-2270.

LISTE DES REFERENCES

- [14] Atasever B., Ülküseven B., Bal-Demirci T., Erdem-Kuruca S., Solakog̃lu Z., Cytotoxic activities of new iron(III) and nickel(II) chelates of some S-methyl-thiosemicarbazones on K562 and ECV304 cells Invest. New Drugs, 2010. 28: p.421.
- [15] Salinas F., Jimenez J.C., Jimenez Sanchez J.C., Galeano Diaz T., Spectrophotometric determination of iron in wines, foods, and minerals with 5,5-dimethyl-1,2,3-cyclohexanetrione 1,2-dioxime 3-thiosemicarbazone. Anal. Chem, 1986. 58: p.824.
- [16] Renjusha S., Transition metal complexes derived from ketone based N(4)-substituted thiosemicarbazones: Crystal structures and spectral studies, Thèse de doctorat, Université Kochi India, 2012.
- [17] Casas J.S., Tasende M.S.G., Sordo J., Main Group Metal Complexes of Semicarbazones and Thiosemicarbazones. A Structural Review. Coord.Chem.Rev, 2000. 209: p.197-261.
- [18] Antonini I., Claudi F., Cristalli G., Franchitti p., Grifantini M., Martelli S., N*-N*-S* Tridentate ligand system as potential antitumor agents. J.Med.Chem, 1981. 24: p.1181-1184.
- [19] Bal T., Ülküseven B., Hydroxy and methoxy substituted N1 ,N4 -diarylidene-S-methylthiosemicarbazone iron(III) and nickel(II) complexes. Transition Met. Chem, 2004. 29: P.880-884. (16).
- [20] 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.
- [21] Lobana T.S., Kumari P., Butcher R.J., Jasinski J.P., Golen J.A., Metal Derivatives of Thiosemicarbazones: Crystal and Mole-cular Structures of Mono- and Dinuclear Copper(II) Complexes with N1-Substituted Salicylaldehyde Thiosemicarbazones. Z.Anorg.Allg. Chem, 2012. 638: p.1861-1867.
- [22] Pal I., Basuli F., Bhattacharya S., Thiosemicarbazone complexes of the platinum metals. A story of variable coordination modes. J. Chem. Sci, 2002. 114: p.255-268.
- [23] Benayed H., Louhibi S., Tizaoui K., Boukli-hacene L., Benguella B., Roisnel T., Dorcet v., New synthetic material removing heavy metals from aqueous solutions and wastewater. Arabian Journal of Chemistry, 2016 (in Press).
- [24] Turro N.J., Molecular structure as a blueprint for supramolecular structure chemistry in confined spaces. PNAS, 2005. 102 (31) 10766 .
- [25] Jouad E.M., Allai M., Khan M.A., Bouet G.M., Structural and spectral studies of thiosemicarbazones derived from 3-furaldehyde and 3-(2-furyl)prop-2-enal. Journal of Molecular Structure, 2002. 604: p.205-209.
- [26] Yildiz M., Ünver H., Erdener D., Kiraz A., Iskeleli N.O., Synthesis, spectroscopic studies and crystal structure of (E)-2-(2,4 dihydroxybenzylidene)thiosemicarbazone and (E)-2-[(1H-indol-3-yl)methylene]thiosemicarbazone. J. Mol. Struct, 2009. 919: p.227–234.
- [27] Tian Y.P., Duan C.Y., Zhao C.Y., Xiao-Zeng Y., Mak T.C.W., Zhang Z.Y., Synthesis, Crystal Structure, and Second-Order Optical Nonlinearity of Bis(2-chlorobenzaldehyde thiosemicarbazone)cadmium Halides (CdL2X2; X = Br, I). Inorg. Chem, 1997. 36: p.1247-1252.

LISTE DES REFERENCES

- [28] Krishna P.M., Reddy K.H., Synthesis, single crystal structure and DNA cleavage studies on first 4N-ethyl substituted three coordinate copper(I) complex of thiosemicarbazone. *Inorg. Chim. Acta*, 2009. 362: p.4185–4190.
- [29] Basuli F., Peng S.M., Bhattacharya S., Unusual Coordination Mode of Thiosemicarbazone Ligands. A Search for the Origin. *Inorg. Chem*, 2000. 39: p.1120-1127.
- [30] Shailendra N.S., Bharti N., Gonzalez Garza M.T., Cruz-Vega D.E., Castro Garza J., Saleem K., Naqvi F., Azam A., Synthesis, characterisation and antiamebic activity of new thiophene-2-carboxaldehyde thiosemicarbazone derivatives and Their cyclooctadiene Ru(II) complexes. *Bioorg Med. Chem. Letters*, 2001. 11: p.2675-2678.
- [31] Belicchi-Ferrari M., Capacchi S., Bisceglie F., Pelosi G., Tarasconi P., Synthesis and characterization of square planar nickel(II) complexes with p-fluorobenzaldehyde thiosemicarbazone derivatives. *Inorg. Chim. Acta*, 2001. 312: p.81–87.
- [32] Anayive P.R., Mendes I.C., Speziali N.L., Bertani P., Resende J.M., Alcântara A.F.D.C., Beraldo H., N(4)-Methyl-4-nitroacetophenone thiosemicarbazone and its nickel(II) complex: Experimental and theoretical structural studies. *Polyhedron*, 2007. 26: p.1449–1458.
- [33] Lopez-Torres E., Mendiola M.A., Pastor C.J., Pérez B.S., Versatile chelating behavior of benzil bis(thiosemicarbazone) in zinc, cadmium, and nickel complexes. *Inorg. Chem*, 2004. 43: p.5222-5230.
- [34] Rodriguez-Argüelles M.C., Lopez-Silva E.C., Sanmartin J., Bacchi A., Pelizzi C., Zani F., Cobalt and nickel complexes of versatile imidazole- and pyrrole-2-carbaldehyde thiosemicarbazones. Synthesis, characterisation and antimicrobial activity. *Inorg. Chim. Acta*, 2004. 357: p.2543–2552.
- [35] El-Ayaan U., Youssef M.M., Al-Shihry S., Mn (II), Co (II), Zn (II), Fe (III) and U (VI) complexes of 2-acetylpyridine 4N-(2-pyridyl) thiosemicarbazone (HAPT); structural, spectroscopic and biological studies. *J. Mol. Struct*, 2009. 936: p.213–219.
- [36] Philip V., Suni V., Kurup M.R.P., Nethaji M., Structural and spectral studies of nickel (II) complexes of di-2-pyridyl ketone N 4, N 4-(butane-1, 4-diyl) thiosemicarbazone. *Polyhedron*, 2004. 23: p.1225-1233.
- [37] Vrdoljak V., Pisk J., Prugovecki B., Matkovic-Calogovic D., Novel dioxomolybdenum (VI) and oxomolybdenum (V) complexes with pyridoxal thiosemicarbazone ligands: Synthesis and structural characterisation. *Inorg. Chim. Acta*, 2009. 362: p.4059–4064.
- [38] Santos I.G., Abram U., Alberto R., Lopez E.V., Sanchez A., Tricarbonylrhenium(I) complexes with thiosemicarbazone derivatives of 2-acetylpyridine and 2-pyridine formamide showing two unusual coordination modes of tridentate thiosemicarbazone. *Inorg. Chem*, 2004. 43: p.1834-1836.
- [39] Paek C., Kang S.O., Ko J., Unusual Coordination Chemistry of Organoaluminum and -gallium Complexes in N2S and NS Coordination Environments. Synthesis and Crystal Structure of (Me₂Al)[NC₅H₄CMeNNC(S)NC₃H₇](AlMe₂) and (Me₂Ga)[PhMeC₂NNC(S)NPh](GaMe₂). *Organometallics*, 1997. 16: p.2110-2115.

LISTE DES REFERENCES

- [40] Lobana T.S., Bawa G., Butcher R.J., Synthesis of CuII–RuII–CuII Trinuclear Complexes via Redox Reaction of Copper(I) Across Thiosemicarbazones Coordinated to Ruthenium(II). *Inorg. Chem*, 2008. 47: p.1488-1495.
- [41] Li M.X., Bai Y., Zhang B.G., Duan C.Y., Xu J., Meng Q.J., Heterometallic compounds assembled from ferrocene-containing bithiosemicarbazone clips. *Inorg. Chem*, 2005. 44: p.5459-5466.
- [42] Alomar K., Landreau K., Kempf M., Khan M.A., Allain M., Bouet G., Synthesis, crystal structure, characterization of zinc(II), cadmium(II) complexes with 3-thiophene aldehyde thiosemicarbazone (3TTSCH). Biological activities of 3TTSCH and its complexes. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2010. 104: p.397–404.
- [43] Tian P.Y., Yu W.T., Zhan C.Y., Jiang M.H., Cai Z.G., Fun H.K., Structural characterization and second-order nonlinear optical properties of zinc halide thiosemicarbazone complexes. *Polyhedron*, 2002. 21: p.1217-1222.
- [44] Tian P.Y., Yu W.T., Jiang M.H., Shanmuga Sundara Raj S., Yang P., Fun H.K., Diiodobis(4-methoxybenzaldehyde thiosemicarbazone-S)cadmium(II). *Acta Cryst*, 1999. C 55: p.1639-1641.
- [45] Duan C.Y., Tian Y.P., Zhao C.Y., You X.Z., Mak T.C.W., Synthesis and crystal structure of the cadmium complex of 2-bromobenzaldehyde thiosemicarbazone. *Polyhedron*, 1997. 16: p.2857-2861.
- [46] Jouad E.M., Larcher G., Allain M., Riou A., Bouet G.M., Khan M.A., Thanh K.D. J., Synthesis, structure and biological activity of nickel(II) complexes of 5-methyl 2-furfural thiosemicarbazone *Inorg. Biochem*, 2001. 86: p.565-571.
- [47] Jouad E.M., Allain M., Khan M.A., Bouet G.M., Structural and spectral studies of nickel(II), copper(II) and cadmium(II) complexes of 3-furaldehyde thiosemicarbazone. *Polyhedron*, 2005. 24: p.327-332.
- [48] Mansura H., Parham T., Ajdar M., Vagif F., Mahizar A., Gulnar G., Onur Ş., Bahattin Y., Afsun S., Efe B.O., Ali R.Ö., İlhami G., Synthesis, Characterization, Crystal Structure, Electrochemical Studies and Biological Evaluation of Metal Complexes with Thiosemicarbazone of Glyoxylic Acid. *Polyhedron*, 15 November 2018. 155: p.25-33.
- [49] Kalaiarasi G., Umadevi C., Shanmugapriya A., Kalaivani P., Dallemer F., Prabhakaran R., DNA(CT), Protein(BSA) binding studies, anti-oxidant and cytotoxicity studies of new binuclear Ni(II) complexes containing 4(N)- substituted thiosemicarbazones. *Inorganica Chimica Acta*, 2016. 453: p. 547-558.
- [50] Cem Y., Halise I.G., Abdulilah E., Parham T., İlhami G., Synthesis, molecular modeling, and biological evaluation of 4-[5-aryl-3-(thiophen-2-yl)-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl] benzenesulfonamides toward acetylcholinesterase, carbonic anhydrase I and II enzymes. *chemical Biology and Drug Resin*, 2018. 91: issue 4, p.854 – 866.
- [51] Lobana T.S., Activation of C–H bonds of thiosemicarbazones by transition metals: synthesis, structures and importance of cyclometallated compounds. *Royal Society of Chemistry*, 2015. 5: p.37231.

LISTE DES REFERENCES

- [52] Benmohammed A.M., Synthèse et évaluation biologique de quelques hétérocycles azotés et soufrés ; thiazolidinones,1,3,4-thiadiazoles dérivés de 4-phenyl-3-thiosemicarbazones, Thèse de doctorat, Université d'Oran1, 2015.
- [53] Khandani M., Sedaghat T., Erfani N., Haghshenas M.R., Khavasi H.R., Synthesis, spectroscopic characterization, structural studies and antibacterial and antitumor activities of diorganotin complexes with 3-methoxysalicylaldehyde thiosemicarbazone. *Journal of Molecular Structure*, 2013. 1037: p.136–143.
- [54] Shim J., Jyothi N.R., Mohammed F.N.A., Biological Applications of Thiosemicarbazones and Their Metal Complexes. *Asian Journal Of Chemistry*, 2013. 25: p.5838-5840.
- [55] Ouyang R., Yang Y., Tong X., Yaoqin Y., Tao H., Zong T., Feng K., Jia P., Cao P., Guo N., Chang H., Zhou S., Miao Y., Potential anti-cancer activity of a novel Bi(III) containing thiosemicarbazone derivative. *Inorganic Chemistry Communications*, 2016. 73: p. 138-141.
- [56] Pahontu E., Julia F., Purcaria V., Chumakov W., Petrenco P., Antibacterial, antifungal and in vitro antileukaemia activity of metal complexes with thiosemicarbazones. *J. Cell. Mol. Med*, 2015. 4: p.865-878.
- [57] Kpomah B., Kpomah E.D., Synthesis, Characterization and Antifungal Studies of Transition Metal Complexes of Dimethylketone Thiosemicarba zone with 1, 10-Phenanthroline. *J. Pharm. Appl. Chem*, 2018. 4, No. 1, p.47-55.
- [58] Biseeglie F., Monte G.D., Tarasconi P., Pelosi G., Synthesis and characterization of 4-fluorobenzaldehyde thiosemicarbazone derivatives as corrosion inhibitors. *Inorganica Chimica Acta*, 2015. 434: p.143-149.
- [59] Paulina A.K., Ashlee J.H., Omar K.F., Sanjit N., Metal–organic frameworks for heavy metal removal from water. *Coordination Chemistry Reviews*, 2018. 358: p.92–107.
- [60] Achour S., Youcef L., Elimination Du Cadmium Par Adsorption Sur Bentonites Sodique Et Calcique, Université de Biskra, B.P. 145, R.P, 07000 – Algérie , *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 02 Juin 2003. p.68-81.
- [61] DeForest D.K., Brix K.V., Adamsc W.J., Assessing metal bioaccumulation in aquatic environments: The inverse relationship between bioaccumulation factors, trophic transfer factors and exposure concentration. *Aquatic Toxicology*, 2007. 84: p.236–246.
- [62] Dibenedetto M., al., Méthode spectrométrique et de caractérisation, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Dossier SAM. Métaux lourds. 1997. 5.
- [63] Melle 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.
- [64] Kadouche S., Utilisations des biomatériaux dans le traitement des eaux, Thèse de Doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2013.
- [65] Dietrich K.M.M., Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, Conférence à l'Ecole. Polytechnique de Zurich, le 14 mai 1998.

LISTE DES REFERENCES

- [66] Duverneuil P., Fnouillet B., Chaffot C., Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, État de l'art, Édition Lavoisier Technique et Documentation. Paris, 1997.
- [67] http://www.uoguelph.ca/cntc/publicat/toxtalk/french_toxtalk_w99.shtml
- [68] Fiche toxicologique IRERIS: <http://www.ineris.fr>
- [69] Blatt H.G., Sykes R.M., Sweney T.L., Management of toxic and hazardous wasters, Chelsea, 1999.
- [70] Bensaha S., La décontamination des eaux usées sur un support naturel, Mémoire de magister, Université Abou Bekr Belkaid, 2010.
- [71] Direct exécutif N°93-160 Du 10 Juillet 1993 règlement les rejets effluent liquides industriels.
- [72] Journal officiel de la république algérienne N° 24, 16 avril. 2006.
- [73] Crine M., Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Turbine de l'eau (N°561) 1993. p.3-19.
- [74] Bodek I., Lyman W., Reehl W., Rosenblatt D., Environmental Inorganic Chemistrie: Properties, Processes and Estimation Methods. SETAC Special Publications Series. New York, Pergamon Press. B. Walton and R. Conway.1988.
- [75] Kabata A., Pendias H., Trace elements in soils and plants, C.R.C. Press. 2nd Ed, 1992.
- [76] Hewitt C.N., Rashed M.B., Organic lead compounds in vehicles, Exhaust. Apple. Organoment. Chem2, 1988. p.25-100.
- [77] International chemical safety card. Lead chromate (VI). Luxembourg, CEC, IPCS, ICSC 0003. 1991.
- [78] Varet J., BRGM. Communication au colloque « Santé-Environnement », Les Risques Cachés, 29 septembre 1999.
- [79] Levallois P., al., « Lead exposure of children living in the Quebec City area ». Trace Substances in Environmental Health XXIV, 1991. p.308-314.
- [80] Centre international de recherche pour le cancer. Overall evaluations of cancirogenecity to humain, 2002.
- [81] 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, 2010. 162: p.997-1005.

LISTE DES REFERENCES

- [82] Blais J.F., Dufresnes S., Mercier G., État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. Revue des sciences de l'eau, 1999. 12: p.687-711.
- [83] <https://www.lenntech.fr/data-perio/cu.htm#ixzz5azxw5WeW>. 1998-2018 Lenntech B.V.
- [84] Mahan, B.H., 1987. Química. Curso Universitario. Fondo Educativo Interamericano S.A.
- [85] https://fr.wikipedia.org/wiki/Cadmium#G%C3%A9n%C3%A9ralit%C3%A9s_et_histoire_de_la_d%C3%A9couverte_du_cadmium)
- [86] ATSDR, Toxicological profiles for Cadmium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services, 1994. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.
- [87] IARC, Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans – Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry. Lyon, France, International Agency for Research on Cancer, 1993. 58: p.119-237.
- [88] 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.
- [89] HSDB 2001 - Cadmium. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.
- [90] Wright D.A., Welbourn P., Environmental toxicology. CambridgeUniversityPress, 2002. p.274-280.
- [91] 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.
- [92] Diard P., Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations D'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de Biosorption à contre-courant, Thèse de Doctorat De l'INSA Lyon, France, 1996.
- [93] Boukebbous M.K., Étude des complexes métalliques des ligands soufrés, azotés et d'autres molécules halogénés, Mémoire de magister, Université Mentouri Constantine, 2009.
- [94] Yaron B., Calvet R., Prost R., Soil Pollution Processes and dynamic, 1996. p.313.
- [95] Ababsa A.M., Elimination des métaux lourds par Ultrafiltration-Complexation: Etude expérimentale de l'ultrafiltration, Mémoire de magister, Université-Souk ahras, 2013.

LISTE DES REFERENCES

- [96] 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.
- [97] Benghenima A., Elimination des métaux lourds par complexation, adsorption utilisant un ligand organique, Mémoire de master, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, 2014-2015.
- [98] Budries N., Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne, Thèse de Magister ENP Alger, 1997.
- [99] Azzoug S., Thèse de magistère U.S.T.H Alger, 1995.
- [100] Ben Guella. B, Catalyse et environnement, Mémoire de Magistère, Université de Abou Baker Bel Kaïd, Tlemcen, 1999.
- [101] Degrémont, Jérôme M., Mémento technique de l'eau ; Ed. du cinquantenaire T1, 1989.
- [102] 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. p.329-334.
- [103] Rodier J., L'analyse de l'eau: Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer. 8ème Edition. Dunod, Paris, 2005.
- [104] Montgomery Y.J.M., Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York, 1985.
- [105] Ferro-Garcia M.A., Rivera-Utrilla J., Bantista-Toledd I., Moreno-Castilla A.C. Langmuir, 1998. 14: p.1880-1886.
- [106] Calvet R., Terce M., Arvieu J.C., Ann. Agron, 1980. 31: p.33-62.
- [107] TANDIA C.T., Contrôle ET suivi de la qualité des eaux usées, protocole de détermination des paramètres physico-chimiques ET bactériologiques. CREPA Janvier 2007.
- [108] 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.
- [109] Rejsek F., Analyse des eaux: Aspects réglementaires et techniques. Centre régional de documentation pédagogique d'Aquitaine (CRDP). Bordeaux, 2002. 358.
- [110] Analyse physique-chimique, fiche par l'équipe technique du RéFEA.

LISTE DES REFERENCES

- [111] Dyer J.R., Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques. (Dunod), (1970). 152
- [112] Zeydoun S., Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton RMN¹H, Cours: Méthodes spectroscopiques (chap 4), Université de science REBAT, 2015.
- [113] Pradyt I., Patnaik., Dean's Analytical Chemistry Handbook (McGraw-Hill Handbooks). Second edition. 2004.p.1114.
- [114] 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.
- [115] 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.
- [116] Doring M., Ciesielski M., Walterand O., Gorls H., Eur J. Inorg. Chem, 2002. **1615**.
- [117] Tables de fréquence des vibrations de valence caractéristiques en IR.
- [118] Parkin G. Chem. Commun, 2000. **1971** .
- [119] Starosta W., and Leciejewicz J. Acta Cryst, 2006. **E62**: p. 2648.
- [120] Logan I.C., Fox M.P., Morgan I.H., Makohon A.M., Pfau I.C., Gen J. Virol, 1975. 28: p. 271.
- [121] Mendes I.C., Teixeira L.R., Lima R., Beraldo H., Speziali N.L., West D.X. J. Mol. Struct, 2001. 559: p. 355.
- [122] Beraldo H., Lima R., Teixeira L.R., Moura A.A., West D.X, J. Mol. Struct, 2001. **559** 99.
- [123] Bermejo E., Carballo R., Castineiras A., Dominguez R., Maichle-Mössmer C., Strähle J., West D.X. Polyhedron, 1999. 18: p. 3695.
- [124] Andreetti G.D., Damiano P., Fava G., Nardelli M., Sgarabotto P. Acta Crystallogr, 1970. B, 26 : p. 1005.
- [125] https://fr.wikipedia.org/wiki/Constante_de_vitesse.
- [126] B. Makhoukhi, Modification de la bentonite par divers sels organiques-application a la décoloration des huiles et à l'adsorption des colorants textiles, Thèse de doctoract, Université de Tlemcen, 2008.

Résumé :

L'objectif des travaux réalisés dans ce mémoire est l'élimination des métaux lourds par complexation / adsorption en utilisant un nouveau ligand organique la **thiosemicarabzone de(2E)-2-benzylidenehydrazine-1-carbothioamide** et la **thiosemicarbazide** et de faire une étude comparative entre leurs pouvoir d'éliminer les métaux. Le choix du ligand synthétisé a 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 la **thiosemicarabzone de(2E)-2-benzylidenehydrazine-1-carbothioamide** et la **thiosemicarbazide** montrent que ces deux derniers ligands sont de bons adsorbants des polluants métalliques en solution aqueuse et ils ont la même capacité d'éliminer les métaux. Ce résultat a été confirmé dans le cadre de dépollution d'une eau usée.

ملخص:

الهدف من العمل المنجز في هذه الأطروحة هو إزالة المعادن الثقيلة عبر المعقدات باستخدام ليقان عضوي جديد ثيوسوميكاربزون 2 بنزيلدان هيدرازين 1 كربوتيوأميد و ثيوسميكاربازيد و إجراء دراسة مقارنة بين قدرتهما على إزالة المعادن. لقد تم اختيار الليقان الجديد بالنظر لهيكله المسنن. يحتمل عدة مواقع مانحة قادرة على مخلبية المعادن الثقيلة في الماء حركية التثبيت المدروسة على ثيوسوميكاربزون 2 بنزيلدان هيدرازين 1 كربوتيوأميد و ثيوسميكاربازيد تبين أنهما مثبتان جيدان للملوثات المعدنية في محلول مائي ولهما نفس القدرة على التخلص من المعادن. وقد أكدت هذه النتيجة في سياق معالجة 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 (2E) -2-benzylidenehydrazine-1-carbothioamide thiosemicarabzone and thiosemicarbazide and to make a comparative study between their power to eliminate metals. 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 (2E) -2-benzylidenehydrazine-1-carbothioamide thiosemicarabzone and thiosemicarbazide show that these two last ligands are good adsorbents of metallic pollutants in aqueous solution and they have the same capacity to eliminate the metals. This result has been confirmed in the context of depollution of waste water.