

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



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement

MÉMOIRE

En vue de l'obtention du

DIPLOME DE MAGISTER

Spécialité : Chimie

Option : Chimie Inorganique et Environnement

Thème

**Synthèse, Caractérisation et Application dans
l'Environnement d'un Nouveau Ligand, dérivé de la
Thiosemicarbazone**

Présenté par : Mr HOUARI Benayad

Soutenu le 09/12/2013 devant le jury composé de :

Présidente	Mme BOUKLI-HACENE Leila	Professeur U.A. B. B. Tlemcen
Examineurs	Mr BENGUELLA Belkacem	Maître de Conférences U.A.B.B. Tlemcen
	Mr ABDERRAHIM Omar	Maître de conférences U.A.B.B. Tlemcen
Rapporteur	Mme LOUHIBI Samira	Maître de conférences U.A.B.B. Tlemcen

ANNEE UNIVERSITERE 2012-2013

REMERCIEMENTS

*Ce travail de magister a été réalisé au Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement LCIE à l'université Aboubekr belkaid Tlemcen sous la direction de Madame **LOUHIBI Samira**, Maître de Conférences à l'université 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 précieux pour la réalisation de ce travail.

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

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

*Je tiens à remercier également Monsieur **Belkacem BENGUELLA**, Maître de Conférences à l'Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen, pour avoir bien voulu juger ce travail.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **ABDERRAHIM Omar**, Maître de Conférences à l'Université AboubekrBelkaid de Tlemcen, pour avoir aimablement accepté de participer à ce jury.*

*J'exprime mes remerciements à Monsieur **Moulay**, chef de bureau commercial de ALZINC, Société Algérienne de Zinc de Ghazaout, pour la réalisation des analyses d'absorption atomique.*

*Je remercie également ma collègue **khadidja TIZAOUI**, membre de Laboratoire de chimie inorganique et environnement (LCIE),pour l'aide qu'elle m'a apportée dans la partie expérimentale.*

*J'exprime mes remerciements à Monsieur **DJILLALI** et son ami **BENKADOUR**, chef de bureau hygiène de station d'épuration des eaux usée de Ain el Houtz, pour la détermination des paramètres physico-chimiques de l'eau étudiée.*

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail à :

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

A Mes frère et mes sœurs.

A ma famille.

A mes collègues et mes amies.

Sommaire

Liste abrégations	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction générale	1
Introduction générale.....	2
Chapitre I : I Synthèse bibliographique	4
I-Thiosemicarbazones.....	5
I.1. Introduction.....	5
I.2. Présentation des thiosemicarbazones.....	6
I.2.1. Tautomérie.....	6
I.2.2. Géométrie cis-trans.....	9
I.2. 3. Les liaisons hydrogène.....	9
I.3. Les complexes métalliques des monothiosemicarbazones.....	11
I.3.1. Complexes mononucléaires avec une thiosemicarbazone monodentée.....	11
I.3.2. Complexes mononucléaires avec une thiosemicarbazone bidentée.....	12
I.3.3. Complexes mononucléaires avec un ligand thiosemicarbazone tridenté.....	12
I.3.4. Complexes polynucléaires.....	13
I.4. Applications des thiosemicarbazones.....	15
I.5. Conclusion.....	15
II-Métaux et environnement.....	16
II-1 Introduction.....	16
IIDéfinition.....	16
II.2.1 Métaux essentiels.....	17
II.2.2. Métaux toxiques.....	18
II.3. Dangers des métaux lourds.....	18
II.4. Normes.....	18
II.5. Le plomb.....	20
II.5.1. Définition.....	20
II.5.2. Utilisation du plomb.....	20
II.5.3. Impact sur l'environnement.....	21
II.5.4.Toxicité.....	22
a)Effets physiologiques.....	22
b)Effets neurologiques.....	22
II.6.Le cadmium.....	23
II.6.1. Définition.....	23
II.6.2. Utilisation du cadmium.....	23
II.6.3. Impact sur l'environnement.....	24
II.6.4. Toxicité.....	24
II.6.5. Réglementation.....	24
II.7. Le cuivre.....	25
II.7.1. Définition.....	25
II.7.2. Utilisation du cuivre.....	26
II.7.3. Impact sur l'environnement.....	27
II.7.4. Toxicité.....	27
II.7.5. Norme en vigueur.....	27
II.8. Procédés de décontamination métallique de l'eau.....	27
II.8.1. Procédés de transfert liquide-solide.....	28

a)La précipitation.....	28
b)Chélation-complexation.....	28
b.1. Définition.....	28
b.2. Sphère de coordination et de complexation.....	29
b.3. Types de complexes.....	31
b.4. Influence de la nature des cations et des ligands sur la stabilité des complexes	32
a) Echange d'ions.....	33
b) Electrolyse.....	34
II.8.2. Procédés de transfert membranaire.....	34
a) Osmose inverse.....	34
b) Electrodialyse.....	34
II.8.3. Procédés biologiques.....	34
II.9. classification des phénomènes d'adsorption.....	35
a) Adsorption chimique (chimisorption).....	35
b) Adsorption physique (physioption).....	35
II.10. Caractéristiques des eaux usées.....	36
II.10.1. Paramètres physico- chimiques.....	36
a) Température.....	36
b) Le potentiel d'Hydrogène (pH).....	36
c) Turbidité.....	37
d) Conductivité.....	37
e) Les matières en suspension.....	38
f) Oxygène dissous.....	38
g) Pollution oxydable.....	38
-Demande chimique en oxygène.....	38
- Demande bio chimique en oxygène.....	38
2.3-6 Matières organiques.....	39
Chapitre II : Matériels et Méthodes.....	40
II.1. Synthèse du ligand utilisé 4TICH comme adsorbant.....	41
II.1. Synthèse du ligand thiosemicarbazone de l'imidazole-3-carboxaldéhyde protoné (4TICH).....	41
II.3. Mode opératoire utilisé pour l'étude de la cinétique d'adsorption.....	41
II. 4. Méthodes de caractérisation.....	43
II.4.1. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).....	43
II.4.1.1. Principe de la méthode	43
II.4.1. 2. Choix du monocristal.....	44
II.4.1. 2. Analyse DRX du monocristal.....	44
II.4.2. ANALYSES SPECTRALES.....	45
II.4.2.1. Spectroscopie Infra-Rouge.....	45
Analyse Infra-Rouge IR.....	46
II.4.2. 2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN.....	46
Analyse RMN du monocristal.....	46
II.4.2.3. 1. Avantages de la méthode.....	47
II.4.2.3. 2. Détermination du pourcentage de métaux.....	47
II.4.2.4. Spectroscopie de masse par (ESI-MS).....	48
II.4.2.4. 1. Principe.....	48
II.4.2.4. 2. Analyse par spectroscopie de masse du monocristal.....	48
II.5. Paramètres physico- chimiques de l'eau usée.....	48
Chapitre III : Résultats et discussions.....	49
III.1 - Isolation et caractérisation du ligand	50
III.2 Résultats spectrales du ligand 4TICH.....	51

III.2.1. Analyse du spectre RMN ¹ H	51
III.2.3 Analyse par diffraction des rayons x.....	54
III.2.3.1. Structure de la Thiosemicarbazone de l'imidazole-3-carboxaldéhyde (4TICH).....	54
III.2.3.2 Le réseau cristallin.....	57
III.3 cinétique d'adsorption des métaux lourds sur le ligand étudié :.....	59
II.3-1 effet du temps de contact	59
- Cinétiques d'adsorption du plomb(II), cadmium(II) et cuivre(II) par 4TICH	61
III.3-2 détermination des constantes de vitesse :.....	63
III.3-3 Influence de la température :.....	67
III.3-4- Détermination des paramètres thermodynamiques	70
III.4.Caractéristiques des eaux usées.....	75
a)Température.....	75
b) Le potentiel d'Hydrogène (pH)	75
c)Turbidité.....	76
d) Conductivité.....	76
e)Oxygène dissous.....	76
f) Pollution oxydable.....	76
-Détermination de la teneur de l'eau usée en métaux lourds (Pb, Cu et Cd).....	76
III.5. Application du ligand 4TICH synthétisé dans le traitement de l'eau usée.....	76
Conclusion.....	79

PUBLICATION
ANNEXE
BIBLIOGRAPHIE

Liste abrégations

4TICH : ligand Thiosemicarbazone de l'imidazole-3-carboxaldéhyde

IR : Infrarouge

UV-vis : Ultra-violet visible

RMN ^1H : Résonance magnétique nucléaire du proton

RX : Rayons X

DMSO : Diméthylsulfoxyde

CHCl_3 : Chloroforme

MeOH : Méthanol

EtOH : Ethanol

Exp : Expérimentale

s : Singulet,

d : Doublet,

t : Triplet,

q : Quadruplet,

ppm : Partie par million.

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Modes de coordination dans les complexes de thiosemicarbazones.....	8
Tableau 2 : Normes de rejets industriels en Algérie.....	19
Tableau 3 : Normes de rejets industriels de quelques pays industriels.....	19
Tableau 4 : Propriétés physiques des ligands.....	50
Tableau 5 : Données du spectre RMN ^1H pour le ligand 4TICH	51
Tableau 6 : Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du ligand 4TICH	54
Tableau 7 : Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour 4TICH	55
Tableau 8 : Distances et angles interatomiques pour 4TICH	56
Tableau 9 : Paramètres des liaisons hydrogène intermoléculaires de 4TICH	58
Tableau 10 : Résultats obtenus à l'équilibre.....	62
Tableau 11 : ions métalliques (acides) et ligands (bases) durs et mous.....	62
Tableau 12 : Constantes des vitesses de tous les ordres.....	66
Tableau 13 : Comparaison de la quantité absorbée des différents métaux à l'équilibre par le ligand synthétisé entre l'expérience et les modèles utilisés.....	66
Tableau 14 : Quantités adsorbée des métaux lourds à 10 et 50°C.....	69
Tableau 15 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption des métaux lourds par le Ligand 4TICH	72
Tableau 16 : teneurs des métaux lourds présents dans l'eau de rejet étudiée.....	76

Annexe (page 82-88)

Tableau 17: effet du temps de contact de Pb(II), Cu(II) et Cd(II) sur le ligand **4TICH**.

Tableau 18 : effet du temps de contact de Pb(II) sur le ligand **4TICH** à différents pH.

Tableau 19 : effet du temps de contact de Pb(II) sur le ligand **4TICH** à différents
pH(suite)

Tableau 20 : effet du temps de contact de Cu(II) sur le ligand **4TICH** à différents pH.

Tableau 21 : effet du temps de contact de Cu(II) sur le ligand **4TICH** à différents
pH (suite)

Tableau 22 : effet du temps de contact de Cd(II) sur le ligand **4TICH** à différents pH.

Tableau 23: effet du temps de contact de Pb(II) sur le ligand **4TICH** à différentes
Température.

Tableau 24: effet du temps de contact de Pb(II) sur le ligand **4TICH** à différentes
Température (suite).

Tableau 25 : effet du temps de contact de Cu(II) sur le ligand **4TICH** à différentes
Température.

Tableau 26 : effet du temps de contact de Cu(II) sur le ligand **4TICH** à différentes
Température (suite).

Tableau 27 : effet du temps de contact de Cd(II) sur le ligand **4TICH** à différentes
Température.

Tableau 28: effet du temps de contact de Cd(II) sur le ligand **4TICH** à différentes
Température (suite).

Tableau 29: Cinétiques d'adsorption du plomb(II), cuivre(II) et cadmium(II) de l'eau usée d'ALZINC sur le ligand 4TICH à T= 25°C

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : thiosemicarbazones.....	5
Figure 2 : cétones (R et R' = alkyle ou aryle) ,d'aldéhydes (R = alkyle ou aryle , R'=H) d'amides (R = alkyle ou aryle et R'= NHR'') et d'esters (R = alkyle ou aryle et R'= OR'').....	6
Figure 3 : Tautomérie des thiosemicarbazones.....	7
Figure 4 : Géométrie des thiosemicarbazones.....	9
Figure 5 : Liaison hydrogène intramoléculaire de la (E)-2-[(1H-indol-3-yl).....	10
Figure 6 :Configurations de la thiosemicarbazone du thiophène-3-carboxaldéhyde...10	
Figure 7 :Complexes de la thiosemicarbazone du 4-méthoxylbenzaldéhyde.....11	
Figure 8 : Complexe de cuivre (II) de la thiosemicarbazone du 3-furaldéhyde.....12	
Figure 9 : Complexe de nickel(II) avec la thiosemicarbazone de la di-2 pyridylcétone N4,N4-(butane-1,4-diyl).....	13
Figure 10 : Exemple de complexe binucléaire.....	14
Figure 11 : ligands tridentés.....	14
Figure 12 : Sphère de coordination et de complexation	30
Figure 13 : ((E)-2-((1H-imidazol-4-yl) méthylène) hydrazinecarbothioamide.....	41
Figure14 : structure du ligand 4TICH.....	42
Figure 15 : domaine de l'IR dans le spectre électromagnétique	45
Figure 16 : structure du ligand 4TICH.....	51
Figure 17 : Spectre RMN du ligand 4TICH	53

Figure 18 : 4TICH avec liaisons H.....	55
Figure 19 : Spectre IR.....	56
Figure 20 : Vue en perspective de 4TICH avec numérotation des atomes.....	56
Figure21 : Projection du réseau cristallin de M5FTSC sur le plan (010) montrant la répartition des liaisons hydrogène.....	58
Figure 22 : Cinétiques d'adsorption du Pb(II) sur le ligand étudié.....	59
Figure23 : Cinétiques d'adsorption du Cu(II) sur le ligand étudié.....	60
Figure 24 : Cinétiques d'adsorption du Cd(II) sur le ligand étudié.....	60
Figure 25 : Cinétiques d'adsorption de Pb(II), Cu(II) et Cd(II) sur le ligand 4TICH..	61
Figure 26 : Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption des métaux lourds par le ligand synthétisé.	64
Figure 27 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption des métaux lourds par le ligand synthétisé.....	65
Figure28: Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption des métaux lourds par le ligand synthétisé.....	65
Figure29 : Effet de température sur les cinétiques d'adsorption du Pb(II) Par le ligand 4TICH.....	67
Figure 30: Effet de température sur les cinétiques d'adsorption du Cu(II) Par le ligand 4TICH.....	68
Figure 31: Effet de température sur les cinétiques d'adsorption du Cd(II) Par le ligand 4TICH.....	68

Figure 32: Effet de température sur la quantité d'adsorption des métaux lourds à l'équilibre par le ligand 4TICH.....	69
Figure 33: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption des métaux lourds par le ligand 4TICH.....	71
Figure 34: Effet de pH sur les cinétiques d'adsorption du Pb(II) par le ligand Synthétisé.....	73
Figure 35 : Effet de pH sur les cinétiques d'adsorption du Cu(II) par le ligand synthétisé.....	74
Figure 36: Effet de pH sur les cinétiques d'adsorption du Cd(II) par le ligand synthétisé.....	73
Figure 37 : Effet du pH sur la quantité d'adsorption des métaux lourds à l'équilibre par le ligand 4TICH.....	75
Figure 38: Cinétiques d'adsorption du plomb(II), cuivre(II) et cadmium(II) de l'eau d'ALZINC sur le ligand 4TICH à T= 25°C.....	77

INTRODUCTION

Introduction

Introduction

L'eau, avec les sols et l'air, forment un des supports primordiaux à la vie sur la terre. Ils constituent une des bases de la chaîne trophique dont nous sommes tous dépendants. Leur contamination par des métaux lourds est une menace insidieuse à notre société contemporaine.

L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composés, elle favorise de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les insère dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de trace, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe et leur nature est non dégradable.

L'industrie a souvent privilégié les sites à proximité de cours d'eau pour faciliter le transport des matières premières, favorisant par là même les rejets des effluents industriels accidentels ou non. Pendant plusieurs années, les fleuves ont hérité des rejets industriels et des eaux résiduaires industrielles, déchets liquides résultant de l'extraction ou de la transformation de matières premières et de toutes les formes d'activité de production.

Pour ces différentes raisons, l'industrie est aujourd'hui tenue responsable de la quasi-totalité des rejets de métaux traces dans l'eau, et la nécessité de réduire ces rejets n'est aujourd'hui plus discutée.

La prise de conscience des problèmes d'environnement a conduit les pouvoirs publics à mettre en place des législations de plus en plus contraignantes vis-à-vis des rejets industriels. D'une manière générale, l'abaissement des seuils de détection a

Introduction

entraîné la mise en œuvre de nouveaux traitements techniques sophistiqués ou l'adjonction de procédés d'affinage aux installations existantes.

Devant cette situation de nombreuses méthodes ont été développées pour éliminer les métaux toxiques présents dans l'eau. Parmi les différents procédés utilisés, l'adsorption, la précipitation, l'électrolyse, l'échange d'ions, la séparation par membranes, l'extraction avec des solvants, la séparation biologique et les procédés d'oxydation.

Plusieurs méthodes d'adsorption tels que l'extraction, l'utilisation des charbons actifs, le gel de silice, les zéolithes, les algues, la chitine, le chitosane, les matériaux argileux et la complexation, permettant l'élimination de polluants des cours d'eau, tels que les métaux lourds et les colorants réactifs, ont été utilisés avec succès jusqu'à ce jour.

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

Pour améliorer les possibilités de récupérations et élimination des polluants, peu de recherches ont porté sur l'utilisation de la complexation comme méthode de dépollution métallifère.

Dans l'optique de pouvoir fixer des ions métalliques sur des supports synthétiques type ligands inorganiques, nous nous sommes intéressés à la possibilité d'élimination de trois métaux par complexation.

L'objectif de notre travail est :

- ♦ De tester une nouvelle méthode de décontamination de l'eau par complexation des métaux en utilisant un ligand synthétique d'intérêt pharmacologique.
- ♦ D'améliorer les résultats de décontamination de l'eau.

Introduction

Le présent manuscrit est composé de trois parties :

La première partie consiste en une synthèse bibliographique sur les ligands thiosemicarbazones puis sur les métaux lourds et leur impact sur l'environnement.

La deuxième partie est consacrée à la synthèse d'un nouveau ligand dérivé de la thiosemicarbazone, à sa caractérisation par différentes méthodes d'analyse et son utilisation comme (complexant) des métaux en étudiant plusieurs paramètres expérimentaux tels que la température, la chaleur et le pH dans l'étude cinétique ainsi que l'étude de la capacité de décontamination d'une eau usée par le ligand synthétisé.

La troisième partie est réservée à l'interprétation des différents résultats obtenus sur la complexation des différents métaux par le nouveau ligand synthétisé suivie d'une conclusion générale.

CHAPITRE I
SYNTHÈSE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : Synthèse Bibliographique

I- Thiosemicarbazones

I.1. Introduction

La chimie de coordination est une discipline qui associe le plus souvent la chimie inorganique et la chimie organique. Elle a connu un développement important, non seulement dans le domaine de la chimie structurale, des applications analytiques, mais également en raison des propriétés biologiques ou thérapeutiques d'un certain nombre de complexes.

Les molécules comportant la double liaison C=N dans l'enchaînement R-C=N-R' ont été beaucoup étudiées à cause des nombreuses propriétés de ce motif fonctionnel tant sur le plan des propriétés acido-basiques qu'oxydo-réductives, voire même photochimiques [1].

Les thiosemicarbazones et leurs dérivés sont les principaux sous-groupes d'hydrazones (-C=N-N-), à côté des thioarylhydrazones et des oxyarylhydrazones [2].

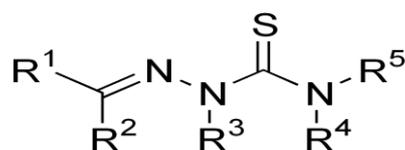


Figure 1 : thiosemicarbazones

Ce groupement fonctionnel qui contient l'enchaînement azométhine (-C=N-) est connu pour leur pouvoir de complexer les cations métalliques, dont les plus couramment décrits sont ceux des métaux de transition. Ce pouvoir complexant est dû au fait qu'elles manifestent leur fonction basique, au sens de Lewis, lors de la

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

formation d'un complexe, à cause du doublet libre de l'atome d'azote dans la double liaison C=N que possède leur structure.

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

I.2. Présentation des thiosemicarbazones

I.2.1. Tautomérie

Les thiosemicarbazones présentent des formes relativement simples selon le nombre, la nature et la position des substituants. Les structures les plus simples sont : Les thiosemicarbazones de cétones (R et R' = alkyle ou aryle), d'aldéhydes (R = alkyle ou aryle et R'=H), d'amides (R = alkyle ou aryle et R'=NHR'') et d'esters (R = alkyle ou aryle et R'=OR'') représentées à la figure 2.

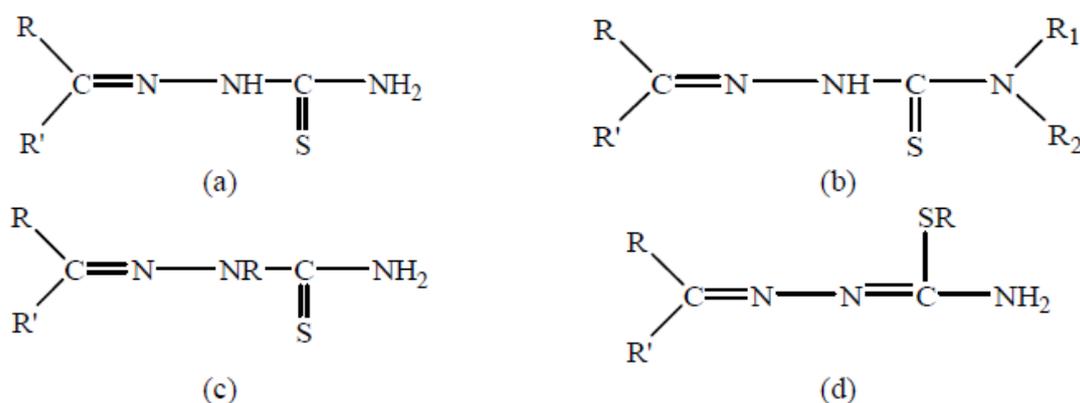


Figure 2 : cétones (R et R' = alkyle ou aryle), d'aldéhydes (R = alkyle ou aryle , R'=H) d'amides (R = alkyle ou aryle et R'=NHR'') et d'esters (R = alkyle ou aryle et R'=OR'')

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Les thiosemicarbazones présentent le phénomène de tautomérie (Figure 3). À l'état solide, elles existent principalement sous la forme thione (1). En solution, elles se présentent sous la forme d'un mélange des deux formes tautomériques : thione et thiol. La forme thione (1) se comporte généralement comme un ligand bidenté neutre alors que la forme thiol (2) conduit à la formation d'un ligand bidenté (ou tridenté) mono négatif par déprotonation [3].

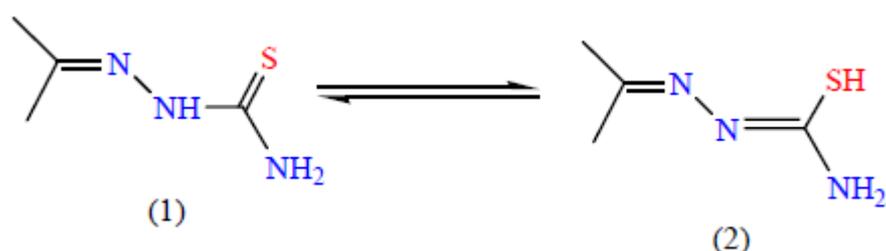


Figure 3: Tautomérie des thiosemicarbazones

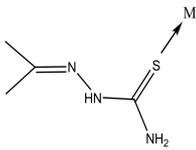
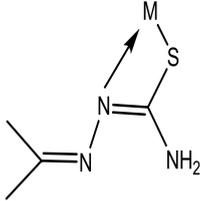
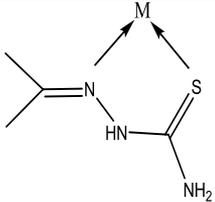
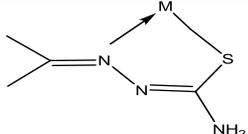
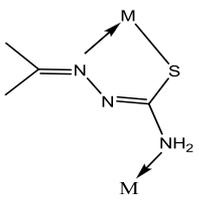
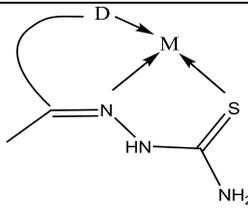
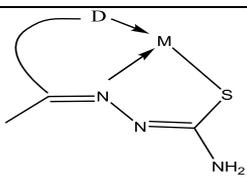
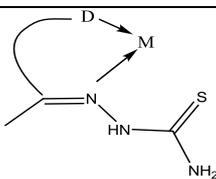
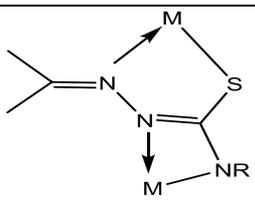
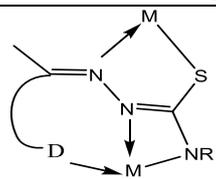
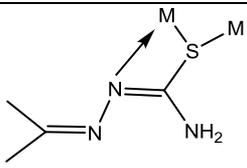
En général, l'ionisation de la fonction thiol est suivie de la complexation, ce qui entraîne la formation d'un chélate dans lequel la thiosemicarbazone forme un cycle à cinq chaînons comprenant l'ion métallique.

Dans le cas de la présence d'un autre site donneur d'électrons D dans la structure de ces ligands (Tableau 1), il est possible d'observer alors une coordination tridentate [4].

Dans certaines conditions de synthèse, deux ions métalliques peuvent participer différemment avec la thiosemicarbazone, avec une coordination bidentate et tridentate, pour former une structure dinucléaire.

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Tableau 1 : Modes de coordination dans les complexes de thiosemicarbazones

Structure	Références	Structure	Références
	[5-8]		[9]
	[10]		[11-13]
	[14]		[15-17]
	[18-20]		[21,22]
	[23]		[23,24]
	[25]	D = Atome donneur M = Ion métallique	

I.2.2. Géométrie cis-trans

En général, les thiosemicarbazones se présentent avec une configuration E quand l'atome de soufre est en position trans par rapport à la double liaison C=N-. Cependant la présence d'un substituant sur l'atome de soufre (fonction thioéther) fait que la molécule adopte une configuration Z (figure 4, III) [4, 26].

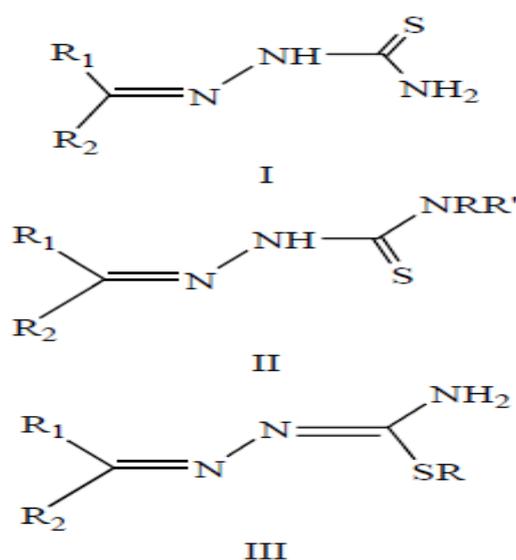


Figure 4 : Géométrie des thiosemicarbazones.

I.2.3. Les liaisons hydrogène

En général, les thiosemicarbazones qui ont la configuration trans impliquent la présence de la liaison hydrogène entre l'azote de l'imine et un atome d'hydrogène de l'amide comme observé dans le cas de la (E)-2-[(1H-indol-3-yl) méthylène] thiosemicarbazone (Figure 5) [27] et de de la thiosemicarbazone du thiophène-3-carboxaldéhyde (Figure 6).

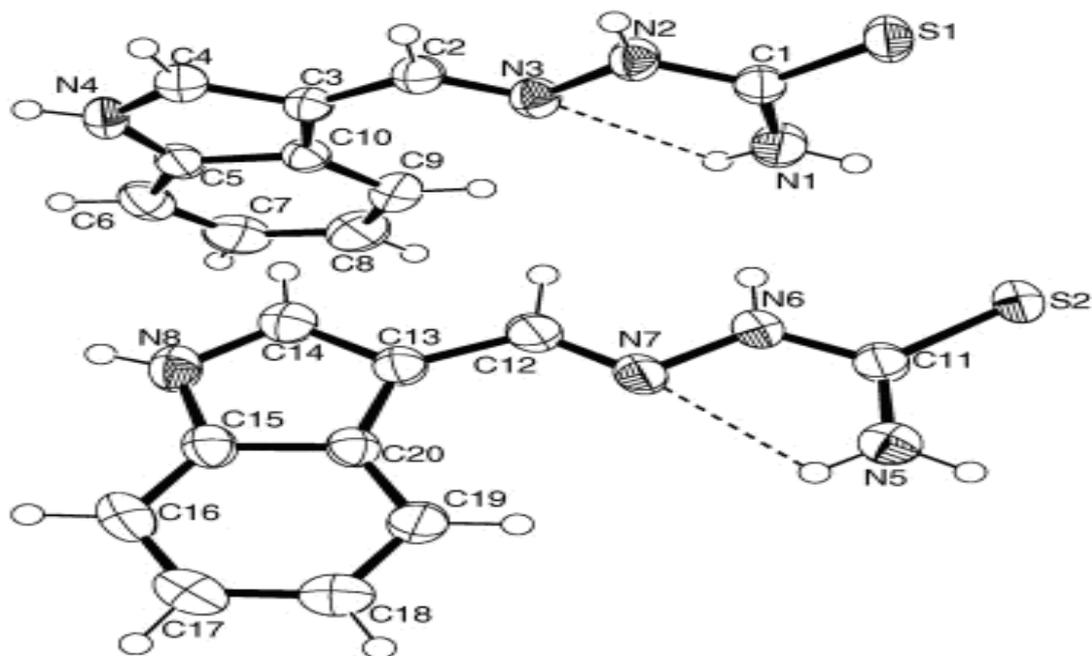


Figure 5 : Liaison hydrogène intramolécule de la (E)-2-[(1H-indol-3-yl)thio]acetamide.

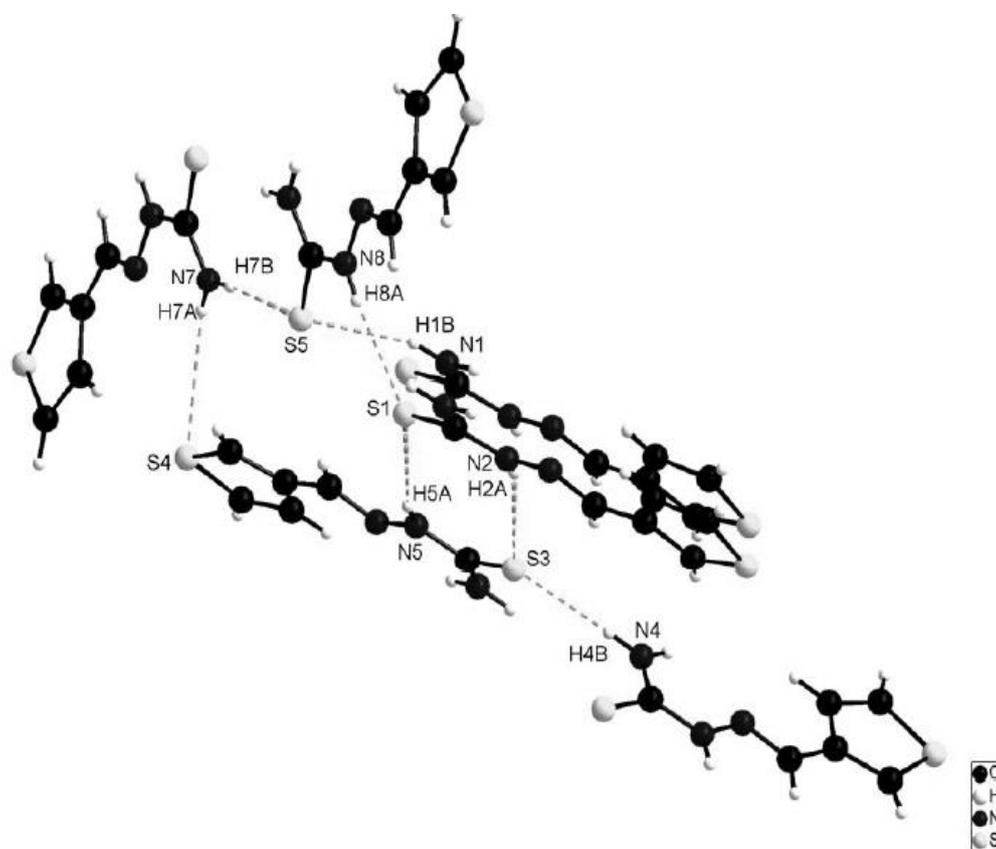


Figure 6 : Configurations de la thiosemicarbazone du thiophène-3- carboxaldéhyde

I.3. Les complexes métalliques des monothiosemicarbazones

Selon les structures chimiques des molécules auxquelles elles sont liées et les ions métalliques qui participent à la coordination, les groupements thiosemicarbazones simples peuvent donner lieu à des complexes dans lesquelles elles sont soit monodentées, soit bidentées mais rarement tridentées ou tétradentées.

I.3.1. 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. 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 [7, 28, 29] (Figure 8).

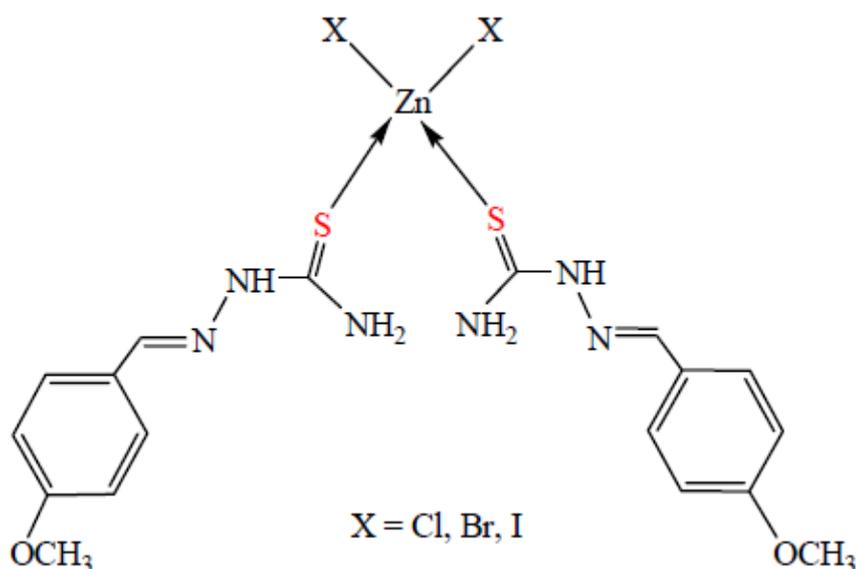


Figure 7 : Complexes de la thiosemicarbazone du 4-méthoxybenzaldéhyde

I.3.2. Complexes mononucléaires avec une thiosemicarbazone bidentée

Ce mode de complexation apparaît lorsque la thiosemicarbazone se présente sous la configuration *cis* et qu'elle est non-substituée ou lorsque les substituants ne contiennent pas d'atomes donneurs. C'est le cas, par exemple du complexe de cuivre(II) de la thiosemicarbazone du 3-furaldéhyde comme représenté sur la figure 8 [30, 31].

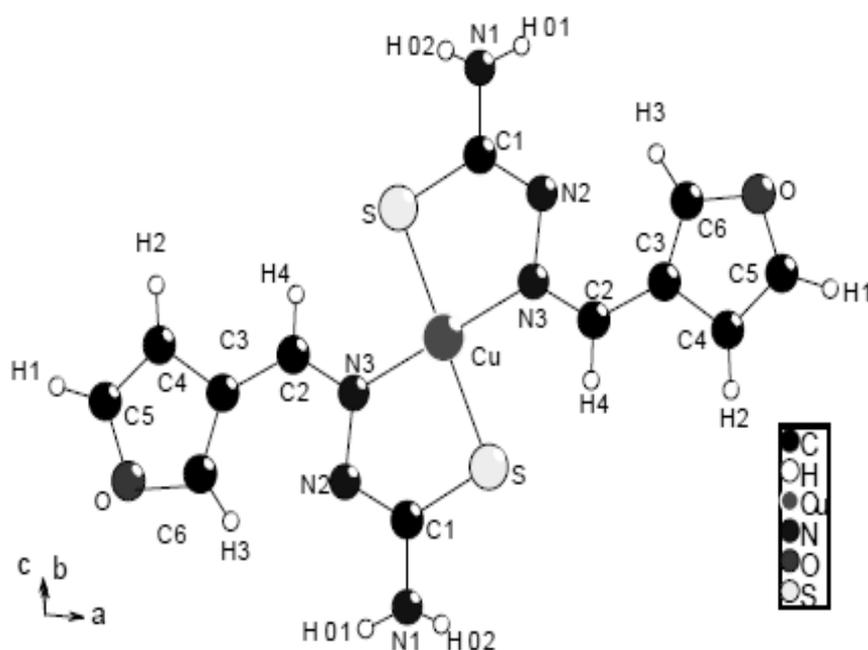


Figure 8 : Complexe de cuivre (II) de la thiosemicarbazone du 3-furaldéhyde

1.3.3. Complexes mononucléaires avec un ligand thiosemicarbazone tridenté

En présence d'un atome donneur supplémentaire sur les fragments portant la thiosemicarbazone, la coordination peut être tridentée. 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 9) [18].

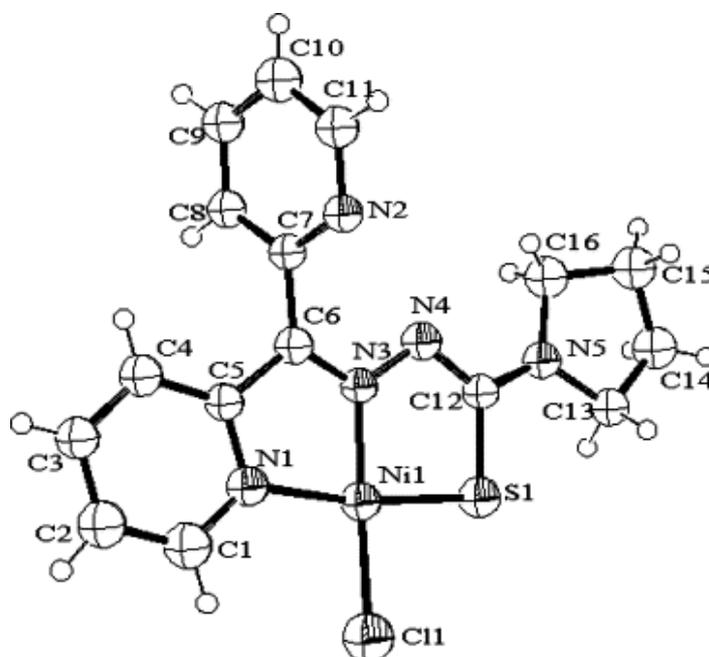


Figure 9 : Complexe de nickel(II) avec la thiosemicarbazone de la di-2 pyridylcétone N4,N4-(butane-1,4-diyl).

1.3.4. Complexes polynucléaires

Les thiosemicarbazones, peuvent aussi former des complexes dinucléaires, tel que par exemple le complexe de cuivre(II) avec la thiosemicarbazone du pyridine-2 carbaldéhyde dans lequel deux ions métalliques participent à la coordination avec deux ligands (Figure 10) [32].

I.4. Applications des thiosemicarbazones

Les thiosemicarbazones représentent une classe importante de composés à atomes donneurs soufre / azote, en particulier pour les ions de métaux de transition [1,2]. Ces derniers, possèdent un large spectre d'applications biologiques ou thérapeutiques :

- ♦ Antimicrobiennes [34-39]
- ♦ Antitumorale [40, 41]
- ♦ Anticancéreux [42, 43]
- ♦ Antituberculeux [44]
- ♦ Antiviral [45]

Ainsi qu'une autre activité importante pour l'industrie, l'anticorrosion [9].

I.5. Conclusion

L'analyse des travaux réalisés sur quelques thiosemicarbazones, et leurs complexes nous a montré que le comportement de ces groupements fonctionnels vis-à-vis de la complexation de cations métalliques est très varié. Il dépend de la nature du sel métallique et de celle du ligand selon sa configuration, sa taille, sa forme tautomère et la nature de la partie liée au groupement (hétérocycle, cycle aromatique et autres motifs).

Enfin, les différents modes de complexation des thiosemicarbazones, mononucléaire monodenté, mononucléaire bidenté, mononucléaire tridenté et

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

polynucléaire existants, montrent le pouvoir complexant de ces ligands du à la présence de sites potentiels donneurs, facilitant leur coordination avec les métaux.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposés de mettre en évidence de nouveaux ligands polydentates dérivés de la thiosemicarbazone caractérisés avec une étude analytique, spectroscopique et structurale puis de les tester pour l'utilisation de pièges moléculaires par complexation, afin d'éliminer des traces de métaux lourds contenues dans une eau polluée.

II- Métaux et environnement

II-1 Introduction

Parmi les substances chimiques susceptibles d'être à l'origine de la dégradation de la qualité des eaux, les métaux lourds, composés stables et hautement persistants, sont des contaminants de l'environnement qui peuvent être accumulés et transférés aux organismes supérieurs des réseaux trophiques.

Ils se distinguent des autres polluants chimiques, par leur non biodégradabilité et leur important pouvoir de bioaccumulation le long de la chaîne trophique. Entraînant de sérieux problèmes écologiques et de santé publique [46].

II-2 Définition

Le terme "métaux" lourds est un mot ambigu et dont la définition varie d'une source à l'autre. L'utilisation de ce terme ne fait pas référence à une gamme de concentration donnée, mais à une propriété physique qui est la densité [47, 48]. Elle désigne les éléments métalliques naturelles, métaux ou dans certains cas métalloïdes, caractérisés par une masse volumique supérieur à 5g/cm^3 .

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Bien que courante, l'appellation « métaux lourds » ne repose cependant sur aucun fondement scientifique. Elle fut d'ailleurs souvent discutée car elle regroupait certains métaux aux propriétés toxiques, tels que le zinc, dont la masse volumique n'est pas supérieure à 5 g/cm³, ou encore des éléments toxiques qui ne sont pas définis comme étant des métaux (l'arsenic par exemple est un métalloïde).

Selon Nieboer et Richardson, les métaux lourds peuvent être classés en catégories selon leur aptitude à la complexation par un ligand donné [49].

En fonction des effets physiologiques et toxiques, on distingue deux types de métaux : métaux essentiels et métaux toxiques.

II.2.1 Métaux essentiels

Certains métaux sont indispensables à l'état trace pour les organismes, et qui se trouvent en proportion très faible pour les tissus biologiques, ils sont dits « essentiels », bien qu'à des fortes concentrations, ils peuvent être nocifs pour les organismes.

Parmi ces éléments qui sont essentiels (micronutriments), et dont l'absence entrave le fonctionnement ou empêche le développement d'un organisme, on trouve Fe, Mn, Zn et Cu pour les plantes et les animaux. Par ailleurs, Co, Cr et Se sont essentiels seulement pour les animaux, alors que Mo est un micronutriment pour les végétaux. Ces éléments constituent des enzymes et protéines qui sont très importantes dans les processus métaboliques des organismes. Toutefois, si ces éléments essentiels se trouvent être en fortes concentrations, ils peuvent devenir toxiques pour les organismes, c'est pourquoi ils existent des guides pour la qualité des eaux et des sédiments.

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

II.2.2. Métaux toxiques

Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration.

II.3. Dangers des métaux lourds

- Les métaux lourds catalysent la réaction de l'oxydation et favorisent la création des radicaux libres.
- La contamination aux métaux lourds diminue les minéraux et les éléments traces du partage d'enzyme. Cela provoque le blocus du métabolisme.
- Les contaminations chroniques aux métaux lourds peuvent structurer les enzymes et de cette façon créer des mutations dans notre système immunitaire.
- Les structures de graisses qui sont présentes dans toutes nos cellules peuvent changer de telle façon que l'apport en nutriments serait déstabilisé.

II.4. 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.

Ainsi, la décontamination de l'eau des métaux lourds existants dans les eaux usées constitue un objectif majeur, en tenant compte que ceux-ci sont des éléments les plus nocives, pour l'environnement, à cause de la toxicité et de la non biodégradabilité [50].

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Tableau 2 : Normes de rejets industriels en Algérie [51]

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

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

Tableau 3 : Normes de rejets industriels de quelques pays industriels [52]

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

II.5. Le plomb

II.5.1. Définition

Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82. C'est un métal noir grisâtre, blanchissant lentement en s'oxydant, malléable, de forte densité qui émet des vapeurs dès 600°C. Le mot et le symbole du plomb viennent du latin plumbum.

Le plomb est un produit naturel de la désintégration de l'uranium (Mahan, 1987). Le Plomb natif est rare, cependant il se trouve associé au gisement de sulfures ; Il est extrait de sa source minérale principale, la galène (PbS) qui en contient 86.6% en poids, mais aussi des minerais associés aux Zn (la sphalérite), à l'argent et le plus abondamment au cuivre [53]. D'autres variétés communes sont la cérusite (PbCO₃) et l'anglésite (PbSO₄) [54].

II.5.2. Utilisation du plomb

Le plomb est utilisé dans :

- l'imprimerie et dans la métallurgie (fonderie).
- La fabrication des accumulateurs au plomb.
- Dans certains pigments utilisés dans les peintures.
- Certains traitements de surface et dans la fabrication de certains verres (cristal mais aussi verres optiques de précision pour lasers, rayons X et fibres optiques) [53=55].
- Le carbonate de plomb est utilisé pour la fabrication des ciments, mastics et céramiques.
- Le carbonate basique de plomb sert de catalyseur dans la préparation des polyesters, de constituant des céramiques vitreuses et des graisses lubrifiantes.
- De pigments dans les encres thermosensibles.
- De stabilisant dans les polymères [56].
- Le plomb est également présent dans certains carburants [57].

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

- Le plomb avec l'arsenic et l'antimoine sont utilisés encore dans la fabrication de munitions de guerre ou de chasse.
- En 2004, les batteries au plomb, destinées à l'automobile ou à l'industrie, représentent 72 % de la consommation de plomb.

II.5.3. Impact sur l'environnement

Dans l'environnement, le plomb est majoritairement présent dans le compartiment atmosphérique et provient des fonderies, des industries de la métallurgie, de la combustion du charbon, de l'incinération des déchets et des gaz d'échappement des véhicules. C'est pourquoi le flux le plus important de plomb à l'océan provient de l'atmosphère. L'utilisation des essences sans plomb a été un des facteurs de la décroissance de l'exposition au plomb dans l'environnement.

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

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

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

plomb est un contaminant de l'environnement, toxique et écotoxique dès les faibles doses.

II.5.4. Toxicité

Les effets pathologiques d'une intoxication au Pb sont nombreux et peuvent être séparés en deux catégories : effets physiologiques et neurologiques [58].

a) Effets physiologiques

- Une augmentation de la tension artérielle et l'apparition de dommages vasculaires et intestinaux.
- Des troubles au niveau des reins (néphropathie saturnine). Chez l'enfant le plomb peut remplacer Ca dans les os, ce qui est facilement détectable à travers les radiographies.
- Des cas de stérilité détectés quand l'exposition est prolongée au Pb
- Il a en effet été classé comme potentiellement cancérigène en 1980 puis comme probablement cancérigène pour l'homme et l'animal en 2004 [59].

b) Effets neurologiques

- Affections des systèmes centrales et périphérique (empoisonnement du cerveau au Pb), les symptômes le plus fréquents sont les pertes de mémoire et des perturbations des fonctions cognitives et comportementales, [60-63].
- Les enfants exposés de manière prolongée à de faibles doses de plomb peuvent développer le saturnisme (maladie caractérisée par divers troubles : croissance, développement du système nerveux central, développement intellectuel et comportement).
- A fortes doses, apparition des troubles de la reproduction chez les adultes, des insuffisances rénales, et des encéphalopathies.

◆◆ La directive européenne propose une limite temporaire à 25 µg/l. Des réglementations plus strictes imposeraient le renouvellement de l'intégralité des systèmes d'alimentation en eau potable.

II.6.Le Cadmium

II.6.1. Définition

Le cadmium est un élément chimique de symbole Cd et de numéro atomique 48. C'est un métal blanc, mou et malléable. Il ternit au contact de l'air [64].

Le nom de Cadmium vient du latin *cadmia*, « calamine », ancien nom donné au carbonate de zinc. Le cadmium fut découvert en 1808, mais c'est en 1817 que l'allemand Friedrich Stromeyer l'isola pour la première fois [64].

II.6.2. Utilisation du cadmium

Le cadmium est utilisé dans :

- les revêtements anti-corrosion des métaux (acier, fonte, alliages de cuivre et aluminium – cadmiage).
- les accumulateurs rechargeables (nickelcadmium, argent-cadmium).
- les alliages : dans les fusibles électriques, les bouchons de sécurité et les extincteurs automatiques (alliages à bas point de fusion).
- roulements à billes spéciaux (alliage anti-friction).
- les câbles électriques (alliages à haute conductibilité).
- dans les barres pour réacteurs nucléaires (modérateurs de neutrons).
- les stabilisants pour plastique.
- les pigments colorants (peintures, plastiques, encres, émaux).

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

- batteries alcalines.
- les cellules photoélectriques, et les substances luminescentes pour télévision [65].

II.6.3. Impact sur l'environnement

Le cadmium à l'état métallique n'est pas soluble dans l'eau, ses sels le sont plus ou moins (la solubilité dépendant du contre-ion et du pH).

En milieu aquatique, le cadmium est relativement mobile et peut être transporté sous forme de cations hydrates ou de complexes organiques ou inorganiques [66].

L'incinération des déchets, et la fabrication de l'acier constituent des sources non négligeables de la pollution de l'environnement [67]

En Chine le cadmium serait présent dans une partie importante de la production de riz (présence du cadmium dans les engrais phosphorés) [68].

II.6.4. Toxicité

Le cadmium est préférentiellement accumulé Chez l'homme le foie et les reins (entre 50 % et 70 % de la charge totale) entraînant à partir d'un certain seuil des dysfonctionnements au niveau du néphron proximal et peut être à l'origine d'une insuffisance rénale (demi-vie biologique de 10 à 35 ans).

Il est également retrouvé dans le pancréas, la glande thyroïde, les testicules et les glandes salivaires [69,70].

Le cadmium est un cation bivalent comme le calcium. Il se substitue au calcium dans le cristal osseux et en modifie les propriétés mécaniques.

II.6.5. Réglementation

Le cadmium est limité ou interdit pour certains usages. Il fait partie des métaux devant être contrôlé dans l'eau potable (dans la plupart des pays) En Europe, depuis le 1er juillet 2006, la Directive RoHS («Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment») limite son usage dans certains produits commercialisés en Europe (dont éclairage et électronique, hors batteries).

II.7. Le Cuivre

II.7.1. Définition

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. Métal de couleur rougeâtre, il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante. Le nom de cuivre vient de cyprium (littéralement « métal de Chypre »), issu du grec ancien Κύπρος désignant l'île elle-même.

A très faible dose, le cuivre est un oligo-élément indispensable à la vie [58,71]. Chez l'homme et les mammifères, régulés par le foie, le cuivre intervient dans la fonction immunitaire et contre le stress, son manque cause le syndrome de Menke.

On trouve du cuivre dans le foie, les muscles et les os. Le cuivre est transporté par la circulation sanguine au moyen d'une protéine nommée céruléoplasmine. Au niveau cellulaire, le cuivre est présent dans nombre d'enzymes et de protéines, y compris le cytochrome c oxydase et certaines superoxydes dismutases (SOD). Le cuivre sert au transport biologique d'électrons.

Un déficit en cuivre est également associé à la neutropénie, des anomalies osseuses, une dépigmentation, des problèmes de croissance, une moindre résistance à l'infection, et des anomalies du métabolisme du glucose et du cholestérol.

II.7.2. Utilisation du cuivre

- Dans le domaine de la construction, les vertus bactériostatiques et antifongiques du cuivre, sa résistance à la corrosion et son imperméabilité justifient également son utilisation dans les canalisations d'eau
- Dans l'électricité, l'électronique, les télécommunications (réseaux câblés, microprocesseurs, batteries).
- Dans l'architecture, les transports (composants électro-mécaniques, refroidisseurs d'huile, réservoirs, hélices).
- Des produits d'équipement (plateformes pétrolières) et de consommation (ustensiles de cuisine).
- Des pièces de monnaie comme l'euro
- Les tubes à vide, les tubes à rayons cathodiques et les magnétrons présents dans les fours à micro-onde font appel au cuivre, comme les guides d'ondes pour l'émission de micro-ondes.
- Le cuivre est utilisé par l'industrie pharmaceutique, dans des applications allant des antiseptiques et antifongiques aux produits de soins et d'hygiène (crèmes, ampoules d'oligo-éléments...).
- Du fait de ses propriétés algicides, bactéricides et antifongiques, le cuivre est également utilisé comme pesticide pour l'agriculture. Conformément à la Directive européenne 2092/91, il peut être utilisé en agriculture biologique sous forme d'hydroxyde de cuivre, d'oxychlorure de cuivre, de sulfate de cuivre et d'oxyde de cuivre.
- Le cuivre 62, composé contenant du cuivre-62 radioactif sert de marqueur radioactif en tomographie par émission de positron (PET) pour la mesure des débits sanguins au niveau du cœur.
- Le cuivre-64 en tant que marqueur radioactif en tomographie par émission de positron (PET) en imagerie médicale. Associé dans un complexe chélaté, il peut être utilisé pour le traitement du cancer par radiothérapie.

II.7.3. Impact sur l'environnement

Le cuivre contamine les eaux environnantes à des doses et concentrations infimes ($10 \mu\text{g l}^{-1}$, pour de nombreux organismes : algues, mousses, microorganismes marins, champignons microscopiques [58,71]).

II.7.4. Toxicité

Le cuivre est aussi, à dose plus élevée et sous ses formes oxydées, un puissant poison pour l'Homme, causant la maladie de Wilson [63].

Le cuivre et les composés cupriques peuvent avoir une action toxique par inhalation, ingestion, voies cutanée et oculaire. Les sels de cuivre sont des agents particulièrement irritants [63]. Les principales formes toxiques chez l'homme et l'animal sont les formes solubles du cuivre c'est-à-dire les sels du cuivre II (acétate, carbonate, chlorure, hydroxyde, nitrate, oxyde, oxychlorure et sulfate).

II.7.5. Norme en vigueur

L'organisation mondiale de la santé (O.M.S), indique comme teneur du cuivre dans l'eau destinée à la consommation de 2 milligramme/litre [52], par contre la réglementation Algérienne fixe cette teneur en cuivre pour les rejets industriels à 3 milligramme/litre [51].

II.8. Procédés de décontamination métallique de l'eau

Depuis que le problème de pollution est imposé, diverses techniques sont en exécution dans tous les domaines de dépollutions. Pour le traitement des eaux usées ou industrielles, de nouveaux projets et techniques sont planifiés [72].

A l'heure actuelle, avec le développement des technologies, les méthodes de traitement de l'eau évoluent de plus en plus à la recherche de l'obtention d'une eau de qualité optimum [73].

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

On distingue trois classes de procédés de décontamination de l'eau : Procédés de transfert liquide-solide, procédés de transfert membranaire et procédés biologiques.

II.8.1. Procédés de transfert liquide-solide

a) La précipitation

Cette technique de dépollution consiste à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles [74].

La précipitation représente 90% des procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds. Ce procédé consiste à précipiter les métaux Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} sous forme de carbonates, les ions métalliques Ag^+ , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Hg^{2+} et Fe^{3+} sous forme de sulfates et ceux de Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , sous forme d'hydroxydes [75]. Cette dernière est limitée par la présence des complexant cyanures, phosphates, ammoniacque, EDTA, citrate, qui inhibent la précipitation et devient inefficace pour les petites concentrations de 1 à 100mg/l [76].

b) Chélation-complexation

Cette méthode consiste à former des complexes organométalliques stables par l'intermédiaire de ligands organiques (complexants) de faible poids moléculaire, généralement les acides humiques et fulviques. La forte affinité des métaux lourds pour ces composés est liée à l'existence des groupes fonctionnels (carbonyle, carboxyle, hydroxyle...). Cette stabilité croit dans l'ordre suivant : $\text{Cu}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ [77, 78].

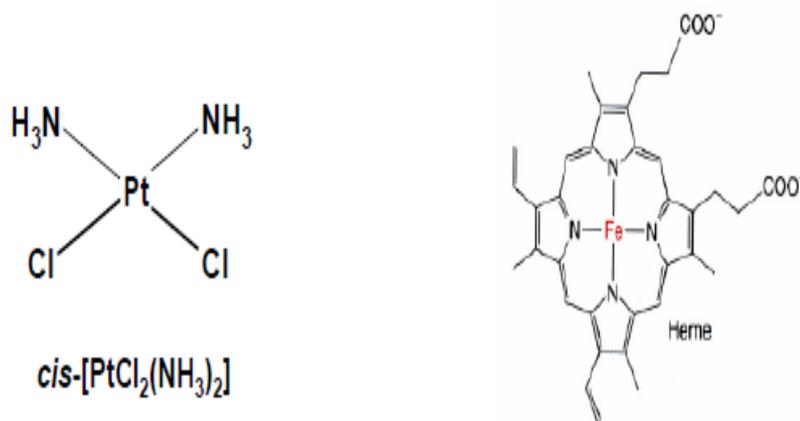
b.1. Définition

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

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

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 (NH_3 , PR_3 , $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$, H_2O , ...etc.).

Exemple :



centre actif de la myoglobine (complexe du Fe^{2+})

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.

b. 2. Sphère de coordination et de complexation

La sphère de coordination est constituée par les ligands tandis que la sphère de complexation contient les ions complémentaires du complexe attirés par la force électrostatique.

Autour de la sphère de coordination, le solvant forme la sphère de solvation qui stabilise et isole le complexe.

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Exemple : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, 3\text{Cl}^-$ dans H_2O

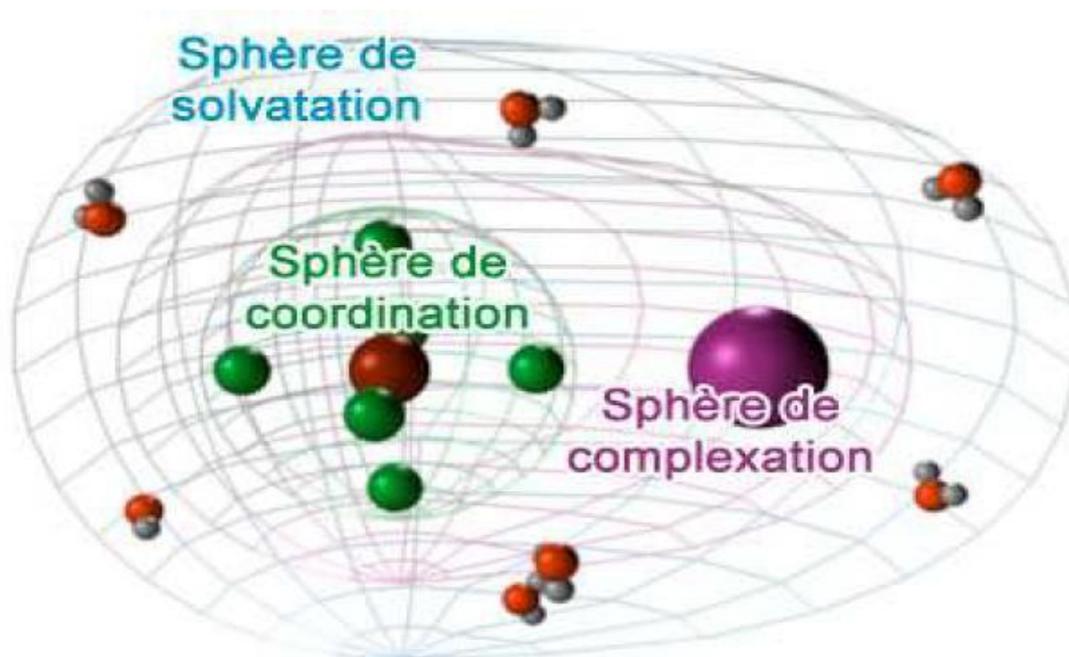


Figure 12 : Sphère de coordination et de complexation

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).



Trigonale
plane

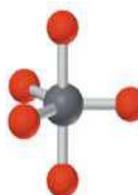


Tétraèdre

Chapitre I : Synthèse Bibliographique



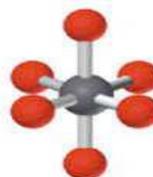
Plan carré



Bipyramide
à base trigonale



Pyramide
à base carrée



Octaèdre

b. 3. Types de ligands et complexes

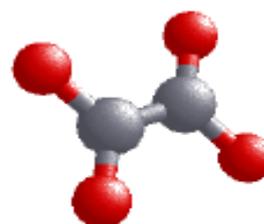
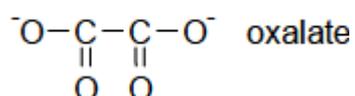
La classification des complexes se base sur le nombre d'ions (ou d'atomes) centraux qu'ils comportent. Ils sont appelés complexes monométalliques ou mononucléaires dans le cas de l'existence d'un seul ion métallique. Si l'entité complexe comporte deux ou plusieurs ions métalliques on la désigne par les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

Les ligands sont classés selon leur structure et le nombre d'atomes donneurs.

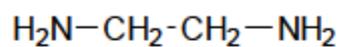
Exemples :

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

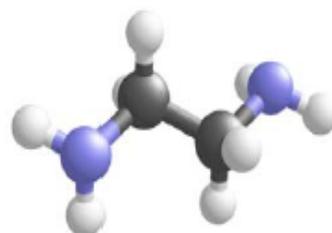
• ligands bidentés :



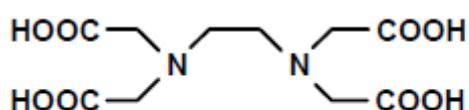
Chapitre I : Synthèse Bibliographique



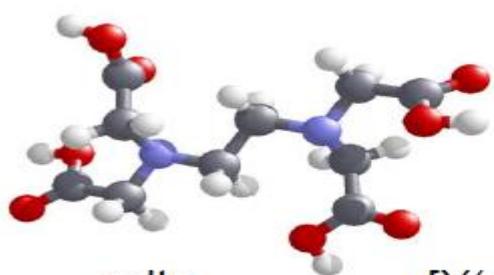
1,2-diaminoéthane
(éthylènediamine, en)



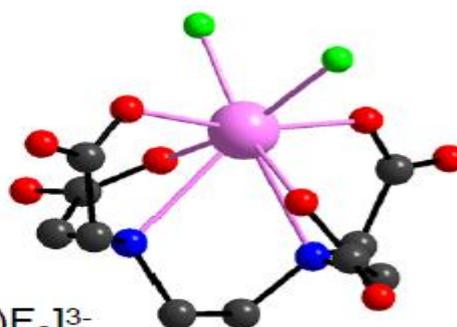
♦ ligands polydentés:



acide éthylènediamine
tétraacétique edta



edta



$[\text{Y}(\text{edta}^{4-})\text{F}_2]^{3-}$

b. 4. Influence de la nature des cations et des ligands sur la stabilité des complexes :

Ahrland, Chatt et Davies ont proposé une classification empirique des ions métalliques selon trois groupes : classes A, B et « frontière ». Cette classification est basée sur l'affinité de ces ions pour des ligands possédant des atomes donneurs des groupes V A (N, P), VI A (O, S) et VII A (halogènes).

Les classes A et B correspondent à la notion d'acides respectivement durs (A) et mous (B) de Pearson [79].

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Les acides durs : sont caractérisés par une faible électronégativité (χ) de l'atome donneur, une valeur entre 0.7 et 1.6 est caractéristique des acides durs, ils sont relativement petits, relativement chargé ($\geq 3+$). Les ions les plus chargés du côté gauche du bloc d, Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , et Al^{3+} sont des exemples d'acides durs.

Les bases dures : sont caractérisées par un atome donneur petit, ayant une électronégativité (χ) très élevée (entre 3.4 et 4) ces deux facteurs implique un nuage électronique non polarisable de l'atome donneur. Les deux seuls atomes donneurs avec des électronégativités dans l'éventail spécifié sont l'oxygène et le fluor. Donc les bases dures sont ceux dont l'atome donneur est soit O ou F. Des exemples de bases durs sont O_2^- , F^- , OH_2 , CO_2^{-3} et PO_4^{3-} .

Les acides mous : sont caractérisés par un atome donneur: Gros, ayant une électronégativité (χ) intermédiaire jusqu'à élevée (entre 1.9 et 2.5) et faiblement chargé (+1, +2). Des exemples d'acides doux incluent Cu^+ , Hg^{2+} , Au^+ , Ag^+ , et Pb^{2+} , ces métaux sont tous rassemblés dans la même région du tableau périodique.

Les bases molles : sont caractérisées par un atome donneur dont l'électronégativité est intermédiaire à élevée (2.1-3.0) , le volume est grand menant à la polarisabilité. Les exemples de bases molles sont S^{2-} , PEt_3 , RSe^- , I^- , et Br^- , ceux-ci se trouve dans les groupes 15-17 dans les périodes avec $n \geq 3$.

Les acides limites : qui sont intermédiaires entre acides durs et doux. Donc ils ont tendance à avoir une charge moins faible et un volume un peu plus grand que les acides durs, et plus chargé et un volume un peu plus petit que les acides doux. Les ions $2+$ du bloc d, tel que Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , et Zn^{2+} , sont des acides limites.

Les bases limites : qui sont intermédiaires entre les bases dures et molles. Elles ont tendance à être plus grosses et moins électronégatives que les bases dures, plus petites, et plus électronégatives que les bases molles. Les bases dont l'atome donneur est N ou Cl tel que NH_3 , Cl^- , R-Cl , et la pyridine sont des bases limites.

c) 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 [80]. L'argile bentonite, la glauconite et des gels de silice conditionnés, entre autres, ont été évalués pour leurs propriétés d'échangeurs ioniques minéraux naturels et les zéolites puis les résines, pour ceux synthétiques. Cependant, ce traitement est limité par la présence des impuretés dissoutes et les matières organiques ainsi que les alcalino-terreux qui entrent en compétition avec les métaux lourds [81].

d) Electrolyse

L'élimination des métaux est effectuée par dépôt du métal sur une cathode de réaction. L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydoréduction qui peuvent se produire et créer des surtensions au niveau des électrodes [82].

II.8.2. 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 par application d'une pression supérieure à la pression osmotique à travers une membrane semi-perméable en acétate de cellulose, en polyamide ou en polypropylène [83,84].

b) Electrodialyse

Ce procédé est utilisée pour récupérer du l'Argent, le Nickel et le Cuivre dans des bains de traitement de surface [85]. Il permet le transfert des ions métalliques d'une solution, sous l'effet d'un courant électrique à travers une membrane de dialyse [86].

II.8.3. Procédés biologiques

Les procédés biologiques exploitent certains mécanismes (oxydation ou réduction) de résistance développés par les micro-organismes : bactéries, Algues, champignons et levures qui sont capables de fixer et d'accumuler les métaux lourds. D'une manière générale, les métaux peuvent être retenus par les bactéries soit par une adhérence à la paroi de leurs cellules, soit par pénétration puis accumulation à l'intérieur des cellules. Les adsorptions sont généralement décrites par l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption linéaire ou de Freundlich pour l'adsorption non linéaire [87-90].

II.9. Adsorption

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou Chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [91].

II.9.1. Classification des phénomènes d'adsorption

L'adsorption est divisée en deux types :

a) Adsorption chimique (ou chimisorption)

- Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

- Elle est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées.
- Seules, les molécules directement liées au solide, sont concernées par ce type d'adsorption [92].
- La plupart des phénomènes chimiques correspondent à des réactions acido-basiques (transfert de proton), d'oxydo-réduction (transfert d'électron), ou de complexation.

b) Adsorption physique (ou physisorption) :

- l'adsorption physique se produit à des températures basses.
- Les molécules s'adsorbent sur une ou plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieure à 20 kcal/mol [91,93].
- Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et à la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques de types dipôles-dipôles, liaison hydrogène ou de van der waals [94,95].
- La physisorption est rapide, réversible et n'entraîne pas de modification des molécules adsorbées.

II.10. Caractéristiques des eaux usées

Les normes de rejet des eaux usées, fixent des indicateurs de qualité physico-chimiques et biologiques. Pour les eaux usées domestiques, industrielles et effluents naturels, on peut retenir les analyses suivantes :

II.10.1. Paramètres physico- chimiques

a) Température

Une température élevée accélère la plupart des réactions physico-chimiques et biologiques dans le réseau, influence la croissance bactérienne, dissipe l'effet du

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

désinfectant résiduel en agissant sur les constantes d'équilibre et accélère la corrosion [96].

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.

Une eau acide et agressive ($0 < \text{pH} < 7$) corrode les parties métalliques des canalisations de distribution. Le risque sanitaire est alors fonction des métaux qui passent en solution dans l'eau (comme le plomb par exemple : risque de saturnisme hydrique). De plus la pérennité des installations est en jeu, surtout sur les circuits d'eau chaude, où la température accentue la corrosion.

Une eau basique ou alcaline ($7 < \text{pH} < 14$) diminue l'efficacité de la désinfection au chlore. Au-dessus de 9 unités pH, il est conseillé de ne pas utiliser cette eau pour la toilette. En effet cette eau peut provoquer des irritations oculaires et une aggravation des affections cutanées [97].

Normes : entre 6.5 et 8.5.

c) Turbidité

L'origine de la turbidité de l'eau provient de la présence de matières en suspension (argiles, limons, particules fibreuses, particules organiques colloïdales, plancton...). En cas de mise en oeuvre d'un traitement de neutralisation ou de reminéralisation, la référence de qualité s'applique hors augmentation éventuelle de turbidité due au traitement [97].

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

Turbidité NTU Qualité de l'eau

NTU < 5	eau incolore
5 < NTU < 30	eau légèrement trouble
NTU > 50	eau trouble

d) Conductivité

La mesure de conductivité permet d'évaluer la minéralisation globale de l'eau. La conductivité représente la résistance qu'une eau opposée au passage d'un courant électrique. Elle est proportionnelle à la minéralisation de l'eau. Plus l'eau est riche en sels minéraux ionisés, plus la conductivité est élevée.

Une eau faiblement minéralisée (conductivité < 180 $\mu\text{S}/\text{cm}$, peut être corrosive pour les canalisations et les appareils de chauffage. Elle peut entraîner une dissolution des métaux toxiques comme le plomb.

Une minéralisation trop importante (conductivité > 1 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) peut être à l'origine de dépôts (entartrage lorsque les sels de calcium sont en excès), mais n'a pas de conséquences importantes sur la santé. Cependant des valeurs excessives de la conductivité (minéralisation) peuvent avoir chez l'homme des effets laxatifs. Une telle eau peut également présenter un goût salé.

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

50 à 400	Qualité excellente
400 à 750	Bonnes qualités
750 à 1500	Qualité médiocre mais eau utilisable
>1500	Minéralisation excessive

e) Les matières en suspension

Masse de l'ensemble des particules minérales et organiques véhiculées par les eaux [98]. Unité : mg ou g/L

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

f) Oxygène dissous

De l'état de saturation à l'entrée du réseau, l'oxygène dissous peut considérablement diminuer en cours de distribution avec des réactions d'oxydation ou une prolifération bactérienne. Toute baisse de la teneur en oxygène dissous détectée sur le réseau peut alors être interprétée comme un signe de croissance biologique.

g) Pollution oxydable

- **Demande Chimique en Oxygène (DCO)** : consommation d'oxygène dans les conditions d'une réaction d'oxydation, en milieu sulfurique, à chaud et en présence de catalyseur, par les matières oxydables de l'eau. Ces matières oxydables sont dissoutes ou particulières et de nature minérale ou organique.

Normes (OMS, 2006) : 10 mg /l

- **Demande Biochimique en Oxygène sous 5 jours (DBO5)** : consommation d'oxygène en 5 jours à 20°C, à l'obscurité, résultant de la métabolisation de la pollution biodégradable par les microorganismes de contamination banale des eaux. Ces matières sont de nature dissoute ou particulières. Elle représente la fraction biodégradable de la DCO.

Normes (OMS, 2006) : 6 mg /l

- Matières organiques

Source nutritive essentielle pour la prolifération bactérienne, le contenu en éléments organiques carbonés est aujourd'hui considéré comme un facteur primordial dans la maîtrise de la qualité microbiologique de l'eau dans le réseau, une consommation de la matière organique s'accompagne d'un accroissement de la densité bactérienne présente au niveau du biofilm, tout comme dans l'eau circulant.

CHAPITRE II :

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Chapitre II : MATERIELS ET METHODES

II.1. Synthèse du ligand utilisé comme complexant (**4TICH**)

Thiosemicarbazone de l'imidazole-3-carboxaldéhyde ((E)-2-((1H-imidazol-4-yl)méthylène)hydrazinecarbothioamide (**4TICH**))

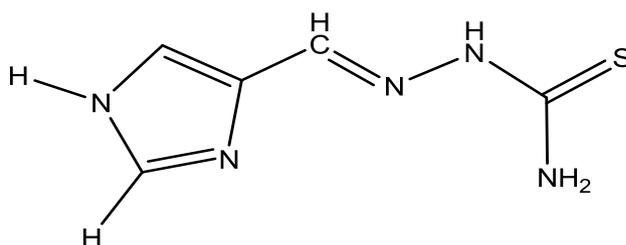


Figure 13 : ((E)-2-((1H-imidazol-4-yl)méthylène)hydrazinecarbothioamide

La Thiosemicarbazone de l'imidazole-3-carboxaldéhyde (**4TICH**) est synthétisée à partir d'un mélange équimolaire (10 mmol ; 0,91 g) de thiosemicarbazide et d'imidazole carboxaldehyde (10 mmol ; 0,96 g) dans un mélange d'éthanol et eau (30 mL, 50%), en présence de deux gouttes d'acide acétique glacial. Sous agitation, le mélange est porté à reflux pendant cinq heures [99]. Des monocristaux jaunes sous forme d'aiguilles sont obtenus par évaporation lente du solvant.

II.3. Mode opératoire utilisé pour l'étude de la cinétique d'adsorption

Dans un bécher, on introduit un volume de 27 ml de la solution métallique (Cu (NO₃)₂ ; Pb(NO₃) ; Cd((NO₃)₂) de concentration 100 ppm, avec 0.0913g du ligand **4TICH**. Une agitation magnétique à température T=25°C, permet d'assurer un bon contact et une grande homogénéisation de la solution. Des prélèvements d'échantillons de la solution exempts de complexes formés, à des intervalles de temps déterminés sont effectués.

La quantité du métal adsorbée à l'équilibre par le ligand est déterminée comme suit :

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

Où :

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

II. 4. Méthodes de caractérisation

Les méthodes de caractérisations utilisées dans notre présent travail sont : Diffraction des rayons x, spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton RMN 1H , la spectrophotométrie d'absorption atomique et la spectroscopie Infra-Rouge.

II.4.1. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

La diffraction des rayons x, est une Technique de base de la caractérisation des matériaux. C'est une méthode d'analyse physico-chimique qui ne fonctionne que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, polymères semi-cristallins, produits organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères amorphes, verres).

II.4.1.1. Principe de la méthode

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et

équidistants que l'on nomme plans réticulaires $\{h,k,l\}$. Les distances interréticulaires dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X.

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur le monocristal. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans réticulaires (hkl) engendrent un faisceau qui peut être détecté.

A chaque angle de diffraction θ correspond une distance réticulaire exprimée par la loi de Bragg :

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

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.

L'utilisation des propriétés de diffraction permet alors d'établir « la carte d'identité » d'un cristal. En effet, la mesure des angles de diffraction constructive et celle des intensités du rayonnement diffracté permettent de localiser la position entité de la maille ainsi que les distances interatomiques.

II.4.1. 2. Choix du monocristal

Le cristal ne doit pas présenter de macles et doit posséder des arêtes et des faces bien définies.

L'obtention d'une diffraction suffisante et d'une absorption minimale sont les deux conditions à prendre en compte dans le choix de la taille du cristal.

Selon sa stabilité, le cristal est collé au bout d'une tige de verre ou scellé à l'abri de l'air en capillaire de Lindemann.

II.4.1. 3. Analyse DRX du monocristal

Les structures cristallines des ligands ont été déterminées 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.4.2. ANALYSES SPECTRALES

II.4.2.1. Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une classe de spectroscopie qui est employée pour l'identification de composés. Elle est basée sur l'absorption du rayonnement électromagnétique par l'échantillon.

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

Les radiations infrarouges sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 12500 cm^{-1} à 10 cm^{-1} . Le domaine d'infrarouge est arbitrairement divisé en 3 catégories [100], le proche infrarouge $12500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, le moyen infrarouge $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ et le lointain infrarouge soit $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ (Figure 15).

Les absorptions dans le domaine du moyen infrarouge constituent une signature des composés examinés et permettent de déduire des particularités de structure [101].

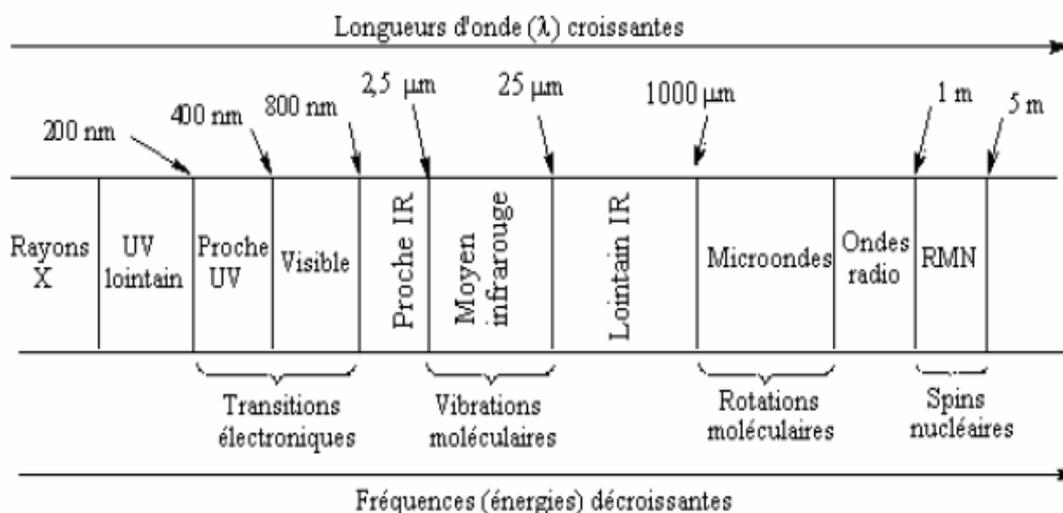


Figure 15 : domaine de l'IR dans le spectre électromagnétique

Analyse IR du monocristal

Les spectres infrarouges (I.R) du ligand ont été enregistrés dans le domaine $(400 - 4000) \text{ cm}^{-1}$ à l'état solide sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer 9800 à Transformé de Fourier (FTIR), au laboratoire de chimie de catalyse et synthèse en chimie organique (LCSCO) à l'université de Tlemcen.

II.4.2. 2. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est fondée sur la mesure de l'absorption de la radiation de radiofréquence (onde électromagnétique dont la fréquence est inférieure à 300 GHz) par un noyau atomique placé dans un champ magnétique fort.

La spectroscopie RMN 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 δ (exprimé en ppm de la valeur du champ magnétique), 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.

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) constitue l'un des plus puissants instruments de détermination de la structure des espèces organiques aussi bien qu'inorganiques.

Analyse RMN du monocristal

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) du ligand ont été réalisés sur l'appareil Bruker Ac 250FT dans le DMSO au centre d'analyse de Fès.

II.4.2.3. Spectrophotométrie d'absorption atomique

L'absorption atomique est basée sur le fait que les états de l'atome sont définis par les niveaux d'énergies quantifiés dans lequel il se trouve.

Tout corps chimique peut absorber les radiations qu'il émet lui-même dans des conditions déterminées. Les atomes, à la température ordinaire, sont au niveau d'énergie fondamentale. Le passage à l'état excité se fait lorsque l'atome absorbe un photon de fréquence caractéristique de l'atome qui lui permet de passer à un niveau d'énergie quantifié supérieur.

Lorsqu'une solution est pulvérisée dans une flamme, l'eau s'évapore; les sels et leurs produits de décomposition sont dissociés à l'état d'atomes ou radicaux. Ceux-ci sont excités par l'énergie thermique de la flamme; leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'une radiation de fréquence caractéristique de l'élément mis en solution et dont l'intensité est fonction de sa concentration [102].

L'absorption atomique consiste donc à la mesure de l'absorption des radiations photoniques spécifiques par des atomes en phase vapeur. L'absorption est liée à la concentration de l'élément par la relation de Beer -Lambert.

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

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⁻¹).

II.4.2.3. 1. Avantages de la méthode

- 1- C'est une méthode sélective et universelle.
- 2- Elle utilise de faibles concentrations de l'ordre de quelques ppm.
- 3- L'analyse est rapide dotée d'une bonne précision

II.4.2.3. 2. Détermination du pourcentage de métaux

Le taux du métal complexé par le ligand **4TICH**, a été déterminé sur l'appareil d'absorption atomique: AURORA AI 1200 à l'usine de GHAZAOUET.

II.4.2.4. Spectroscopie de masse par (ESI-MS)

II.4.2.4. 1. Principe

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse permettant de déterminer la formule et la stœchiométrie de composés inorganiques ou organiques, solides, liquides ou gazeux. C'est une technique extrêmement sensible, sélective, reproductible, qualitative et quantitative. Elle repose sur la formation d'édifices pseudo-moléculaires chargés et la détermination de leur rapport m/z.

L'analyse se déroule en trois étapes : les molécules sont d'abord ionisées, l'ion moléculaire formé se fragmente ensuite, et les ions fragments sont séparés par le système dispersif et recueillis sur le détecteur.

Un spectromètre de masse se décompose en trois parties distinctes :

- la source à l'intérieur de laquelle se font l'ionisation des molécules et la fragmentation des ions,
- le système dispersif où les ions sont séparés suivant leur rapport masse/charge,
- le détecteur qui mesure l'abondance relative de chaque ion.

II.5. Paramètres physico- chimiques de l'eau usée

Les paramètres physico- chimiques de l'eau de rejet étudiée ont été déterminés au niveau de la station d'épuration des eaux usée à Ain el-Houtz sous la direction de l'Office Nationale d'Assainissement (ONA) Tlemcen.

CHAPITRE III :

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre III : Résultats et Discussions

III.1 - Isolation et caractérisation du ligand

La thiosemicarbazide, l'imidazolecarboxaldehyde, l'éthanol, l'acide acétique glacial, l'acide sulfurique, le nitrate de cuivre(II), le nitrate de plomb et le nitrate de cadmium, produits commerciaux (Aldrich), sont utilisés comme produits de départ dans la synthèse de ce ligand et l'étude cinétique de la complexation.

Le ligand Thiosemicarbazone de l'imidazole-3-carboxaldéhyde (**4TICH**) préparé dans notre présent travail a été isolé à l'état de monocristaux. Il est stable à l'air, de point de fusion 268°C, sa caractérisation a été faite à partir et d'études spectrales et de la diffraction des rayons x.

En utilisant un acide fort comme catalyseur, l'acide sulfurique peut protoner l'azote imidazolique sp^2 , donnant lieu à une nouvelle structure **4TICH** (Figure 14).

Les propriétés physiques de ce ligand, sont rassemblées dans le tableau 4 suivant :

Tableau 4 : Propriétés physiques du ligand.

Ligand	formule	Couleur	F°C	Solubilité					
				H ₂ O	MeOH	EtOH	CHCl ₃	Acétone	DMSO
3TICH	C ₅ H ₇ N ₅ S	Jaune	268	S _c	S _c	INS	INS	INS	S

S : Soluble

PS : partiellement soluble

Sc : soluble a chaud

INS : Insoluble

III.2 Résultats spectrales du ligand 4TICH

III.2.1. Analyse du spectre RMN ^1H

L'enregistrement du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), nous a permis de tirer les informations suivantes sur la structure du ligand 4TICH (tableau 5).

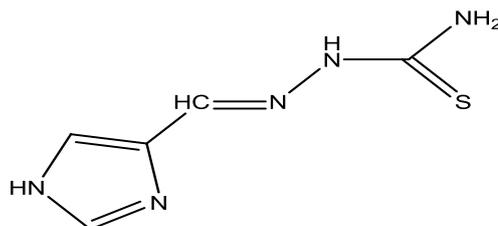


Figure 16 : Structure du ligand 4TICH

Tableau 5: Données du spectre RMN ^1H pour le ligand 4TICH.

Spectre RMN ^1H (déplacement chimique)	
$\delta\text{H}_{\text{N}=\text{CH}} = 7,64 \text{ ppm}$	$\delta\text{H}_{\text{N}=\text{CH}} \text{ hydrazide} = 7,5 \text{ ppm}$
$\delta\text{H}_{\text{C}=\text{CH}} = 7,13 \text{ ppm}$	$\text{H}_{\text{NH}} = 11,43 \text{ ppm}$
$\delta\text{H}_{\text{NH}} \text{ (imidazole)} = 13 \text{ ppm}$	$\delta\text{H}_{\text{NH}_2} = 7,96 \text{ (s)} \text{ et } 8,23$

Le spectre RMN ^1H du ligand 4TICH, confirme cette structure par le signal du proton N-H, C=C-H imidazoliques et N=C-H hydrazide, respectivement à 13, 7.31 et à 7,5 ppm [103], qui sont absentes pour la thiosemicarbazide.

Chapitre III : Résultats et discussions

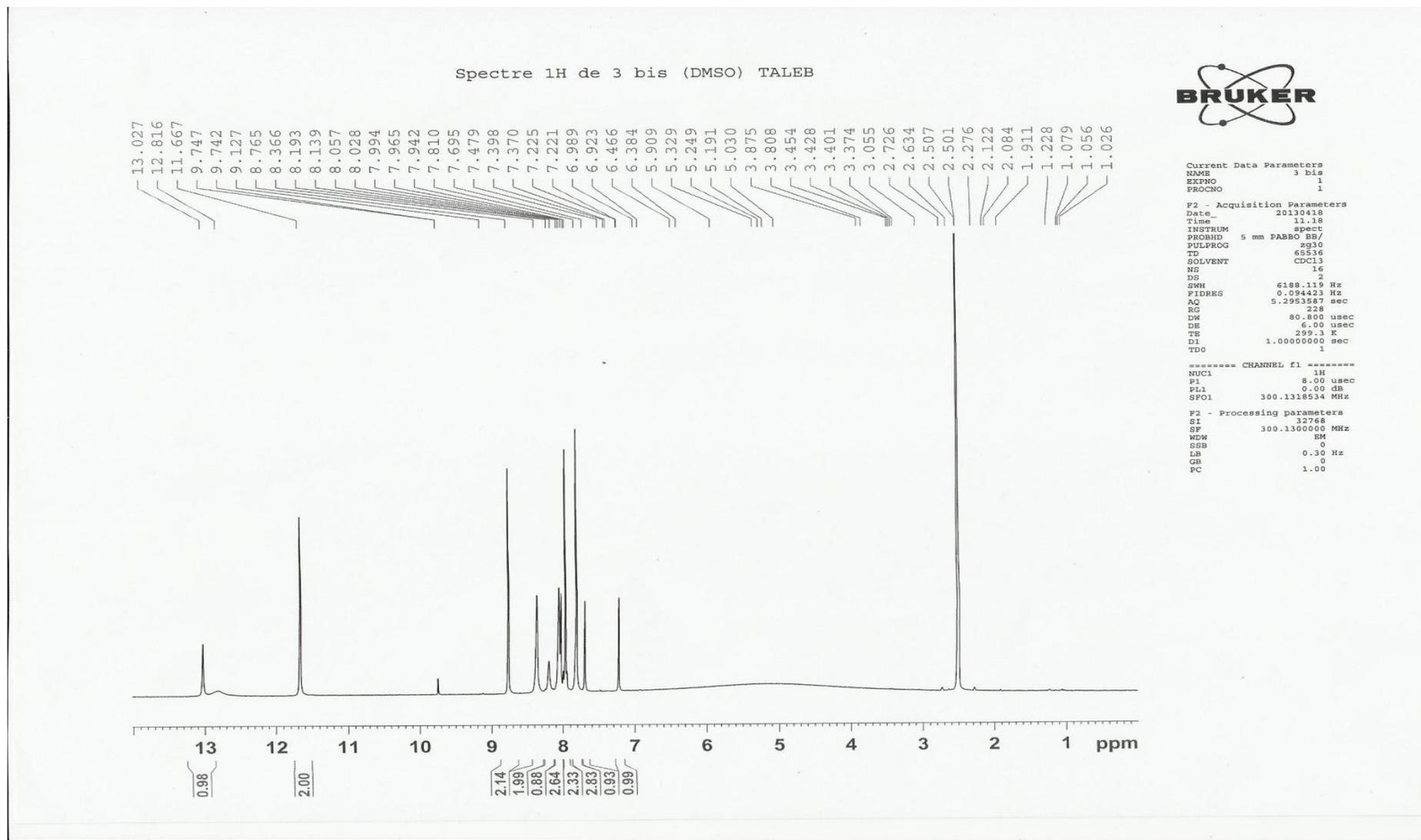


Figure 17 : Spectre RMN du ligand 4TICH

Chapitre III : Résultats et discussions

Le spectre infrarouge du ligand **4TICH**, à l'état solide, dans le KBr (**figure 19**) présente un ensemble des bandes qui sont indiquées dans le tableau 6.

Tableau 6: Bandes principales d'absorption IR (cm^{-1}) du ligand **4TICH**.

Spectre infrarouge		
$\nu(\text{NH})_{\text{imidazole}}$	3367.36	[104]
$\nu(\text{C}=\text{N})_{\text{imidazole}}$	1616.15	[105]
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{imidazole}}$	1511.23	[106]
$\nu(\text{CH})_{\text{imidazole}}$	615.29	[104]
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1616.15	[107]
$\nu(\text{N}-\text{N})$	972.79	[108]
$\nu(\text{NH}_2)_s$	3367.36	[109]
$\nu(\text{NH}_2)_a$	3219	[109]
$\nu(\text{NH})_{\text{hydrazine}}$	3178.02	[110]
$\nu(\text{C}=\text{S})$	1112.16	[111]
	782.67	

La formation des fonctions(C = N) et (N–N) est mise en évidence par l'apparition des bandes d'absorption caractéristiques de ces fonctions respectivement à 1616.04 cm^{-1} et 972.79 cm^{-1} [107] qui étaient absentes dans la thiosemicarbazide.

Le spectre I R du ligand **4TICH**, présente deux bandes d'absorption à 3368.13 et à 3179.23 cm^{-1} . La première étant large, elle est attribuée à $\nu_{\text{N-H}}$ imidazole et ν_{NH_2} [105], la deuxième correspond à $\nu_{\text{N-H}}$ hydrazine [107,108]

Chapitre III : Résultats et discussions

L'absence d'une bande dans l'intervalle $2500 - 2600 \text{ cm}^{-1}$, indique l'absence de la liaison simple S – H [112] dans le ligand. Cependant, l'existence des bandes dans les régions de 855 cm^{-1} et 3150 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux vibrations $\nu(\text{C} = \text{S})$ et $\nu(\text{N} - \text{H})_{\text{hydrazine}}$, montre que les ligands sont sous la forme thionique.

Cette forme tautomérique du ligand est confirmée par l'absence d'un pic vers 4 ppm dans le spectre RMN ^1H , attribuable au proton de la liaison S – H [112].

L'abaissement des valeurs de fréquence de $\nu_{\text{C}=\text{S}}$ thionique ainsi que sa largeur accompagné de la présence de deux massifs larges à $(1750-2050) \text{ cm}^{-1}$ et à $(2200-2700) \text{ cm}^{-1}$, peut être attribuable à l'existence d'une liaison hydrogène inter et ou / intramoléculaire entre le soufre et l'hydrogène amine et ou / imidazolique [103] comme indiqué dans la figure 18.

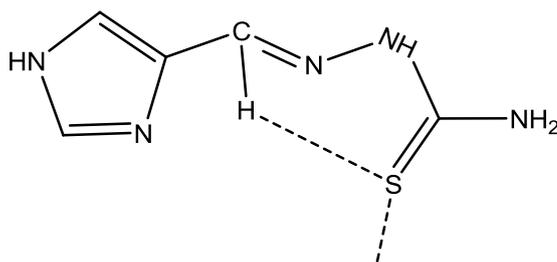


Figure 18 : 4TICH avec liaisons H

L'identification du cycle imidazolique est caractérisé par la présence de deux bandes d'absorption caractéristiques d'une vibration d'élongation $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ à 1511.23 cm^{-1} et $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ à 1616.15 cm^{-1} [105,106]. Les absorptions correspondant aux vibrations des liaisons C – H du cycle imidazolique sont situées à 615.29 cm^{-1} . Elles sont fines et intenses et apparaissent dans ce domaine pour ce cycle monobstitué [104].

Chapitre III : Résultats et discussions

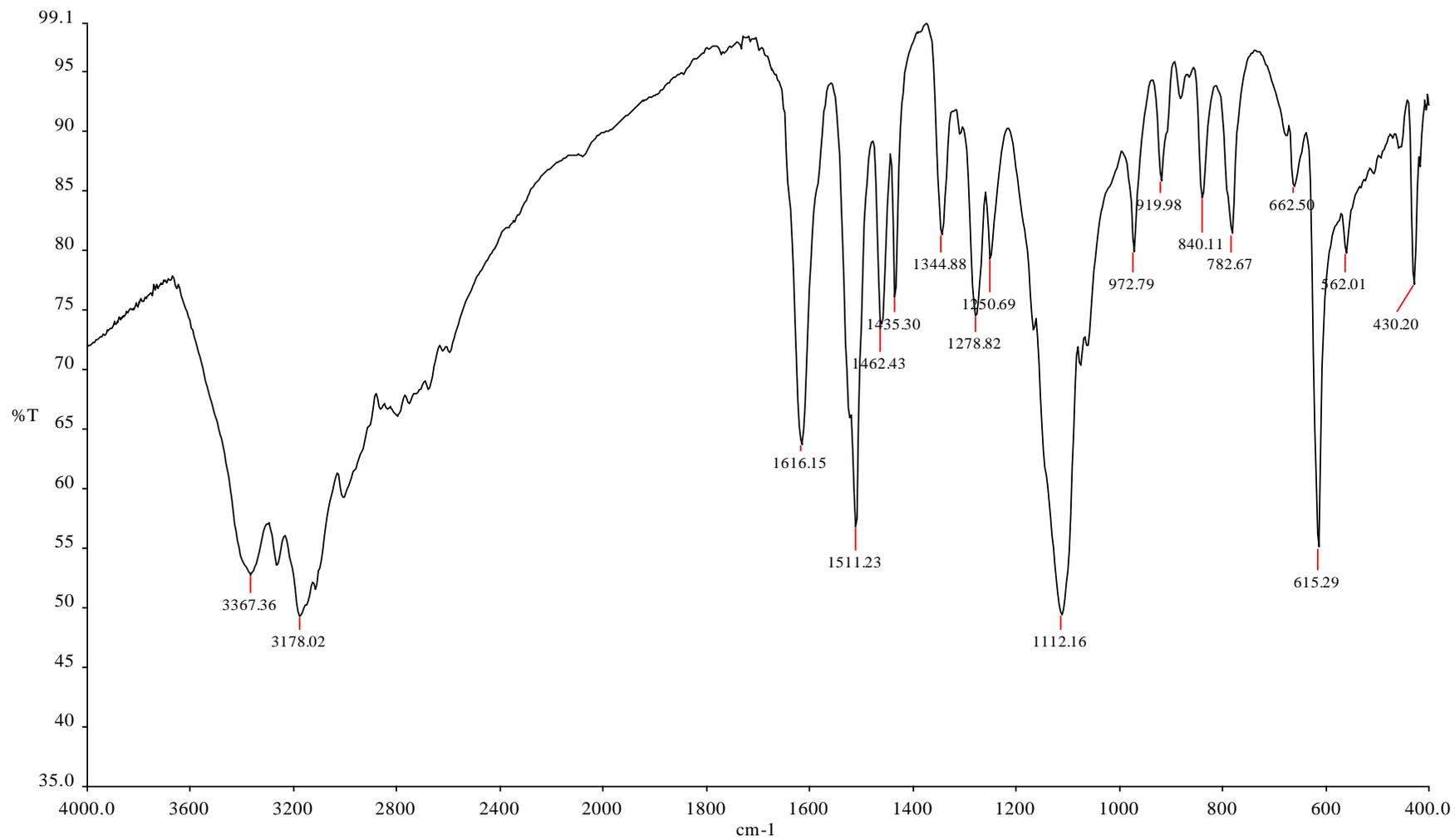


Figure 19 : Spectre IR du ligand 4TICH

III.2.3 Analyse par diffraction des rayons x

III.2.3.1. Structure de la Thiosemicarbazone de l'imidazole-3 carboxaldéhyde (4TICH)

Les données cristallographiques et les conditions d'enregistrement sont reportées dans le tableau 7. Les positions des atomes autres que l'hydrogène sont affinées d'une façon anisotrope ; celle des atomes d'hydrogène sont obtenues à partir de la synthèse de Fourier différence [113] et affinées d'une manière isotrope.

Le tableau 8 rassemble les distances et les angles interatomiques.

La vue en perspective de la structure cristalline, avec la numérotation des atomes est présentée à la **figure 20**.

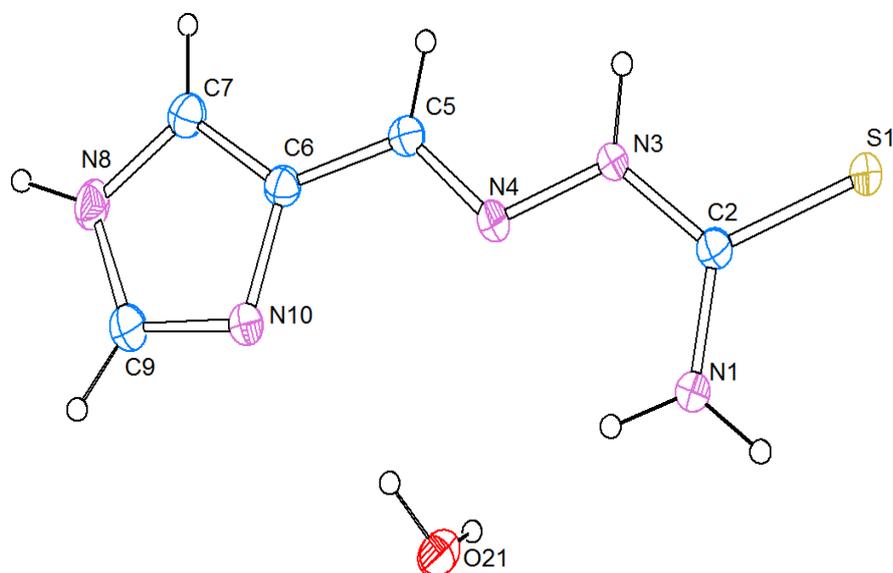


Figure 20 : Vue en perspective de 4TICH avec numérotation des atomes

Tableau 7: Conditions d'enregistrement et résultats des affinements pour **4TICH**.

Données cristallographiques et physiques	
Composé	4TICH
Formule brute	C ₅ H ₉ N ₅ OS
Masse molaire ; g.mol ⁻¹	187,23
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c
a; Å	10.8733(4)
b; Å	11.2414(5)
c; Å	7.0822(3)
α, deg	90
β, deg	104,399(3)
γ, deg	90
V, Å ³	838.47(6)
Z	4
Densité calculée ; g.cm ⁻³	4, 1.483
Dimensions du cristal ; mm	0.4 x 0.23 x 0.16
Coefficient d'absorption (MoKα) ; mm ⁻¹	0.346
 Conditions d'enregistrement des intensités diffractées	
Radiation	MoKα
Monochromateur	Graphite
Mode de balayage	ω scan
Limites des h k l	-14 ≤ h ≤ 13
	-13 ≤ k ≤ 14
	-9 ≤ l ≤ 9
Limites d'enregistrement en θ ; deg	2,5/30
 Conditions pour les affinements structuraux	
Nombre de réflexions enregistrées	1727
avec I > 3σ(I)	
Nombres de variables	127
Schéma de pondération	4Fo ² /[σ ² (Fo ²)+(0,06 Fo ²) ²]
R	0,030
Rw	0,080

Tableau 8 : Distances et angles interatomiques pour **4TICH**.

<u>Distances interatomiques (Å)</u>	
S1 – C2	1,688(13)
N1 – C2	1,330(17)
C2 – N3	1,348(17)
N3 – N4	1,384(15)
N4 – C5	1,281(17)
C5 – C6	1,445(18)
C6 – C7	1,368(18)
C6 – N10	1,395(16)
C7 – N8	1,363(18)
N8 – C9	1,345(18)
C9 – N10	1,326(18)
O – H1	0,83(2)
O – H2	0,87(2)
<u>Angles interatomiques (°)</u>	
N1 – C2 – N3	117,63(12)
N1 – C2 – S1	123,19(10)
N3 – C2 – S1	119,18(10)
C2 – N3 – N4	118,96(11)
C5 – N4 – N3	115,67(11)
N4 – C5 – C6	120,23(12)
C7 – C6 – N10	109,59(11)
C7 – C6 – C5	127,99(12)
N10 – C6 – C5	122,42(12)
N8 – C7 – C6	106,19(12)
C9 – N8 – C7	107,62(12)
N10 – C9 – N8	112,12(12)
C9 – N10 – C6	104,46(11)

La **4TICH** cristallise dans un système monoclinique avec un groupe d'espace $P 21/c$ avec quatre molécules par maille ($Z = 4$). Sa structure est constituée d'une molécule de la Thiosemicarbazone de l'imidazole-3-carboxaldéhyde. (figure16).

Dans la partie thiosemicarbazone ($C_2N_3N_4C_5(S)N_1H_2$), l'atome du soufre et celui de l'azote de l'imine N_4 , sont en position trans par rapport à la liaison $C_2 - N_3$. Cela a été trouvé dans beaucoup de thiosemicarbazones [114-116]. Cette configuration est déterminée par la présence de la liaison hydrogène intramoléculaire entre HN_1 et N_4 qui a pour distance $2,38(2) \text{ \AA}$ et qui présente un angle de $94(1)^\circ$.

L'étude cristallographique montre que l'ensemble de la molécule **4TICH** possède une conformation plane. Avec une déviation de $0,147 \text{ \AA}$ présentée par l'atome d'azote NH de la molécule.

La liaison $C_2 - S$ a le caractère d'une double liaison partielle du fait que sa distance est intermédiaire entre une simple et une double liaison $C - S$. Il en est de même pour les liaisons autour de C_1 [117-119].

La valeur de la liaison $N_2 - N_3 = 1,377(2) \text{ \AA}$ est comparable avec les distances des mêmes liaisons $N - N = 1,37 \text{ \AA}$ dans des thiosemicarbazones où l'azote de l'imine est lié à un groupement fortement délocalisé. Dans notre cas, ce groupement est représenté par le cycle imidazolique. Par conséquent, la liaison $N_3 - N_4$ présente, elle aussi, le caractère de double liaison partielle [120]. Ces résultats sont en accord avec les travaux de la littérature [121, 122].

III.2.3.2 Le réseau cristallin

L'empilement des molécules de **4TICH** est sous forme de zigzag le long de l'axe b (figure 21). La cohésion du cristal est assurée par trois types de liaisons hydrogène détaillés sur la figure 21 et dont les paramètres sont regroupés dans le tableau 9.

Tableau 9 : Paramètres des liaisons hydrogène intermoléculaires de **4TICH**.

Liaisons hydrogène et géométrie (Å°, °)				
D—H · · · A	D—H	H · · · A	D · · · A	D—H · · · A
N1—H1A · · · O21	0.92 (2)	2.34 (2)	3.2325 (16)	163.2 (18)
N8—H8 · · · S1i	0.90 (2)	2.51 (2)	3.3334 (13)	153.0 (18)
O21—H21B · · · N10	0.87 (2)	2.17 (2)	3.0399 (15)	172 (2)

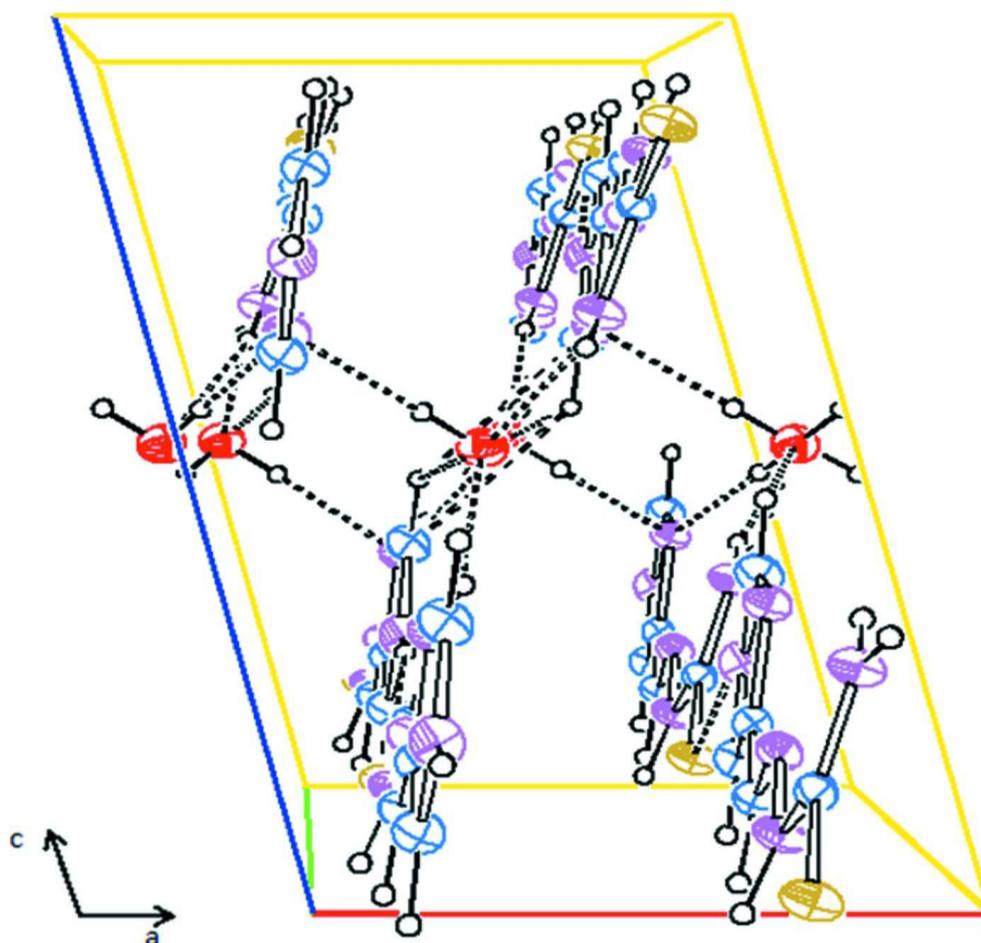


Figure 21 : Projection du réseau cristallin de **4TICH** sur le plan (010) montrant la répartition des liaisons hydrogène

III.3 cinétique de complexation des métaux lourds sur le ligand 4TICH étudié

II.3.1 Effet du temps de contact

Les figures 22, 23 et 24 représentent respectivement, l'évolution de la quantité de plomb(II), de cuivre(II) et cadmium(II) complexée par le ligand 4TICH en fonction du temps. Ces dernières montrent une allure caractérisée par une forte adsorption des métaux dès les cinq premières minutes de contact métal-ligand, suivie de l'équilibre. Ceci peut être expliqué par la nature polydentate de 4TICH, constituée de cinq sites potentiels donneurs intervenant dans la complexation par coordination des doublets libres du soufre et l'azote.

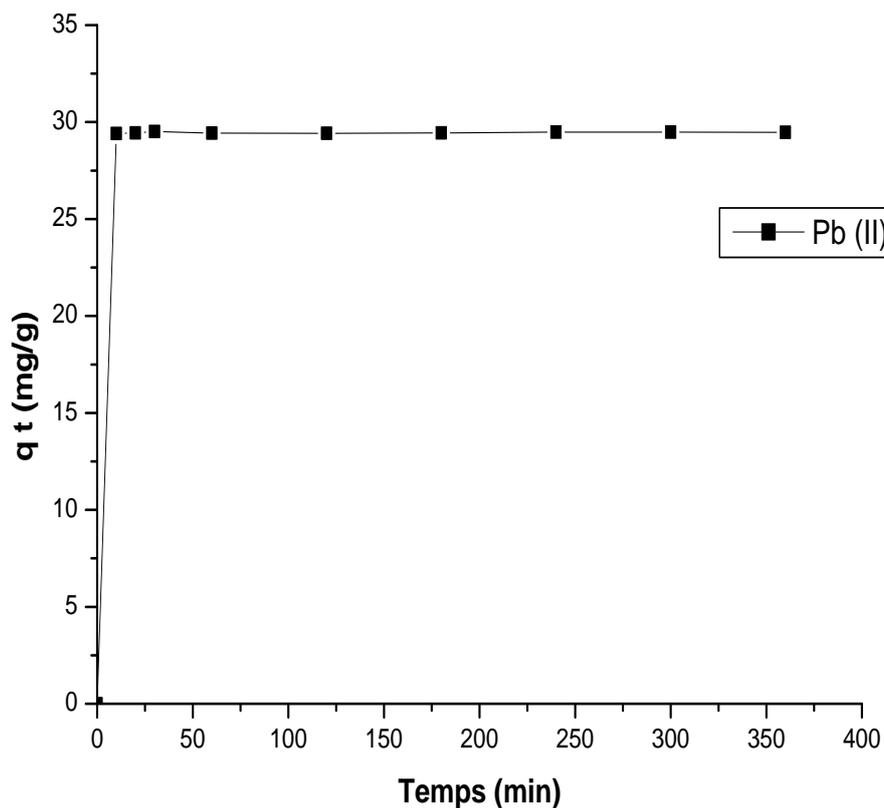


Figure 22 : Cinétiques de complexation du Pb(II) sur le ligand 4TICH.

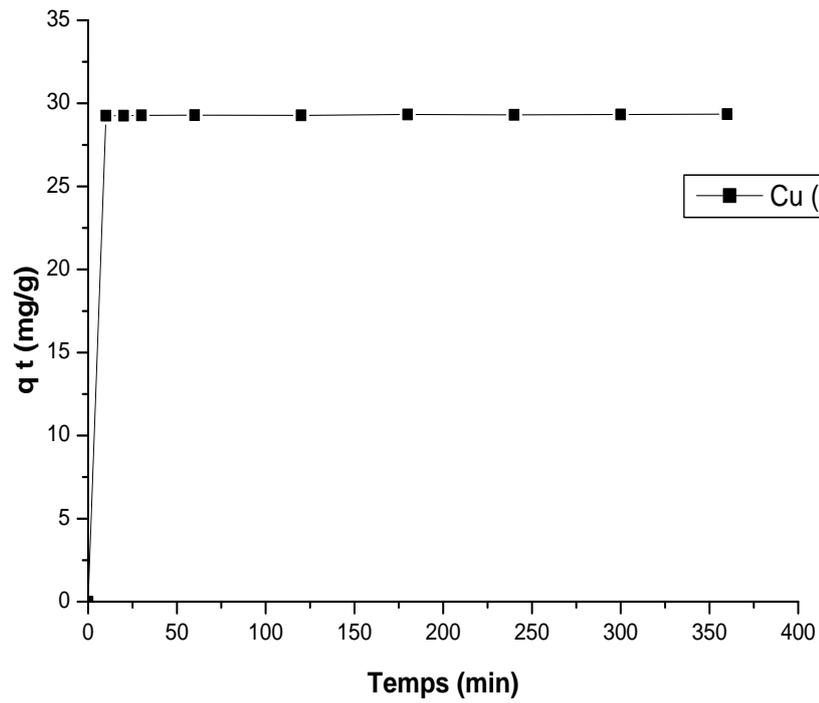


Figure 23 : Cinétiques de complexation du C(II) sur le ligand 4TICH.

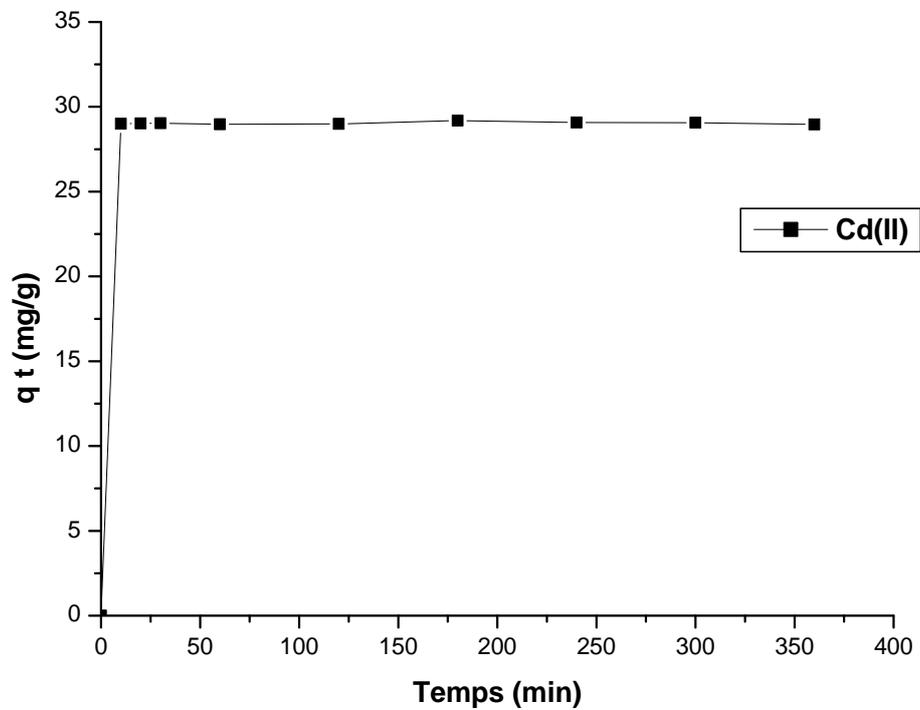


Figure 24 : Cinétiques de complexation du Cd(II) sur le ligand 4TICH.

- Cinétiques de complexation du plomb(II), cadmium(II) et cuivre(II) par 4TICH

Pour déterminer l'affinité de notre adsorbant vis-à-vis des trois métaux étudiés séparément, nous avons tracé les cinétiques d'adsorption du plomb, cuivre et cadmium par le **4TICH** (fig25).

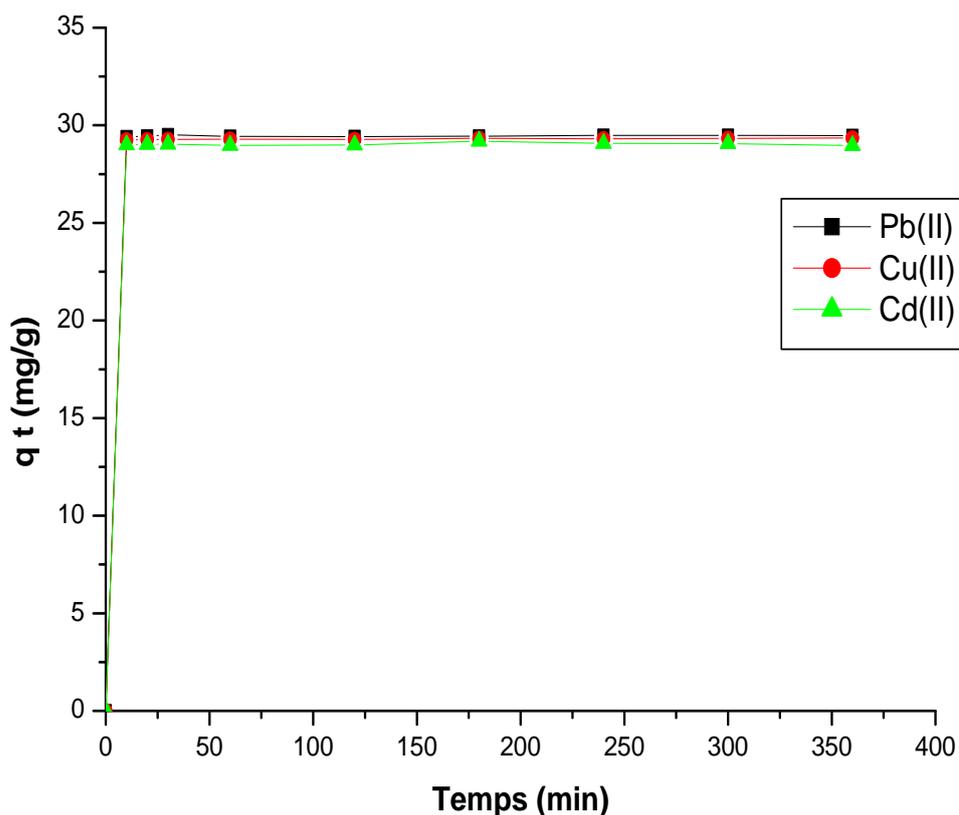


Figure 25 : Cinétiques de complexation de Pb(II), Cu(II) et Cd(II) sur le ligand 4TICH.

La figure 25, montre des allures similaires caractérisées par une forte augmentation de la quantité d'adsorption de métal (tableau 10) avec un temps d'équilibre pour les trois métaux égal à environ dix minutes. Nous pouvons ainsi caractériser le ligand **4TICH** comme un bon adsorbant intervenant dans la complexation avec l'ordre d'affinité suivant : Plomb(II) > Cuivre (II) > Cadmium (II).

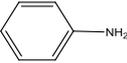
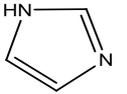
Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau 10 : Résultats obtenus à l'équilibre.

Métal	Quantité fixé à l'équilibre (mg/g)	Temps d'équilibre (min)
Pb	29.48	10
Cu	29.30	10
Cd	28.98	10

Afin d'expliquer cet ordre d'affinité, nous avons essayé de voir des paramètres propres aux métaux et aux ligands qui interviennent dans la complexation et qui sont représentés dans le tableau 11 suivant:

Tableau 11 : ions métalliques (acides) et ligands (bases) durs et mous

Métal			Ligands		
Dur					
H ⁺	Mn ²⁺	Cr ³⁺	H ₂ O	CO ₃ ²⁻	NH ₃
Na ⁺	Al ³⁺	Co ³⁺	OH ⁻	NO ₃ ⁻	RNH ₂
K ⁺	Ga ³⁺	Fe ³⁺	CH ₃ CO ₂ ⁻	ROH	N ₂ H ₄
Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ti ³⁺	PO ₄ ³⁻	R ₂ O	RO ⁻
			ROPO ₃ ²⁻	(RO ₂)PO ₂ ⁻	Cl ⁻
Intermédiaire					
Fe ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	NO ₂ ⁻		
Co ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	N ₂		
			SO ₃ ²⁻		
			Br ⁻		
			N ₃ ⁻		
Mou					
Cu ⁺	Pt ²⁺	Pt ⁴⁺	R ₂ S	R ₃ P	
Au ⁺	Ti ⁺	Hg ²⁺	RS-	CN ⁻	
Cd ²⁺			RSH	RCN	
			(RS) ₂ PO ₂ ⁻	(RO ₂)P(O)S ⁻	
			SCN ⁻	CO	
			H ⁻	SO	

Chapitre III : Résultats et discussions

La dureté et la mollesse du ligand et de l'ion métallique est un paramètre important pour comparer les possibilités que possèdent des ions métalliques à se fixer sur des supports tels que les ligands Pearson [123]. En effet, ce paramètre représente la force d'attraction des molécules du ligand pour le cation : Les cations durs forment des complexes stables avec des ligands durs, les cations mous forment des complexes stables avec des ligands mous et les intermédiaires peuvent réagir de manières différentes.

En comparant la nature du ligand avec celle des ions métalliques (tableau11), nous remarquons que le ligand **4TICH** contenant trois fonctions différentes : un cycle imidazolique (intermédiaire) d'une part et une fonction thionique (molle) d'autre part, donc peut réagir de deux manières différentes. Avec l'ion métallique mou tel que le cadmium par l'intermédiaire de la fonction thionique seulement et avec les ions intermédiaires tels que le plomb et le cuivre utilisant tous les sites potentiels pour former des complexes stables. Ceci, peut expliquer les taux élevés ainsi que la différence dans le pourcentage d'adsorption.

III.3.2. détermination des constantes de vitesse

La constante de la vitesse d'adsorption est déduite à partir du modèle établi par LAGERGREEN [124] et développé par HO [125]. Ce modèle mathématique a été choisi pour sa simplicité et son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur les différents adsorbants.

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

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

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

Chapitre III : Résultats et discussions

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

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

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

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

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

Où 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 26, 27 et 28 respectivement pour le premier ordre, pseudo-second ordre et second ordre.

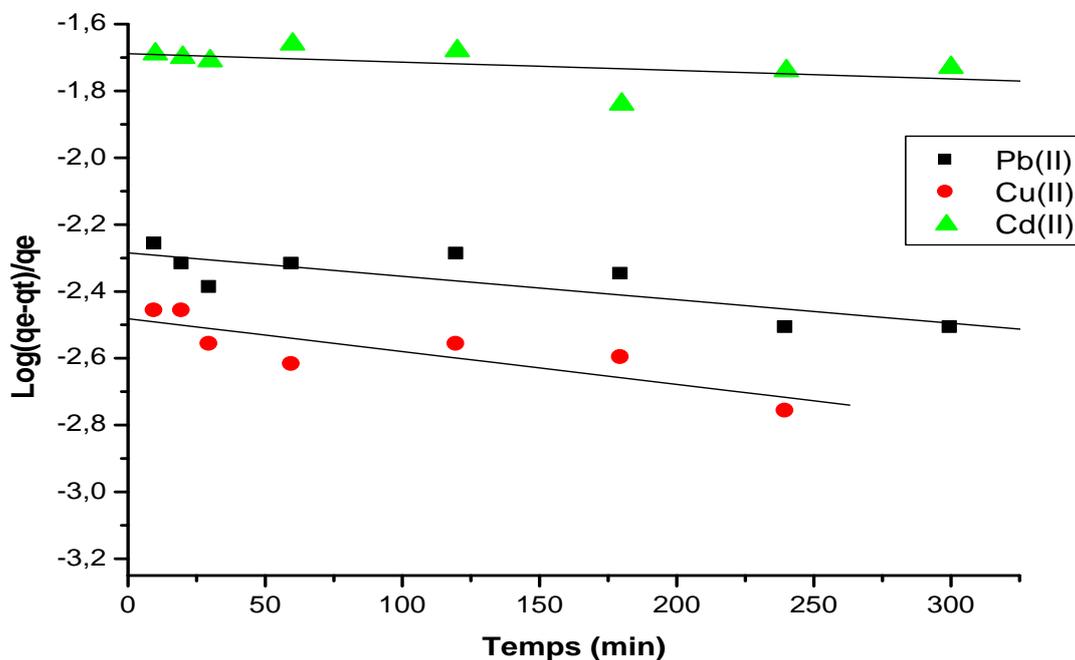


Figure 26: Détermination des constantes de vitesse du premier ordre d'adsorption des métaux lourds par le ligand 4TICH.

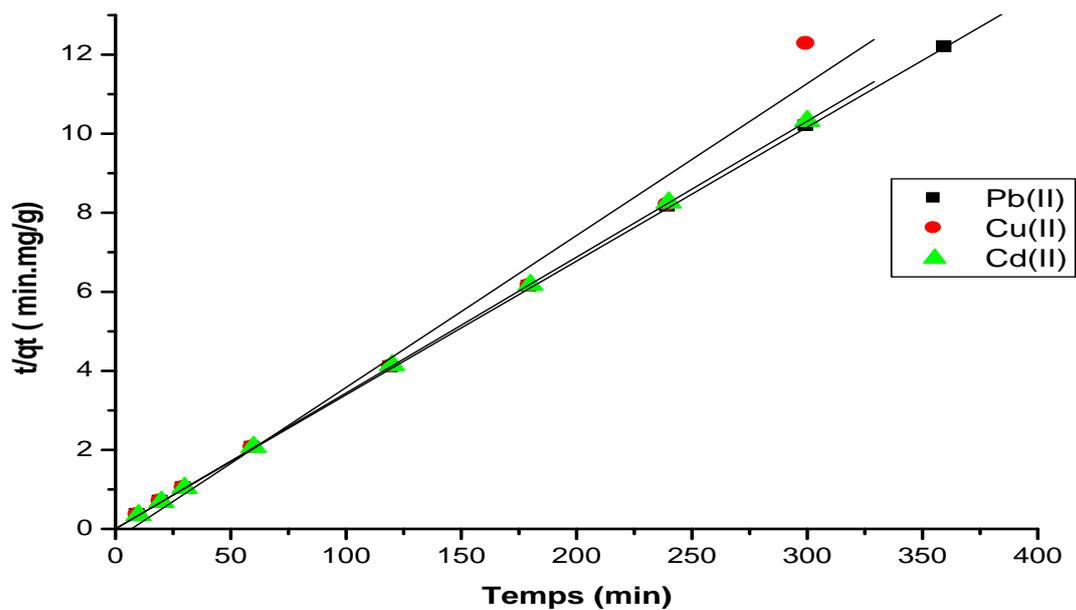


Figure 27 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre d'adsorption des métaux lourds par le ligand **4TICH**.

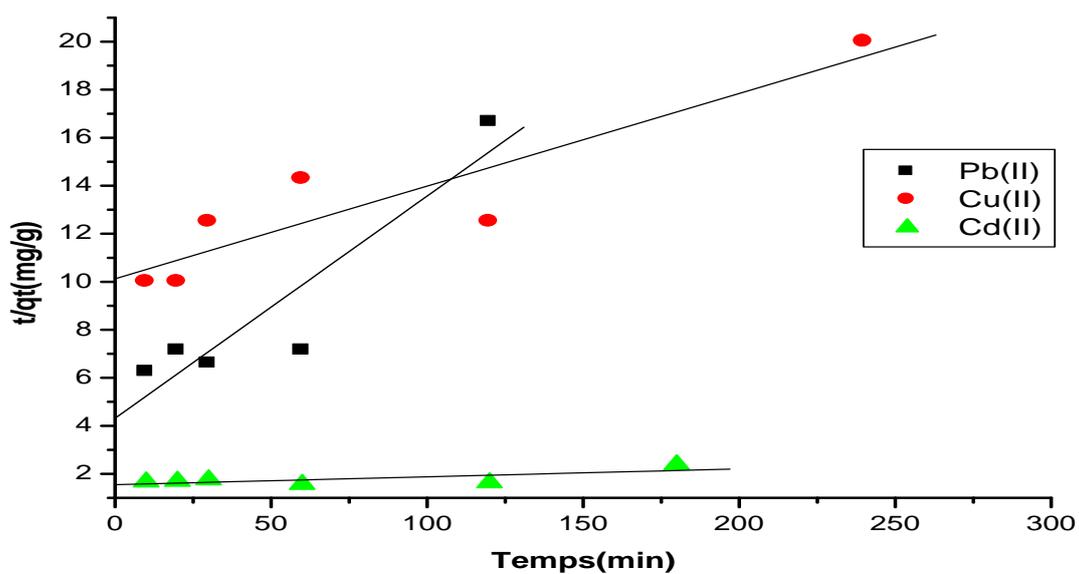


Figure 28 : Détermination des constantes de vitesse du second ordre d'adsorption des métaux lourds par le ligand **4TICH**.

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau 12: Constantes des vitesses de tous les ordres

Premier ordre		Pseudo second ordre			second ordre		
R^2	K_v (min^{-1})	q_e (mg/g)	K' ($\text{min}^1.\text{g/mg}$)	R^2	q_e (mg/g)	K ($\text{min}^1.\text{g/mg}$)	R^2
0,84	$7,01 \times 10^{-4}$	29,58	$7,34 \times 10^{-6}$	1	10,81	4,318	0,92
0,80	$9,83 \times 10^{-4}$	26,31	$7,65 \times 10^{-4}$	0,99	26,31	10,12	0,91
0,50	$2,51 \times 10^{-4}$	29,41	$3,47 \times 10^{-7}$	1	31,25	1,548	0,72

Tableau 13: Comparaison de la quantité absorbée des différents métaux à l'équilibre par le ligand synthétisé entre l'expérience et les modèles utilisés.

métal	$q_{e\text{exp}}$ (mg/g)	q_e cal (mg/g) pseudo seconde ordre	$q_{e\text{cal}}$ (mg/g) second ordre
Pb(II)	29.48	29,58	10,81
Cu(II)	29.30	26,31	26,31
Cd(II)	28.98	29,41	31,25

Les résultats obtenus sont indiqués sur le tableau 12. La comparaison de ces derniers montrent que le modèle de pseudo ordre est le plus fiable pour la détermination de l'ordre des cinétiques d'adsorption des différents métaux lourds par le ligand synthétisé et représente un bon coefficient de corrélation ($R^2=0,99$).

De même, le tableau 13 montre que la valeur de q_e calculée par le modèle de pseudo second ordre est proche de celle déterminée expérimentalement, ce que justifie encore que les cinétiques d'adsorption des métaux lourds utilisés par le ligand **4TICH** sont de pseudo second ordre.

III.3-3 Influence de la température :

Pour étudier l'effet de la température sur les cinétiques d'adsorption des métaux lourds par le ligand étudié, nous avons choisi les températures suivantes : 10, 20, 30, 40, 50 °C.

Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 29,30 et 31 respectivement pour le Pb(II), Cu(II) et le Cd(II). Ces dernières, indiquent qu'une augmentation de la température provoque une diminution dans la capacité d'adsorption (complexation) du métal à l'équilibre.

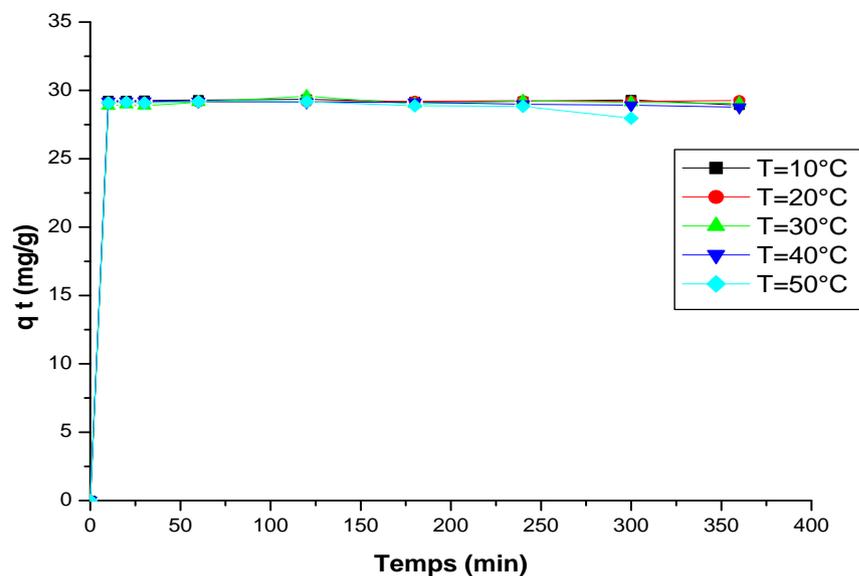


Figure 29: Effet de température sur les cinétiques de complexation du Pb(II)
Par le ligand **4TICH**.

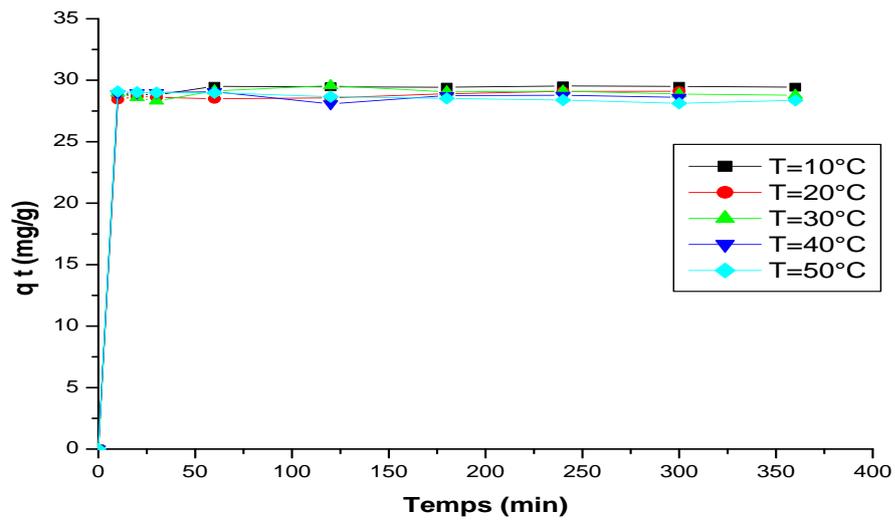


Figure 30: Effet de température sur les cinétiques de complexation du Cu(II) Par le ligand 4TICH.

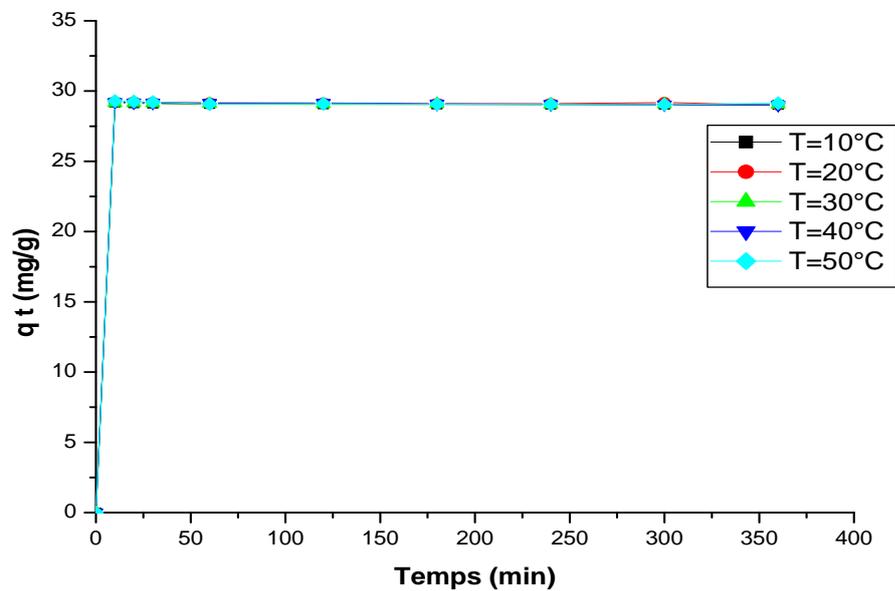


Figure 31: Effet de température sur les cinétiques de complexation du Cd(II) Par le ligand 4TICH.

Chapitre III : Résultats et discussions

Pour mieux voir l'influence de ce paramètre sur la quantité des adsorbats sur le ligand synthétisé 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 32).

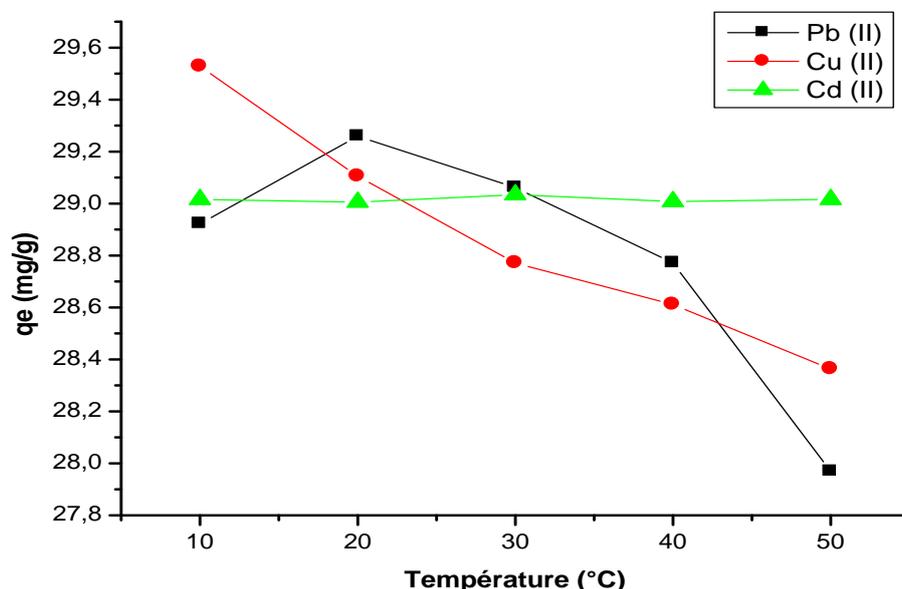


Figure 32: Effet de température sur la quantité de complexation des métaux lourds à l'équilibre par le ligand **4TICH**

D'après la **figure 32** nous remarquons une diminution de l'adsorption du plomb et du cuivre à l'équilibre dans l'intervalle de température 10 à 50°C. Ceci signifie que cette adsorption sur le ligand **4TICH** est exothermique. Cependant pour le cadmium, la température n'influe pas sur la quantité adsorbée à l'équilibre.

Les valeurs des quantités adsorbées à 10°C et 50°C à l'équilibre des métaux lourds par le ligand **4TICH**, sont données dans le tableau suivant :

Tableau 14: Quantités des métaux lourds adsorbée à 10 et 50°C .

Métal	Ligand	
	q_e (mg/g) à 10°C	q_e (mg/g) à 50°C
Pb (II)	28,92	27,96
Cu(II)	29,52	28,36
Cd (II)	29,01	29,01

III.3.4. Détermination des paramètres thermodynamiques

Un phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique [86] :

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

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

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

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

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

Avec:

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

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_0 : Concentration initiale de l'adsorbat

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

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

Chapitre III : Résultats et discussions

Les chaleurs d'adsorption des métaux lourds sur le ligand **4TICH** synthétisé, 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 (figure 33).

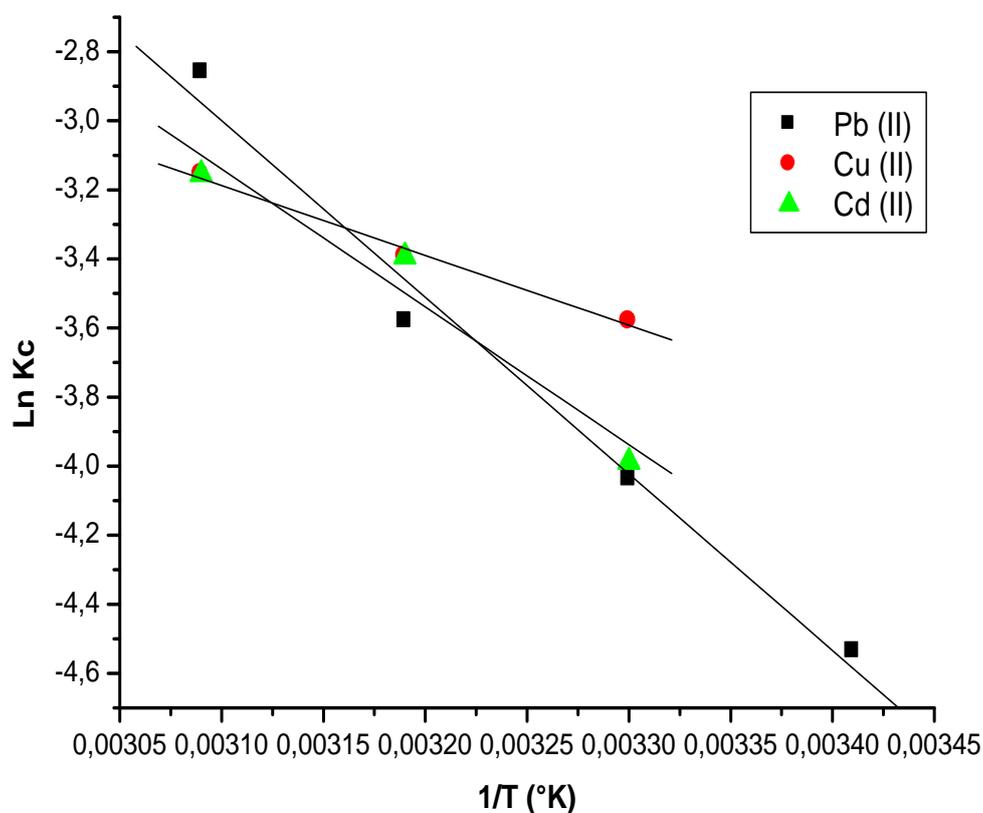


Figure 33: Détermination des enthalpies et des entropies de complexation des métaux lourds par le ligand **4TICH**

La figure 33 montre 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 **4TICH**.

Chapitre III : Résultats et discussions

Les résultats des paramètres thermodynamiques sont regroupés dans le tableau 15.

Tableau 15: paramètres thermodynamiques de complexation des métaux lourds par le ligand **4TICH**

Métal	Ligand		
	ΔH (KJ/mole)	ΔS (KJ/mole/K)	R^2
Pb(II)	-0,106	42,528	0,99
Cu(II)	-0,025	16,816	0,89
Cd(II)	-0,076	33,179	0,97

Les valeurs négatives de ΔH (Tableau 15), confirment que l'adsorption des métaux plomb, cuivre et cadmium sur le ligand **4TICH**, est un processus exothermique.

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 positives de l'entropie (**tableau 15**), montrent que l'adsorption de ces métaux sur le ligand **4TICH** étudié, est accompagnée par un désordre du milieu. Ceci explique que les molécules d'ions métalliques adsorbées sur la surface du ligand **4TICH**, sont organisées de façon aléatoire sur la surface de ligand.

III.3.5- Effet du pH :

Pour étudier l'influence du pH sur les cinétiques d'adsorption des métaux lourds par le ligand **4TICH** synthétisé, nous avons choisi les pH suivants : 2, 3, 4, 5,6 et 8 pour le plomb et 2, 3, 4 et 5 pour le cuivre et cadmium (figure 34, 35, 36).

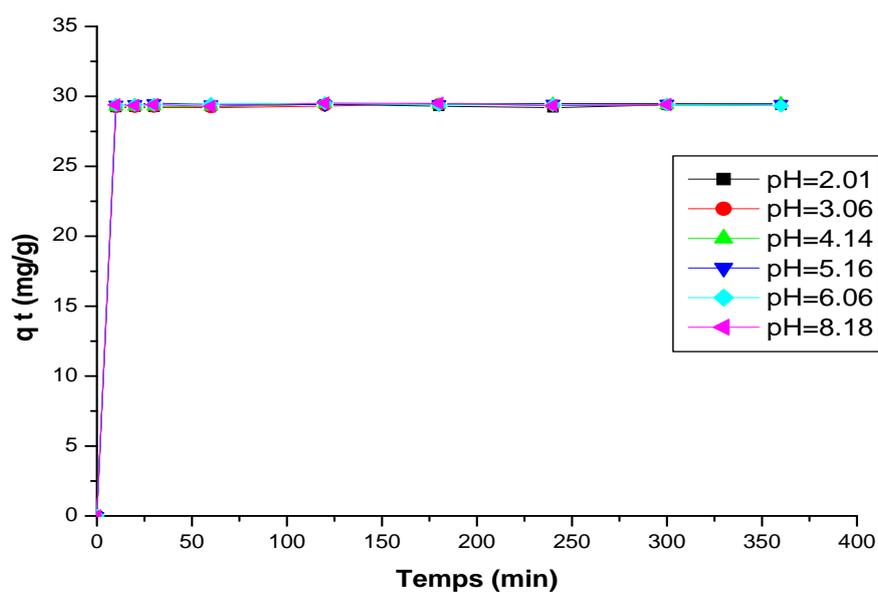


Figure 34: Effet de pH sur les cinétiques de complexation du Plomb(II) par le ligand **4TICH**

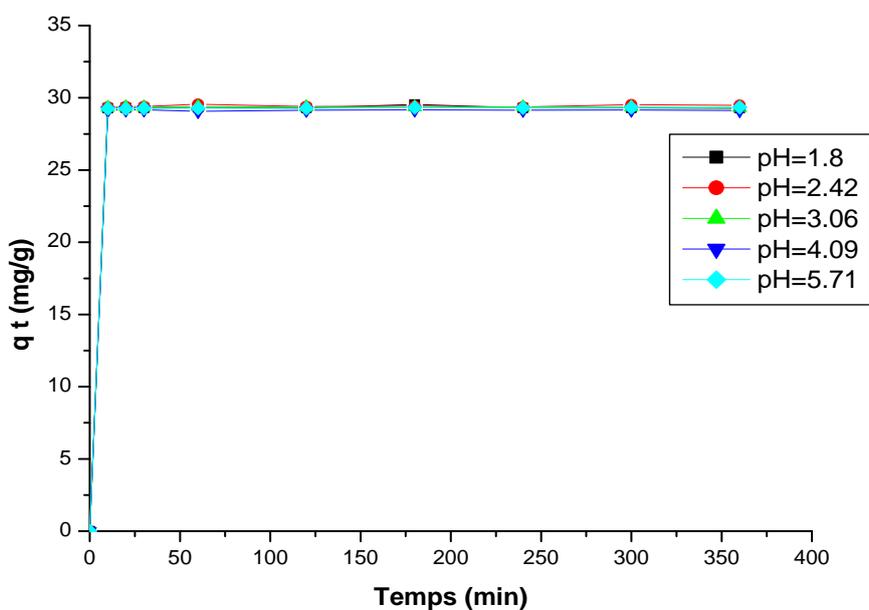


Figure 35: Effet de pH sur les cinétiques de complexation du Cuivre (II) par **4TICH**

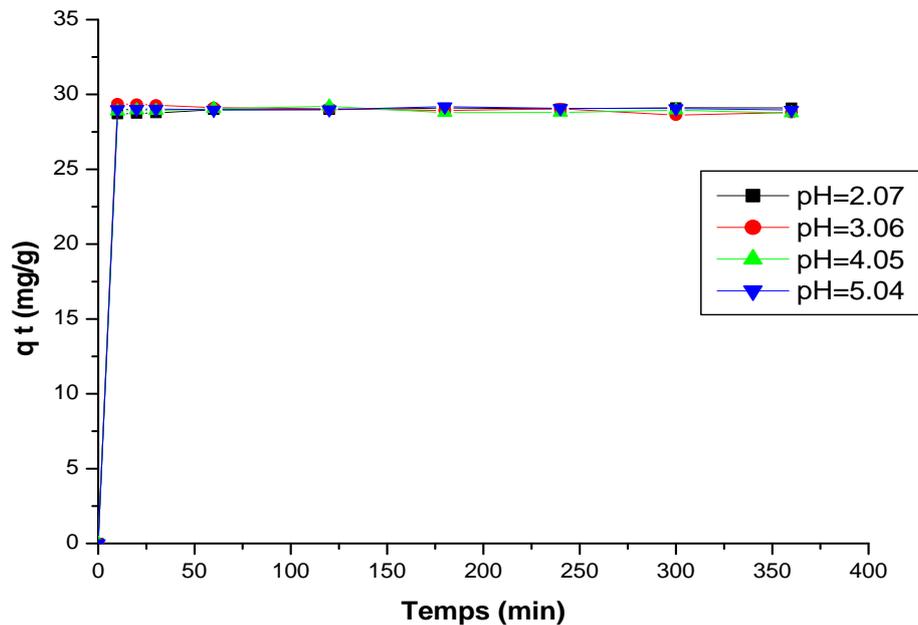


Figure 36: Effet de pH sur les cinétiques de complexation du Cadmium (II) par le ligand **4TICH**.

Les figures **34,35** et **36** représentent respectivement, l'évolution de la quantité de plomb(II), de cuivre(II) et cadmium(II) complexée par le ligand **4TICH** en fonction du pH. Ces dernières montrent une allure caractérisée par une forte adsorption des métaux dès les cinq premières minutes de contact métal-ligand, suivie d'un équilibre.

Pour mieux voir l'influence du paramètre pH sur la quantité des métaux adsorbée sur le ligand **4TICH** synthétisé, nous avons tracé la quantité q_e à l'équilibre, en fonction du pH de 2 à 5 (figure 37).

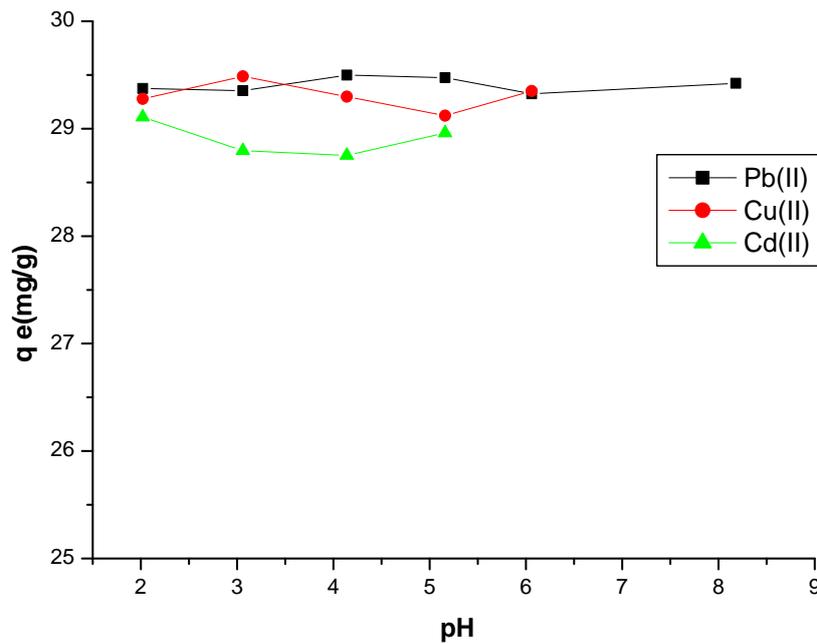


Figure37 : Effet du pH sur la quantité de complexation des métaux lourds à l'équilibre par le ligand **4TICH**

D'après ces résultats, il ressort que la complexation des métaux par le ligand **4TICH** synthétisé, ne dépend pas beaucoup de la valeur du pH. En effet, la complexation est maximale à n'importe quelle valeur du pH à l'exception d'une petite diminution entre 3.5 et 5 pour le cuivre et le cadmium.

III.4. Caractéristiques des eaux usées

Pour déterminer l'état du rejet des eaux usées, nous avons déterminé quelques indicateurs physico-chimiques.

a) Température

$$T = 27^{\circ}\text{C}$$

b) Le potentiel d'Hydrogène (pH)

$\text{pH} \leq 4$: C'est une eau acide, corrosive pour les canalisations d'eau.

c) Turbidité

Turbidité = **34** FUT. Selon les normes, c'est une eau trouble.

d) Conductivité

Conductivité = **16.19** ms/cm = 16190 $\mu\text{S}/\text{cm}$ >1500 Minéralisation excessive (eau salée).

e) Oxygène dissous

$\text{O}_{2\text{diss}}$ = **3.13** mg/l : qualité médiocre selon les normes

f) Pollution oxydable

DCO = 52mg/l Normes (OMS, 2006) : 10 mg /l

DBO5 = 50mg/l Normes (OMS, 2006) : 6 mg /l

III.5. Application du ligand **4TICH** synthétisé dans le traitement de l'eau usée.

Pour l'application du ligand **4TICH** dans le traitement des eaux usées, nous avons déterminé les cinétiques de complexation des métaux Plomb, cuivre et cadmium dans l'eau usée par le ligand **4TICH** préparé dans les mêmes conditions opératoires précédentes. L'eau utilisée est celle des rejets d'unité d'électrolyse de zinc ALZINC de GHAZAOUAT.

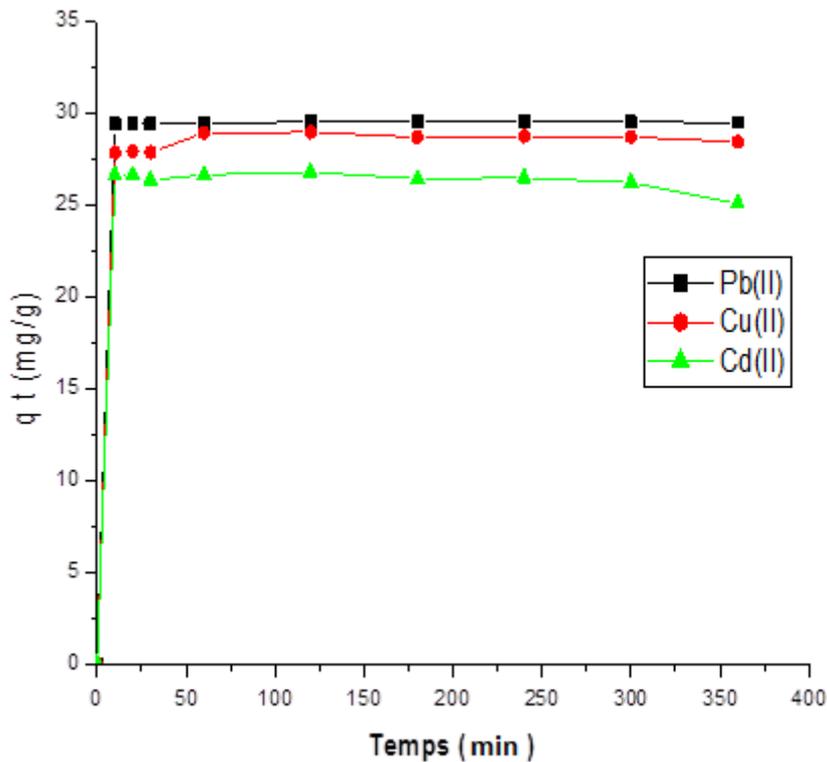


Figure 38: Cinétiques de complexation du plomb(II), cuivre(II) et cadmium(II) de l'eau usée d'ALZINC sur le ligand 4TICH à T= 25°C

La figure 38 représente l'évolution de la quantité complexée des métaux par le ligand 4TICH en fonction du temps. Cette dernière montre que les courbes obtenues ont la même allure caractérisée par une forte adsorption des métaux plomb(II), cuivre(II) et cadmium(II) sur le ligand synthétisé dès les premières minutes de contact métal–ligand suivie d'une stabilisation.

D'après ces résultats obtenus pour le rejet d'ALZINC (Fig. 38), nous pouvons conclure que le ligand 4TICH synthétisé, est un bon complexant des métaux plomb(II), cuivre(II) et cadmium(II), aussi efficace avec les eaux résiduaires qu'avec les solutions préparées au laboratoire à partir de l'eau distillée.

CONCLUSION

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 en utilisant un ligand organique, la Thiosemicarbazone de l'imidazole-4-carboxaldéhyde (**4TICH**) comme adsorbant.

Le choix du ligand Thiosemicarbazone de l'imidazole-3-carboxaldéhyde a été effectué vu 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, la résonance magnétique nucléaire ainsi que 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 la complexation telle que la fonction thionique et l'azote imidazolique ou hydrazinique.

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 sur la thiosemicarbazone de l'imidazole-4-carboxaldéhyde, montrent que ce ligand est un bon adsorbant des polluants en solution aqueuse. Ces cinétiques sont influencées par les paramètres étudiés, la température et le pH. Ces cinétiques sont de même ordre (pseudo second ordre).

Les études cinétiques d'adsorption du plomb, du cadmium et de cuivre, pris séparément, par le ligand **4TICH**, ont montré que ce dernier a, à peu près la même

Conclusion

affinité pour le plomb, le cuivre et le cadmium (~ 29.9 mg/g), d'où sa capacité potentielle à chélater les métaux.

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

Enfin, les cinétiques d'adsorption du plomb, du cadmium et du cuivre dans l'eau usée par le ligand thiosemicarbazone de l'imidazole-4-carboxaldéhyde ont été étudiées. Ces derniers ont montré que la quantité maximale de plomb et du cuivre fixée par la thiosemicarbazone de l'imidazole-3-carboxaldéhyde dans l'eau usée est à peu près la même que celle dans la solution métallique en plomb ou cuivre seul.

Ces résultats montrent que l'eau usée est contaminée par ces métaux étudiés et que le ligand thiosemicarbazone de l'imidazole-3-carboxaldéhyde est un bon complexant 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.

PUBLICATION

Acta Crystallographica Section E

Structure Reports

Online

ISSN 1600-5368

(E)-2-[(1*H*-Imidazol-4-yl)methylidene]-hydrazinecarbothioamide monohydrate

 Benayad Houari,^a Samira Louhibi,^{a*} Leila Boukli-Hacene,^a Thierry Roisnel^b and Mustapha Taleb^c

^aLaboratoire de Chimie Inorganique et Environnement, Université de Tlemcen, BP 119, 13000, Tlemcen, Algeria, ^bCentre de Diffractométrie X, UMR 6226 CNRS, Unité Sciences Chimiques de Rennes, Université de Rennes I, 263 Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes, France, and ^cUSMBA, FSDM, Département de Chimie, BP 1796 Fès - Atlas, Morocco
Correspondence e-mail: samhibi1@yahoo.fr

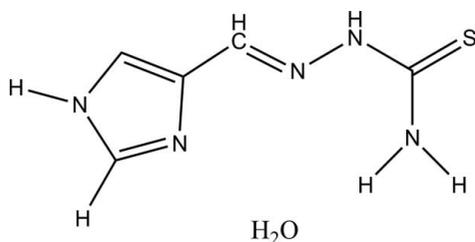
Received 6 August 2013; accepted 14 August 2013

Key indicators: single-crystal X-ray study; $T = 150$ K; mean $\sigma(\text{C}-\text{C}) = 0.002$ Å; R factor = 0.030; wR factor = 0.083; data-to-parameter ratio = 15.0.

In the title compound, $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_5\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$, the main molecule is approximately planar, with a maximum deviation from the mean plane through the non-H atoms of 0.1478 (12) Å for the amine N atom. In the crystal, the components are connected via $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ and $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ hydrogen bonds, forming a three-dimensional network.

Related literature

For the biological activity of thiosimecarbazone derivatives, see: Finch *et al.* (2000). For the crystal structures of related compounds, see: Alomar *et al.* (2013).



Experimental

Crystal data

$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_5\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$
 $M_r = 187.23$

Monoclinic, $P2_1/c$
 $a = 10.8734$ (5) Å

$b = 11.2416$ (5) Å
 $c = 7.0822$ (3) Å
 $\beta = 75.601$ (2)°
 $V = 838.50$ (6) Å³
 $Z = 4$

Mo $K\alpha$ radiation
 $\mu = 0.35$ mm⁻¹
 $T = 150$ K
 $0.4 \times 0.23 \times 0.16$ mm

Data collection

Bruker APEXII CCD diffractometer
6537 measured reflections

1903 independent reflections
1726 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.031$

Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.030$
 $wR(F^2) = 0.083$
 $S = 1.06$
1903 reflections

127 parameters
H-atom parameters not refined
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.38$ e Å⁻³
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.22$ e Å⁻³

Table 1
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

$D-\text{H}\cdots A$	$D-\text{H}$	$\text{H}\cdots A$	$D\cdots A$	$D-\text{H}\cdots A$
$\text{N1}-\text{H1A}\cdots\text{O21}$	0.92 (2)	2.34 (2)	3.2325 (16)	163.2 (18)
$\text{N8}-\text{H8}\cdots\text{S1}^i$	0.90 (2)	2.51 (2)	3.3334 (13)	153.0 (18)
$\text{O21}-\text{H21B}\cdots\text{N10}$	0.87 (2)	2.17 (2)	3.0399 (15)	172 (2)

Symmetry code: (i) $x, y - 1, z$.

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2006); cell refinement: *SAINTE* (Bruker, 2006); data reduction: *SAINTE*; program(s) used to solve structure: *SIR97* (Altomare *et al.*, 1999); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 1999); software used to prepare material for publication: *WinGX* publication routines (Farrugia, 2012) and *CRYSCAL* (T. Roisnel, local program).

The authors gratefully acknowledge the support of the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research.

Supplementary data and figures for this paper are available from the IUCr electronic archives (Reference: LH5642).

References

- Alomar, K., Landreau, A., Allain, M., Bouet, G. & Larcher, G. (2013). *J. of Inorg. Biochem.* **126**, 76–83.
Altomare, A., Burla, M. C., Camalli, M., Cascarano, G. L., Giacovazzo, C., Guagliardi, A., Moliterni, A. G. G., Polidori, G. & Spagna, R. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 115–119.
Bruker (2006). *APEX2*, *SAINTE* and *SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
Farrugia, L. J. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 837–838.
Farrugia, L. J. (2012). *J. Appl. Cryst.* **45**, 849–854.
Finch, R. A., Liu, M., Grill, S. P., Rose, W. C., Loomis, R., Vasquez, K. M., Cheng, Y. & Sartorelli, A. C. (2000). *Biochem. Pharmacol.* **59**, 983–991.
Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst.* **A64**, 112–122.

supplementary materials

Acta Cryst. (2013). E69, o1469 [doi:10.1107/S1600536813022927]

(E)-2-[(1H-Imidazol-4-yl)methylidene]hydrazinecarbothioamide monohydrate**Benayad Houari, Samira Louhibi, Leila Boukli-Hacene, Thierry Roisnel and Mustapha Taleb****1. Comment**

Our interest in thiosemicarbazone derivatives stems from their wide spectrum of biological activity (Finch *et al.*, 2000; Alomar *et al.* 2013). As part of our study of thiosemicarbazone derivatives, we report herein the crystal structure of the title compound (I). The molecular structure of (I) is shown in Fig. 1. The molecule is approximately planar and the maximum deviation from the least squares plane through the 11 non-hydrogen atoms is $-0.1478(12)$ Å for N1. The bond angles suggest sp^2 hybridization for the C and N atoms which contributes to the planarity of the molecule. The crystal packing is stabilized by intermolecular N—H \cdots O and N—H \cdots S hydrogen bonds (Fig. 2 and Table 1) forming a three-dimensional network.

2. Experimental

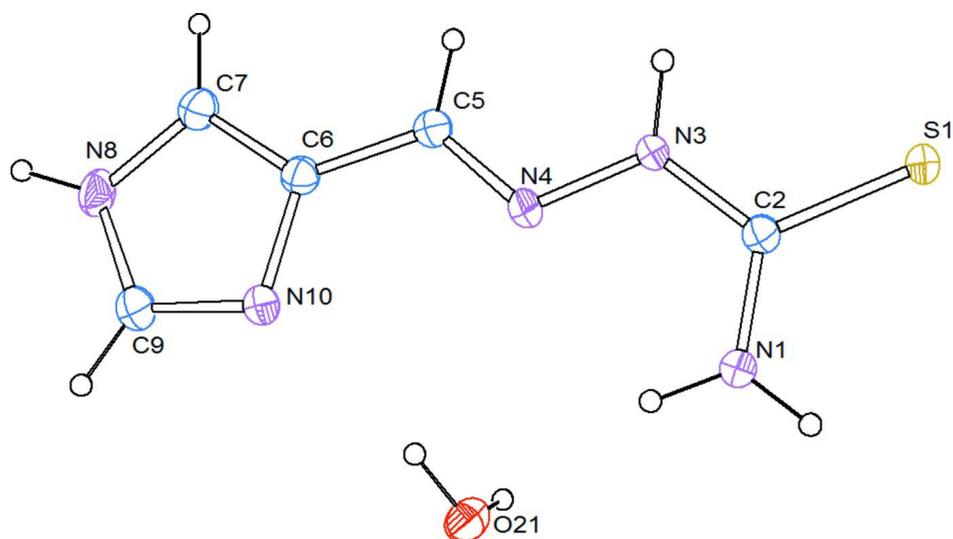
All the chemicals were purchased from Merck and were used as received. An equimolar amount of thiosemicarbazide 10 mmol (0.91 g) and imidazolecarboxaldehyde 10 mmol (0.96 g) were dissolved in a mixture of ethanol and water (30 ml, 50%) and refluxed for 5 h in the presence of a catalytic amount of glacial acetic acid. Yellow crystals suitable for X-ray analysis were obtained after slow evaporation of the solution.

3. Refinement

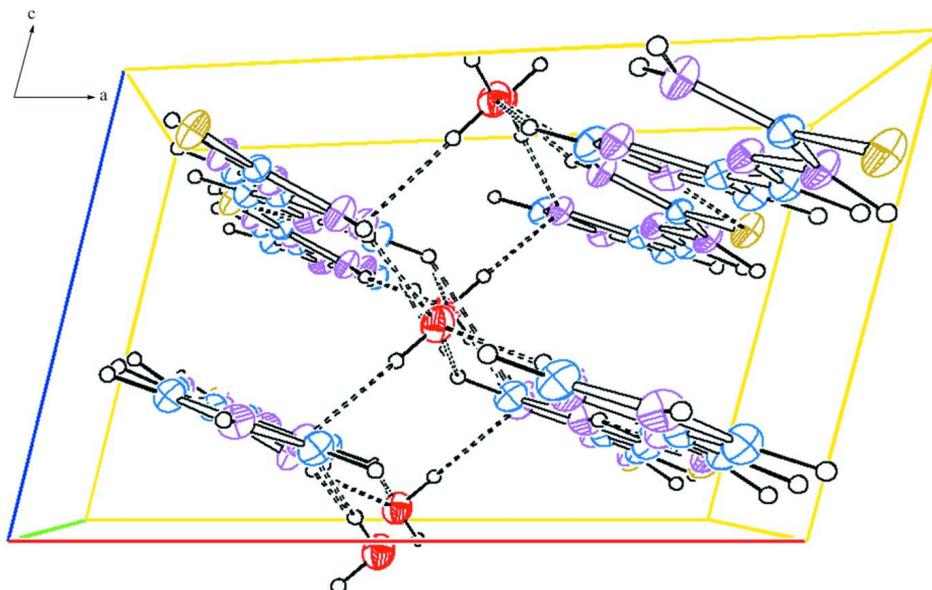
H atoms bonded to C atoms were placed in calculated positions with C—H = 0.95 Å and refined in a riding-model approximation with $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$. The H atoms bonded to O and N atoms were refined independently with fixed isotropic displacement parameters.

Computing details

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2006); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 2006); data reduction: *SAINT* (Bruker, 2006); program(s) used to solve structure: *SIR97* (Altomare *et al.*, 1999); program(s) used to refine structure: *SHELXL97* (Sheldrick, 2008); molecular graphics: *ORTEP-3 for Windows* (Farrugia, 1999); software used to prepare material for publication: *WinGX* publication routines (Farrugia, 2012) and *CRYSCAL* (T. Roisnel, local program).


Figure 1

The molecular structure of the title compound. Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.


Figure 2

Part of the crystal structure with hydrogen bonds shown as dashed lines.

(I)

Crystal data

$C_5H_7N_5S \cdot H_2O$

$M_r = 187.23$

Monoclinic, $P2_1/c$

$a = 10.8734 (5) \text{ \AA}$

$b = 11.2416 (5) \text{ \AA}$

$c = 7.0822 (3) \text{ \AA}$

$\beta = 75.601 (2)^\circ$

$V = 838.50 (6) \text{ \AA}^3$

$Z = 4$

$F(000) = 392$

$D_x = 1.483 \text{ Mg m}^{-3}$

Melting point: 0 K

Mo $K\alpha$ radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

Cell parameters from 3274 reflections

$\theta = 2.7\text{--}27.5^\circ$

$\mu = 0.35 \text{ mm}^{-1}$

$T = 150$ K
Prism, colourless

$0.4 \times 0.23 \times 0.16$ mm

Data collection

Bruker APEXII CCD
diffractometer
Graphite monochromator
CCD rotation images, thin slices scans
6537 measured reflections
1903 independent reflections

1726 reflections with $I > 2\sigma(I)$
 $R_{\text{int}} = 0.031$
 $\theta_{\text{max}} = 27.5^\circ$, $\theta_{\text{min}} = 3.5^\circ$
 $h = -13 \rightarrow 14$
 $k = -14 \rightarrow 13$
 $l = -9 \rightarrow 9$

Refinement

Refinement on F^2
Least-squares matrix: full
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.030$
 $wR(F^2) = 0.083$
 $S = 1.06$
1903 reflections
127 parameters
0 restraints
Primary atom site location: structure-invariant
direct methods

Secondary atom site location: difference Fourier
map
Hydrogen site location: inferred from
neighbouring sites
H-atom parameters not refined
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0438P)^2 + 0.2645P]$
where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.003$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.38 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.22 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$

Special details

Geometry. All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

Refinement. Refinement of F^2 against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on F^2 , conventional R-factors R are based on F , with F set to zero for negative F^2 . The threshold expression of $F^2 > 2\sigma(F^2)$ is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on F^2 are statistically about twice as large as those based on F , and R-factors based on ALL data will be even larger.

Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters (\AA^2)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
S1	-0.87437 (3)	0.64372 (3)	0.33879 (5)	0.02064 (13)
N1	-0.66924 (10)	0.51441 (11)	0.17680 (17)	0.0192 (3)
H1A	-0.6294 (19)	0.443 (2)	0.140 (3)	0.05*
H1B	-0.6319 (19)	0.583 (2)	0.135 (3)	0.05*
C2	-0.79042 (12)	0.51613 (11)	0.27634 (18)	0.0154 (3)
N3	-0.84841 (10)	0.41073 (10)	0.32669 (17)	0.0177 (2)
H3	-0.928 (2)	0.408 (2)	0.406 (3)	0.05*
N4	-0.77834 (10)	0.30715 (10)	0.28202 (16)	0.0170 (2)
C5	-0.84105 (12)	0.21003 (12)	0.32281 (19)	0.0168 (3)
H5	-0.9299	0.2125	0.38	0.02*
C6	-0.77714 (12)	0.09669 (12)	0.28214 (18)	0.0165 (3)
C7	-0.82981 (13)	-0.01458 (12)	0.3055 (2)	0.0203 (3)
H7	-0.9172	-0.0336	0.3521	0.024*
N8	-0.73164 (11)	-0.09260 (11)	0.24822 (17)	0.0214 (3)
H8	-0.743 (2)	-0.172 (2)	0.251 (3)	0.05*
C9	-0.62411 (13)	-0.02867 (13)	0.1925 (2)	0.0218 (3)
H9	-0.5421	-0.0627	0.1467	0.026*

N10	-0.64591 (10)	0.08743 (10)	0.20915 (17)	0.0191 (3)
O21	-0.50826 (10)	0.29013 (9)	-0.04044 (17)	0.0250 (2)
H21A	-0.552 (2)	0.3077 (19)	-0.118 (3)	0.05*
H21B	-0.552 (2)	0.237 (2)	0.038 (3)	0.05*

Atomic displacement parameters (\AA^2)

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{12}	U^{13}	U^{23}
S1	0.01797 (19)	0.01144 (19)	0.0285 (2)	0.00167 (11)	0.00184 (13)	0.00089 (13)
N1	0.0159 (5)	0.0133 (6)	0.0254 (6)	-0.0002 (4)	0.0004 (4)	0.0000 (5)
C2	0.0159 (6)	0.0146 (6)	0.0152 (6)	0.0002 (5)	-0.0030 (4)	-0.0003 (5)
N3	0.0154 (5)	0.0117 (6)	0.0224 (6)	0.0018 (4)	0.0025 (4)	-0.0001 (4)
N4	0.0174 (5)	0.0131 (6)	0.0185 (6)	0.0028 (4)	-0.0009 (4)	-0.0010 (4)
C5	0.0158 (6)	0.0158 (7)	0.0178 (6)	-0.0005 (5)	-0.0022 (5)	-0.0003 (5)
C6	0.0171 (6)	0.0162 (7)	0.0158 (6)	-0.0002 (5)	-0.0030 (5)	-0.0002 (5)
C7	0.0207 (6)	0.0163 (7)	0.0230 (7)	-0.0019 (5)	-0.0034 (5)	-0.0006 (5)
N8	0.0279 (6)	0.0114 (6)	0.0240 (6)	-0.0005 (5)	-0.0046 (5)	-0.0013 (5)
C9	0.0224 (7)	0.0167 (7)	0.0240 (7)	0.0032 (5)	-0.0015 (5)	-0.0012 (5)
N10	0.0177 (5)	0.0139 (6)	0.0233 (6)	0.0013 (4)	-0.0006 (4)	-0.0001 (4)
O21	0.0221 (5)	0.0221 (6)	0.0298 (6)	-0.0038 (4)	-0.0047 (4)	0.0068 (4)

Geometric parameters (\AA , $^\circ$)

S1—C2	1.6986 (13)	C6—C7	1.3685 (18)
N1—C2	1.3309 (17)	C6—N10	1.3955 (16)
N1—H1A	0.92 (2)	C7—N8	1.3630 (18)
N1—H1B	0.88 (2)	C7—H7	0.95
C2—N3	1.3480 (17)	N8—C9	1.3453 (18)
N3—N4	1.3844 (15)	N8—H8	0.90 (2)
N3—H3	0.90 (2)	C9—N10	1.3264 (18)
N4—C5	1.2816 (17)	C9—H9	0.95
C5—C6	1.4456 (18)	O21—H21A	0.83 (2)
C5—H5	0.95	O21—H21B	0.87 (2)
C2—N1—H1A	119.8 (13)	C7—C6—C5	127.99 (12)
C2—N1—H1B	118.5 (14)	N10—C6—C5	122.42 (12)
H1A—N1—H1B	121.2 (19)	N8—C7—C6	106.20 (12)
N1—C2—N3	117.63 (12)	N8—C7—H7	126.9
N1—C2—S1	123.18 (10)	C6—C7—H7	126.9
N3—C2—S1	119.18 (10)	C9—N8—C7	107.62 (12)
C2—N3—N4	118.96 (11)	C9—N8—H8	129.8 (14)
C2—N3—H3	120.5 (14)	C7—N8—H8	122.6 (14)
N4—N3—H3	119.7 (14)	N10—C9—N8	112.12 (12)
C5—N4—N3	115.68 (11)	N10—C9—H9	123.9
N4—C5—C6	120.23 (12)	N8—C9—H9	123.9
N4—C5—H5	119.9	C9—N10—C6	104.47 (11)
C6—C5—H5	119.9	H21A—O21—H21B	106 (2)
C7—C6—N10	109.59 (11)		
N1—C2—N3—N4	3.30 (18)	C5—C6—C7—N8	-179.86 (12)

S1—C2—N3—N4	-177.56 (9)	C6—C7—N8—C9	-0.07 (15)
C2—N3—N4—C5	-175.73 (11)	C7—N8—C9—N10	-0.24 (16)
N3—N4—C5—C6	180.00 (11)	N8—C9—N10—C6	0.43 (15)
N4—C5—C6—C7	-175.90 (13)	C7—C6—N10—C9	-0.46 (15)
N4—C5—C6—N10	3.9 (2)	C5—C6—N10—C9	179.72 (12)
N10—C6—C7—N8	0.33 (15)		

Hydrogen-bond geometry (Å, °)

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
N1—H1A...O21	0.92 (2)	2.34 (2)	3.2325 (16)	163.2 (18)
N8—H8...S1 ⁱ	0.90 (2)	2.51 (2)	3.3334 (13)	153.0 (18)
O21—H21B...N10	0.87 (2)	2.17 (2)	3.0399 (15)	172 (2)

Symmetry code: (i) $x, y-1, z$.

ANNEXE

Tableau I: Effet du temps de contact de Pb(II), Cu(II) et Cd(II) sur le ligand **4TICH**.

Temps (min)	Pb	Cu	Cd
	qt (mg/g)	qt (mg/g)	qt (mg/g)
0	0	0	0
10	29,4131435	29,2593647	29,0050383
20	29,4368018	29,2593647	29,0168675
30	29,5136911	29,2741512	29,0286966
60	29,4308872	29,2889376	28,9695509
120	29,4220153	29,2741512	28,9902519
180	29,4427163	29,3332968	29,1824754
240	29,4870756	29,3096386	29,0700986
300	29,481161	29,324425	29,0671413
360	29,5752464	29,3510405	29,2506791

Tableau II : Effet du temps de contact de Pb(II) sur le ligand **4TICH** à différents pH.

Temps (min)	pH=2.01	pH=3.06	pH=4.14
	qt (mg/g)	qt (mg/g)	qt (mg/g)
0	0	0	0
10	29,22092	29,2061336	29,2534502
20	29,2357065	29,2120482	29,2711939
30	29,2268346	29,2268346	29,2800657
60	29,262322	29,1883899	29,2682366
120	29,4427163	29,3066813	29,4368018
180	29,2978094	29,4870756	29,4013143
240	29,2002191	29,3480832	29,46046
300	29,3894852	29,3539978	29,3746988
360	29,3746988	-----	29,4989047

Tableau III: Effet du temps de contact de Pb(II) sur le ligand **4TICH** à différents pH (suite).

Temps (min)	pH=5.16	pH=6.06	pH=8.18
	qt (mg/g)	qt (mg/g)	qt (mg/g)
0	0	0	0
10	29,4131435	29,3924425	29,3865279
20	29,4368018	29,3983571	29,345126
30	29,5136911	29,4101862	29,4042716
60	29,4308872	29,4634173	29,283023
120	29,4220153	29,5107338	29,5255203
180	29,4427163	29,3894852	29,5048193
240	29,4870756	29,3865279	29,3421687
300	29,481161	29,4072289	29,4220153
360	29,5752464	29,324425	-----

Tableau IV: Effet du temps de contact de Cu(II) sur le ligand **4TICH** à différents pH.

Temps (min)	pH=1.8	pH=2.42	pH=3.03
	qt (mg/g)	qt (mg/g)	qt (mg/g)
0	0	0	0
10	29,283023	29,3628697	29,3332968
20	29,303724	29,3865279	29,345126
30	29,2978094	29,3953998	29,3480832
60	29,3303395	29,5553888	29,3865279
120	29,3007667	29,4013143	29,3569551
180	29,5479956	29,4161008	29,3539978
240	29,2948521	29,3687842	29,3746988
300	29,2948521	29,5196057	29,3510405
360	29,2771084	29,4870756	29,2978094

Tableau V :Effet du temps de contact de Cu(II) sur le ligand **4TICH** à différents pH (suite).

Temps (min)	pH=4.09	pH=5.71
	qt (mg/g)	qt (mg/g)
0	0	0
10	29,146988	29,2593647
20	29,1617744	29,2593647
30	29,1706462	29,2741512
60	29,064184	29,2889376
120	29,1410734	29,2741512
180	29,1647317	29,3332968
240	29,1440307	29,3096386
300	29,1558598	29,324425
360	29,1203724	29,3510405

Tableau VI : Effet du temps de contact de Cd(II) sur le ligand **4TICH** à différents pH.

Temps (min)	pH=2.07	pH=3.06	pH=4.05	pH=5.04
	qt (mg/g)	qt (mg/g)	qt (mg/g)	qt (mg/g)
0	0	0	0	0
10	28,6915663	29,36878	28,8808324	29.005
20	28,7359255	29,3421687	28,9488499	29.016
30	28,7625411	29,2859803	28,9222344	29.028
60	28,9843373	29,1174151	29,0523549	28.969
120	28,9843373	29,0493976	29,2031763	28.99
180	29,0937568	28,928149	28,7891566	29.182
240	29,0464403	29,0464403	28,8009858	29.070
300	29,1174151	28,6176342	28,9547645	29.067
360	29,1085433	28,7950712	28,7507119	28.960

Tableau VII: Effet du temps de contact de Pb(II) sur le ligand **4TICH** à différentes Températures.

Temps (min)	T=10°C	T=20°C	T=30°C
	qt (mg/g)	qt (mg/g)	qt (mg/g)
0	0	0	0
10	29,2504929	29,1203724	28,8601314
20	29,2445783	29,1322015	28,9754655
30	29,262322	29,1410734	28,8808324
60	29,2948521	29,1558598	29,1381161
120	29,3539978	29,1647317	29,5728368
180	29,1736035	29,2061336	28,9961665
240	29,1943045	29,2475356	29,241621
300	29,303724	29,2090909	29,1233297
360	28,9222344	29,2593647	29,0612267

Tableau VIII: Effet du temps de contact de Pb(II) sur le ligand **4TICH** à différentes Valeurs de Température (suite).

Temps (min)	T=40°C	T=50°C
	qt (mg/g)	qt (mg/g)
0	0	0
10	29,1943045	29,0967141
20	29,2061336	29,1351588
30	29,2120482	29,0878423
60	29,1972618	29,1883899
120	29,1410734	29,1795181
180	29,1292442	28,8778751
240	28,9872946	28,8364732
300	28,9222344	27,969989
360	28,7714129	-----

Tableau IX : Effet du temps de contact de Cu(II) sur le ligand **4TICH** à différentes Températures

Temps (min)	T=10°C	T=20°C	T=30°C
	qt (mg/g)	qt (mg/g)	qt (mg/g)
0	0	0	0
10	28,7507119	28,4254107	28,9547645
20	28,8542169	28,6915663	28,5791895
30	28,803943	28,6146769	28,3100767
60	29,5077766	28,4875137	29,1292442
120	29,4634173	28,5673604	29,5678094
180	29,4338445	28,8956188	29,0523549
240	29,5284775	29,0937568	29,1174151
300	29,501862	29,105586	28,8749179
360	29,4279299	-----	28,7714129

Tableau X : Effet du temps de contact de Cu(II) sur le ligand **4TICH** à différentes Température (suite).

Temps (min)	T=40°C	T=50°C
	qt (mg/g)	qt (mg/g)
0	0	0
10	28,8837897	29,0789704
20	28,9813801	29,0168675
30	28,9991238	28,9872946
60	29,0612267	28,9784228
120	28,0764513	28,667908
180	28,7566265	28,5200438
240	28,7773275	28,3840088
300	28,6117196	28,1208105
360	-----	28,3633078

Tableau XI : Effet du temps de contact de Cd(II) sur le ligand **4TICH** à différentes
Températures

Temps (min)	T=10°C	T=20°C	T=30°C
	qt (mg/g)	qt (mg/g)	qt (mg/g)
0	0	0	0
10	29,1765608	29,2386637	29,146988
20	29,1351588	29,2238773	29,1440307
30	29,1144578	29,2002191	29,1351588
60	29,0789704	29,1588171	29,0967141
120	29,0582694	29,1410734	29,0760131
180	29,0523549	29,105586	29,0789704
240	29,0405257	29,1085433	29,0523549
300	29,0316539	29,1824754	29,0671413
360	29,0168675	29,0050383	29,0346112

Tableau XII: Effet du temps de contact de Cd(II) sur le ligand **4TICH** à différentes
Températures (suite).

Temps (min)	T=40°C	T=50°C
	qt (mg/g)	qt (mg/g)
0	0	0
10	29,2120482	29,283023
20	29,1765608	29,2564074
30	29,1676889	29,2120482
60	29,1588171	29,0878423
120	29,1558598	29,105586
180	29,0907996	29,0730559
240	29,0730559	29,064184
300	29,043483	29,0464403
360	29,0079956	29,1351588

Tableau XIII: Cinétiques d'adsorption du plomb(II), cuivre(II) et cadmium(II) de l'eau usée d'ALZINC sur le ligand 4TICH à T= 25°C

Temps (min)	Pb	Cu	Cd
	qt (mg/g)	qt (mg/g)	qt (mg/g)
0	0	0	0
10	29,3924425	27,8487404	26,6273823
20	29,4131435	27,896057	26,6096386
30	29,4249726	27,8605696	26,3375685
60	29,4161008	28,9104053	26,6332968
120	29,5314348	28,9636364	26,7782037
180	29,5542059	28,6856517	26,4174151
240	29,5373494	28,730011	26,4765608
300	29,5077766	28,6915663	26,2133625
360	29,4900329	28,4313253	25,0659365

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M. Z. Al-Noaimi, H. Saadeh, S. F. Haddad, M. I. El-Barghouthi, M. El- Khateeb, R. J. Crutchley, *Polyhedron* 26 (2007) 3675-3685.
- [2] J. W. Smith, *The chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, S. Patai, Interscience, 1970.
- [3] E. G. Akgemci, H. Bingol, T. Atalay, M. Ersoz, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 673-679.
- [4] J. S. Casas, M. S. García-Tasende, J. Sordo, *Coord. Chem. Rev.* 209 (2000) 197-261.
- [5] Y. P. Tian, C. Y. Duan, C. Y. Zhao, Y. Xiao-Zeng, T. C. W. Mak, Z. Y. Zhang, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 1247-1252.
- [6] A. Castineiras, R. Carballo, T. Pérez, *Polyhedron* 20 (2001) 441-448.
- [7] Y. P. Tian, W. T. Yu, C. Y. Zhan, M. H. Jiang, Z. G. Cai, H. K. Fun, *Polyhedron* 21 (2002) 1217-1222.
- [8] P. M. Krishna, K. H. Reddy, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 4185–4190.
- [9] F. Basuli, S. M. Peng, S. Bhattacharya, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 1120-1127.
- [10] N. S. Shailendra, N. Bharti, M. T. Gonzalez Garza, D. E. Cruz-Vega, J. Castro Garza, K. Saleem, F. Naqvi, A. Azam, *Bioorg. Med. Chem. Letters* 11 (2001) 2675-2678.
- [11] M. Belicchi-Ferrari, S. Capacchi, F. Bisceglie, G. Pelosi, P. Tarasconi, *Inorg. Chim. Acta* 312 (2001) 81–87.
- [12] F. Basuli, M. Ruf, C. G. Pierpont, S. Bhattacharya, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 6113-6116.
- [13] Anayive Pérez-Rebolledo, I. C. Mendes, N. L. Speziali, P. Bertani, J. M. Resende, A. F. D. C. Alcântara, H. Beraldo, *Polyhedron* 26 (2007) 1449–1458.
- [14] E. Lopez-Torres, M. A. Mendiola, C. J. Pastor, B. S. Pérez, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 5222-5230.
- [15] M. C. Rodriguez-Argüelles, E. C. Lopez-Silva, J. Sanmartin, A. Bacchi, C. Pelizzi, F. Zani, *Inorg. Chim. Acta* 357 (2004) 2543–2552.

- [16] J. Marthakutty, V. Suni, M. R. Prathapachandra Kurup, M. Nethaji, A. Kishore, G. Bhat, *Polyhedron* 23 (2004) 3069–3080.
- [17] U. El-Ayaan, M. M. Youssef, S. Al-Shihry, *J. Mol. Struct.* 936 (2009) 213–219.
- [18] V. Philip, V. Suni, M. R. P. Kurup, M. Nethaji, *Polyhedron* 23 (2004) 1225-1233.
- [19] D. Kovala-Demertzi, J. R. Miller, N. Kourkoumelis, S. K. Hadjikakou, M. A. Demertzis, *Polyhedron* 18 (1999) 1005–1013.
- [20] V. Vrdoljak, J. Pisk, B. Prugovecki, D. Matkovic-Calogovic, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 4059–4064.
- [21] I. G. Santos, U. Abram, R. Alberto, E. V. Lopez, A. Sanchez, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 1834-1836.
- [22] U. El-Ayaan, M. M. Youssef, S. Al-Shihry, *J. Mol. Struct.* 936 (2009) 213–219.
- [23] C. Paek, S. O. Kang, J. Ko, *Organometallics* 16 (1997) 2110-2115.
- [24] T. S. Lobana, G. Bawa, R. J. Butcher, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 1488-1495.
- [25] M. X. Li, Y. Bai, B. G. Zhang, C. Y. Duan, J. Xu, Q. J. Meng, *Inorg.* (2005) 459-5466.
- [26] E. M. Jouad, M. Allain, M. A. Khan, G.M. Bouet, *J. Mol. Struct.* 604 (2002) 205-209.
- [27] M. Yildiz, H. Ünver, D. Erdener, A. Kiraz, N. O. Iskeleli, *J. Mol. Struct.* 919 (2009) 227–234.
- [28] Y. P. Tian, W. T. Yu, M. H. Jiang, S. Shanmuga Sundara Raj, P. Yang, H. K. Fun, *Acta Cryst. C* 55 (1999) 1639-1641.
- [29] C. Y. Duan, Y. P. Tian, C. Y. Zhao, X. Z. You, T. C. W. Mak, *Polyhedron* 16 (1997) 2857-2861.
- [30] E. M. Jouad, G. Larcher, M. Allain, A. Riou, G. M. Bouet, M. A. Khan, X. D. Thanh, *J. Inorg. Biochem.* 86 (2001) 565-571.
- [31] E. M. Jouad, M. Allain, M. A. Khan, G. M. Bouet, *Polyhedron* 24 (2005) 327-332.
- [32] J. Garcia-Tojal, L. Lezama, J. L. Pizarro, M. Insausti, M. I. Arriortua, T. Rojo, *Polyhedron* 18 (1999) 3703-3711.

- [33] W. S. Wu, W. D. Cheng, D. S. Wu, H. Zhang, Y. J. Gong, Y. Lu, *Inorg. Chem. Comm.* 9 (2006) 259-262.
- [34] Kalyan Couglu N., Rollas S., Yegenogly.; *Pharmazie*, 1992,47(10), 796-97
- [35] A. M. Abdel-Halim, Fekria S. Sayad, R. M. Abdel-Aziz, H. S. El-Dein; *Indian J.Heterocyclic Chen.*, **1994**, 3, 201-204
- [36] **Siatra T., Tsotinis A.**, Sambari C., Thomou H.; *Eur. J. Med. Chem.*, **30(2)**, 107-14 (**1995**); *Chem. Abstr.*, **1995**,123, 11798u
- [37] Teoh-Siang Guan, Ang Show- Hing, Ongchiwi; *J. Orgmet. Chem.*, **1999**, 580(1), 17-21; *Chem. Abstr.*, **1999**, 131, 73727a
- [38] Jin Shuhui, Chen Li, Zhang Zhenye, Liang Xiaomei; *Nongyaoxue Xuebao* **1(3)**, 88-90 (**1999**); *Chem. Abstr.*, **2001**, 135, 92383j
- [39] A. Rajasekaran and S.; Murugesan *J. Indian Chem. Soc.*, **2002**, 79(6), 544-45; *Chem. Abstr.*, **2002** ,137, 369945g
- [40] E. Silva Maria Joselice, Alves Antonio Jose, Silence C.; *Farmaco*, **1998** ,53(3), 241-243; *Chem. Abstr.*, **1998**, 129, 109012p
- [41] E. R. Dulanyan, T. R., Ovsepyan, G. M. Stepanyan, F. G Avsenyan.; *Khim. Farm. Zh.*, **1998**,32(7), 14-15; *Chem. Abstr.*, **1999**, 130, 24828^e
- [42] Krezel Izabella; *Acta Pol. Pharma.*, **1998**, 55(2), 125-28
- [43] N. Magalhaes, S. Santos, A. J. Alves, Alencer *Rev. Cienc, Farm.*, **1998**, 19(1), 49-66; *Chem. Abstr.*, **1999**, 130, 223025t.
- [44] Fedorova O. V., Mordovskoi G.G., Rusinov G. L.; *Khim-farm Zh.*, **1998**, 32(2), 11-12; *Chem. Abstr.*, **1998**, 129, 81555s
- [45] Alves Antonio Jose, Ramos Selma Veronica, E. Silva Maria Joselice; *Rev. Farm. Bioqym Uni. Sao Paulo*, **1998**, 34(2), 77-83; *Chem. Abstr.*, **1999**, 131, 116046x
- [46] D. K. DeForest, K. V. Brix and W. J. Adams, 2007 *Aquatic Toxicology*, 84 : 236–246.
- [47] G. M. Gadd. 1992. “Metals and microorganisms: A problem definition”. *FEMS Microb. Lett.* **100**:197-204.
- [48] D. H. Nies, 1999. Microbial heavy-metal resistance. *Applied Microbiology and Biotechnology.* 51:730-750.

- [49] E. Nieboer, D. H. S. Richardson, Environ. Pollut., (série B), 1, 3-26, (1980)
- [50] Blatt, H.G., Sykes, R.M. et Sweney, T.L. (1999) Management of toxic and hazardous wasters, Chelsea.
- [51] Direct exécutif N°93-160 Du 10 Juillet 1993 règlement les rejets effluent liquides industriels.
- [52] M. Crine, Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Turbune de l'eau, N°. 561 (1993) 3-19.
- [53] Jr. Hurlbut, C.S. et Klein, C., 1982. Manual de Mineralogía de Dana. Editorial Reverté, Barcelona, 564 pp.
- [54] Salvarredy A. Thèse de Doctorat de l'université de Toulouse, France, 2008.
- [55] INRS, 1998. Plomb et composés minéraux - Fiche toxicologique n°59, site INRS, accessible sur <http://www.inrs.fr/>, accédé le 01/08/2006.
- [56] INERIS, 2003. Plomb et ses dérivés - Fiches des données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, site INERIS, accessible sur <http://www.ineris.fr>, dernière mise à jour le 03/02/2003, accédé le 01/08/2006.
- [57] F. Métras, 2004. Mieux comprendre les métaux dans l'environnement. La lettre de l'APESA. 27, 1-5.
- [58] J.E. Fergusson, 1990. The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects, 1. Pergamon Press, Oxford, 614 pp.
- [59] T. Utsunomya, m. Tati, Int J. Epidemiol. 1993, 22 (1) pp 16-22.
- [60] R.S. Cotran, , V. Kumar, et S.L. Robbins, , 1990. Patologia ambiental, Patologia Estructural y Funcional. Interamericana-Mc Graw-Hill, Madrid, pp. 499-546.
- [61] Goyer, R.A., 1990. Transplacental transport of lead. Environmental Health Perspectives, 89: Pages: 101- 105.
- [62] Goyer, R.A. et Clarkson, T.W., 2001. Toxic effects of metals. In: D.C. Klassen (Ed.), Casarett and Doull's Toxicology: the Basic Science of Poisons. McGraw-Hill, New York, pp. 811-868.
- [63] Plumlee, G.S. et Ziegler, T.L., 2003. The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. In: B.S. Lollar (Ed.), Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 264-310.

- [64] Mahan, B.H., 1987. Química. Curso Universitario. Fondo Educativo Interamericano S. A.
- [65] INRS, 1997. Cadmium et composés minéraux - Fiche toxicologique n°60, site INRS, accessible sur <http://www.inrs.fr/>, accédé le 01/08/2006.
- [66] HSDB (2001) - Cadmium. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.
- [67] Wright D. A., and P. Welbourn. 2002. Environmental toxicology. Cambridge University Press. pp.274-280.
- [68] Shigematsu I., Kitamaru S., Takeuchi J., Minowa M., Nagai M., Usui T. and Fukushima M. (1982) 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.
- [69] ATSDR (1994) - Toxicological profiles for Cadmium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services.
<http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.
- [70] IARC (1993) - Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans - Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry. Lyon, France, International Agency for Research on Cancer, vol 58, pp. 119-237.
- [71] Alloway, B.J. et Ayres, D.C., 1997. Chemical Principles of Environmental Pollution. Blackie Academic and Profesional, an imprint of Chapman and Hall, London, 394 pp.
- [72] Nouvelles technologies de traitement des eaux usées Rapport du comité. Bibliothèque Nationale Edu. Québec, 2001 ISBN 2-550-38624-8. Envirodoq : ENV/2001/0452.
- [73] Mostapha Bouziani ; L'eau de la pénurie aux maladies ; Ed. Ibn Khaldoun, Septembre 2000 p 147.
- [74] Pitt, R. Clark, S. Parmer, K. Potential groundwater contamination from intentional and nonintentional stormwater infiltration –springfiel (USA) : US. Environnemental protection agency.1994, 187p.
- [75] Yaron, B. Calvet, R. Prost, R. soil pollution. Processes and dynamic. New York

springer.1996.313p.

- [76] Babiche, H et Stotosky, G. Heavy metal toxicity to microbe mediate ecology processes: a review and potential application to regulatory policies. Environ. Res,36, 111-137, 1985.
- [77] Colandini, V. Thèse de Doctorat Pau. Université de Pau et de pays de l'Adour.1997. 161p.
- [78] Alloway, B. J. Singh, B. Boucherau. The use of adsorptive minerals, to minimise the Uptake of cadmium by food crops on contaminated land. Compte rendu du 16^{ième} congrès mondial de science du sol. Montpellier. Août 1998.2p.
- [79] M.R. Malachowski, B. Dorsey, J.G. Sackett, R.S. Kelly, A.L. Ferko, R.N. Hardin, Inorg. Chim. Acta 249 (1996) 85-92.
- [80] E. Bowers, ion-exchange softening, chap, 10, in water quality and treatment, AWWA, McGraw-Hill, New York.1971.
- [81] Diard, P. Thèse de Doctorat de l'INSA Lyon, France, 1996.
- [82] Budries N, Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne. Thèse de Magister ENP Alger, (1997).
- [83] Azzoug, S. Thèse de magistère U.S.T.H Alger, 1995.
- [84] Ben Guella Bellkacem. Mémoire de Magistère, Catalyse et environnement, Université de Abou Baker Bel Kaïd. Tlemcen.1999.
- [85] B. Belkacem, thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 2009.
- [86] Degrémont ; Jérôme Monod ; Mémento technique de l'eau ; Ed. du cinquanteaire T1 ; (1989)
- [87] Herbrard-Labit, C. Thèse de Doctorat. Villeurbanne. INSA de Lyon, 1998, 306p.
- [88] Fiset, J.F. Blais, J. F. Ben Cheikh, R. Dayal Tyagi, R. Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur la sciure et les écorces de bois. REVUE DES SCIENCES DE L'EAU. Rev. Sci. Eau 13/3(2000) 323-347.
- [89] Randall J.M., Hautala E., Waiss Ac., 1974b. 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, pp. 329-334.

- [90] BENSAHA S. Mémoire de Magister, la décontamination des eaux usées sur un support naturel, Université de Abou Bakr Bel Kaïd, Tlemcen 2010.
- [91] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. (1985).
- [92] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31(1980), 385-427.
- [93] W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, Water Res. 25 (1991), 499-528.
- [94] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, Langmuir 14(1998), 1880-1886.
- [95] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron. 31 (1980) 33-62.
- [96] Rodier J. L'analyse de l'eau : Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer. 8^{ème} Edition. Dunod, Paris (2005).
- [97] La dégradation de la qualité de l'eau potable dans les réseaux. J. L. Celerier and J. A. Faby, v 100 (2004).
- [98] Paramètres gouvernant la prolifération bactérienne dans les réseaux de Distribution. Rev. Sci. Eau. L. Mathieu, et col., 5 (1992).
- [99] E. M. Jouad, G. M. Bouet, M. A. Khan, D. Dogaru, C. Mateescu, Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 182 (2007) 2705 - 2718.
- [100] J.R. Dyer, Spectroscopie d'absorption appliquée aux composés organiques (Dunod), 152, (1970).
- [101] Analyse Chimique, F. Rouessac and A. Rouessac, 6^e édition Dunod, Paris, 2004
- [102] 1. PRADYT, Patnaik .Dean's Analytical Chemistry Handbook (McGraw-Hill Handbooks). Second edition. 1114 p. 2004. ISBN: 0071410600.
- [103] K. Alomar, M. A. Khan, M. Allain, G. Bouet, Polyhedron 28 (2009) 1273-1281.
- [104] A.B.P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amesterdam, (1968).
- [105] W. Starosta and J. Leciejewicz, Acta Cryst. E62 (2006) m 2648.
- [106] J. Feng, L. Jian-feng, Z. Hong-ping , W. Jie-ying, Y. Jia-xiang ,T. Yu-peng, J. Min-hua, Journal of Molecular Structure 829 (2007) 202.
- [107] D. X. West, A E. Liberta, S. B. Padhye, R. C. Chikate, P. B. Sonawane, A. S.

- Kumbhar, R. G. Yerande, *Coord. Chem. Rev.* 123 (1993) 49.
- [108] G. Parkin, *Chem. Commun.* 1971 (2000).
- [109] M. Doring, M. Ciesielski, O. Walterand, H. Górls, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2002) 1615.
- [110] P. Malatesta, G. P. Accinelli, G. P. Quaglia, *Ann. Chim. Rome* 49 (1959) 397.
- [111] I. C. Logan, M. P. Fox, I. H. Morgan, A. M. Makohon, C. I. Pfau, *J. Gen. Virol.* 28(1975) 271.
- [112] Y. Tian, C. Duan, C. Zhao, X. You, *Inorg. Chem.*, **36** (1997) 1247.
- [113] *Crystal Structure Analysis, Molecular Enraf-Nonius (MOLLEN)*, (1990), Delft Instruments X-ray Diffraction B. V. Rontnenweg 1 2624 BD Delft, The Netherlands.
- [114] I.C. Mendes, L.R. Teixeira, R. Lima, H. Beraldo, N.L. Speziali, D.X. West, *J. Mol. Struct.*, **559** (2001) 355.
- [115] D. Wu, C. He, C. Duan, X. You, *Acta Crystallogr. C*, **56** (2000) 1336.
- [116] H. Beraldo, R. Lima, L.R. Teixeira, A.A. Moura, D.X. West, *J. Mol. Struct.*, **559** (2001) 99.
- [117] E. Bermejo, R. Carballo, A. Castineiras, R. Dominguez, C. Maichle-Mössmer, J. Strähle, D.X. West, *Polyhedron*, **18** (1999) 3695.
- [118] Y. Tian, C. Duan, C. Zhao, X. You, *Inorg. Chem.*, **36** (1997) 1247.
- [119] G.D. Andreotti, P. Damiano, G. Fava, M. Nardelli, P. Sgarabotto, *Acta Crystallogr. B*, **26** (1970) 1005.
- [120] A. Kalman, G. Argay, M. Czulger, *Cryst. Struct. Commun.*, **1**(1972) 375.
- [121] E. M. Jouad, A. Riou, M. Allain, M. A. Khan, G. M. Bouet, *Polyhedron* 20 (2001) 67-74.
- [122] K. Alomar, A. Landreau, M. Kempf, M. A. Khan, M. Allain, G. Bouet, *J. Inorg. Biochem.* 104 (2010) 397-404.
- [123] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, pp 3533-3539.
- [124] S. Lagergren S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Vetenskapsakad. Handbook*, 24, 1-39.
- [125] Ho Y.S. (1995). Adsorption of heavy metals from waste streams by peat. Thèse de Doctorat, Université de Birmingham, U.K.

ملخص

تم تصميم العمل في هذه الأطروحة لاختبار ليقان عضوي من أجل إزالة المعادن الثقيلة عبر المعقدات . وقد تم اختيار الليقان ثيو سميكاربازون إמידازول-3- كاربوكسالدهيد بالنظر لهيكلها المسنن تحتل عدة مواقع مانحة قادرة على مخلبية المعادن الثقيلة في الماء .
حركية التثبيت المدروسة على ثيو سميكاربازون لاميدازول-3- كاربوكسالدهيد تبين أن الليقان هو مثبت جيد للملوثات المعدنية في محلول مائي وقد أكدت هذه النتيجة في سياق معالجة مياه الصرف الصحي.

Résumé

Les travaux réalisés dans ce mémoire ont pour but de tester un ligand organique dans le but d'éliminer des métaux lourds par complexation. Le choix du ligand Thiosemicarbazone de l'imidazole-3-carboxaldéhyde été effectué vu sa structure polydentate, possédant plusieurs sites potentiels donneurs susceptible de chélater les métaux lourds dans l'eau. Les cinétiques d'adsorption étudiées sur la thiosemicarbazone de l'imidazole-3-carboxaldéhyde, montrent que ce ligand est un bon adsorbant des polluants métalliques en solution aqueuse. Ce résultat a été confirmé dans un cadre de dépollution d'une eau usée.

Abstract

The works in this thesis are designed to test an organic ligand in order to remove heavy metals by complexation. The choice of the thiosemicarbazone imidazole-3-carboxaldehyde ligand was done seen its polydentate structure, with several potential donor sites capable of chelating heavy metals in water. The studied adsorption kinetics of the thiosemicarbazone imidazole-3-carboxaldehyde show that the ligand is a good adsorbent of metal contaminants in aqueous solution. This result was confirmed in a context of remediation of waste water.