



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie de l'environnement

Par :

**Melle Arbaoui halima**

**Melle Boumediene hayat**

Sur le thème

---

## **Dépollution des eaux des métaux lourds par un ligand amide**

---

Soutenu publiquement le 5 juin 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr MAKHOUKHI Benamar	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme BELFILALI Imane	MCA	Université de Tlemcen	Encadrante
Mme BOUZINA Lila	MCB	Université de Tlemcen	Examinatrice

## *Dédicace*

*Aux êtres les plus chers au monde ma mère Wahiba  
et mon père Said, source de toute tendresse, amour et générosité et qu'ils  
sont toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.*

*À mes deux frères Youcef et Mohamed.*

*À ma sœur Meriem.*

*À ma meilleure amie Selma, qui a été à mes côtés tout au long de  
notre parcours scolaire.*

*À ma chère amie Meriem, qui m'a supporté dans les moments  
difficiles, et à ma chère Ikram pour ses soutiens moraux et leurs  
conseils précieux.*

*À toute la famille Arbaoui et toute personne qui occupe une place  
dans mon cœur.*

*Arbaoui Halima*

## *Dédicace*

*À ma très chère maman Hafida : Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.*

*À Mon Père Ahmed : aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous. Ce travail et le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation le long de ces années.*

*À ma très chère sœur Touria, ses enfants Hadj Islem Ritaj et Amina.*

*À ma très chère sœur Souad, son mari Mohamed et leur fils Moncif.*

*À mon très cher frère Mohamed.*

*À toute la famille Boumediene et Guennad.*

*Boumediene Hayat*

## REMERCIEMENTS

*Ce travail de master a été réalisé au Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) à l'université Aboubekr Belkaid Tlemcen, sous la direction de Madame **BELFILALI Imane**, Professeure à l'Université Abou bekr Belkaid de Tlemcen.*

*Qu'elle trouve ici l'expression de nos gratitudee pour les conseils et les encouragements qu'elle nous a toujours prodigués et son aide précieuse pour la réalisation de ce travail.*

*On remercie vivement Monsieur MAKHOUKHI Benamar, professeur à l'université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il nous a fait en présidant le jury de ce travail.*

*On tient à exprimer nos vifs remerciements à Madame BOUZINA LEILA, Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen pour l'acceptation d'être examinatrice de ce mémoire.*

*On tient à remercier aussi le technicien du LCIE Monsieur BOUZIANI Mohammed pour son aide au laboratoire.*

# SOMMAIRE

<i>Dédicace</i> .....	i
<i>Dédicace</i> .....	ii
<b>REMERCIEMENTS</b> .....	iii
<b>SOMMAIRE</b> .....	iv
Liste des figures.....	vi
Liste des tableaux.....	vii
Liste des abréviations.....	vii
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>2</b>
<b><i>Chapitre I :ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</i></b> .....	<b>3</b>
I. Les amides.....	4
I.1 Introduction.....	4
I.2 Occurrence naturelle.....	4
I.2.1 Peptides- protéines.....	4
I.2.2 Antibiotiques.....	5
I.3 Les complexes métalliques dérivés des ligands amides.....	7
<i>I.3.1 Définition des complexes</i> .....	7
<i>I.3.2 Types des complexes</i> .....	7
I.4 Applications des Amides.....	10
II. Métaux et environnement.....	11
II-1 Introduction.....	11
II.2 Définition.....	12
<i>II.2.1 Métaux essentiels</i> .....	12
<i>II.2.2 Métaux toxiques</i> .....	13
II.3. Effet sur la santé.....	13
II.4. Effet sur l'environnement.....	13
II.5. Normes.....	13
II.6. Le cadmium.....	14
<i>II.6.1 Définition</i> .....	14
<i>II.6.2 toxicité</i> .....	15
<i>II.6.3 Impact sur l'environnement</i> .....	15

II.6.4 utilisation du cadmium .....	15
II.7 Le plomb.....	16
II.7.1 Définition .....	16
II.7.2 Toxicité .....	16
II.7.3 Impact sur l'environnement.....	17
II.8 Le Cuivre .....	17
II.8.1 Définition .....	17
II.8.2 Toxicité .....	18
II.8.3 Impact sur l'environnement.....	18
III. Procédés de décontamination métallique de l'eau.....	19
III.1 Chélation-Complexation .....	19
III.2 Sphère de coordination et de complexation .....	19
<b>Chapitre II :Matériels et Méthodes .....</b>	<b>19</b>
i. Synthèse du ligand H1 .....	22
ii. Cinétique d'adsorption : Mode opératoire.....	22
iii. Caractérisation.....	23
1) Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN .....	23
2) Spectroscopie Infra-Rouge IR.....	23
3) Spectroscopie UV-Visible .....	24
4) Spectroscopie d'absorption atomique.....	24
<b>Chapitre III :Résultats et Discussions.....</b>	<b>26</b>
I. Le ligand H1 .....	27
I.1 Isolation et caractérisation du ligand H1 .....	27
I.2 Résultats des études spectrales du ligand H1 .....	27
I.2.1 Analyse du spectre IR.....	27
I.2.2. Analyse du spectre RMN <sup>1</sup> H.....	30
II. Etude cinétique .....	32
II.1 Effet du temps de contact.....	32
II.2 Influence du pH.....	34
II.3 Influence de la température .....	36
II.4 Déterminations du type d'interaction métal – ligand : Paramètres thermodynamiques.....	38
<b>Conclusion .....</b>	<b>42</b>
LISTE DES REFERENCES .....	44

## Liste des figures

figure 1: Structure générale des amides.....	4
figure 2: Structure générale des pénicillines .....	5
figure 3: Structure générale des céphalosporines .....	6
figure 4: Squelette de base des carbapénèmes.....	6
figure 5: Représentation du complexe mononucléaire de manganèse (II) .....	7
figure 6: Représentation du complexe mononucléaire de manganèse (II) .....	8
figure 7: Représentation ORTEP du complexe binucléaire de cuivre (II).....	8
figure 8: Représentation de la réaction clic pour obtenir le complexe de lanthanide.....	9
figure 9: Représentation des structures cristallines des cinq complexes de cuivre (II) .....	9
figure 10: Représentation de la synthèse des complexes de palladium(II).....	10
figure 11: Représentation ORTEP de $[Ga(pypepH)_2]^+$ .....	10
figure 12: Représentation de la Sphère de complexation .....	20
figure 13: Structure du ligand H1 .....	22
figure 14: Domaine de l'IR dans le spectre électromagnétique .....	24
figure 15: Spectre IR du ligand H1.....	29
figure 16: Spectre RMN du ligand H1 .....	31
figure 17: Cinétique de la complexation du Cd(II) par le ligand H1 .....	32
figure 18: Cinétique de la complexation du Cu(II) par le ligand H1 .....	32
figure 19: Cinétique de la complexation du Zn(II) par le ligand H1 .....	33
figure 20: Cinétiques de la complexation du cadmium, cuivre et zinc sur H1 .....	33
figure 21: Effet du pH sur la cinétique de la complexation du Cd(II) par le ligand H1 .....	34
figure 22: Effet du pH sur la cinétique de la complexation du Cu(II) par le ligand H1 .....	34
figure 23: Effet du pH sur la cinétique de la complexation du Cu(II) par le ligand H1 .....	35
figure 24: Effet du pH sur la cinétique de la complexation des métaux lourds par le ligand H1 .....	35
figure 25: Effet de température sur la quantité complexée du cadmium à l'équilibre par le ligand H1 .....	36
figure 26: Effet de température sur la quantité complexée du cuivre à l'équilibre par le ligand H1 .....	36
figure 27: Effet de température sur la quantité complexée du zinc à l'équilibre par le ligand H1 .....	37
figure 28: Effet de température sur la quantité complexée des trois métaux à l'équilibre par le ligand H1 .....	37
figure 29: Détermination des enthalpies et des entropies d'adsorption des métaux lourds par notre ligand H1 .....	39

## Liste des tableaux

Table 1: Normes de rejet d'effluent en Algérie .....	14
table 2: Normes de rejets industriels de quelques pays industriels.....	14
table 3:Caractéristiques physico-chimiques du cadmium .....	15
table 4: Caractéristiques physico-chimiques du plomb .....	16
table 5: Caractéristiques physico-chimiques du cuivre .....	18
table 6: Propriétés physiques du ligandH1 .....	27
table 7: Bandes principales d'absorption IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) du ligand H1 .....	28
table 8: Données du spectre RMN $^1\text{H}$ pour le ligandH1.....	30
table 9: Résultats obtenus de l'étude cinétique à l'équilibre des trois métaux .....	34
table 10: Quantités complexéesdes métauxlourds à20°, 40°et 60°Cpar leligand H1 .....	38
table 11: Paramètres thermodynamiques de la complexation des métaux lourds par le ligandH1.....	39

## Liste des abréviations

Ligand H1 : Ligand amide

IR : Infra Rouge

FTIR : Spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fournier

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RMN <sup>1</sup>H : Résonance Magnétique Nucléaire du proton

SAA : Spectrométrie d'Adsorption Atomique

UV-vis : Ultra Violet Visible

**MeOH : Méthanol**

**EtOH : Ethanol**

DMF : N,N-Diméthylformamide

DMSO : Diméthyle Sulfoxyde

S : Soluble

Sc: Soluble à chaud

INS : Insoluble.

# *Introduction Générale*

## **INTRODUCTION**

Au cours des trois dernières décennies, les effets de la pollution environnementale sur la santé publique ont suscité une inquiétude croissante dans le monde entier. Certains composés comme les métaux lourds ont été soumis à une réglementation stricte car ils sont toxiques même à l'état de traces. Ainsi, l'exposition aux métaux lourds peut provoquer des cancers, des maladies rénales et même la mort à très forte concentration.

La présence des métaux lourds dans l'environnement est due aux sources naturelles, à la production industrielle, aux mines, aux boues d'épuration non traitées et à d'autres sources diffuses telles que les conduites métalliques. Cette pollution se retrouve dans l'eau, le sol et peut-être transférée dans la chaîne alimentaire. Il est donc nécessaire de développer des méthodes fiables pour éliminer ces métaux toxiques présents dans l'eau.

Au cours de ces dernières années, plusieurs techniques de dépollution ont été développées pour réduire l'impact de ces métaux. Parmi ces méthodes : l'électrolyse, les procédés d'oxydations avancées, les séparations biologiques et la complexation qui présente une importance majeure pour la décontamination de l'eau des métaux lourds.

Dans ce contexte, nous avons projeté la préparation d'un nouveau ligand amide qui a une grande aptitude à donner des complexes avec les métaux lourds pour la décontamination de l'eau par complexation des ions métalliques.

Dans ce mémoire, notre travail sera divisé en trois parties :

- La première partie fait l'objet d'une étude bibliographique sur les ligands de type amide et leurs complexes et d'un résumé sur les métaux lourds et leurs impacts sur l'environnement.

- La deuxième partie est consacrée à la synthèse d'un nouveau ligand amide, et sa caractérisation par différentes méthodes d'analyse.

- La troisième partie explore et développe l'étude cinétique de l'élimination du cadmium, du cuivre et du zinc des solutions aqueuses par l'intermédiaire de notre ligand synthétisé en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux : Le temps de contact, le pH et la température.

Une conclusion générale clôture notre présent travail.

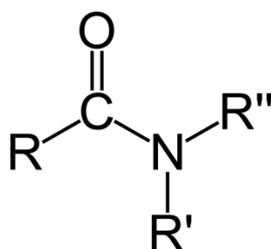
*Chapitre I :*

***ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE***

## I. Les amides

### I.1 Introduction

Les amides(**Figure 1**) constituent une classe importante en chimie de coordination [1]. En effet la préparation de ces ligands est constituée la cible de plusieurs travaux de recherche dont la procédure d'élaboration n'est pas compliquée[2].



**figure1:**Structure générale des amides

La fonction amide possède deux sites de liaison potentiels pour la complexation : l'oxygène ou l'azote. Ce qui permet à ces molécules d'être potentiellement utilisées dans une variété d'applications sans compter leur utilisation comme agents complexants pour l'extraction sélective des éléments [3, 4] et des métaux précieux [5-7].

Le groupe fonctionnel amide est chimiquement très stable. En fait, la délocalisation des électrons de l'azote vers l'orbitale  $\pi$  antiliante du carbonyle permet d'enrichir électroniquement le carbone de ce dernier. Cette délocalisation par résonance de la liaison amide rend l'espèce en milieu neutre moins susceptible aux attaques nucléophiles que d'autres composés carbonylés tels que les aldéhydes et les cétones [8, 9].

### I.2 Occurrence naturelle

#### I.2.1 Peptides- protéines

L'enchaînement d'acides aminés par des ponts amides (liaison peptidique) constitue la structure primaire des peptides et des protéines. La liaison peptidique est une liaison covalente plane et rigide qui s'établit entre la fonction carboxyle portée par le carbone  $\alpha$  d'un acide aminé et la fonction amine portée par le carbone  $\alpha$  de l'acide aminé suivant dans la chaîne peptidique[10].

Puisque La liaison peptidique est fondamentale dans la formation des peptides, des polypeptides et des protéines. Beaucoup de chimistes ont choisi de mimer la fonction

amide et produire des composés biologiquement actifs[11, 12]. Ce type de produits manifeste des propriétés similaires à celles observées dans le système naturel[13, 14].

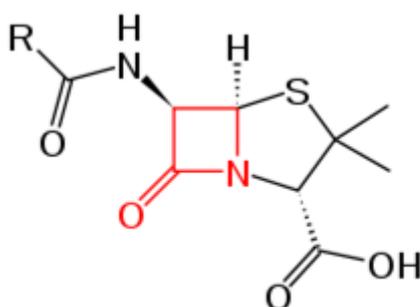
### I.2.2 Antibiotiques

Un antibiotique est une substance chimique organique d'origine naturelle ou synthétique inhibant ou tuant les bactéries pathogènes à faible concentration et possédant une toxicité sélective.

Certains antibiotiques ont un cycle bêta-lactame. On les appelle les bêta-lactamines, parmi lesquelles figurent entre autres les pénicillines et leurs dérivés, les céphalosporines, les monobactames ou encore les carbapénèmes. L'utilisation de ces antibiotiques active le cycle des  $\beta$ -lactamines et bloque la formation de la paroi cellulaire bactérienne[15].

#### a- La pénicilline

La pénicilline (**Figure 2**) est une toxinedécouverte accidentellement en 1928 par Alexander Fleming, professeur en bactériologie. Elle est synthétisée par certaines espèces de moisissures du genre *Penicillium*. Elle est utilisée dans le traitement d'infections bactériennes, principalement contre les Bactéries à Gram positif[16].La pénicilline est un antibiotique très apprécié, car elle est inoffensive pour l'homme et ses effets secondaires sont limités[17].



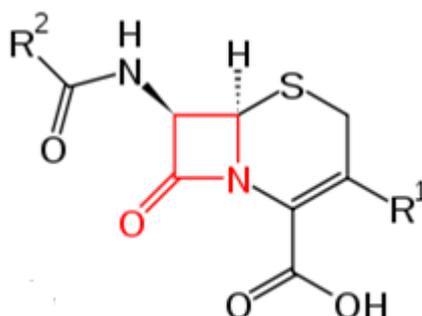
**figure2:**Structure générale des pénicillines

#### b- Céphalosporine

Les céphalosporines (**Figure 3**) sont une classe d'antibiotiques  $\beta$ -lactamines. Historiquement ; les céphalosporines ont été isolées de cultures de *Cephalosporium acremonium* issues d'égouts de Cagliari en Sardaigne en 1948 par le scientifique Italien Giuseppe Brotzu. Il a remarqué que ces cultures produisaient des substances agissant sur *Salmonella typhi*, l'agent responsable de la fièvre typhoïde.

## CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les céphalosporines, qui forment un sous-groupe de céphèmes avec les céphamycines, inhibent le développement de la paroi bactérienne en interférant avec la synthèse du peptidoglycane osmureine par un mécanisme d'inhibition compétitive des transpeptidases extracytoplasmiques[18].

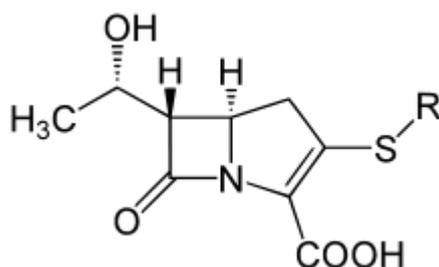


**figure3:**Structure générale des céphalosporines

### c- Carbapénème

Les carbapénèmes (**Figure 4**) sont une classe d'antibiotiques naturels ou semi-synthétiques obtenus à partir de *Streptomyces cattleya*. Ces molécules ont une haute affinité pour les 'penicillinbindingproteins'. Ils pénètrent plus facilement les bactéries Gram-négatives et sont très résistants aux bêta-lactamases. On voit qu'il s'agit donc d'agents plus puissants que les pénicillines qui sont plus facilement dégradés par les  $\beta$ -lactamases[19].

il existe actuellement cinq agents : l'ertapénème, l'imipénème, le radopénème, le tipipénème et le méropénème. Ces agents peuvent orienter les indications des médicaments[20].



**figure4:** Squelette de base des carbapénèmes

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

### I.3.1 Définition des complexes

Un complexe est un édifice polyatomique constitué d'un ou de plusieurs entités indépendantes (soient ions ou molécules). Il s'agit souvent d'un cation métallique entouré de plusieurs ligands qui délocalisent une partie de leur densité électronique sur le cation.

Au cours des dernières années, il y a eu un intérêt considérable représenté dans les complexes contenant la fonction amide. Les amides ont attiré l'attention des agents chélatants. Plusieurs travaux de recherches ont été rapportés dans la littérature [1, 21].

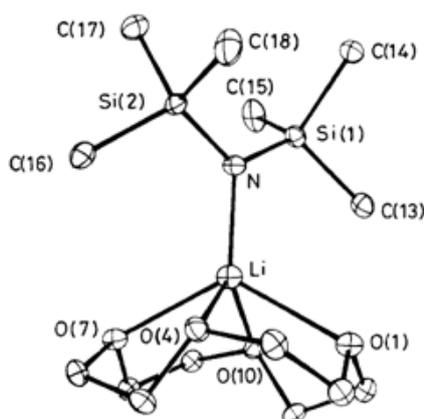
### I.3.2 Types des complexes

Les complexes sont classés en basant sur le nombre d'ions centraux (cations métalliques) qu'ils comportent.

#### a) Complexe mononucléaire

Complexe ne contenant qu'un seul ion métallique dans sa molécule. Dans le domaine pharmaceutique, on ne rencontre pratiquement que ce type. Exception très connue de complexe binucléaire comme le complexe dichlorodimercure(I) ou calomel.

Philip P. Power et coll, [22] ont été les premiers à synthétiser des complexes mononucléaires de lithium (II) qui ont révélé des propriétés thérapeutiques. Ce travail a fait l'objet d'un brevet (**Figure 5**).

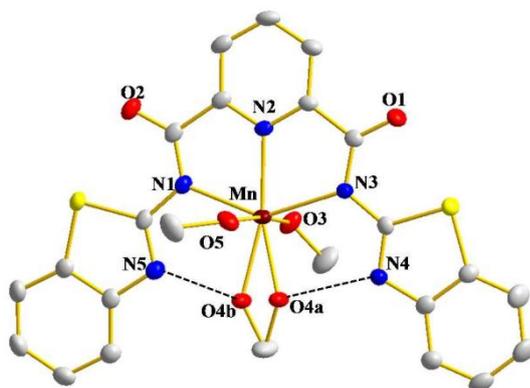


**figure5:** Représentation du complexe mononucléaire de manganèse (II)

Deepak Bansal et coll, [23] ont synthétisé des ligands à base d'amide qui sont potentiellement multidentés. La complexation de ces ligands avec le cadmium (II), le zinc (II) et le manganèse (II) a provoqué la migration des protons de N-H amidique aux hétérocycles

## CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

attachés dans les complexes synthétisés. Il est important de noter que cinq complexes ont été utilisés comme catalyseurs réutilisables et hétérogènes pour les réactions d'ouverture de cycle, d'époxydes assortis, réactions de cyanation de divers aldéhydes et réactions d'époxydation de plusieurs oléfines.



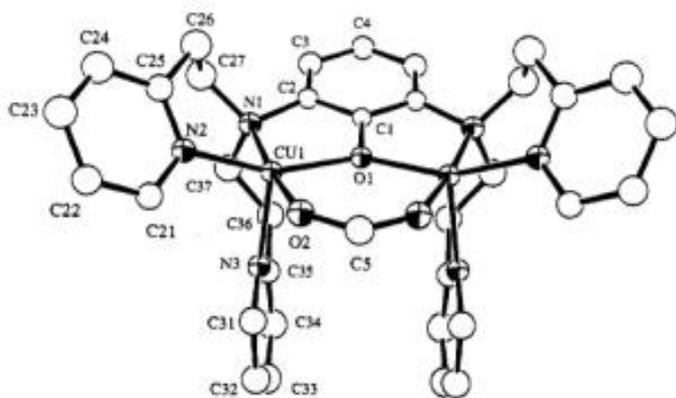
**figure6:** Représentation du complexe mononucléaire de manganèse (II)

### b) Complexe polynucléaire

Complexe possédant plusieurs atomes de métal dans sa molécule.

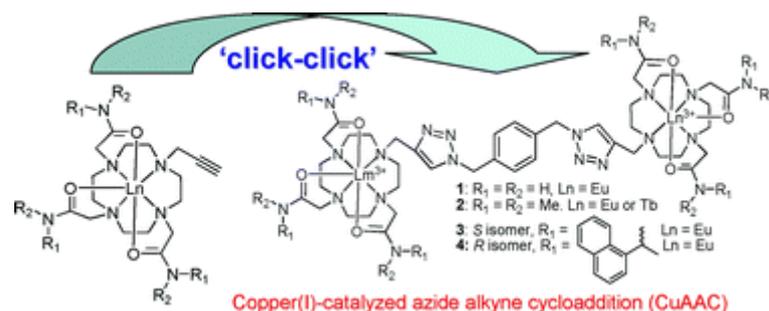
#### ❖ Complexes binucléaires

Narasimha N. Murthy et coll.[24] ont été les premiers à synthétiser un complexe binucléaire de cuivre (II) à partir d'un ligand hexadenté d'amidation in situ (**Figure 7**). Ce dernier a été caractérisé par analyse de diffraction de rayons X de cristal unique. Le travail a fait l'objet d'un brevet.



**figure7:** Représentation ORTEP du complexe binucléaire de cuivre (II)

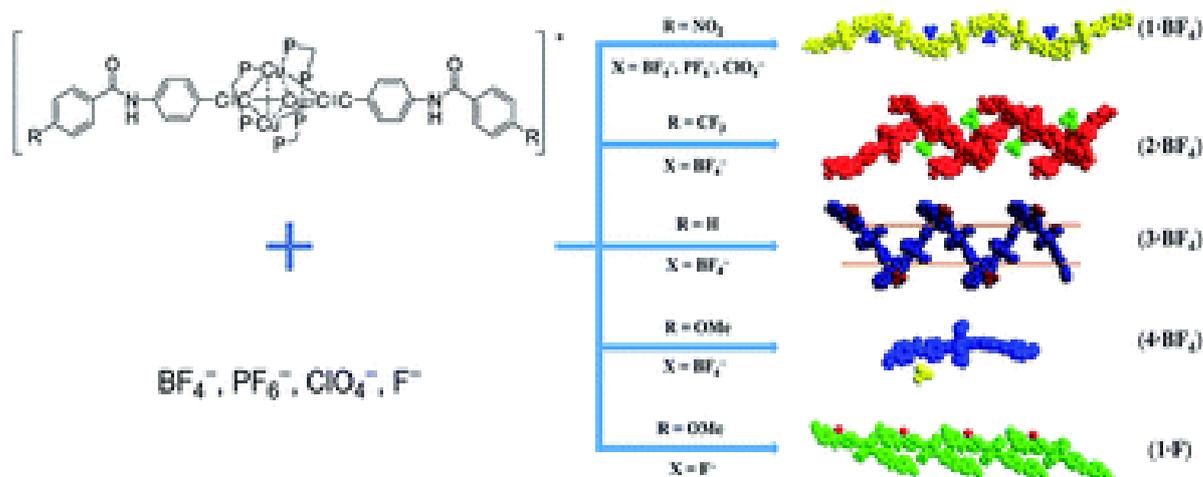
Par la suite Jennifer K. Molloy et coll. [25] ont réussi à synthétiser un complexe dinucléaire de lanthanide à base d'amide à partir d'une réaction de clic (**Figure 8**).



**figure8:** Représentation de la réaction clic pour obtenir le complexe de lanthanide

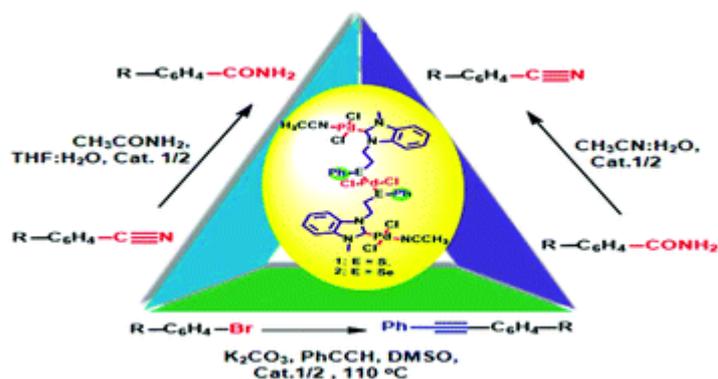
❖ Complexes trinuécléaires

Hua-Yun Shi et coll. [26] ont réalisé la synthèse de plusieurs complexes trinuécléaires de cuivre(II). Cinq types de structures discrètes et polymères de coordination ont été trouvées dans leurs structures cristallines. Les propriétés photophysiques des complexes de cuivre (II) ont été étudiées. Ils montrent une luminescence à la fois à l'état solide et en solution. Les capacités de liaison de ces complexes ont été également étudiées.



**figure9:** Représentation des structures cristallines des cinq complexes de cuivre (II)

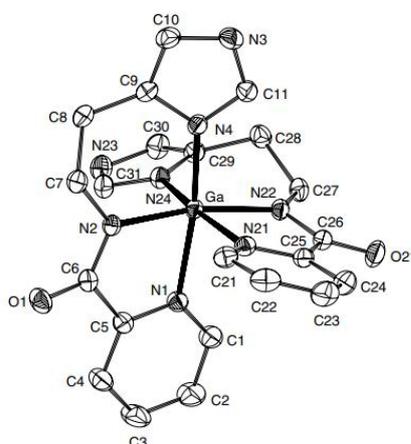
PoojaDubey et coll. [27] ont préparé des complexes trinuécléaires de palladium(II)  $[Pd_3(L_1/L_2-HI)_2(CH_3CN)Cl_6]$ . Les complexes synthétisés ont été caractérisés par RMN  $^1H$ , analyses élémentaires et diffraction des rayons X sur monocristal. Les complexes trinuécléaires Pd(II) insensibles à l'humidité et à l'air sont thermiquement stables et efficaces en tant que catalyseur pour l'interconversion nitrile-amide et le couplage Sonogashira C-C sans amine.



**figure10:** Représentation de la synthèse des complexes de palladium(II)

## ❖ Complexes tetranucléaires

Dans le but de mimer l'environnement peptidique AnastasiaManessi et all. [28] ont synthétisé et isolé deux complexes tetranucléaires de gallium(III) dérivés des ligands amide. Ces deux complexes ont été caractérisés par cristallographie monocristalline aux rayons X, spectroscopie IR et données de décomposition thermique. Ces deux complexes tetranucléaires sont les premiers analogues synthétiques des métallobléomycines avec le gallium(III).



**figure 11:** Représentation ORTEP de  $[Ga(pyepH)_2]^+$

## I.4 Applications des Amides

Les amides sont un groupe important en biochimie car ils sont responsables de la formation des liaisons peptidiques entre les différents acides aminés des protéines. D'autre part, les composés amides constituent en plus une importante classe de composés biologiquement actifs.

Certains de ces dérivés présentent des activités biologiques telles que : des propriétés parasitocides[29], des activités antimicrobiennes[30], etc .... Il existe d'autres applications des

## **CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

---

amides en pharmacologie : les uns sont utilisés comme agents anti-arythmiques et anesthésiques et d'autres possèdent des propriétés muscariniques[31].

Par ailleurs, la complexation des ligands à base d'amide avec le cuivre aboutit à des composés ayant des propriétés catalytiques comparables à celles trouvées dans les systèmes naturels[32].

Les amides et leurs complexes trouvent aussi des applications dans le domaine de la chimie analytique et plus précisément, leur action inhibitrice sur les métaux dans des milieux corrosifs[33].

Les amides non substitués, dérivés des acides carboxyliques aliphatiques, sont beaucoup utilisés comme produits intermédiaires, agents de démoulage pour matières plastiques, stabilisants, films, flux de soudage et tensioactifs[34].

Les amides substitués, comme le diméthylformamide et le N,N-diméthylacétamide, sont des solvants très puissants.

- le diméthylformamide est utilisé comme solvant sélectif pour extraire les composés aromatiques du pétrole et comme solvant pour les colorants. Il intervient également dans la préparation des fibres synthétiques.
- N,N-diméthylacétamide est particulièrement utilisé comme solvant pour les matières plastiques, les résines et les gommages, et dans de nombreuses réactions en chimie organique.

### **II. Métaux et environnement**

#### **II-1 Introduction**

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

Les métaux lourds ne posent pas seulement un problème pour la pollution de l'air : ils sont biopersistants, détériorent les sols et les eaux de surface. Ils perturbent les écosystèmes, les forêts et les cultures. En outre ils s'accumulent dans la chaîne alimentaire. Certains sont cancérigènes pour l'homme.

## II.2 Définition

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, l'orfèvrerie....

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 grammes par cm<sup>3</sup>. Quarante et un métaux correspondent à cette définition générale auxquels il faut ajouter cinq métalloïdes.

L'appellation métaux lourds est d'ailleurs souvent discutée car certains métaux toxiques ne sont pas particulièrement lourds comme : le zinc, tandis que certains éléments toxiques ne sont pas tous des métaux comme : l'arsenic. Pour ces différentes raisons, la plupart des scientifiques préfèrent à l'appellation métaux lourds, l'appellation « éléments en traces métalliques » -ETM- ou par extension « éléments traces »[35].

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

### II.2.1 Métaux essentiels

Les métaux essentiels font partie des nutriments : il s'agit de substances qui ont une fonction biologique et dont le corps humain a besoin, mais que nous ne produisons pas, comme le fer. Nous devons ingérer ces métaux via l'alimentation, où ils sont présents naturellement ou à laquelle ils sont parfois ajoutés intentionnellement.

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 nickel (Ni), du cuivre (Cu), du zinc (Zn).....[36].

## **CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

---

### **II.2.2 Métaux toxiques**

Les métaux non essentiels ne sont pas nécessaires à notre corps. En fonction des quantités ingérées, ils présentent un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. C'est pourquoi ces métaux sont soumis à la législation sur les contaminants. Il s'agit notamment du plomb, du cadmium et du mercure, qui en raison de leur densité élevée sont également appelés "métaux lourds"[36].

### **II.3. Effet sur la santé**

Les métaux lourds s'accumulent dans certains organes comme le foie, les os, et les reins et le cerveau. Une exposition à forte dose de ces substances nuisibles peut même être impliquée dans des pathologies sévères telles que la sclérose en plaque, les maladies neurodégénératives, l'insuffisance rénale, le diabète, les troubles psychologiques et neurologiques. Certains, comme le cadmium, le nickel, le chrome et l'arsenic sont cancérogènes[37].

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

Il apparaît désormais clairement que les deux logiques de la santé publique et de l'environnement sont étroitement complémentaires et parfois même substituables. Les métaux lourds rejetés par l'Homme dans l'eau, l'air, et sols sont d'importants contaminants des écosystèmes, du réseau trophique. À la différence de la plupart des autres polluants, ils ne sont pas biodégradables ni dégradables, et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans différents espèces aquatique comme le poisson[38].

### **II.5. Normes**

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

Pour l'Algérie, le décret exécutif n° 06-141 du 19 avril a pour objet de définir les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels (Tableau 1).

# CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

**Table 1:** Normes de rejet d'effluent en Algérie

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

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

**table2:** Normes de rejets industriels de quelques pays industriels

Métal	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. Le cadmium

### II.6.1 Définition

Le cadmium est un métal lourd ubiquitaire qui se retrouve dans les différents compartiments L'environnement (sols, eaux, air) du fait de sa présence à l'état naturel dans la croûte terrestre et Des apports anthropiques liés aux activités industrielles et aux pratiques agricoles. Le cadmium Pénètre facilement dans les végétaux par leurs racines et entre ainsi dans la chaîne alimentaire[39].

Le cadmium a été classé « cancérigène pour l'Homme » (groupe 1) par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) en 2012 et mis dans la catégorie 21 par l'Union Européenne en 2004.

## CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

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

**table3:**Caractéristiques physico-chimiques du cadmium

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

### II.6.2 toxicité

L'inhalation de composés du cadmium à des concentrations supérieures à 1mg de Cd/m<sup>3</sup> d'air pendant 8 heures, ou à des concentrations plus élevées pendant de plus courtes périodes, peut entraîner une pneumopathie inflammatoire[40].

L'ingestion de boissons contaminées par du cadmium à une concentration supérieure à 15mg/l entraîne l'apparition des symptômes d'une intoxication alimentaire, à savoir des nausées, des vomissements, des douleurs abdominales et parfois de la diarrhée[41].

### II.6.3 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.

Dans les écosystèmes aquatiques et terrestres, il a tendance à s'accumuler dans les organismes vivants, notamment chez les vertébrés, et plus particulièrement dans des organes tels que le rein et le foie les oiseaux et les mammifères[42].

En Chine, le cadmium est présent dans les engrais phosphoré car il est utilisé dans la production de riz[43].

### II.6.4 utilisation du cadmium

Les principaux domaines d'utilisation du cadmium sont :

- ❖ Les pigments colorants et les stabilisants pour plastique.
- ❖ La plupart du cadmium utilisé dans la production de batteries de nickel cadmium

## CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- ❖ le traitement du fer et de l'acier et en tant qu'élément de certains alliages de plomb, de cuivre et d'étain.
- ❖ Les substances luminescentes pour télévision.
- ❖ alliages : dans les fusibles électriques, les bouchons de sécurité et les extincteurs automatiques (alliages à bas point de fusion)
- ❖ Récemment : le cadmium est utilisé dans la conversion de l'énergie solaire.

### II.7 Le plomb

#### II.7.1 Définition

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

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

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

**table4:** Caractéristiques physico-chimiques du plomb

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

#### II.7.2 Toxicité

Le plomb est particulièrement nocif même à de très faibles doses 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[44].

## **CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

---

Le plomb a des effets, même à faible dose, sur la tension artérielle et la fonction rénale chez l'adulte[45].

De fortes doses de plomb peuvent provoquer une encéphalopathie, une névrose et la mort chez les adultes et les enfants[46].

La plombémie, ou la quantité de plomb dans le sang, est un indicateur de référence pour détecter une contamination.

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

Le plomb est naturellement présent dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations de plomb trouvées dans l'environnement sont le résultat d'activités humaines.

Les sels de plomb pénètrent dans l'environnement par les gaz d'échappement des véhicules. Les particules plus grosses tombent immédiatement sur le sol et contaminent le sol ou les eaux de surface. Les particules plus petites parcourent de grandes distances dans l'air et restent dans l'atmosphère

Le plomb est un produit chimique particulièrement dangereux car il peut s'accumuler dans les organismes individuels ainsi que tout au long de la chaîne alimentaire[47].

## **II.8 Le Cuivre**

### **II.8.1 Définition**

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

Naturellement présent dans la croûte terrestre, le cuivre à faible dose est essentiel au développement de toute forme de vie. Il est majoritairement utilisé par l'homme sous forme de métal. Le cuivre pur est un des seuls métaux colorés avec l'or et le césium. Il présente sur ses surfaces fraîches une teinte ou un éclat métallique rose saumon.

Le cuivre est un des rares métaux qui existent à l'état natif, ce qui en a fait l'un des premiers métaux utilisés par les humains. Il apparaît cependant majoritairement dans des minéraux, en particulier sous forme de sulfure, du fait de son caractère chalcophile.

## CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

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

**table5:**Caractéristiques physico-chimiques du cuivre

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

### II.8.2 Toxicité

L'empoisonnement aigu est rare, car l'ingestion de grande quantité provoque des réactions violentes de l'organisme, notamment des vomissements. Les anciens chimistes de laboratoire, qui pouvaient être confrontés à quelques accidents, proposaient des contre-poisons peu ou prou efficaces, comme l'ingestion régulée d'albumine (blanc d'œuf délayé dans l'eau), de la limaille de zinc ou de la poudre de fer réduite par de l'hydrogène comme réducteur, car le cuivre métallique n'était pas considéré comme vénéneux[33, 48].

La contamination à la poussière de cuivre et à ses composés peut provoquer un état de malaise fiévreux proche d'une maladie virale ou petite grippe, autrefois dénommée la « fièvre du fondeur ». Avec le repos, le malaise disparaît en deux jours[49].

### II.8.3 Impact sur l'environnement

Quand le cuivre est présent sous forme d'ions ou de certains composés biodisponibles peut être écotoxique même à faible dose notamment pour certains organismes aquatiques, et sur terre pour les mousses et lichens, ce pourquoi il est employé dans de nombreux antifouling et agent de traitement des bois utilisés à l'extérieur[50].

Du fait de ses propriétés algicides, bactéricides et antifongiques, le cuivre est également utilisé comme pesticide pour l'agriculture. Il est utilisé en agriculture biologique sous forme d'hydroxyde de cuivre, d'oxychlorure de cuivre, de sulfate de cuivre et

## **CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

---

d'oxyde de cuivre. Il est en particulier utilisé en viticulture biologique sous forme de bouillie bordelaise pour lutter contre le mildiou[51].

### **III. Procédés de décontamination métallique de l'eau**

L'élimination des métaux lourds des eaux usées est une inquiétude majeure en raison de la forte toxicité qu'ils peuvent causer à l'environnement. Des résultats dommageables pourraient être obtenus lorsque des métaux toxiques sont disponibles à des niveaux contaminés affectant la survie, la reproduction et parfois leur comportement.

L'accès à l'eau potable est un enjeu crucial dans le contexte du changement climatique et de la pollution mondiale, nécessitant des méthodes de purification. Les progrès récents de la science des matériaux, des nanosciences et de la chimie analytique ont conduit à la conception de nouveaux 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.

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

#### **III.1 Chélation-Complexation**

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

L'atome central est un acide de Lewis, il possède plusieurs lacunes électroniques (orbitales atomiques vides). Les ligands (les chélateurs) 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.

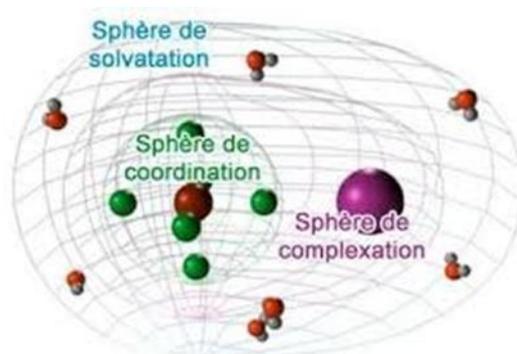
#### **III.2 Sphère de coordination et de complexation**

La sphère de coordination interne ou 1<sup>ère</sup> sphère de coordination : les molécules de solvant et parfois des anions, sont directement fixés sur le cation. Le solvant forme la sphère de solvatation qui stabilise et isole le complexe.

## CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

La sphère de coordination externe ou 2<sup>ème</sup> sphère de coordination : les molécules de solvant et les anions sont orientés par le champ électrique du cation, mais ne sont pas directement fixés sur lui. Ils peuvent cependant y être reliés par des ponts hydrogène.



**figure12:** Représentation de la Sphère de complexation

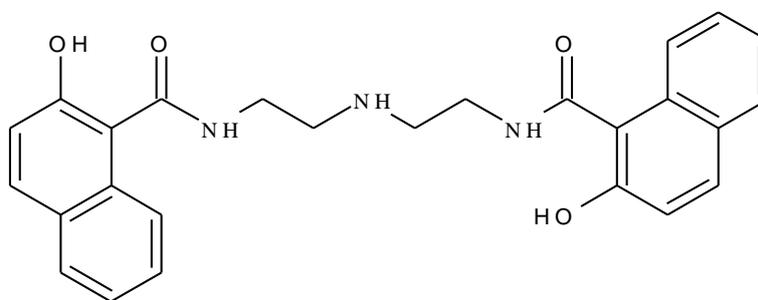
***Chapitre II :***  
***Matériels et Méthodes***

## CHAPITRE II MATERIELS ET METHODES

Les produits, la diéthylènetriamine, le 4-(diméthylamino)benzaldéhyde, l'éthanol, les nitrates de cadmium, les nitrates de cuivre et les nitrates de zinc sont des produits commerciaux (Aldrich), qui sont utilisés comme produits de départ dans la synthèse du ligand et l'étude cinétique de la complexation.

### i. Synthèse du ligand H1

Le ligand H1 (**figure 13**), est préparé par condensation de 0.103 g ( $10^{-3}$  mol) de diéthylènetriamine et 0.202 g ( $2 \cdot 10^{-3}$  mol) de méthyle1\_hydroxy\_2\_naphtoate dans 10 ml de l'éthanol. Le mélange est chauffé à reflux pendant trois heures. Après refroidissement et évaporation partielle du solvant, des monocristaux beiges (aiguilles) sont obtenus.



**figure13:** Structure du ligand H1

### ii. Cinétique d'adsorption : Mode opératoire

Une masse de 0.1g du ligand **H1** est ajoutée à un volume de 100 ml d'une solution métallique, de concentration 100 ppm dans un bécher.

Le mélange est soumis à une agitation magnétique à température ambiante. A différents intervalles de temps, des prélèvements d'échantillon sont réalisés après filtration [52].

La détermination de la quantité du métal adsorbé par les ligands à l'équilibre se fait

à partir de la relation suivante :  $q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \cdot 10^{-3}$

- $C_e$  et  $C_t$  sont respectivement les concentrations initiales et instantanées du métal à l'équilibre (mg/l).
- $V$  : est le volume de la solution (ml)
- $M$  : est la masse de l'adsorbant.

### iii. Caractérisation

Plusieurs méthodes de caractérisation, ont été utilisées dans ce présent travail, tel que la résonance magnétique nucléaire du proton RMN  $^1\text{H}$ , la spectroscopie Infra-Rouge, la spectroscopie UV-visible et la spectrophotométrie d'absorption atomique.

#### 1) Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique qui nous permet de détecter les noyaux atomiques, et qui nous dit dans quel type d'environnement ces noyaux se trouvent à l'intérieur d'une molécule[53].

Certains noyaux atomiques se comportent en effet comme de minuscules aimants et ils possèdent des niveaux d'énergie différents quand on les place dans un champ magnétique.

Tous les noyaux qui interagissent avec les champs magnétiques possèdent un moment de spin nucléaire. Ce moment de spin nucléaire est noté  $I$  et est plus simplement appelé « spin nucléaire ». Par suite, ces noyaux possèdent ainsi un moment magnétique nucléaire  $\mu$ . Notre étude est limitée à la R.M.N du proton, RMN $^1\text{H}$ [54].

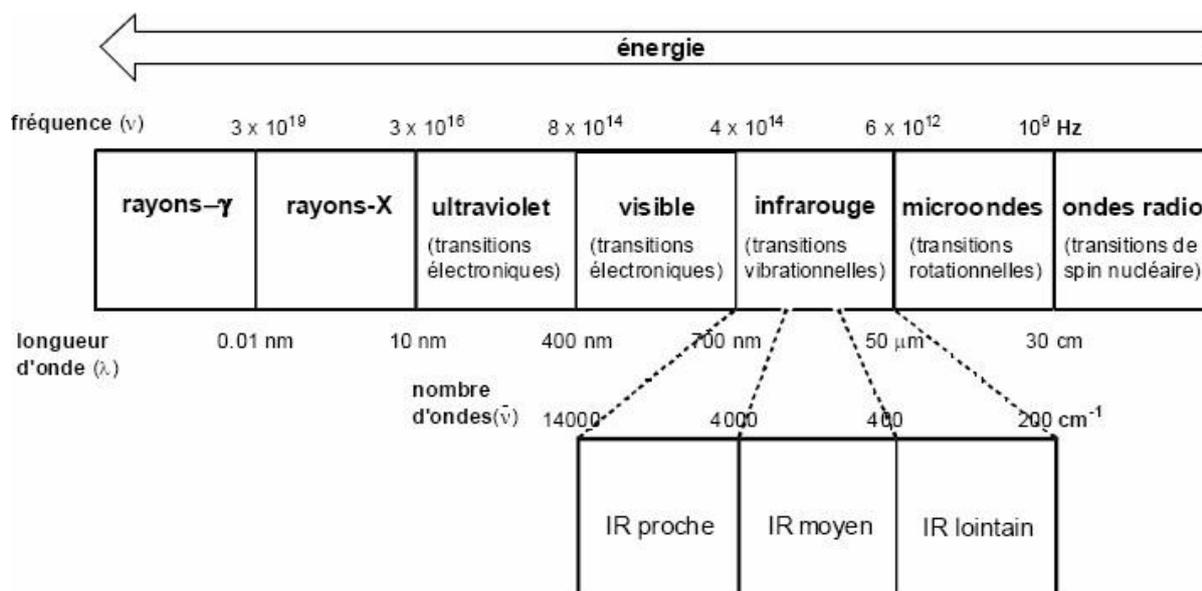
Le signal est caractérisé par le déplacement chimique du proton exprimé en ppm. Il détecte ce proton lorsqu'il se trouve dans un champ magnétique. Ce dernier dépend essentiellement le type d'atome auquel il est attaché (carbone, azote ou oxygène), des substituants portés par cet atome et les atomes voisins[55].

#### 2) Spectroscopie Infra-Rouge IR

La spectroscopie infrarouge (IR) est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle est employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon. Chaque type de liaison (exemple : C=C; C=O; C-O ;C-H; C-N....) présente une absorption du rayonnement électromagnétique dans une bande de longueur d'onde relativement étroite[56].

Le domaine infrarouge est arbitrairement divisé en 3 parties, le proche infrarouge 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ , le moyen infrarouge 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  et le lointain infrarouge soit 400-10  $\text{cm}^{-1}$ (**Figure 14**).

Le spectre infrarouge (IR) de notre ligand a été enregistré dans le domaine (400 – 4000)  $\text{cm}^{-1}$  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.



**figure14:** Domaine de l'IR dans le spectre électromagnétique

### 3) Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible est une méthode utilisée en routine pour l'étude quantitative des solutions de métaux de transition et des composés organiques fortement conjugués. C'est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (100 nm - 400 nm) et du visible (400 nm - 800 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide[57].

Le spectre électronique est généralement présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde.

De notre part nous avons utilisé la spectroscopie ultraviolet-visible pour confirmer la formation des complexes de cuivre (II), cadmium (II) et de zinc (II).

### 4) Spectroscopie d'absorption atomique

la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique de spectroscopie atomique servant à déterminer la concentration des éléments métalliques (métaux alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition) ainsi que les métalloïdes dans un échantillon. Ceux-ci sont atomisés à l'aide d'une flamme alimentée d'un mélange de gaz ou d'un four électromagnétique[58].

## CHAPITRE II MATERIELS ET METHODES

---

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

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

A : l'absorbance.

$I_0$ : Intensité de la radiation incidente.

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

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

l: Longueur du chemin optique(cm).

***Chapitre III :***  
***Résultats et Discussions***

## I. Le ligand H1

### I.1 Isolation et caractérisation du ligand H1

Le ligand **H1** préparé dans notre présent travail a été isolé sous forme de cristaux beiges. La taille des monocristaux n'était pas suffisante pour diffracter les rayons x. Il est stable à l'air, de point de fusion 264 °C, sa caractérisation a été faite à partir d'analyses spectrales.

Les propriétés physiques de notre ligand synthétisé, sont rassemblées dans le tableau (6) suivant :

**table6:** Propriétés physiques du ligandH1

Ligand	Formule	Couleur	F° C	Solubilité					
				H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	DMF	DMSO	Acétone
H <sup>1</sup>	C <sub>26</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Beige	269	S	S	S	S <sub>C</sub>	S <sub>C</sub>	Ins

S : soluble

Ins : insoluble

SC : soluble à chaud

### I.2 Résultats des études spectrales du ligand H1

#### I.2.1 Analyse du spectre IR

Le spectre infrarouge du ligand **H1**, à l'état solide, dans le KBr présente un ensemble des bandes qui sont rassemblées dans le tableau (7)

**table7:** Bandes principales d'absorption IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) du ligand H1

Spectre infrarouge	
$\nu(\text{OH})$	3450
$\nu(\text{NH})$ amide	3400
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1630
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1439
$\nu(\text{C}-\text{N})$	1254
$\nu(\text{C}-\text{H})$	765
$\nu(\text{C}-\text{O})$	1100
$\delta(\text{OH})$	1271
$\delta(\text{NH})$ amide	1639

Le spectre IR du ligand **H1** représenté dans figure **15**, présente une bande large à  $3450 \text{ cm}^{-1}$  ce qui indique la présence du groupement OH.

On note aussi la présence d'une bande d'absorption caractéristique de la vibration d'élongation de la fonction  $\text{C}=\text{O}$  amide qui apparaît à  $1630 \text{ cm}^{-1}$ .

L'identification du cycle aromatique est caractérisée par la présence d'une bande d'absorption caractéristique d'une vibration d'élongation  $\sqrt{\text{C}=\text{C}}$  à  $1439 \text{ cm}^{-1}$ . Les absorptions correspondant aux vibrations de déformation hors du plan des liaisons  $\text{C}-\text{H}$  des cycles aromatiques sont situées à  $765 \text{ cm}^{-1}$ . Elles sont fines et intenses et apparaissent dans ce domaine pour un noyau aromatique bisubstitué.

La formation de l'amide est confirmée par l'apparition de deux bandes d'absorption caractéristiques de cette fonction  $\text{N}-\text{H}$  qui étaient absentes dans les réactifs de départ. La première étant large, elle est attribuée à la vibration d'élongation située à  $3400 \text{ cm}^{-1}$ . La deuxième correspond à la vibration de déformation située à  $1639 \text{ cm}^{-1}$ .

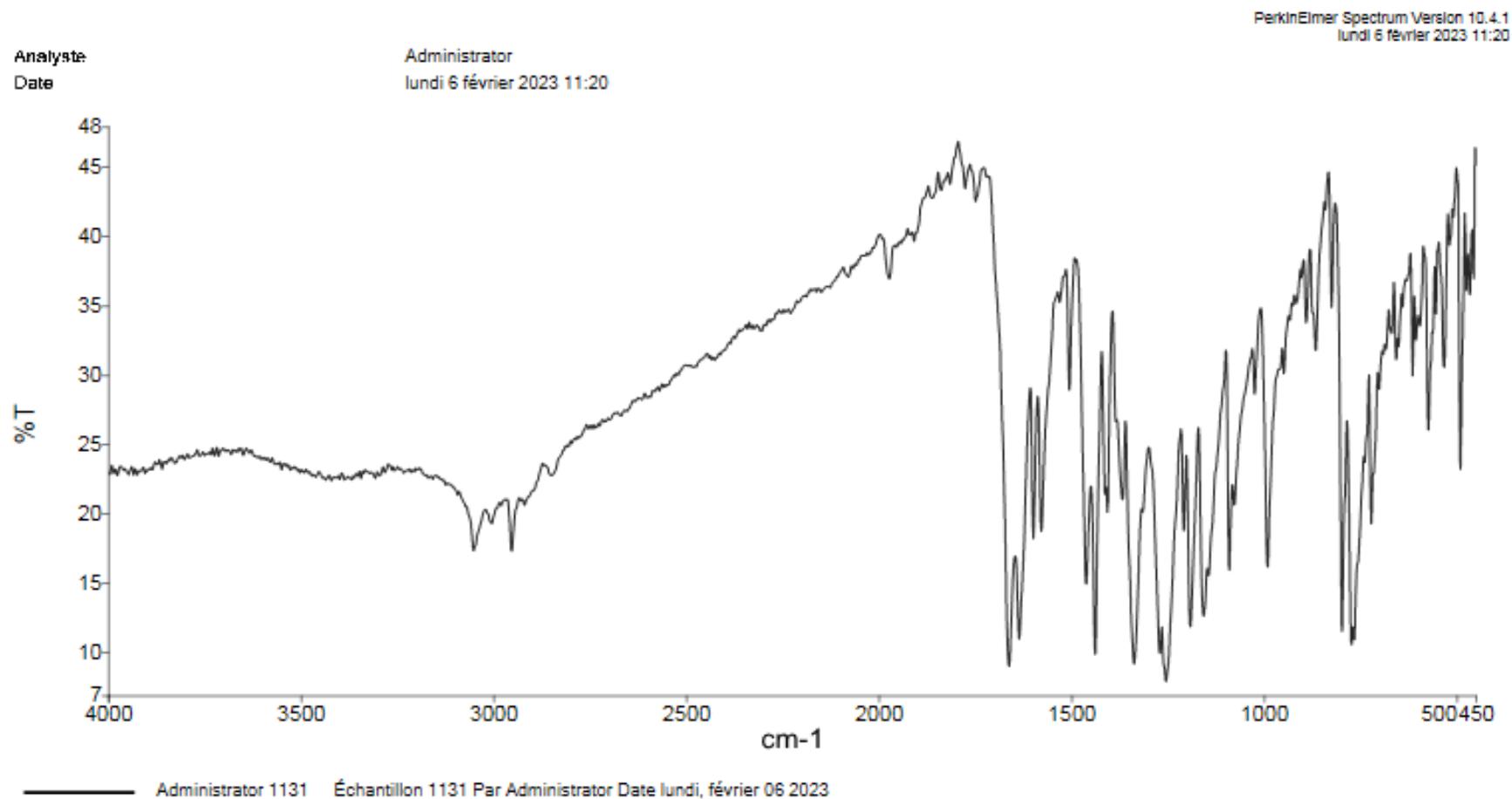


figure15: Spectre IR du ligand H1

**I.2.2. Analyse du spectre RMN  $^1\text{H}$** 

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand **H1**(**tableau 8**).

**table8:** Données du spectre RMN  $^1\text{H}$  pour le ligandH1

Spectre RMN $^1\text{H}$ (déplacement chimique)	
$\delta\text{H NH-CO} = 6,35 \text{ ppm}$	$\delta \text{H Ar-H} = 3,68 \text{ ppm}$
$\delta\text{H Ar-H} = 3,73 \text{ ppm}$	$\delta\text{H NH-CH}_2 = 7,28 \text{ ppm}$
$\delta\text{H Ar-OH} = 6,28 \text{ ppm}$	$\delta\text{H NH-CH}_2 = 7,21 \text{ ppm}$
$\delta\text{H NH} = 8,34 \text{ ppm}$	

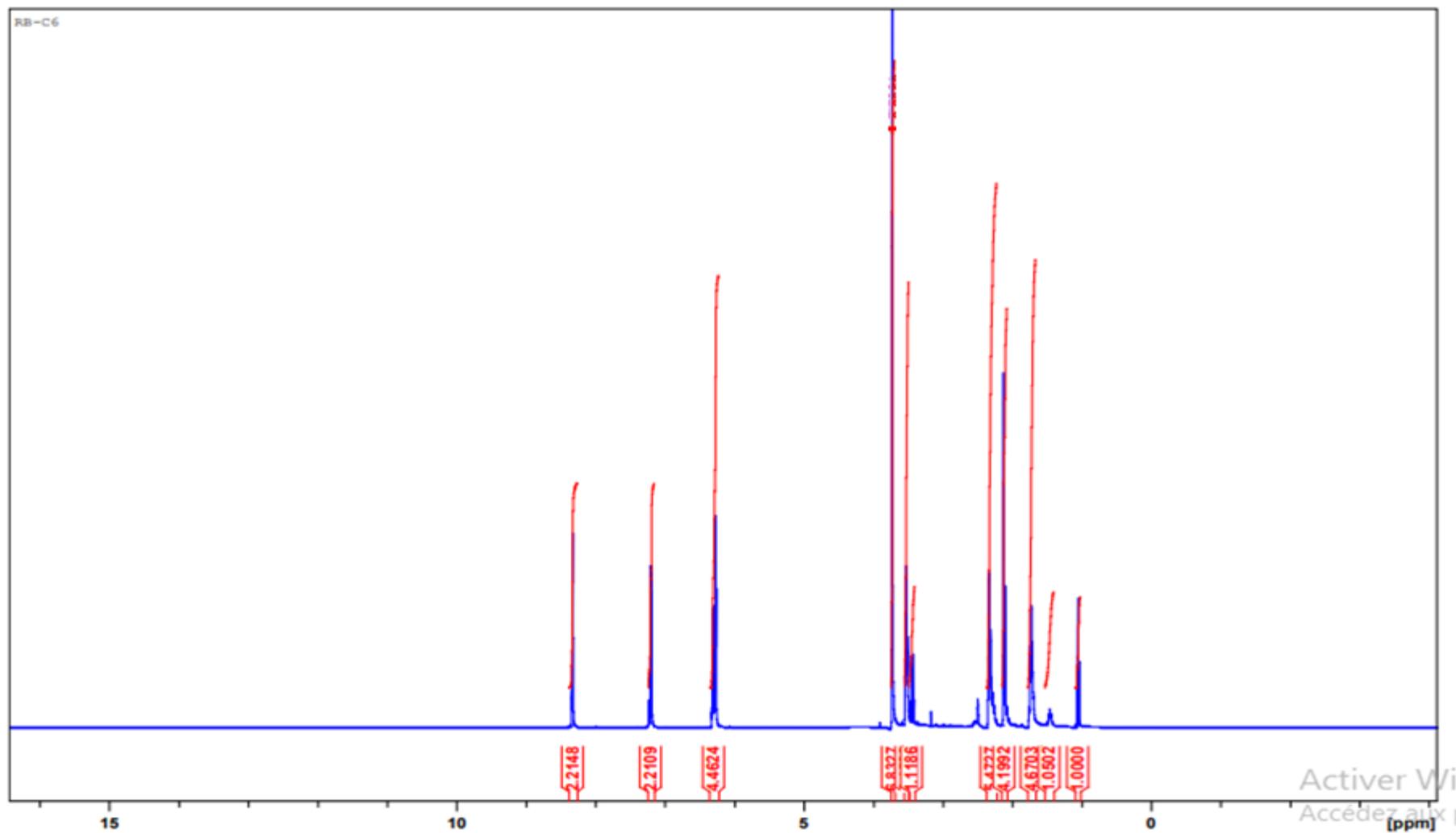


figure16: Spectre RMN du ligandH1

### II. Etude cinétique

#### II.1 Effet du temps de contact

L'étude de l'évolution de la quantité du métal Cd (II), Cu (II) et Zn (II) complexé par notre ligand **H1** en fonction du temps (**Figure 17, 18 et 19**), montre une forte complexation des métaux dès les vingt premières minutes suivies d'un équilibre pour le cuivre et le zinc. Par contre le cadmium montre une très forte complexation après l'équilibre.

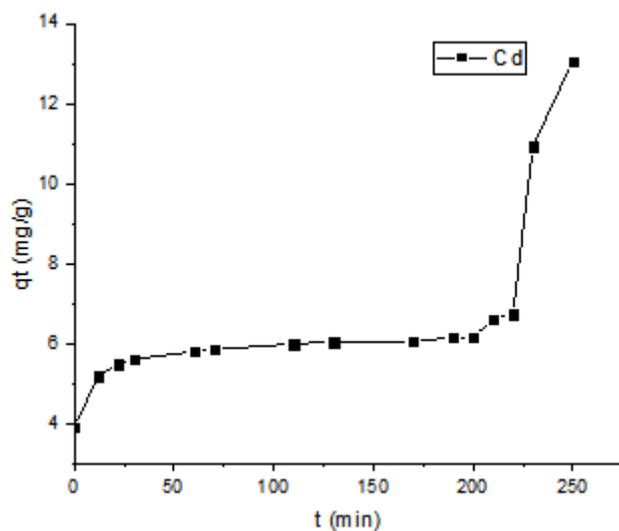


figure17: Cinétique de la complexation du Cd(II) par le ligand H1

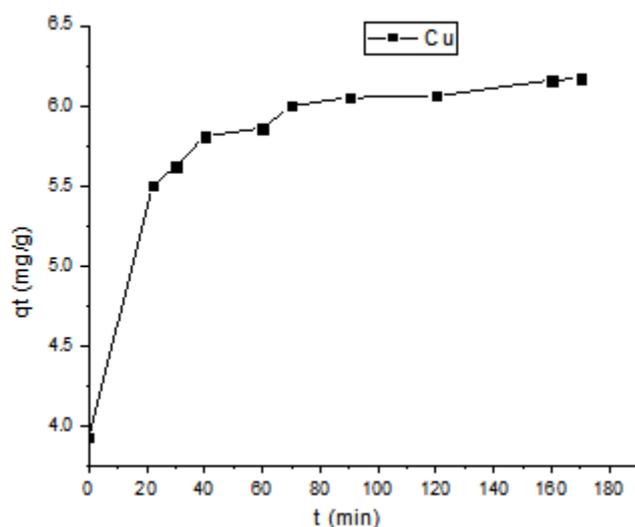
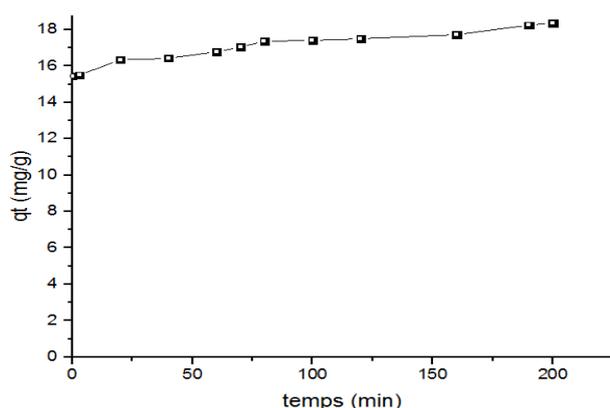
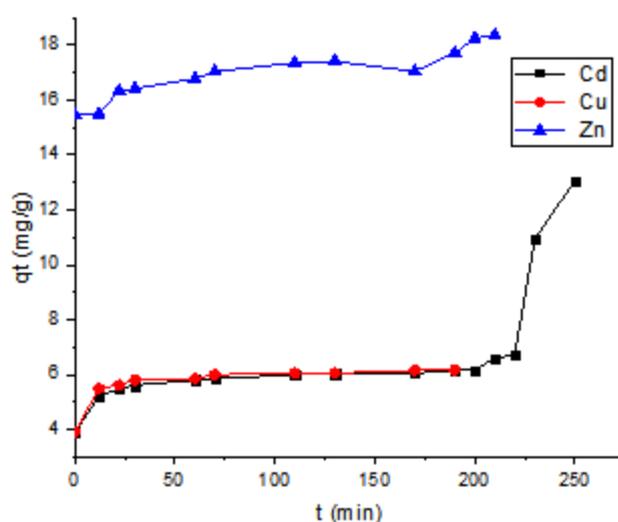


figure 18: Cinétique de la complexation du Cu(II) par le ligand H1



**figure19:** Cinétique de la complexation du Zn(II) par le ligand H1

Afin d'expliquer la différence entre les trois métaux étudiés, nous avons rassemblé les trois graphes qui représentent la quantité du métal éliminé (cadmium (II), cuivre (II) et zinc (II)) par le ligand **H1** en fonction du temps (**Fig 20**).



**figure20:** Cinétiques de la complexation du cadmium, cuivre et zinc sur H1

L'étude comparative de la cinétique de complexation, montre une élimination très élevée des métaux, avec un temps d'équilibre égal environ dix à vingt minutes.

On peut expliquer ces résultats par la présence de plusieurs sites donneurs du ligand tel que les doublets libres de l'azote et de l'oxygène qui interviennent dans la complexation.

## CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

table9: Résultats obtenus de l'étude cinétique à l'équilibre des trois métaux

Métal	Quantité fixée à l'équilibre(mg/g)	Temps d'équilibre (min)
Cadmium	5.2	10
Cuivre	5.5	20
Zinc	16.33	18

### II.2 Influence du pH

Afin d'éviter la précipitation des hydroxydes, nous avons choisi les valeurs de pH suivantes: 2,3,4,5 et 6 pour les trois métaux dans l'étude de l'influence du pH sur la cinétique de complexation de ces métaux lourds par le ligand H1.

Les résultats de l'étude cinétique obtenus sont représentés sur les figures 21,22 et 23, respectivement pour le Cadmium(II), le cuivre(II) et le Zinc (II).

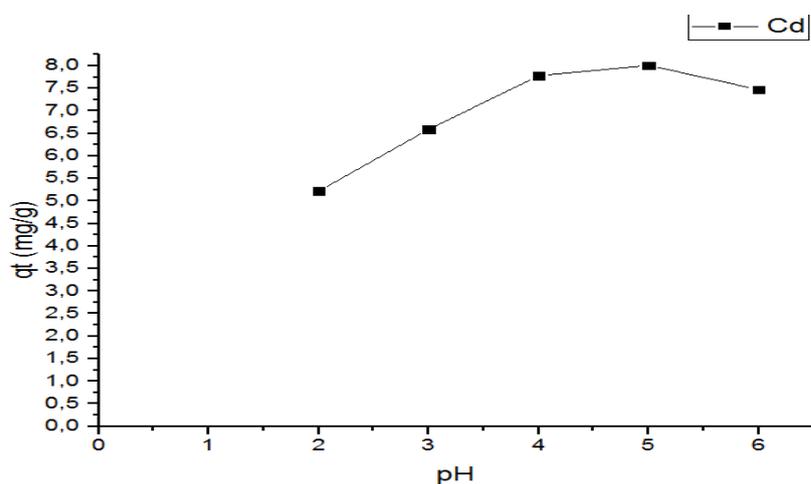


figure21: Effet du pH sur la cinétique de la complexation du Cd(II) par le ligand H1

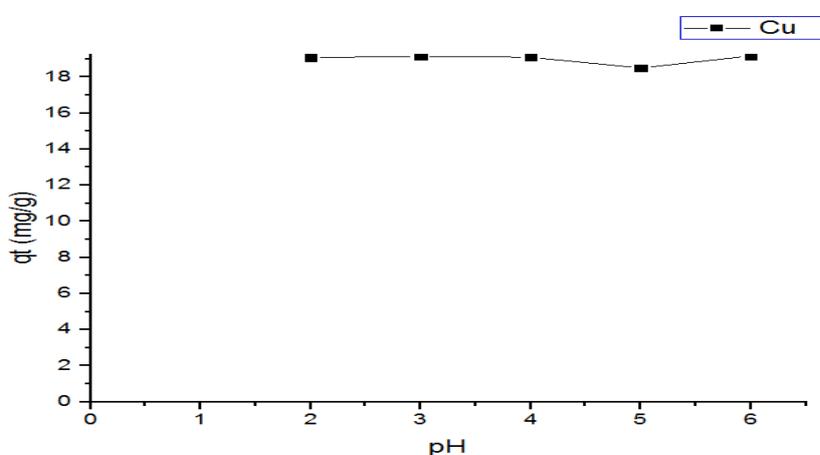
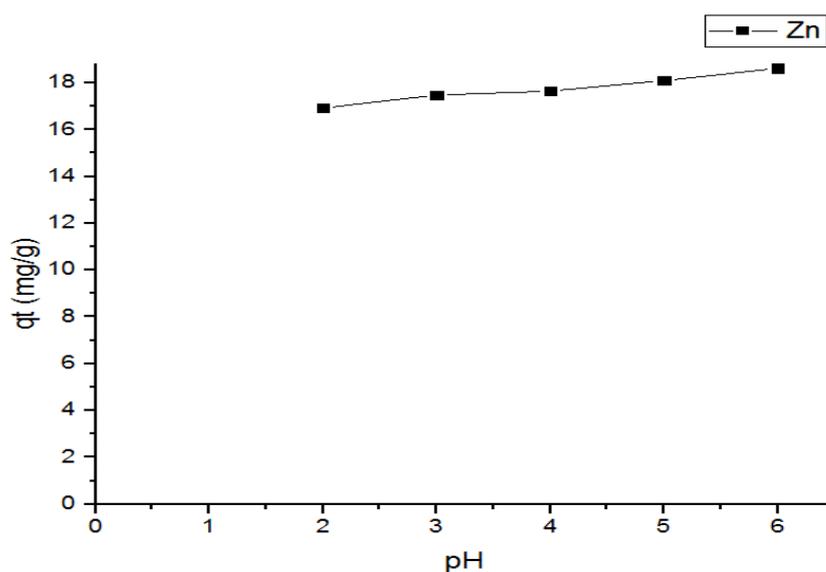
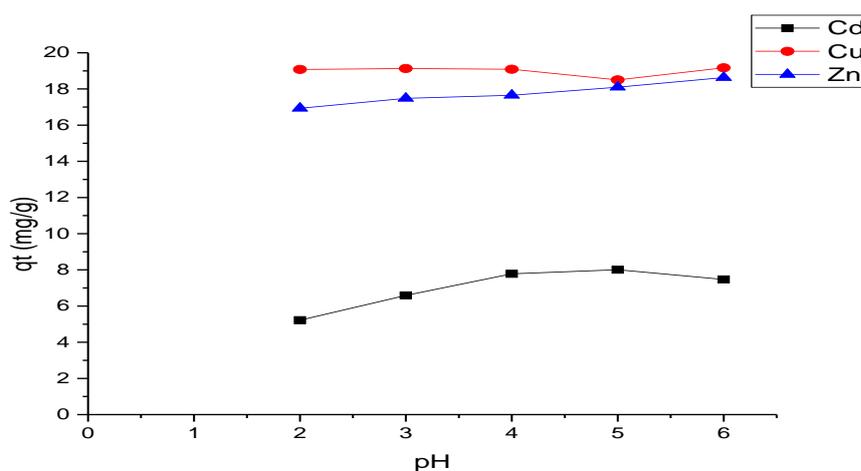


figure22: Effet du pH sur la cinétique de la complexation du Cu(II) par le ligand H1



**figure23:** Effet du pH sur la cinétique de la complexation du Cu(II) par le ligand H1

Nous avons rassemblé les trois graphes pour mieux comprendre l'effet de ce paramètre sur les équilibres des métaux Cd(II), Cu(II) et Zn(II) en fonction des pH étudiées (Fig 24).



**figure24:** Effet du pH sur la cinétique de la complexation des métaux lourds par le ligand H1

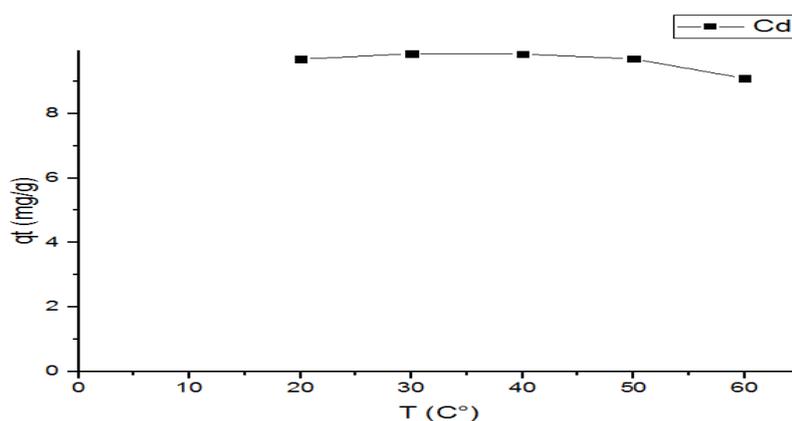
La figure 24 montre, pour le cadmium et le zinc, que le pourcentage de ces métaux éliminés augmente avec l'évolution du pH. Alors que pour le cuivre, elle est indépendante du pH. Notons que, quelle que soit la valeur du pH la quantité du métal éliminé est élevée. Ceci, peut-être expliqué par l'augmentation du nombre de sites de coordination qui existe dans notre ligand.

## CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

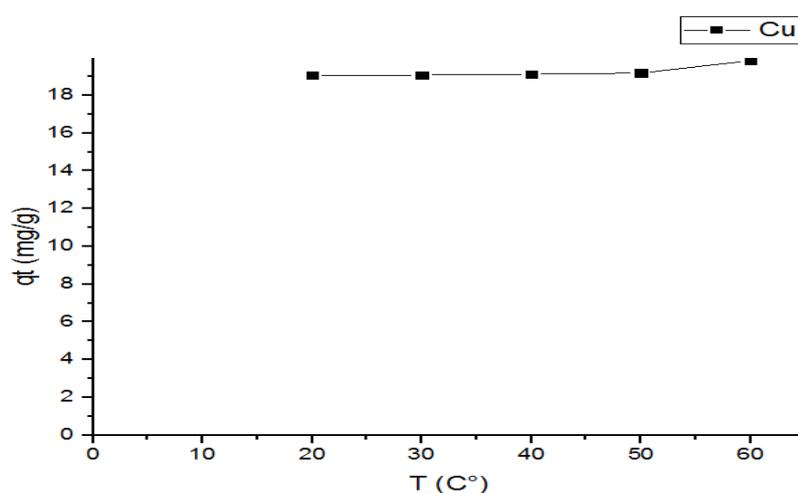
### II.3 Influence de la température

Nous avons choisi les températures suivantes :20, 30, 40, 50 et 60 °C, pour étudier l'influence de ce paramètre sur l'évolution de la cinétique de la complexation des métaux lourds par notre ligand synthétisé.

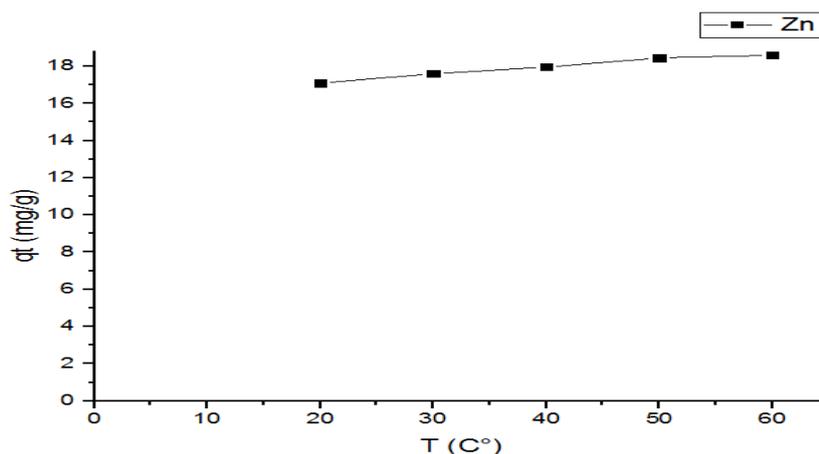
Les résultats de l'étude cinétique obtenus sont représentés sur les figures 25, 26 et 27, respectivement pour le Cadmium(II), le cuivre(II) et le Zinc (II).



**figure25:** Effet de température sur la quantité complexée du cadmium à l'équilibre par le ligand H1

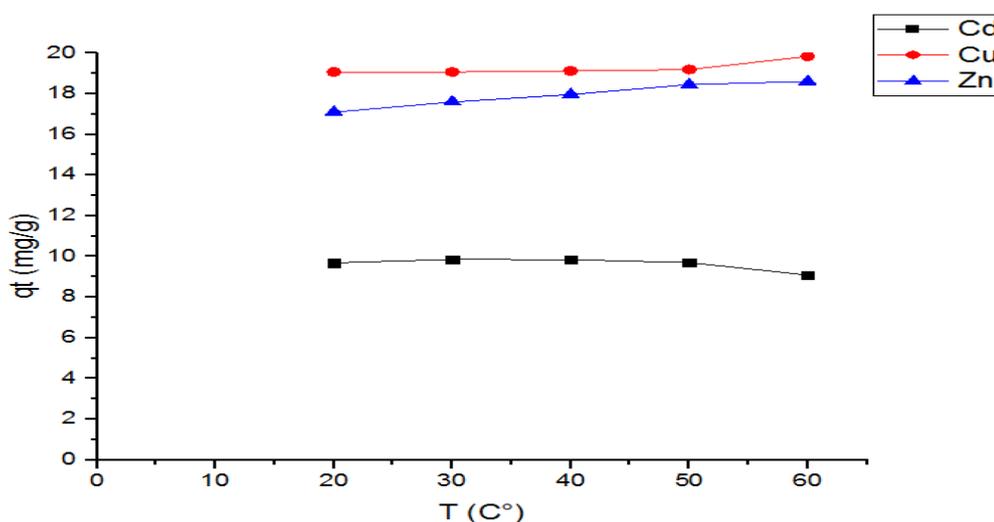


**figure26:** Effet de température sur la quantité complexée du cuivre à l'équilibre par le ligand H1



**figure27:** Effet de température sur la quantité complexée du zinc à l'équilibre par le ligand H1

Pour mieux comprendre l'effet de ce paramètre sur l'élimination de ces trois métaux lourds par la complexation, nous avons rassemblé les trois graphes dans la figure 28.



**figure28:** Effet de température sur la quantité complexée des trois métaux à l'équilibre par le ligand H1

D'après la figure 28, on peut observer une augmentation de la quantité complexée du cuivre et zinc dans l'intervalle de température étudié de 20 à 60°C. Ce qui explique que la température favorise l'élimination de ces métaux. Contrairement au cadmium, l'élimination de ce métal n'est pas favorisée par la température.

Les résultats d'élimination des trois métaux à l'équilibre pour les températures 20°, 40° et 60°C, sont rassemblés dans le **Tableau 10**.

## CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS

**table10:**Quantités complexées des métaux lourds à 20°, 40°et 60°C par le ligand H1

Métal	à20°C	à40°C	à60°C
Cd(II)	6,69	9,85	9,09
Cu(II)	19,07	19,12	19,84
Zn(II)	17,1	17,96	18,6

### II.4 Déterminations du type d'interaction métal – ligand : Paramètres thermodynamiques

Pour expliquer la nature de l'interaction entre le ligand et les ions métalliques, nous avons dû déterminer les paramètres thermodynamiques du contact. Les paramètres thermodynamiques :  $\Delta H$  et  $\Delta S$  d'adsorption de métaux lourds sur **H1** sont déterminés graphiquement à partir de la courbe de  $\ln K$  par rapport à  $1/T$  (T en degrés Kelvin).

La chaleur d'adsorption ( $\Delta H$ ) est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\Delta G = -R T \ln K_c \quad \text{Avec} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Avec } K_c = \frac{C_e}{(C_e - C_0)}$$

Où;

T: température absolue(K).

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

$K_c$  :constante d'équilibre.

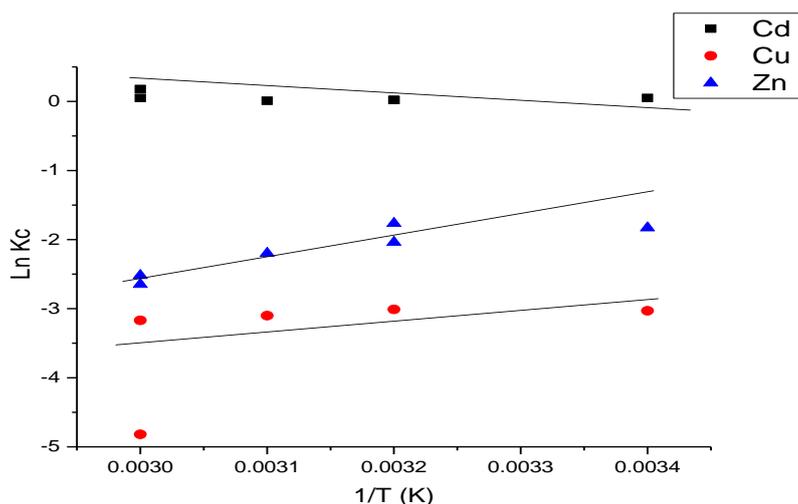
$\Delta H^\circ$ :variation de l'enthalpie(cal/mole).

$\Delta S^\circ$ :variation de l'entropie(cal/moleK).

$C_0$ :concentration initiale de l'adsorbat.

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

## CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS



**figure29:**Détermination des enthalpies et des entropies d'adsorption des métaux lourds par notre ligand H1

Nous avons obtenu sur la figure **29** des droites avec des bons coefficients de corrélation(**Tableau 11**), ce qui nous permet de calculer les  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $\Delta G$  des trois métaux lourds par notre ligand synthétisé.

**table11:**Paramètres thermodynamiques de la complexation des métaux lourds par le ligandH1

Métal	LigandH1					
	$\Delta H$ (KJ/mole)	$\Delta S$ (KJ/mole/K)	$R^2$	$\Delta G(KJ/mole)$		
				$T^\circ=20^\circ C$	$T^\circ=40^\circ C$	$T^\circ=60^\circ C$
<b>Cd(II)</b>	-136,86	-0,435	0,98	-9,34	-0,64	8,05
<b>Cu(II)</b>	-230,02	-0,70	0,81	-24,9	-10,9	3,10
<b>Zn(II)</b>	-301,51	-0,80	0,92	-34,6	-41,11	-35,11

Les valeurs négatives de  $\Delta H$  confirment que la complexation de ces trois métaux par notre ligand synthétisé **H1** est un processus exothermique.

Par ailleurs, les valeurs élevées de l'enthalpie indiquent de manière claire qu'il s'agit bien d'une chimisorption.

Les valeurs négatives de  $\Delta S$  pour les trois métaux étudiés (**tableau 11**) indiquent une augmentation de l'ordre. Ce qui exprime que la complexation est un phénomène bien ordonné.

Les valeurs négatives de  $\Delta G$  (**tableau 11**) indiquent la spontanéité de la réaction de

### ***CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSIONS***

---

complexation de notre ligand **H1** avec le zinc (II). Alors que pour le cadmium (II) et le cuivre (II) la spontanéité dépend de la température étudiée.

# *Conclusion*

### Conclusion

L'objectif principal de ce mémoire est d'éliminer des ions métalliques par la méthode de complexation. Pour cela, nous avons synthétisé un nouveau ligand organique capable de chélater des métaux lourds dans l'eau.

Le ligand choisi est un amide qui possède une structure polydentate. En effet la présence de plusieurs sites donneurs du ligand tel que les doublets libres de l'azote et de l'oxygène interviennent avec un succès dans la complexation des ions métalliques.

Le ligand a été caractérisé par différentes méthodes spectroscopiques telles que l'infrarouge, la résonance magnétique nucléaire et l'UV-Visible. Ce qui nous a permis de mettre en évidence sa structure.

Le spectre obtenu par la spectroscopie Infra rouge nous a permis de déterminer les bandes d'adsorption caractéristiques des fonctions intervenant dans la structure de notre ligand.

La spectroscopie de la résonance magnétique nucléaire du proton, nous a permis de détecter les protons existant et leurs environnements.

L'étude cinétique montre que notre ligand synthétisé est un bon chélateur avec les métaux lourds en solution aqueuse. Cette cinétique est influencée par des paramètres tels que la température et le pH.

Le paramètre thermodynamique enthalpie calculé, a montré que l'interaction entre notre ligand et les métaux lourds est du type chimique. Ainsi que la complexation de ces métaux par notre ligand synthétisé **H1** est un processus exothermique.

Ce travail se place dans une problématique de recherche pluridisciplinaire, qui associe la chimie organique, inorganique, ainsi que la chimie structurale et environnementale.

Ce mémoire donne des perspectives intéressantes d'applications de ce type de ligand dans d'autres domaines autres que la dépollution des eaux usées.

***REFERENCES***  
***BIBLIOGRAPHIQUES***

## LISTE DES REFERENCES

1. Rasamsetty, A., et al., *Six-coordinated dinuclear lanthanide(III) amide complexes: investigation of magnetization relaxation dynamics and their electronic structures*. Dalton Transactions, 2022. **51**(1): p. 63-68.
2. Li, Y. and Y. Gong, *Nitrile formation via dichlorocarbene insertion into the Si–N bond of Ln(III) bis(trimethylsilyl)amide complexes*. Chemical Communications, 2022. **58**(90): p. 12552-12555.
3. Clement, O., B.M. Rapko, and B.P. Hay, *Structural aspects of metal–amide complexes*. Coordination Chemistry Reviews, 1998. **170**(1): p. 203-243.
4. Pachisia, S., et al., *Half-Sandwich Ruthenium Complexes of Amide-Phosphine Based Ligands: H-Bonding Cavity Assisted Binding and Reduction of Nitro-substrates*. Inorganic Chemistry, 2021. **60**(3): p. 2009-2022.
5. Liang, X., et al., *Fast Synthesis of Iridium(III) Complexes Incorporating a Bis(diphenylphosphorothioyl)amide Ligand for Efficient Pure Green OLEDs*. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019. **11**(7): p. 7184-7191.
6. Bukvic, A.J. and M. Albrecht, *Pincer and Macrocyclic Pyridylidene Amide (PYA) Au(III) Complexes*. Inorganic Chemistry, 2022. **61**(35): p. 14038-14045.
7. Wang, Y., et al., *Half-Sandwich Iridium Complexes Based on  $\beta$ -Ketoamino Ligands: Preparation, Structure, and Catalytic Activity in Amide Synthesis*. Inorganic Chemistry, 2021. **60**(15): p. 11514-11520.
8. Xiong, N., et al., *Mild Amide Synthesis Using Nitrobenzene under Neutral Conditions*. Organic Letters, 2022. **24**(26): p. 4766-4771.
9. Kumari, S., et al., *Amide Bond Bioisosteres: Strategies, Synthesis, and Successes*. Journal of Medicinal Chemistry, 2020. **63**(21): p. 12290-12358.
10. Albericio, F., *Developments in peptide and amide synthesis*. Current Opinion in Chemical Biology, 2004. **8**(3): p. 211-221.
11. Shen, B., D.M. Makley, and J.N. Johnston, *Umpolung reactivity in amide and peptide synthesis*. Nature, 2010. **465**(7301): p. 1027-1032.
12. Amblard, M., et al., *Methods and protocols of modern solid phase peptide synthesis*. Molecular Biotechnology, 2006. **33**(3): p. 239-254.
13. Matsuo, B.T., et al., *Photoinduced carbamoylation reactions: unlocking new reactivities towards amide synthesis*. Chemical Communications, 2022. **58**(60): p. 8322-8339.
14. Manske, C., et al., *Amide and Peptide Couplings Mediated by Pivaloyl Mixed Anhydrides in Aqueous Media*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022. **10**(16): p. 5307-5314.
15. Dziwornu, G.A., et al., *Novel antimycobacterial C-21 amide derivatives of the antibiotic fusidic acid: synthesis, pharmacological evaluation and rationalization of media-dependent activity using molecular docking studies in the binding site of human serum albumin*. MedChemComm, 2019. **10**(6): p. 961-969.
16. Haouichat, H., et al., *Les tests cutanés dans l'exploration de l'allergie à la pénicilline*. Revue Française d'Allergologie et d'Immunologie Clinique, 2002. **42**(8): p. 779-792.
17. Jourdes, A., et al., *La ceftriaxone est non-inférieure à la pénicilline G dans le traitement de la neurosyphilis*. Médecine et Maladies Infectieuses, 2020. **50**(6, Supplement): p. S133-S134.
18. Dumitriu, S. and M. Popa, *Bioactive Polymers XXXVI. Controlled Release of Cephalosporine C from Cellulosic Derivatives*. Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 1986. **1**(3): p. 285-300.
19. Feledziak, M., et al.,  *$\beta$ -Lactams Derived from a Carbapenem Chiron Are Selective Inhibitors of Human Fatty Acid Amide Hydrolase versus Human Monoacylglycerol Lipase*. Journal of Medicinal Chemistry, 2009. **52**(22): p. 7054-7068.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

20. Jang, J., et al., *Silver(I)-catalyzed hydroamination of (3S, 4R)-4-acetoxy-3-[(R)-1-tert-butyl(dimethylsiloxy)ethyl]azetidione derivatives for the synthesis of carbapenem skeleton*. Tetrahedron Letters, 2022. **94**: p. 153712.
21. Lozada, I.B., T. Murray, and D.E. Herbert, *Monomeric zinc(II) amide complexes supported by bidentate, benzannulated phenanthridine amido ligands*. Polyhedron, 2019. **161**: p. 261-267.
22. Power, P.P. and X. Xiaojie, *Mononuclear lithium amides using a crown ether: X-ray crystal structure of lithium bis(trimethylsilyl)amide·12-crown-4, [Li(sime3)2·12-crown-4]*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1984(6): p. 358-359.
23. Bansal, D., et al., *Mononuclear complexes of amide-based ligands containing appended functional groups: role of secondary coordination spheres on catalysis*. Dalton Transactions, 2014. **43**(39): p. 14865-14875.
24. Murthy, N.N., M. Mahroof-Tahir, and K.D. Karlin, *Facile amide hydrolysis effected by dinuclear copper complexes*. Journal of the American Chemical Society, 1993. **115**(22): p. 10404-10405.
25. Molloy, J.K., et al., *Synthesis of luminescent homo-dinuclear cationic lanthanide cyclen complexes bearing amide pendant arms through the use of copper catalysed (1,3-Huisgen, CuAAC) click chemistry*. Organic & Biomolecular Chemistry, 2012. **10**(2): p. 314-322.
26. Shi, H.-Y., et al., *Assembly of BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> and F<sup>-</sup> with trinuclear copper(i) acetylides complexes bearing amide groups: structural diversity, photophysics and anion binding properties*. RSC Advances, 2015. **5**(109): p. 89669-89681.
27. Dubey, P., S. Gupta, and A.K. Singh, *Trinuclear complexes of palladium(ii) with chalcogenated N-heterocyclic carbenes: catalysis of selective nitrile–primary amide interconversion and Sonogashira coupling*. Dalton Transactions, 2017. **46**(38): p. 13065-13076.
28. Manessi, A., et al., *Synthetic analogue approach to metallobleomycins: syntheses, structure and properties of mononuclear and tetranuclear gallium(III) complexes of a ligand that resembles the metal-binding site of bleomycin*. Journal of Inorganic Biochemistry, 2004. **98**(12): p. 2052-2062.
29. Greenbaum, D.C., et al., *Synthesis and Structure–Activity Relationships of Parasiticidal Thiosemicarbazone Cysteine Protease Inhibitors against Plasmodium falciparum, Trypanosoma brucei, and Trypanosoma cruzi*. Journal of Medicinal Chemistry, 2004. **47**(12): p. 3212-3219.
30. Allen, R.A., et al., *Ester- and amide-containing multiQACs: Exploring multicationic soft antimicrobial agents*. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2017. **27**(10): p. 2107-2112.
31. Malamed, S.F., S. Gagnon, and D. Leblanc, *Articaine hydrochloride: a study of the safety of a new amide local anesthetic*. The Journal of the American Dental Association, 2001. **132**(2): p. 177-185.
32. Bering, L., et al., *Merging enzymes with chemocatalysis for amide bond synthesis*. Nature Communications, 2022. **13**(1): p. 380.
33. Abbas, M.A., et al., *Performance assessment by experimental and Theoretical approaches of newly synthesized benzyl amide derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in 1.0 M hydrochloric acid environment*. Inorganic Chemistry Communications, 2022. **143**: p. 109758.
34. Zhou, M., et al., *Nonionic Surfactant Coconut Diethanol Amide Inhibits the Growth of Zinc Dendrites for More Stable Zinc-Ion Batteries*. ACS Applied Energy Materials, 2022. **5**(6): p. 7590-7599.
35. Chen, X., et al., *Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review*. Chemosphere, 2022. **307**: p. 135545.
36. Fasae, K.D. and A.O. Abolaji, *Interactions and toxicity of non-essential heavy metals (Cd, Pb and Hg): lessons from Drosophila melanogaster*. Current Opinion in Insect Science, 2022. **51**: p. 100900.
37. Ghoma, W.E.O., H. Sevik, and K. Isinkalar, *Using indoor plants as biomonitors for detection of toxic metals by tobacco smoke*. Air Quality, Atmosphere & Health, 2022. **15**(3): p. 415-424.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

38. Pooja, G., P.S. Kumar, and S. Indraganti, *Recent advancements in the removal/recovery of toxic metals from aquatic system using flotation techniques*. Chemosphere, 2022. **287**: p. 132231.
39. Yan, A., et al., *Phytoremediation: a promising approach for revegetation of heavy metal-polluted land*. Frontiers in Plant Science, 2020. **11**: p. 359.
40. Elinder, C.-G., *Cadmium: uses, occurrence, and intake*, in *Cadmium and health: a toxicological and epidemiological appraisal*. 2019, CRC Press. p. 23-64.
41. Zafar-ul-Hye, M., et al., *Alleviation of cadmium adverse effects by improving nutrients uptake in bitter gourd through cadmium tolerant rhizobacteria*. Environments, 2020. **7**(8): p. 54.
42. Haider, F.U., et al., *Cadmium toxicity in plants: Impacts and remediation strategies*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021. **211**: p. 111887.
43. Wang, P., et al., *Cadmium contamination in agricultural soils of China and the impact on food safety*. Environmental pollution, 2019. **249**: p. 1038-1048.
44. Kumar, A., et al., *Lead toxicity: health hazards, influence on food chain, and sustainable remediation approaches*. International journal of environmental research and public health, 2020. **17**(7): p. 2179.
45. Zafar-ul-Hye, M., et al., *Potential role of compost mixed biochar with rhizobacteria in mitigating lead toxicity in spinach*. Scientific reports, 2020. **10**(1): p. 1-12.
46. Giri, S.S., et al., *Role of dietary curcumin against waterborne lead toxicity in common carp *Cyprinus carpio**. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021. **219**: p. 112318.
47. Zulfiqar, U., et al., *Lead toxicity in plants: Impacts and remediation*. Journal of environmental management, 2019. **250**: p. 109557.
48. Joonas, E., et al., *Biodiversity and functional trait effects on copper toxicity in a proof-of-concept multispecies microalgal assay*. Algal Research, 2021. **55**: p. 102204.
49. Gunnarsson, L. and M. Wemrell. *Between the scientific and the alternative: women's claims about copper toxicity caused by IUD use*. in *Assemblage of rare diseases*. 2022.
50. Malhotra, N., et al., *Review of copper and copper nanoparticle toxicity in fish*. Nanomaterials, 2020. **10**(6): p. 1126.
51. Kumar, V., et al., *Copper bioavailability, uptake, toxicity and tolerance in plants: a comprehensive review*. Chemosphere, 2021. **262**: p. 127810.
52. Houari, B., et al., *New synthetic material removing heavy metals from aqueous solutions and wastewater*. Arabian journal of chemistry, 2019. **12**(8): p. 5040-5048.
53. Jha, A., et al., *Novel synthesis of 2-naphthol Mannich bases and their NMR behaviour*. Canadian journal of chemistry, 2006. **84**(6): p. 843-853.
54. Zhu, G., et al., *Synthesis  $RMn_2O_5$  ( $R = Gd$  and  $Sm$ ) nano-and microstructures by a simple hydrothermal method*. Materials Chemistry and Physics, 2009. **118**(2-3): p. 467-472.
55. Melikian, G., F.P. Rouessac, and C. Alexandre, *Synthesis of substituted dicyanomethylendihydrofurans*. Synthetic communications, 1995. **25**(19): p. 3045-3051.
56. Alessio, E., *Synthesis and reactivity of Ru-, Os-, Rh-, and Ir-halide-sulfoxide complexes*. Chemical reviews, 2004. **104**(9): p. 4203-4242.
57. Bhui, D.K., et al., *Synthesis and UV-vis spectroscopic study of silver nanoparticles in aqueous SDS solution*. Journal of Molecular Liquids, 2009. **145**(1): p. 33-37.
58. Chiffolleau, J.-F., *Dosage de certains métaux dans les sédiments et les matières en suspension par absorption atomique*. 2003: Editions Quae.

## **Résumé :**

Les travaux réalisés dans ce mémoire ont été entrepris dans le but de la décontamination de l'eau par complexation des métaux lourds et ceci en utilisant un nouveau ligand amide.

L'étude cinétique montre que notre ligand synthétisé est un bon chélateur pour les métaux lourds en solution aqueuse. Cette cinétique est influencée par des paramètres tels que la température et le pH.

**Mots clés :** Ligand, complexe, amide, dépollution de l'eau.

## **Summary :**

The work carried out in this thesis was undertaken with the aim of decontaminating water by complexation of heavy metals and this using a new amide ligand.

The kinetic study shows that our synthesized ligand is a good chelator for heavy metals in aqueous solution. These kinetics are influenced by parameters such as temperature and pH.

**Key words :** Ligand, complex, amide, water depollution.

## **ملخص:**

تم تنفيذ العمل في هذه الأطروحة بهدف تطهير المياه من خلال تعقيد المعادن الثقيلة وذلك باستخدام ليجند جديد أميد، تظهر الدراسة الحركية أن الترابط المركب لدينا هو عامل مخلّب جيد للمعادن الثقيلة في محلول مائي. تتأثر هذه الخواص الحركية بمعلمات مثل درجة الحرارة ودرجة الحموضة.

**الكلمات المفتاحية:** جذر، معقد، تطهير المياه، الأميد.