



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMEN



MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie de l'environnement

Par :

Mme MEDJDOUB Fatiha
Melle HABRI Fatiha Amina

Sur le thème

Conception et Application d'un ligand dérivé de l'histidine pour la remédiation des métaux lourds en milieux aqueux.

Soutenu publiquement le 17 Juin 2025 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme GUELLIL-CHIBOUB FELLAH FatimaZohra	Professeure	Université de Tlemcen	Présidente
Mme BOUZINA Lila	MCB	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mr GENFOUD Fouad	MCA	Université de Tlemcen	Examineur
Mme BELFILALI IMENE	MCA	Université de Tlemcen	Encadrante

Dédicace

*Je dédie ce travail à l'homme de ma vie mon exemple éternel , à toi
papa.*

À la lumière de mes jours, maman que j'adore.

A mon mari

A mes filles Chaïmaa et Yassmine

A mon fils Mohammed

A mes frères et mes sœurs

A mon amie Abla

MEDJDOUB Fatiha

Dédicace

Louange et remerciements à Dieu seul.

C'est avec un cœur rempli de gratitude et de reconnaissance que je dédie ce travail aux prunelles de mes yeux, à ma raison d'être : mes chers parents.

Je témoigne tout particulièrement ma profonde reconnaissance à ma mère, bougie lumineuse sur le chemin de ma vie, pour sa présence constante et son soutien indéfectible, même dans les moments les plus sombres.

À mon frère Nadir et à mes petites sœurs, Imene et Meryem, pour leur affection et leur encouragement.

À ma grand-mère Zoukha, pour son appui tout au long de mon parcours.

À mes tantes bien-aimées, mes sœurs de cœur Tema et Meryem, qui m'ont toujours soutenu(e), sans oublier Hiba ainsi que mes oncles.

À mes ami(e)s, qui ont toujours cru en moi et ont été une source inépuisable de force.

HABRI Fatiha Amina

REMERCIEMENTS

Ce travail de master a été réalisé au Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) de l'Université Aboubakr Belkaid – Tlemcen.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame Imane BELFILALI, Maître de conférences à l'Université Aboubakr Belkaid – Tlemcen, pour ses encouragements, ses précieux conseils et son accompagnement tout au long de ce travail.

J'adresse également mes sincères remerciements à Madame Fatima Zohra GELLIL-CHIBOUB FELLAH, Professeure à l'Université Aboubakr Belkaid – Tlemcen, qui nous a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Mes remerciements vont également à Monsieur Fouad GUENFOUD et Madame Leila BOUZINA, Maîtres de conférences à l'Université Aboubakr Belkaid – Tlemcen, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je souhaite enfin remercier Monsieur Mohammed BOUZIANI, technicien au sein du LCIE, pour son aide précieuse au laboratoire.

Table des matières

INTRODUCTION	1
--------------------	---

Chapitre I

Etude Bibliographique

I. L'histidine	4
I.1 Introduction	4
I.2 Occurrence naturelle	4
I.2.1 Chez les organismes vivants	5
I.2.2 Dans les aliments	5
I.2.3 Dans les protéines naturelles	5
I.2.4 Dans le métabolisme humain	5
I.3 Potentiel pharmacologique de l'histidine	6
I.3.1 Activité antioxydante	6
I.3.2 Action anti-inflammatoire	6
I.3.3 Précurseur de l'histamine	6
I.3.4 Précurseur Soutien dans les maladies métaboliques	7
I.3.5 Propriétés anticancéreuses	7
I.4 Applications environnementales de l'histidine	8
I.4.1 Traitement des eaux usées et de la pollution par les métaux lourds	8
I.4.2 Remédiation des sols pollués	8
I.4.3 Développement de biocapteurs environnementaux	8
I.4.4 Activité antioxydante dans le traitement environnemental	9
I.4.5 Catalyse verte	9
I.4.6 Systèmes de contrôle des odeurs et du pH	9
I.4.7 Biofilms protecteurs contre la pollution	9
I.5 Exemples de dérivés d'histidine utilisés pour la remédiation environnementale	9
I.6 Modifications structurales d'histidine pour améliorer la complexation	10
II. Métaux et environnement	10
II.1 Introduction	10
II.2 Propriétés physiques et chimiques importantes des métaux lourds	11
II.2.1 Propriétés physiques	11

II.2.2	<i>Propriétés Chimiques</i>	12
II.3	Sources de pollution.....	14
II.3.1	<i>Origines industrielles</i>	14
II.3.2	<i>Rejets agricoles</i>	14
II.3.3	<i>Sources domestiques et naturelles</i>	14
II.4	Impacts sur l'environnement et la santé.....	15
II.4.1	<i>Impacts sur les Écosystèmes Aquatiques et Terrestres</i>	15
II.4.2	<i>Toxicité pour l'Homme</i>	15
II.5	Remédiation en milieux aqueux.....	15
II.5.1	<i>Interactions Ligand-Métal</i>	15
II.5.2	<i>Thermodynamique et cinétique de la complexation</i>	16
II.6	Facteurs influents sur la complexation.....	17
II.6.1	<i>Effet du pH</i>	17
II.6.2	<i>Température et Temps de Contact</i>	17
II.6.3	<i>Concentration Initiale des Métaux</i>	17
II.7	Facteurs avantages des ligands dérivés de l'histidine	18
II.7.1	<i>Écocompatibilité et biodégradabilité</i>	18
II.7.2	<i>Efficacité et coût relativement bas</i>	18

Chapitre II :

Techniques et Méthodes Expérimentales

1.	Synthèse du ligand 2[(E){[4(diméthylamino)phényl]méthylidène}amino]-3-(1H-imidazol-4-yl)propanoïque acid (His1)	20
2.	Caractérisation.....	20
i.	<i>Spectroscopie UV-Visible</i>	20
ii.	<i>Spectroscopie Infra-Rouge IR</i>	21
iii.	<i>Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN</i>	22
iv.	<i>Spectroscopie de masse SM</i>	23
v.	<i>Spectroscopie d'absorption atomique SAA</i>	23
vi.	<i>Étude cinétique de la complexation : protocole expérimental</i>	24

Chapitre III :

Résultats et Discussions

I.	Le ligand His1	26
I.1	Étude Structurale et Fonctionnelle du Ligand His1	26
I.2	Étude Spectroscopique du Ligand His1	26

I.2.1	Interprétation du Spectre Infrarouge (IR)	26
I.2.2	Étude du spectre RMN ^1H	30
I.2.3	Etude du spectre de masse	32
I.2.4	Etude du spectre électronique	33
II.	Paramètres cinétiques du processus de complexation	34
II.1	Étude de la dépendance cinétique au temps de contact	34
II.2	Effet du pH	35
II.3	Effet de la température	36
II.4	Analyse thermodynamique de la complexation des métaux par le ligand His1	38
III.	Élaboration et Évaluation du Matériau Chitosane-Ligand His1	40
III.1	Synthèse du Support Fonctionnalisé (Chitosane + Ligand His1)	40
III.2	Cinétique d'adsorption : influence du temps de contact	40
III.3	Effet du pH	41
III.4	Effet de la température	43
	Conclusion	46
	Références bibliographiques	48

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Représentation schématique de la structure de l'histidine	4
Figure 2: Sphère de coordination et de complexation	16
Figure 3: Spectroscopie Infrarouge : Analyse dans le Domaine Électromagnétique	22
Figure 4: Spectre IR du ligand His1	29
Figure 5: Spectre RMN ^1H du ligand His1	32
Figure 6: Spectre de masse du ligand His1	33
Figure 7: Spectre UV-visible du ligand His1	34
Figure 8: Évaluation de la cinétique de complexation des métaux Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} par le ligand His1	35
Figure 9: Influence du pH sur le comportement de complexation du ligand His1 envers les trois métaux lourds	36
Figure 10: Effet de la température sur l'équilibre de complexation des trois métaux avec le ligand His1	37
Figure 11: Courbe de Van't Hoff : $\text{Ln}(K_c)$ en fonction de $1/T$	38
Figure 12: Évolution de la quantité adsorbée ($q_{\square}$) en fonction du temps de contact : comparaison His1 vs chitosane-His1	41
Figure 13: Variation de la capacité d'élimination du Cu^{2+} en fonction du pH : His1 seul vs chitosane-His1	42
Figure 14: Variation de la capacité d'élimination du Cu^{2+} en fonction de la température: His1 seul vs chitosane-His1	43

Liste Des Tableaux

Tableau 1: Propriétés physiques du ligand His1	26
Tableau 2: Données spectrales infrarouges du ligand His1 (cm ⁻¹)	27
Tableau 3: Données RMN ¹ H du ligand His1	30
Tableau 4: Données	38

Liste Des Abréviations

EtOH : Ethanol

IR : infrarouge

His1 : Ligand base d'histidine

LCIE : Laboratoire de chimie inorganique et environnement

MeOH : Méthanol

MS : Spectroscopie de masse ppm : Partie par million

RMN : Résonance magnétique nucléaire

S : soluble

Sc : soluble à chaud

SAA : spectrométrie d'adsorption atomique

Sc : soluble à chaud

UV-Vis : UV visible

pI : un point isoélectrique

DMF :Diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

Introduction Générale

INTRODUCTION

La pollution des milieux aqueux par les métaux lourds constitue une problématique environnementale majeure, posant de graves risques pour la santé humaine, les écosystèmes et les ressources en eau. Les métaux lourds tels que le plomb, le cadmium, et le mercure sont non seulement toxiques, mais également bioaccumulables, ce qui exacerbe leurs effets à long terme sur la chaîne alimentaire. Ces contaminants, issus principalement des activités industrielles, minières et agricoles, nécessitent des solutions innovantes pour leur élimination efficace et durable.

Parmi les approches développées pour la remédiation des métaux lourds, l'utilisation de composés chimiques capables de complexer ces ions toxiques a suscité un intérêt croissant. En particulier, les ligands dérivés de composés biologiques, tels que l'histidine, présentent des avantages notables. En raison de leurs structures chimiques, ces ligands offrent des sites de coordination spécifiques pour les métaux, favorisant une interaction sélective et une efficacité accrue dans les procédés de dépollution.

Dans ce contexte, la conception d'un ligand innovant dérivé de l'histidine représente une démarche prometteuse. Outre ses propriétés de complexation, ce type de ligand pourrait également offrir une biodégradabilité avantageuse, réduisant ainsi l'impact environnemental des technologies employées. L'objectif de cette étude est de développer un ligand capable de chélater efficacement les métaux lourds en milieu aqueux tout en évaluant son efficacité à travers des paramètres clés tels que le pH, la température et la durée de contact.

En combinant les concepts de chimie organique, analytique et environnementale, cette recherche vise à proposer une solution durable et adaptée aux défis posés par la pollution des eaux, contribuant ainsi à la préservation des ressources hydriques et à la protection des écosystèmes.

Dans ce mémoire, notre travail est organisé en trois volets principaux :

La première partie est consacrée à l'étude des notions fondamentales liées aux ligands dérivés d'histidine et à leur capacité de complexation, ainsi qu'une revue détaillée sur la problématique des métaux lourds dans l'environnement et les différentes stratégies de dépollution existantes.

La deuxième partie, intitulée *Techniques et Méthodes Expérimentales*, présente les conditions expérimentales adoptées ainsi que la démarche suivie pour la synthèse du ligand étudié. Cette section décrit également les techniques utilisées pour la caractérisation structurale et spectroscopique du composé.

La troisième partie, correspondant à la section *Résultats et Discussion*, regroupe l'ensemble des données expérimentales obtenues, incluant la caractérisation du ligand ainsi que son application dans le traitement des solutions aqueuses contaminées par des métaux lourds tels que le cuivre, le nickel et le zinc. Elle comporte également une étude comparative avec un système chitosane–ligand, dans le but d'évaluer l'effet d'un support biopolymère sur l'efficacité de la dépollution.

Enfin, une conclusion générale vient clore ce travail, en résumant les principales contributions de cette recherche et en proposant des perspectives pour de futurs développements dans le domaine.

Chapitre I :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. L'histidine**I.1 Introduction**

L'histidine (figure 1) est un acide aminé essentiel appartenant à la famille des α -aminés. Sa structure chimique est composée d'un squelette commun à tous les acides aminés, incluant un groupe amine (NH_2) et un groupe carboxyle (COOH) liés à un atome de carbone α , ainsi qu'une chaîne latérale spécifique contenant un noyau imidazole. Cette dernière confère à l'histidine des propriétés chimiques uniques, notamment sa capacité à participer à des interactions acido-basiques et à former des complexes de coordination avec divers ions métalliques. Le noyau imidazole agit comme un donneur de doublets électroniques, permettant à l'histidine de se lier efficacement aux métaux lourds, tels que le plomb (Pb^{2+}), le cuivre (Cu^{2+}) ou le cadmium (Cd^{2+}) [1].

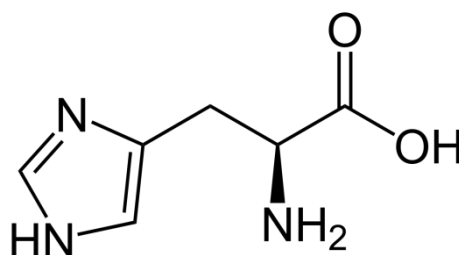


Figure 1 : Représentation schématique de la structure de l'histidine

L'histidine présente un point isoélectrique (pI) d'environ 7,6, ce qui signifie qu'elle est globalement neutre à un pH légèrement basique. À des pH plus acides, le groupe imidazole est protoné, augmentant son affinité pour les cations métalliques. Ces caractéristiques rendent l'histidine et ses dérivés particulièrement intéressants pour des applications dans la remédiation environnementale, où leur fonctionnalité polyvalente favorise la complexation chimique en milieux aqueux. En outre, sa biodégradabilité et son faible impact écologique renforcent son potentiel comme un bon ligand dans des procédés durables [2].

I.2 Occurrence naturelle

L'histidine est un acide aminé essentiel, naturellement présent dans divers organismes vivants :

I.2.1 Chez les organismes vivants

- **Humains et animaux** : L'histidine est un acide aminé essentiel pour les enfants et conditionnellement essentiel pour les adultes. Il est impliqué dans la synthèse de l'hémoglobine et la formation de l'histamine.
- **Plantes** : Les plantes produisent l'histidine dans leurs tissus comme élément constitutif des protéines.
- **Micro-organismes** : Les bactéries et les champignons synthétisent également l'histidine comme partie de leurs métabolismes des acides aminés.

I.2.2 Dans les aliments

L'histidine est présente dans des aliments riches en protéines, notamment :

- Produits d'origine animale : viande, poisson, œufs et produits laitiers.
- Légumineuses : pois chiches, lentilles, soja.
- Céréales complètes : riz brun, blé entier.
- Noix et graines : amandes, graines de sésame, graines de tournesol.

I.2.3 Dans les protéines naturelles

L'histidine est un constituant naturel des protéines comme :

- **Hémoglobine** : Présente dans les globules rouges, jouant un rôle clé dans le transport de l'oxygène.
- **Histones** : Protéines associées à l'ADN dans le noyau des cellules, essentielles pour la régulation de l'expression génétique.
- **Enzymes** : Nombreuses enzymes nécessitent de l'histidine dans leur site actif.

I.2.4 Dans le métabolisme humain

- Elle est convertie en histamine, un médiateur important dans les réponses immunitaires et inflammatoires.
- Elle contribue à la régulation du pH à travers sa capacité de tampon dans les systèmes biologiques.

L'histidine joue donc un rôle fondamental dans la biologie et est disponible naturellement dans divers contextes alimentaires et biologiques.

I.3 Potentiel pharmacologique de l’histidine***I.3.1 Activité antioxydante***

L'histidine et ses dérivés, comme les ligands histaminiques, possèdent une capacité remarquable à neutraliser les radicaux libres. Cette propriété est attribuée à leur aptitude à chélater les métaux de transition tels que le fer (Fe^{2+}) et le cuivre (Cu^{2+}), qui catalysent les réactions de Fenton, produisant des espèces réactives de l'oxygène (ROS). En stabilisant ces ROS, l'histidine prévient les dommages oxydatifs aux lipides, protéines et ADN, des phénomènes liés au vieillissement prématuré et à des pathologies comme les maladies cardiovasculaires et neurodégénératives (Alzheimer, Parkinson)[3, 4].

Des études ont montré que les suppléments à base d'histidine réduisent les marqueurs du stress oxydatif chez des patients souffrant d'obésité et de diabète de type 2, soulignant son rôle protecteur. De plus, les dérivés synthétiques de l’histidine pourraient être utilisés comme antioxydants naturels dans des applications pharmacologiques et alimentaires [5, 6].

I.3.2 Action anti-inflammatoire

L'histidine peut réguler l'inflammation en modulant les voies immunitaires. Elle agit sur les cytokines pro-inflammatoires (comme le $\text{TNF-}\alpha$ et l'IL-6) en diminuant leur production et favorise les cytokines anti-inflammatoires (comme l'IL-10). Cette action est médiée par sa capacité à stabiliser les membranes cellulaires et à réduire l'activation des macrophages[7].

Les effets anti-inflammatoires de l’histidine sont explorés dans le traitement des maladies auto-immunes (arthrite rhumatoïde, lupus) et des inflammations chroniques liées à l’obésité ou au syndrome métabolique. Elle présente également un intérêt pour la réduction des inflammations gastro-intestinales[8].

I.3.3 Précurseur de l'histamine

L'histidine est transformée en histamine par l’histidine décarboxylase. L'histamine joue un rôle crucial dans divers processus physiologiques :

- **Système immunitaire** : L'histamine est un médiateur clé dans les réactions allergiques et les défenses contre les pathogènes.

- **Régulation gastrique** : Elle stimule la sécrétion d'acide chlorhydrique via les récepteurs H_2 dans l'estomac, ce qui la rend essentielle pour la digestion.
- **Système nerveux** : Par les récepteurs H_3 , elle module les cycles veille-sommeil et les fonctions cognitives. Les antagonistes H_3 sont explorés pour traiter les troubles du sommeil et certains troubles neurodégénératifs.
- **Modulation inflammatoire** : Les récepteurs H_4 sont liés aux réactions immunitaires, ouvrant la voie à de nouvelles approches thérapeutiques pour les maladies inflammatoires chroniques.

I.3.4 Précurseur Soutien dans les maladies métaboliques

L'histidine joue un rôle dans la régulation métabolique en influençant la sensibilité à l'insuline et le métabolisme des lipides. Des recherches ont démontré que l'administration d'histidine peut :

- Améliorer la tolérance au glucose et augmenter la sensibilité à l'insuline.
- Réduire l'accumulation de lipides dans le foie et les tissus adipeux, prévenant ainsi la stéatose hépatique.

Ces propriétés positionnent l'histidine comme un candidat intéressant pour la prise en charge de l'obésité, du diabète de type 2 et des troubles associés[9].

I.3.5 Propriétés anticancéreuses

L'histidine et ses dérivés peuvent inhiber la prolifération des cellules cancéreuses par plusieurs mécanismes :

- **Chélation des métaux** : En privant les cellules tumorales de certains métaux essentiels (comme le fer et le cuivre), l'histidine limite leur croissance.
- **Modulation du stress oxydatif** : Les propriétés antioxydantes de l'histidine réduisent les dommages oxydatifs qui favorisent l'initiation et la progression des tumeurs.
- **Induction de l'apoptose** : Certains dérivés d'histidine peuvent activer des voies apoptotiques, conduisant à la mort des cellules cancéreuses.

Ces mécanismes en font un outil prometteur pour le développement de thérapies anticancéreuses ciblées, notamment dans les cancers où le métabolisme du fer joue un rôle crucial, comme les cancers du sein et du poumon[10-12].

I.4 Applications environnementales de l'histidine**I.4.1 Traitement des eaux usées et de la pollution par les métaux lourds**

L'histidine possède un groupe imidazole qui agit comme un site donneur d'électrons, capable de complexer des ions métalliques. Ce processus permet de :

- **Éliminer les métaux lourds toxiques** tels que le plomb (Pb^{2+}), le cadmium (Cd^{2+}), et le cuivre (Cu^{2+}) des eaux usées, réduisant leur impact sur l'environnement et la santé humaine.
- **Améliorer l'efficacité d'adsorbants** comme les polymères ou les matériaux nanostructurés fonctionnalisés avec des groupes histidiniques, augmentant la capacité de capture des polluants.

De plus des membranes ou des résines échangeuses d'ions imprégnées d'histidine sont efficaces pour piéger les métaux dans les installations de traitement des eaux[13].

I.4.2 Remédiation des sols pollués

Dans les sols contaminés, l'histidine peut être utilisée pour mobiliser les métaux lourds, facilitant leur extraction par des plantes dans des processus de phytoremédiation.

- En formant des complexes solubles avec les ions métalliques, elle réduit leur toxicité pour les plantes, permettant un assainissement plus efficace[14].
- Associée à des amendements organiques ou inorganiques, elle peut améliorer la biodisponibilité des métaux pour la capturer [15].

I.4.3 Développement de biocapteurs environnementaux

Les propriétés de l'histidine, notamment sa capacité à interagir avec les ions métalliques et les composés organiques, la rendent idéale pour :

- Détecter des polluants spécifiques dans les eaux ou les sols, comme les métaux lourds (Hg^{2+} , Zn^{2+}).
- Fabriquer des électrodes modifiées avec des films d'histidine pour identifier rapidement les contaminants en temps réel[16].

I.4.4 Activité antioxydante dans le traitement environnemental

Les dérivés d'histidine, en neutralisant les radicaux libres, peuvent prévenir ou limiter les réactions de dégradation nocives dans l'environnement, telles que l'oxydation des polluants organiques en sous-produits toxiques. De plus les histidines peuvent être utilisées dans des systèmes de traitement biologique, elle agit pour stabiliser les effluents et réduire les impacts sur les écosystèmes[17].

I.4.5 Catalyse verte

L'histidine joue un rôle dans la dégradation des polluants organiques grâce à son implication dans des systèmes catalytiques respectueux de l'environnement car les complexes métalliques d'histidine peuvent accélérer la décomposition de composés toxiques comme les pesticides, rendant ces substances moins nocives[18].

I.4.6 Systèmes de contrôle des odeurs et du pH

En tant que tampon naturel, elle régule le pH dans des plages compatibles avec la vie aquatique. L'histidine peut stabiliser le pH des effluents industriels ou des eaux acides, réduisant ainsi la corrosion et les effets nocifs sur les écosystèmes aquatiques[19].

I.4.7 Biofilms protecteurs contre la pollution

Les solutions contenant de l'histidine peuvent être utilisées pour :

- Former des biofilms sur des surfaces immergées, réduisant l'exposition des écosystèmes aquatiques aux contaminants.
- Protéger les écosystèmes fragiles en créant des barrières contre la propagation de polluants.

I.5 Exemples de dérivés d'histidine utilisés pour la remédiation environnementale

Les dérivés d'histidine possèdent des propriétés chimiques modifiées qui augmentent leur efficacité dans des applications de remédiation. Voici quelques exemples :

- **Histidine-gel de silice**

Ce matériau est synthétisé en greffant des molécules d'histidine sur la surface de la silice[20]. Il est utilisé pour :

- L'adsorption sélective des métaux lourds tels que Pb^{2+} , Cu^{2+} , et Cd^{2+} .

- La récupération des métaux précieux comme l'or (Au^{3+}) ou l'argent (Ag^+).

- ***Histidine-polymères chélatants***

Ces polymères sont fonctionnalisés avec des groupes histidiniques pour capturer des ions métalliques dans l'eau. Appliqué pour la purification des eaux contaminées dans les mines ou les installations industrielles[21].

I.6 Modifications structurelles d'histidine pour améliorer la complexation

Les modifications structurelles de l'histidine visent à améliorer sa capacité de complexation avec les ions métalliques en augmentant le nombre et l'efficacité des sites de coordination. Parmi ces modifications, on retrouve l'alkylation ou l'acylation du groupe amine ou du noyau imidazole, qui augmente la solubilité et la réactivité de la molécule. De plus, le greffage de l'histidine sur des matrices solides, telles que des polymères, des nanoparticules ou des matériaux carbonés, permet d'augmenter sa stabilité et sa surface active pour l'adsorption. Des dérivés, comme la N-méthylhistidine ou la histidine-PEGylée, présentent une meilleure affinité pour certains métaux lourds, tels que Pb^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} , grâce à des ajustements stériques et électroniques autour du site de coordination. Ces modifications optimisent non seulement la capture sélective des ions métalliques dans des milieux aqueux complexes, mais également la recyclabilité des matériaux utilisés, rendant ces approches plus durables pour les applications environnementales[22].

II. Métaux et environnement

II.1 Introduction

Les métaux lourds sont un groupe de métaux et de métalloïdes ayant une densité relativement élevée (supérieure à 5 g/cm^3) et pouvant être toxiques même à de faibles concentrations. Ces éléments se trouvent naturellement dans l'environnement, mais leur concentration peut augmenter en raison des activités humaines telles que l'industrie, l'agriculture, et l'exploitation minière.

Exemples courants de métaux lourds : plomb (Pb), mercure (Hg), cadmium (Cd), arsenic (As), cuivre (Cu), zinc (Zn), nickel (Ni), chrome (Cr).

II.2 Propriétés physiques et chimiques importantes des métaux lourds**II.2.1 Propriétés physiques**Densité élevée :

- Les métaux lourds ont une densité supérieure à 5 g/cm³, ce qui leur confère une masse volumique importante par rapport à d'autres métaux légers comme l'aluminium ou le magnésium.
- Exemple :
 - Plomb (Pb) : 11,34 g/cm³
 - Mercure (Hg) : 13,53 g/cm³
 - Cadmium (Cd) : 8,65 g/cm³

Point de fusion et d'ébullition :

- Ces métaux possèdent généralement des points de fusion et d'ébullition élevés, bien que certains comme le mercure soient liquides à température ambiante.
- Exemple :
 - Mercure : Point de fusion -38,83 °C (liquide à T ambiante).
 - Chrome : Point de fusion 1907 °C.

Conductivité thermique et électrique :

Les métaux lourds, tels que le cuivre, le plomb et le mercure, présentent des propriétés variées de conductivité thermique et électrique en raison de leur structure électronique et de leurs liaisons métalliques. Le cuivre, par exemple, est un excellent conducteur de chaleur et d'électricité grâce à ses électrons libres hautement mobiles, ce qui le rend idéal pour les applications électriques et thermiques. En revanche, des métaux comme le plomb et le mercure affichent des conductivités plus faibles, mais restent utiles dans des applications spécifiques, telles que les batteries pour le plomb et les interrupteurs pour le mercure. Ces propriétés, bien que moins performantes que celles des métaux légers comme l'argent, font des métaux lourds des matériaux incontournables dans les domaines industriels et technologiques.

II.2.2 Propriétés Chimiques

Réactivité chimique :

Les métaux lourds se distinguent par une réactivité chimique variable, influencée par leurs états d'oxydation multiples et leur affinité pour certains ligands. Par exemple, le plomb et le mercure sont relativement peu réactifs dans des conditions normales, formant des couches d'oxydes passivants qui les protègent de la corrosion. En revanche, des métaux comme le chrome ou le cuivre réagissent facilement avec les acides pour former des sels ou des complexes. Leur forte affinité pour les groupements soufre, azote, et oxygène favorise leur liaison avec des molécules biologiques, ce qui explique leur toxicité et leur accumulation dans l'environnement. Ces propriétés les rendent utiles en chimie de coordination, mais soulèvent des préoccupations environnementales[23].

Formation de complexes :

Les métaux lourds ont une forte tendance à former des complexes stables en se liant à des ligands contenant des atomes donneurs comme l'oxygène, l'azote ou le soufre. Cette propriété est due à leurs états d'oxydation multiples et à leur capacité à accepter des paires d'électrons non liantes. Par exemple, le cuivre forme des complexes tels que $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, utilisés en chimie analytique. Ces interactions jouent un rôle clé dans des domaines variés, notamment la dépollution de l'eau, la chimie médicinale, et la bioremédiation, mais elles peuvent également augmenter la mobilité et la toxicité des métaux dans l'environnement.

Corrosion et oxydation :

Certains métaux lourds présentent des comportements variés face à la corrosion et à l'oxydation en fonction de leur nature chimique et des conditions environnementales. Par exemple, le fer s'oxyde rapidement en présence d'humidité et d'oxygène, formant des oxydes de fer hydratés (rouille), ce qui fragilise sa structure et accélère sa dégradation. En revanche, des métaux comme le plomb montrent une plus grande résistance à la corrosion grâce à la formation d'une couche protectrice d'oxyde à leur surface. Lorsque le plomb entre en contact avec l'air ou l'eau contenant de l'oxygène, une fine pellicule d'oxyde de plomb (PbO) se forme, limitant la progression de l'oxydation. Cette passivation naturelle ralentit la dégradation du métal, mais ne l'empêche pas totalement, surtout en présence d'acides ou de conditions environnementales agressives. Ce phénomène illustre l'importance de comprendre

les mécanismes d'oxydation pour anticiper les impacts environnementaux et assurer une gestion appropriée des métaux lourds dans divers contextes.

Solubilité dans l'eau :

La solubilité des métaux lourds dans l'eau dépend fortement de la nature des composés formés et des conditions environnementales telles que le pH, la température et la présence d'autres ions. Par exemple, le plomb peut former des sels solubles, comme le nitrate de plomb $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$, qui se dissout facilement dans l'eau et augmente la toxicité du milieu. À l'inverse, il peut également produire des composés peu solubles, tels que le sulfate de plomb (PbSO_4) , qui précipitent et limitent leur mobilité dans l'environnement. Ces variations de solubilité jouent un rôle crucial dans la dispersion des métaux lourds, influençant leur impact écologique et leur traitement dans les eaux usées.

Caractère amphotère :

Le caractère amphotère de certains métaux lourds, comme le zinc (Zn) et l'aluminium (Al), leur permet de se comporter à la fois comme des acides et des bases selon les conditions chimiques du milieu. Par exemple, le zinc peut réagir avec des acides forts pour produire des sels et de l'hydrogène, mais il peut également interagir avec des bases fortes pour former des complexes solubles, tels que le zincate $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Ce double comportement chimique est particulièrement important dans les processus industriels et environnementaux, car il influence leur réactivité, leur solubilité et leur comportement dans les solutions aqueuses.

Caractère toxique et bioaccumulation :

Les métaux lourds sont toxiques en raison de leur capacité à interagir avec les enzymes et les protéines biologiques, perturbant ainsi les fonctions normales des cellules. Ils se lient souvent aux groupes fonctionnels essentiels, comme les groupes thiols (-SH) des protéines, inhibant l'activité enzymatique et altérant les processus métaboliques. Leur toxicité est aggravée par leur tendance à s'accumuler dans les organismes vivants, un phénomène appelé bioaccumulation. Ce processus peut entraîner des concentrations élevées dans les tissus, provoquant des effets chroniques tels que des dommages neurologiques, rénaux et hépatiques, tout en affectant les écosystèmes à travers la chaîne alimentaire.

II.3 Sources de pollution

Les sources de pollution par les métaux lourds sont variées et peuvent être classées en trois grandes catégories : industrielles, agricoles et domestiques/naturelles.

II.3.1 Origines industrielles

Les activités industrielles, telles que la métallurgie, les industries chimiques, l'extraction minière et le traitement des minerais, sont parmi les principales sources de pollution par les métaux lourds. Ces processus libèrent dans l'environnement des éléments comme le plomb, le cadmium, le mercure et le zinc sous forme de particules ou de rejets liquides. Les effluents industriels non traités ou mal gérés contaminent les sols, les cours d'eau et même les nappes phréatiques, contribuant à une pollution durable et difficile à éliminer.

II.3.2 Rejets agricoles

Dans le domaine agricole, l'utilisation d'engrais phosphatés, riches en métaux comme le cadmium, et l'emploi de pesticides contenant du cuivre, du mercure ou de l'arsenic constituent une source significative de contamination. Ces produits chimiques, lorsqu'ils s'accumulent dans les sols ou sont lessivés par les eaux de pluie, pénètrent les écosystèmes aquatiques, perturbant les organismes vivants et les chaînes alimentaires.

II.3.3 Sources domestiques et naturelles

Les activités domestiques, telles que l'utilisation de piles, de batteries, de peintures ou de produits ménagers, peuvent également libérer des métaux lourds dans l'environnement, notamment par le biais des déchets non recyclés. Par ailleurs, certaines sources naturelles, telles que les éruptions volcaniques, les intempéries et l'érosion des roches, peuvent libérer des métaux lourds comme le mercure ou l'arsenic dans l'air, l'eau et les sols, bien que leur contribution soit généralement moins importante que celle des activités humaines.

II.4 Impacts sur l'environnement et la santé**II.4.1 Impacts sur les Écosystèmes Aquatiques et Terrestres**

Les métaux lourds, lorsqu'ils sont libérés dans l'environnement, ont des effets dévastateurs sur les écosystèmes aquatiques et terrestres. Dans les milieux aquatiques, ces éléments toxiques s'accumulent dans les sédiments et perturbent la vie des organismes aquatiques en affectant leur croissance, leur reproduction et leur survie. Par exemple, le mercure peut être transformé en méthylmercure, une forme hautement toxique qui s'accumule dans les poissons et remonte la chaîne alimentaire, affectant ainsi les prédateurs, y compris les humains. Sur terre, les métaux lourds contaminent les sols, réduisent leur fertilité et nuisent aux microorganismes bénéfiques, ce qui perturbe les cycles naturels de décomposition et de régénération. Les plantes absorbent également ces métaux, ce qui peut altérer leur développement et introduire des toxines dans la chaîne alimentaire terrestre.

II.4.2 Toxicité pour l'Homme

Chez l'homme, l'exposition aux métaux lourds peut provoquer une toxicité aiguë ou chronique en fonction de la durée et de la dose d'exposition. Ces métaux, tels que le plomb, le mercure, le cadmium et l'arsenic, sont reconnus pour leurs effets neurotoxiques, perturbant le système nerveux et entraînant des troubles cognitifs, des retards de développement et des maladies neurodégénératives. Certains, comme le cadmium et l'arsenic, sont également classés comme cancérogènes, augmentant le risque de cancers du poumon, de la vessie et de la peau. De plus, les métaux lourds affectent les systèmes rénaux, hépatiques et immunitaires, provoquant des maladies chroniques et une sensibilité accrue aux infections. Ces impacts combinés posent des défis majeurs en matière de santé publique, nécessitant des stratégies de prévention et de remédiation adaptées[24].

II.5 Remédiation en milieux aqueux**II.5.1 Interactions Ligand-Métal**

Le principe de la chélation repose sur la capacité d'un ligand à interagir avec un métal lourd pour former un complexe stable (figure 2). Les ligands, qui possèdent des sites donneurs d'électrons comme des atomes d'azote, d'oxygène ou de soufre, établissent des liaisons covalentes ou ioniques avec les cations métalliques. Ces interactions permettent de piéger les

métaux lourds, réduisant leur mobilité et leur toxicité dans l'environnement. Par exemple, un ligand avec plusieurs groupes fonctionnels, tels que les amines ou les thiols, peut se lier simultanément à un métal en formant un complexe multidenté, ce qui augmente la stabilité du complexe. Ces interactions jouent un rôle clé dans les applications environnementales et biomédicales, telles que la décontamination des eaux usées ou la réduction de la toxicité des métaux lourds dans l'organisme.

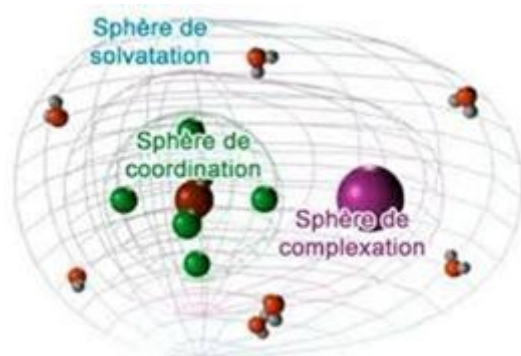


Figure 2: Sphère de coordination et de complexation

II.5.2 Thermodynamique et cinétique de la complexation

La formation des complexes métal-ligand est gouvernée par des principes thermodynamiques et cinétiques. Thermodynamiquement, la stabilité du complexe dépend de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) associée à la réaction, qui est influencée par des facteurs tels que le pH, la température, la force ionique du milieu et la nature chimique du ligand et du métal. Un complexe est considéré comme stable lorsque ΔG est négatif, indiquant une réaction spontanée.

Sur le plan cinétique, la vitesse à laquelle le complexe se forme est déterminée par l'énergie d'activation nécessaire pour établir les liaisons métal-ligand. Certains complexes se forment rapidement (complexes cinétiquement labiles), tandis que d'autres nécessitent plus de temps pour atteindre l'équilibre (complexes cinétiquement inertes). Une compréhension approfondie de ces paramètres est essentielle pour concevoir des ligands efficaces capables de cibler et de chélater spécifiquement les métaux lourds dans des conditions environnementales variées.

II.6 Facteurs influents sur la complexation**II.6.1 Effet du pH**

Le pH est l'un des facteurs les plus déterminants dans le processus de complexation des métaux lourds. Il influence à la fois la charge des cations métalliques et l'état ionisé des ligands. À des pH faibles (milieu acide), les ligands peuvent être protonés, réduisant leur capacité à interagir avec les métaux. De même, certains métaux lourds, tels que le fer ou le zinc, restent majoritairement sous forme de cations libres dans des milieux acides, limitant la formation de complexes. À des pH élevés (milieu alcalin), les ligands déprotonés présentent une affinité accrue pour les métaux, facilitant ainsi la complexation. Toutefois, un pH trop élevé peut entraîner la précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes, réduisant leur disponibilité pour la chélation. L'optimisation du pH est donc essentielle pour maximiser l'efficacité du processus.

II.6.2 Température et Temps de Contact

La température joue un rôle clé dans la thermodynamique et la cinétique de la complexation. Une augmentation de la température peut accélérer la formation des complexes en augmentant la vitesse des interactions entre les métaux et les ligands. Cependant, une température trop élevée peut altérer la stabilité des complexes formés. Le temps de contact, quant à lui, détermine le degré de saturation du ligand par le métal. Un temps de contact insuffisant peut limiter la complexation, tandis qu'un temps plus long favorise l'établissement d'un équilibre thermodynamique. Ces paramètres doivent être ajustés en fonction des caractéristiques des métaux et des ligands pour garantir une complexation efficace.

II.6.3 Concentration Initiale des Métaux

La concentration initiale des métaux influe sur l'efficacité de la complexation en déterminant la disponibilité des ions métalliques pour interagir avec les ligands. À faibles concentrations, la complexation est souvent efficace car le ligand est en excès, permettant une capture rapide et complète des métaux. À des concentrations élevées, la saturation des sites actifs des ligands peut survenir, diminuant l'efficacité globale du processus. Il est donc important d'équilibrer la concentration des métaux avec la capacité chélatante des ligands pour maximiser l'efficacité de l'interaction. Ce facteur est particulièrement pertinent dans les applications environnementales, où les concentrations de métaux peuvent varier considérablement selon les sources de pollution.

II.7 Facteurs avantages des ligands dérivés de l'histidine**II.7.1 Écocompatibilité et biodégradabilité**

Les ligands dérivés de l'histidine se distinguent par leur caractère écocompatible et leur biodégradabilité. En tant que composés organiques naturels ou inspirés de structures biologiques, ces ligands s'intègrent harmonieusement dans l'environnement sans générer de produits toxiques après usage. Leur dégradation naturelle en sous-produits non polluants limite l'impact environnemental, ce qui en fait une solution durable pour des applications comme la décontamination des eaux usées ou l'agriculture. De plus, leur synthèse à partir de l'histidine, un acide aminé facilement disponible, renforce leur attrait en tant qu'alternative verte face aux composés chimiques traditionnels souvent nuisibles[25].

II.7.2 Efficacité et coût relativement bas

Les ligands dérivés de l'histidine combinent une grande efficacité à un coût modéré, ce qui les rend attrayants pour diverses applications industrielles et environnementales. Leur structure chimique permet une forte affinité pour les métaux lourds grâce à des sites actifs capables de former des complexes stables. En même temps, leur production ne nécessite pas de technologies sophistiquées ni de réactifs coûteux, ce qui contribue à réduire les coûts de fabrication. Cette combinaison d'efficacité et d'accessibilité économique favorise leur adoption à grande échelle, notamment dans les pays en développement, où les solutions abordables et performantes sont cruciales pour répondre aux défis environnementaux.

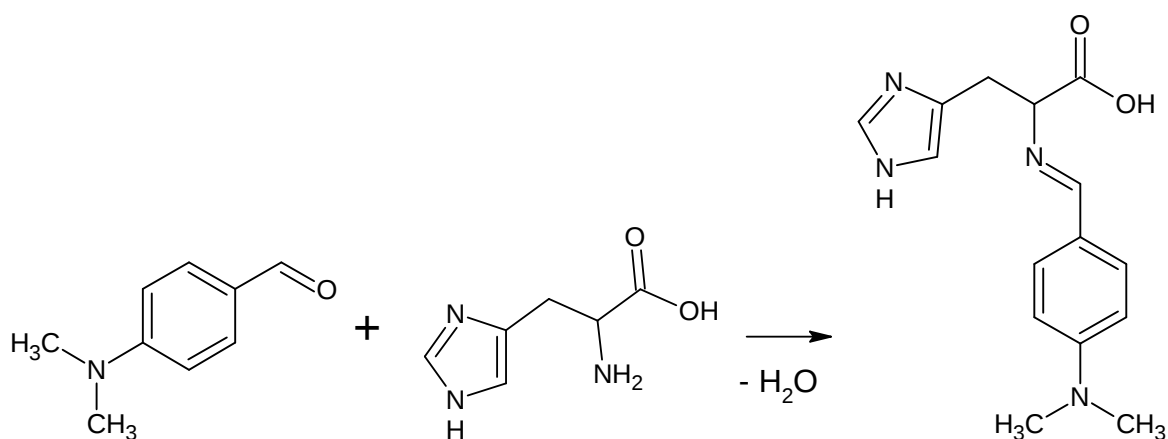
Chapitre II :

Techniques et Méthodes Expérimentales

Les produits utilisés dans cette étude sont l'histidine, le diméthylaminobenzaldéhyde, l'éthanol, ainsi que les nitrates de nickel, de cuivre et de zinc. Ces substances, disponibles dans le commerce, ont été sélectionnées comme réactifs principaux pour la synthèse du ligand et pour la réalisation des expériences de complexation cinétique.

1. Synthèse du ligand 2[(E){[4(diméthylamino)phenyl]methylidene}amino]-3-(1H-imidazol-4-yl)propanoic acid (His1)

Le ligand His1 (Schème 1) est obtenu par condensation de 0,1492 g (10^{-3} mol) de diméthylaminobenzaldéhyde avec 0,155 g (10^{-3} mol) d'histidine dans un mélange équimolaire d'eau et d'éthanol. Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant cinq heures. Après refroidissement et évaporation partielle du solvant, des cristaux orange en forme d'aiguilles se forment.



Schème 1. Synthèse du ligand His1

2. Caractérisation

Dans le cadre de cette étude, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées, telles que la spectroscopie UV-visible, la spectroscopie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire du proton (^1H RMN), la spectrométrie de masse, et la spectrophotométrie d'absorption atomique.

i. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique analytique largement utilisée pour étudier les propriétés électroniques des molécules. Elle repose sur l'absorption de la lumière dans la région ultraviolette (200–400 nm) et visible (400–800 nm) du spectre électromagnétique. Lorsqu'un échantillon est exposé à cette lumière, les électrons peuvent être

excités d'un niveau d'énergie fondamental à un niveau d'énergie excité, produisant ainsi un spectre d'absorption caractéristique [26]. Cette méthode est particulièrement utile pour analyser les composés organiques, les complexes métalliques et les biomolécules, car elle permet d'obtenir des informations sur les transitions électroniques, la structure moléculaire et les interactions ligand-métal. De plus, la spectroscopie UV-Visible est employée pour déterminer quantitativement la concentration d'une espèce en solution grâce à la loi de Beer-Lambert, qui relie l'absorbance à la concentration. Dans ce travail, la spectroscopie UV-Visible a été utilisée pour caractériser le ligand synthétisé et étudier ses interactions avec les ions métalliques [27].

ii. Spectroscopie Infra-Rouge IR

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode essentielle pour l'analyse structurale des composés organiques et inorganiques. Elle repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge par les molécules, entraînant l'excitation des vibrations moléculaires, telles que les étirements et les déformations des liaisons chimiques. Chaque type de liaison (C=O, C=N, N-H, O-H, etc.) absorbe à des fréquences spécifiques, générant un spectre caractéristique qui peut être interprété pour identifier les groupes fonctionnels présents dans une molécule [28].

Dans le cadre de ce travail, la spectroscopie IR a été utilisée pour plusieurs raisons. Tout d'abord, elle a permis de confirmer la formation du ligand à partir des réactifs initiaux, en mettant en évidence l'apparition de bandes caractéristiques du groupement imine (C=N), résultant de la condensation entre l'aldéhyde et l'histidine. De plus, l'analyse des spectres IR avant et après complexation avec les ions métalliques (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) a fourni des informations précieuses sur l'implication de certains groupes fonctionnels (comme les amines ou les carboxyles) dans la coordination. En effet, le déplacement ou la variation d'intensité des bandes caractéristiques, notamment celles associées aux vibrations N-H, C=N ou COO^- , témoigne de l'interaction entre le ligand et les métaux [29].

Ainsi, la spectroscopie infrarouge s'est révélée être un outil simple, rapide et non destructif pour suivre à la fois la synthèse du ligand et la formation des complexes métalliques, contribuant ainsi à l'interprétation structurale globale des produits obtenus.

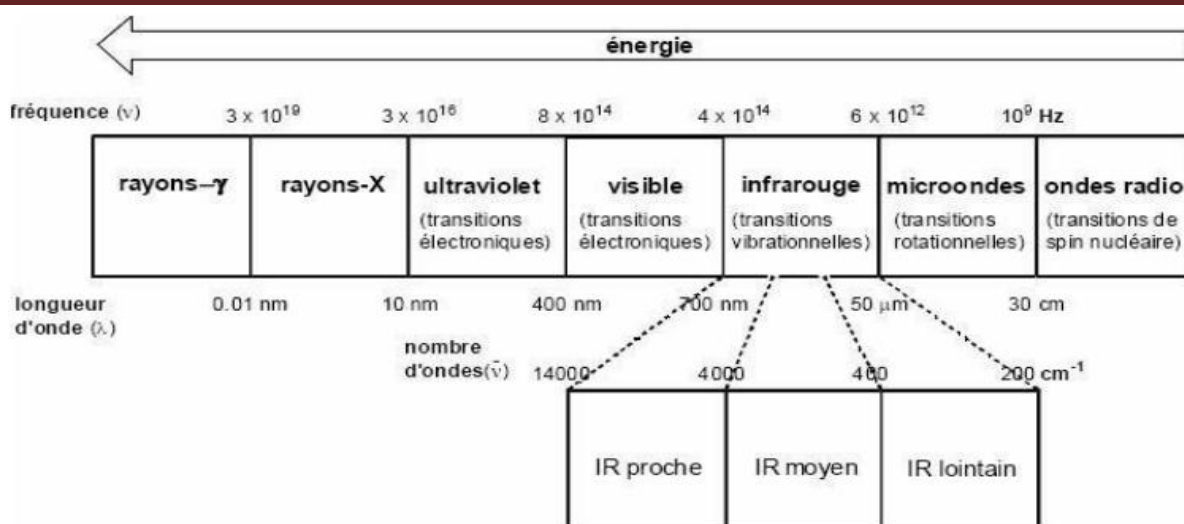


Figure 3: Spectroscopie Infrarouge : Analyse dans le Domaine Électromagnétique

iii. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique analytique puissante utilisée pour élucider la structure fine des molécules organiques et inorganiques. Elle repose sur l'interaction des noyaux atomiques possédant un spin nucléaire (comme ^1H ou ^{13}C) avec un champ magnétique externe. Lorsqu'ils sont soumis à une irradiation radiofréquence appropriée, ces noyaux absorbent l'énergie et passent à un état d'excitation, produisant des signaux caractéristiques qui peuvent être interprétés pour obtenir des informations sur leur environnement chimique [30].

Dans cette étude, la spectroscopie RMN du proton (^1H RMN) a été utilisée principalement pour confirmer la structure du ligand synthétisé. L'analyse du spectre a permis d'identifier les différents types de protons présents (protons aromatiques, aliphatiques, fonctionnels) et de vérifier la formation de la liaison imine ($\text{C}=\text{N}$) issue de la réaction de condensation. Les déplacements chimiques observés (δ , en ppm) fournissent des indications précises sur l'environnement électronique des atomes d'hydrogène, permettant de confirmer l'intégrité de la structure attendue [31].

De plus, l'utilisation de la RMN a permis de détecter d'éventuelles impuretés ou sous-produits de réaction, garantissant ainsi la pureté du ligand avant son utilisation dans les expériences de complexation. La RMN s'est donc révélée être un outil essentiel pour valider la réussite de la synthèse, compléter les informations obtenues par spectroscopie IR, et assurer une caractérisation structurale rigoureuse du ligand.

iv. Spectroscopie de masse SM

La spectroscopie de masse (SM) est une technique d'analyse qui permet de déterminer la masse moléculaire et de fournir des informations précises sur la structure des molécules. Elle repose sur l'ionisation des composés analytiques suivie de la séparation des ions en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Après ionisation, les ions produits sont dirigés vers un analyseur qui mesure leur masse relative, permettant d'obtenir un spectre caractéristique où chaque pic correspond à un fragment moléculaire ou à la molécule entière [32].

Dans cette étude, la spectroscopie de masse a été utilisée principalement pour confirmer la masse moléculaire du ligand synthétisé. L'apparition d'un pic correspondant à la masse attendue a validé la réussite de la synthèse. De plus, l'analyse des fragments secondaires a permis de proposer des voies possibles de fragmentation du ligand, renforçant ainsi l'interprétation de sa structure. Cette technique s'est révélée complémentaire aux autres méthodes spectroscopiques, apportant une preuve supplémentaire sur l'identité et la pureté du composé étudié.

v. Spectroscopie d'absorption atomique SAA

La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est une technique analytique couramment utilisée pour la détermination quantitative des éléments métalliques présents à l'état de traces dans divers échantillons, notamment environnementaux, biologiques et industriels. Elle repose sur le principe selon lequel les atomes libres à l'état fondamental absorbent la lumière à des longueurs d'onde spécifiques qui leur sont propres. Lorsqu'un échantillon contenant un métal est introduit dans une flamme ou un four à graphite, les atomes métalliques sont atomisés et exposés à un rayonnement lumineux émis par une lampe à cathode creuse spécifique à l'élément analysé. Si l'énergie de ce rayonnement correspond à une transition électronique de l'atome, une partie de la lumière est absorbée, et cette absorbance est proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon, selon la loi de Beer-Lambert [33].

La SAA présente plusieurs avantages, notamment une grande sensibilité, une bonne sélectivité et une précision élevée pour l'analyse des métaux lourds tels que le plomb (Pb), le cuivre (Cu), le cadmium (Cd), le zinc (Zn), etc. Elle est particulièrement utile pour les études environnementales visant à évaluer la contamination des eaux, des sols ou des produits alimentaires. Deux modes d'atomisation sont principalement utilisés : la flamme air-acétylène

pour des analyses rapides de concentrations modérées, et le four graphite (ou four électrothermique) pour les très faibles concentrations [34].

Dans le cadre de ce travail, la SAA a été utilisée pour quantifier les concentrations résiduelles des métaux lourds après traitement des solutions aqueuses par le ligand étudié. Cette méthode a permis d'évaluer l'efficacité de la complexation et de déterminer les pourcentages d'élimination de chaque ion métallique. La calibration a été effectuée à l'aide de solutions standards, et chaque mesure a été répétée pour assurer la fiabilité des résultats.

vi. Étude cinétique de la complexation : protocole expérimental

Dans le but d'étudier la cinétique de complexation, une série d'expériences a été réalisée en utilisant 0,1 g du ligand His1 introduit dans un bécher contenant 100 mL d'une solution aqueuse d'un métal lourd à une concentration de 100 mg/L (ppm). Le mélange a été maintenu sous agitation magnétique constante à température ambiante, afin d'assurer une bonne homogénéité du système. À des intervalles de temps définis, de petits volumes de solution ont été prélevés, filtrés, puis analysés pour déterminer la concentration résiduelle du métal en solution.

La quantité de métal complexée à chaque instant a été calculée en utilisant l'équation suivante :

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

Où :

- C_0 et C_t représentent 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 du ligand (g)

- qt : quantité de métal complexé par le ligand (mg/g)

Cette approche permet de suivre l'évolution de la complexation en fonction du temps et d'évaluer la capacité de la complexation du ligand à l'équilibre, information essentielle pour modéliser la cinétique et comprendre les mécanismes régissant l'interaction métal-ligand.

Chapitre III :

Résultats et Discussions

I. Le ligand His1

I.1 Étude Structurale et Fonctionnelle du Ligand His1

Dans le cadre de cette étude, le ligand His1 a été synthétisé en laboratoire et isolé sous forme de cristaux orange, stables à l'air et présentant un point de fusion de 128 °C, ce qui témoigne de sa stabilité thermique. Afin de confirmer sa structure et d'évaluer ses propriétés physico-chimiques, une caractérisation approfondie a été menée à l'aide de techniques spectroscopiques variées.

Les propriétés physiques du ligand His1 obtenu par synthèse sont présentées dans le tableau (1) ci-après :

Tableau 1: Propriétés physiques du ligand His1

Ligand	Formule	Couleur	F°C	Solubilité					
				H ₂ O	MeOH	EtOH	DMF	DMSO	Acétone
His1	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₂	Orange	128	S	S	S	Ps	Sc	Sc

S : soluble

Ps : peu soluble

SC : soluble à chaud

I.2 Étude Spectroscopique du Ligand His1

I.2.1 Interprétation du Spectre Infrarouge (IR)

Le spectre infrarouge du ligand **His1** a été enregistré à l'état solide par la technique ATR (Attenuated Total Reflectance). L'analyse a été réalisée au sein de notre laboratoire Chimie Inorganique et Environnement « LCIE ». Ce spectre révèle un ensemble caractéristique de bandes d'absorption, dont les principales sont synthétisées dans le tableau (2).

Tableau 2: Données spectrales infrarouges du ligand His1 (cm^{-1})

Spectre Infrarouge	
. $\nu(\text{N-H})$	3418,69
. $\nu(\text{O-H})$ (carboxylique)	2927,79
. $\nu(\text{C-H})$ aromatique	3009,18
. $\nu(\text{C-H})$ aliphatique	2900,45
. $\nu(\text{C=O})$ acide carboxylique	1716,17
. $\nu(\text{C=N})$ imine	1462,68
. $\nu(\text{C-H})$	1426,63
. $\nu(\text{C-C})$ aromatique	1379,50

Le ligand **His1** a été caractérisé par spectroscopie infrarouge en mode ATR (figure 4). Le spectre IR montre une série de bandes caractéristiques confirmant la formation du produit de condensation et la présence des fonctions attendues. Une bande large à $3418,69 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration d'élongation $\nu(\text{N-H})$, provenant probablement du groupement imidazole ou de l'amine secondaire résiduelle. La disparition de la bande intense autour de $\sim 3300\text{--}3400 \text{ cm}^{-1}$, typique de l'amine primaire -NH_2 de l'histidine, suggère la conversion complète de cette fonction en imine (C=N).

La bande située à $1716,17 \text{ cm}^{-1}$ est caractéristique de la vibration $\nu(\text{C=O})$ du groupe carboxylique, toujours présent dans la structure après la condensation. En revanche, la formation de la liaison imine est confirmée par l'apparition d'une nouvelle bande à $1462,68 \text{ cm}^{-1}$, attribuée à la vibration $\nu(\text{C=N})$, absente dans les spectres des réactifs de départ. Cette bande peut également chevaucher partiellement les vibrations $\nu(\text{C-C})$ aromatiques, également visibles à $1426,63$ et $1379,50 \text{ cm}^{-1}$, confirmant la présence d'un noyau aromatique substitué.

Les vibrations $\nu(\text{C-H})$ aromatiques et aliphatiques apparaissent respectivement à $3009,18 \text{ cm}^{-1}$ et $2900,45\text{--}2927,79 \text{ cm}^{-1}$, correspondant aux cycles aromatiques (phényl et imidazole) et aux chaînes latérales de type méthyle et méthylène. Ces bandes confirment la présence du

noyau 4-diméthylaminophényle, conservé dans la structure finale. Comparé aux réactifs de départ, l'ensemble des données IR atteste de la formation d'une liaison imine (--C=N--) par condensation, ainsi que de la préservation des cycles aromatiques et des fonctions carboxyliques.

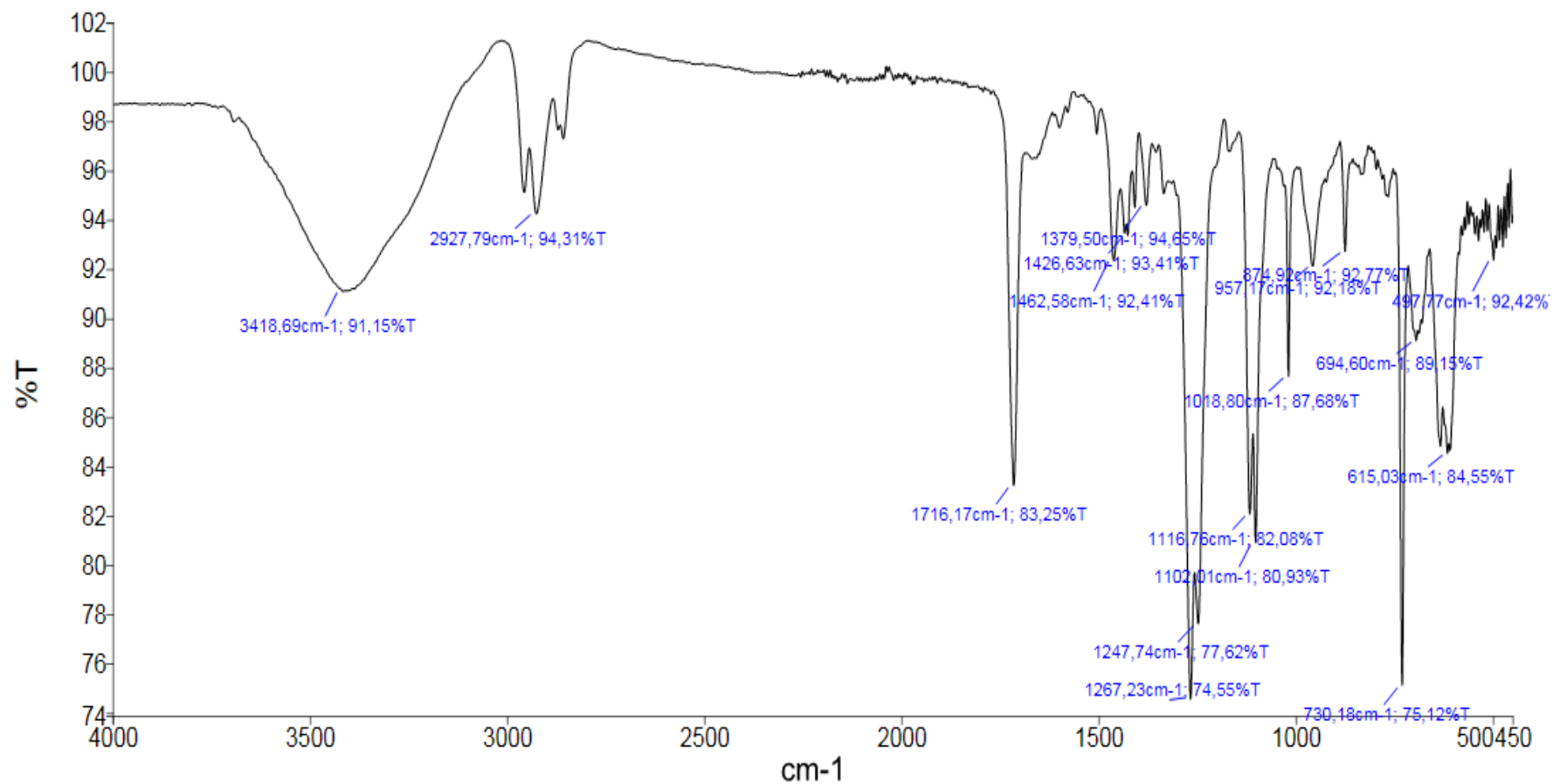


Figure 4: Spectre IR du ligand His1

I.2.2 Étude du spectre RMN ^1H

L'acquisition du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) de notre ligand **His1**, réalisée en solution dans le chloroforme (CDCl_3), a permis d'identifier et d'attribuer les différents signaux caractéristiques de ses protons structuraux. Les données

... obtenues apportent des informations précieuses sur la structure et la configuration du composé, comme le résume le tableau (3).

Tableau 3: Données RMN ^1H du ligand His1

Protons	Déplacement chimique δ (ppm)	Intégration	Multiplicité
CH_2	1,55	2H	Singulet
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	3,07-3,09	6H	doublets
H aromatiques	6,63-6,73	2H	doublets
H du noyau imidazole	7,26	1H	singulet
H aromatiques	7,67-7,81	2H	doublets
$\text{CH}=\text{N}-$ (imine)	9,74	1H	singulet

Le spectre RMN ^1H du ligand **His1** (figure 5), enregistré en solution de chloroforme (CDCl_3), révèle un ensemble de signaux caractéristiques confirmant la structure attendue du composé. Le singulet intense observé à 3,07–3,09 ppm, intégrant pour six protons, est attribué aux deux groupes méthyles du substituant diméthylaminé ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$), fixés sur l'anneau aromatique. La présence d'un singulet à 1,55 ppm, correspondant à deux protons, indique le groupe méthylène $-\text{CH}_2-$ situé entre le noyau imidazole et le carbone asymétrique portant l'imine, dans la chaîne latérale dérivée de l'histidine.

Les signaux dans la région aromatique confirment la présence des deux cycles aromatiques (benzène et imidazole). Deux doublets bien définis entre 6,63–6,73 ppm et 7,67–7,81 ppm, chacun intégrant pour deux protons, traduisent le système typique d'un cycle benzénique para-substitué, ici celui portant le groupement diméthylamino et la fonction imine. Un singulet à 7,26 ppm, affecté à un seul proton, est cohérent avec la présence d'un

proton isolé du cycle imidazole, dont la position chimique est influencée par les effets électroniques du noyau hétérocyclique.

Enfin, la présence d'un singulet net à 9,74 ppm, fortement désblindé, est caractéristique du proton de la liaison imine ($-\text{CH}=\text{N}-$) formée lors de la condensation entre le groupe aldéhyde et l'aminoacide. Ce signal, absent dans les réactifs de départ, confirme la formation du ligand de type base de Schiff. Le proton carboxylique ($-\text{COOH}$), généralement observable entre 10,5–12 ppm, n'est pas visible dans ces conditions, probablement en raison de son large profil d'échange ou de sa suppression par le solvant.

L'ensemble de ces signaux RMN corrobore ainsi la structure du ligand **His1**, confirmant la réussite de la réaction de condensation entre la L-histidine et le 4-diméthylaminobenzaldéhyde.

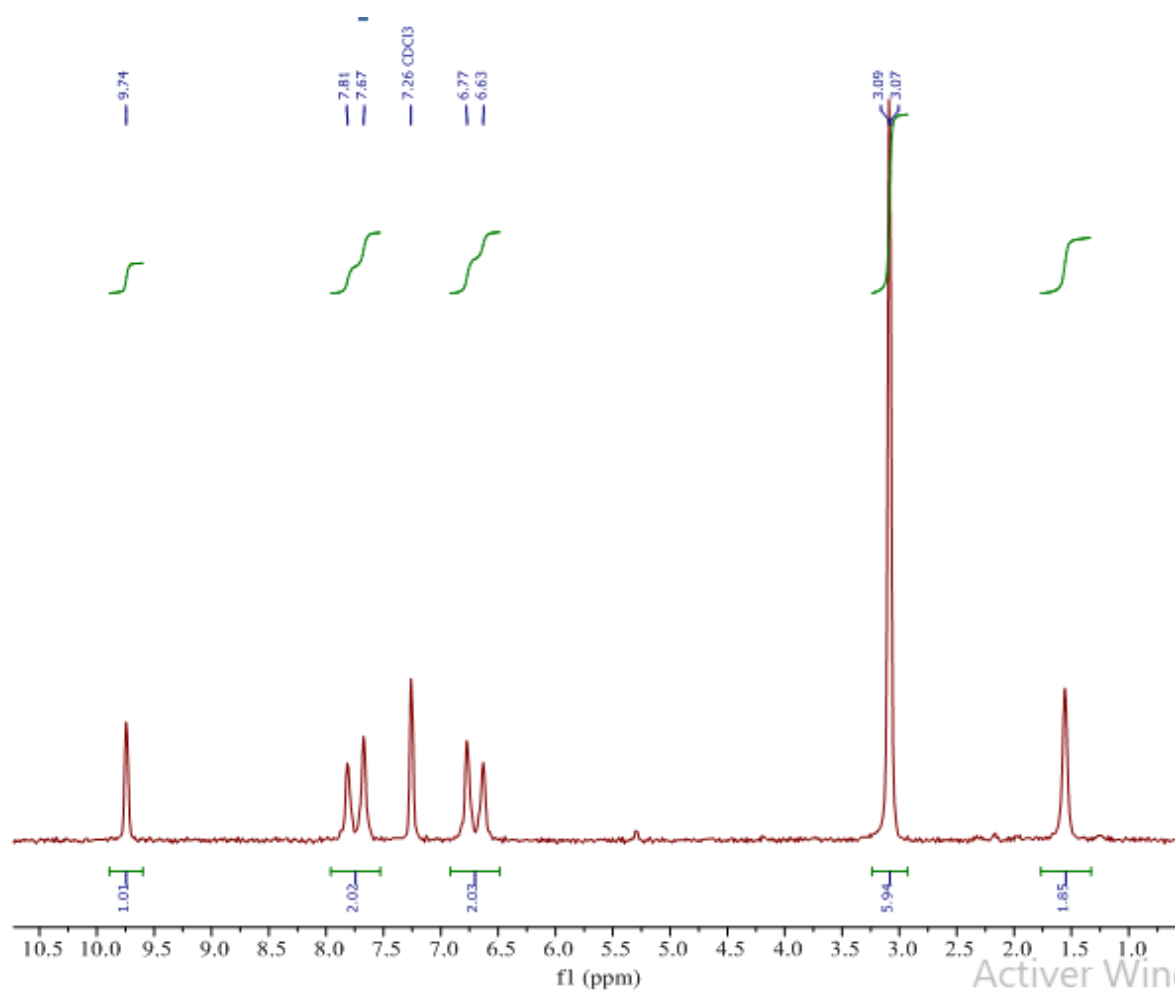


Figure 5: Spectre RMN ^1H du ligand His1

I.2.3. Etude du spectre de masse

Dans le spectre de masse obtenu pour le ligand **His1** (figure 6), deux pics principaux ont été observés à $m/z = 286$ et $m/z = 149$, ce qui est cohérent avec la structure de la molécule et les conditions d'ionisation utilisées. Le pic à $m/z = 286$ correspond à l'ion moléculaire, confirmant la masse molaire de la molécule intacte (286.32 g/mol). Ce signal atteste de la présence du composé cible sans fragmentation majeure. Le second pic à $m/z = 149$ résulte de la rupture de la liaison imine ($\text{C}=\text{N}$), une liaison connue pour sa fragilité sous l'effet de l'ionisation. Cette rupture génère un fragment stable correspondant au groupement [4-(diméthylamino)benzylidène] $^+$, dont la stabilité est renforcée par la délocalisation électronique sur le noyau aromatique et le groupement diméthylamino donneur d'électrons. L'absence d'autres pics significatifs peut s'expliquer par la faible énergie de fragmentation appliquée lors de l'analyse, et par la stabilité réduite des autres fragments, qui ne sont pas détectés ou apparaissent à des intensités négligeables. Ainsi, la simplicité du spectre observé

traduit une fragmentation sélective, typique des molécules contenant une liaison imine conjuguée à un noyau aromatique substitué.

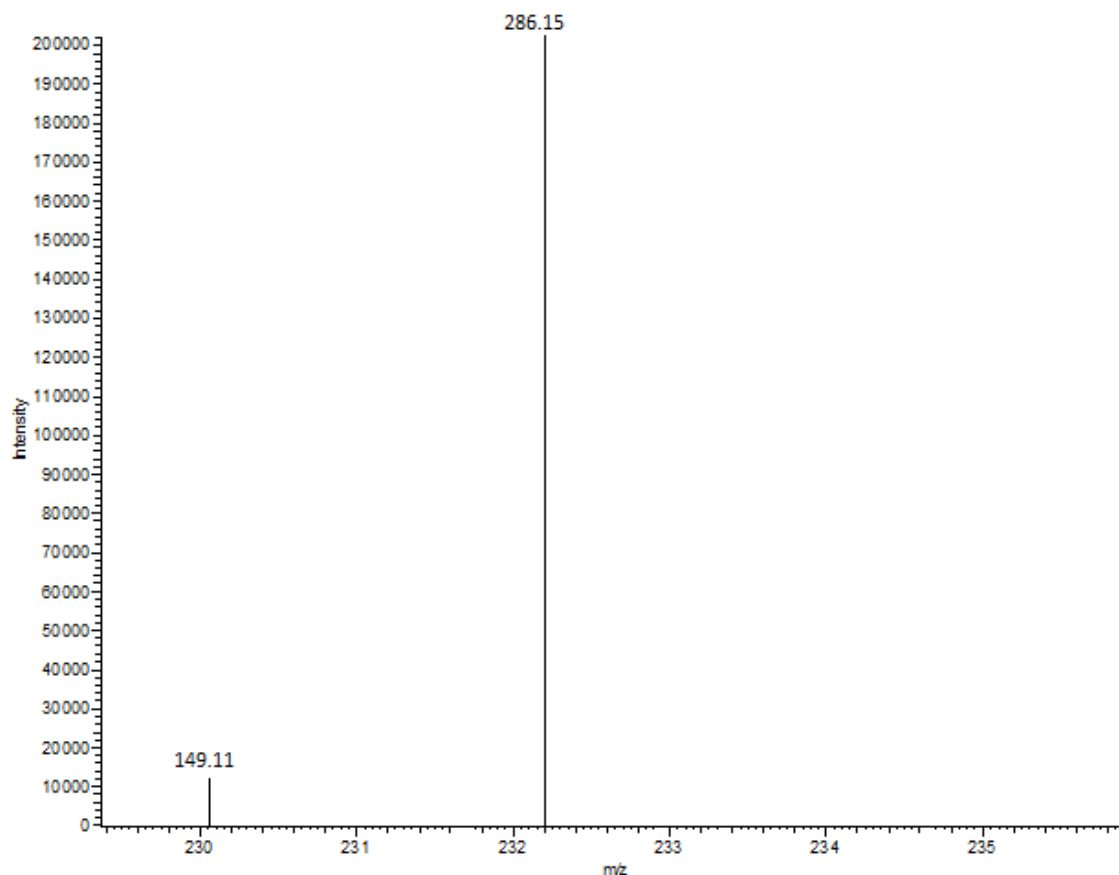


Figure 6: Spectre de masse du ligand His1

I.2.4. Etude du spectre électronique

Le spectre UV-Visible de notre ligand **His 1** révèle deux bandes d'absorption significatives situées à 240 nm et 340 nm (figure 7), avec des absorbances respectives de 0.3 et 1.3 pour une concentration de $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. En appliquant la loi de Beer-Lambert, les coefficients d'extinction molaire ont été calculés : $\epsilon_{(240 \text{ nm})} = 3.0 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $\epsilon_{(340 \text{ nm})} = 1.3 \times 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. La bande à 240 nm, de faible intensité, est attribuée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ localisée, probablement au sein du cycle imidazole. Cette bande correspond à des transitions électroniques internes du système aromatique peu étendu. En revanche, la bande intense observée à 340 nm est caractéristique d'une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ associée au système conjugué impliquant le groupement imine (C=N) lié au noyau aromatique substitué par le groupe donneur d'électrons diméthylamino. Ce système donneur-acceptateur favorise la délocalisation électronique, décalant la bande vers le visible (effet bathochrome) et augmentant son intensité (effet hyperchrome). L'absorbance élevée et le coefficient

d'extinction molaire important à 340 nm traduisent une transition électronique fortement permise, confirmant la présence d'une conjugaison étendue dans la structure du ligand. Ainsi, le spectre UV-Visible corrobore la structure aromatique et conjuguée du ligand, et met en évidence sa capacité à absorber dans la région proche du visible, ce qui peut être corrélé à des propriétés optiques ou électroniques intéressantes.

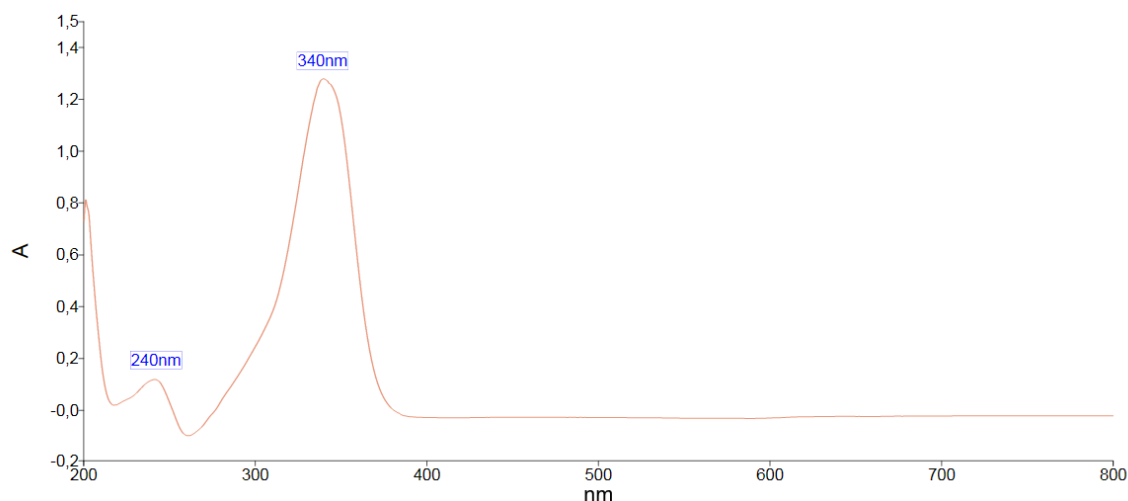


Figure 7: Spectre UV-visible du ligand His1

Notre ligand **His 1** a été caractérisé par différentes méthodes spectroscopiques permettant de confirmer sa structure. La spectroscopie UV-Visible met en évidence la présence d'un système conjugué grâce à deux bandes d'absorption caractéristiques, traduisant la délocalisation électronique au sein de la molécule. La spectroscopie infrarouge (IR) permet d'identifier les principales fonctions chimiques, notamment les groupements imine ($C=N$), carboxylique ($C=O$) et aromatiques, confirmant la formation de la base de Schiff. Le spectre RMN 1H fournit des informations précises sur l'environnement des protons, permettant d'attester la présence des cycles aromatiques, du groupement imidazole et de la chaîne latérale. Enfin, la spectrométrie de masse confirme la masse molaire du composé et met en évidence un fragment clé, soutenant la structure proposée. L'ensemble de ces techniques permet une validation complète et cohérente de la structure du ligand synthétisé.

II. Paramètres cinétiques du processus de complexation

II.1 Étude de la dépendance cinétique au temps de contact

Cette étude cinétique a été menée pour chacun des trois métaux lourds : le cuivre (Cu^{2+}), le nickel (Ni^{2+}) et le zinc (Zn^{2+}), en suivant le même protocole expérimental. Les résultats obtenus permettent de comparer l'évolution de la complexation en fonction du temps pour chaque ion métallique en présence du ligand **His1** (figure 8).

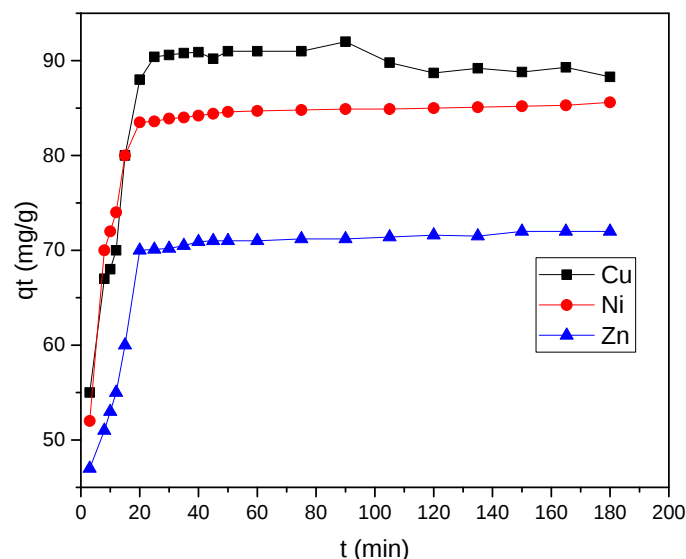


Figure 8: Évaluation de la cinétique de complexation des métaux Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} par le ligand His1

II.2 Effet du pH

Afin d'éviter la précipitation des hydroxydes métalliques et d'assurer des conditions favorables à la formation de complexes, des valeurs de pH soigneusement choisies (2, 3, 4, 5, 6 et 7) ont été retenues pour l'étude de l'impact du pH sur la cinétique de complexation entre le ligand **His1** et chacun des trois métaux lourds ciblés. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figures 9, illustrant la complexation du cuivre(II), du nickel(II) et du zinc(II).

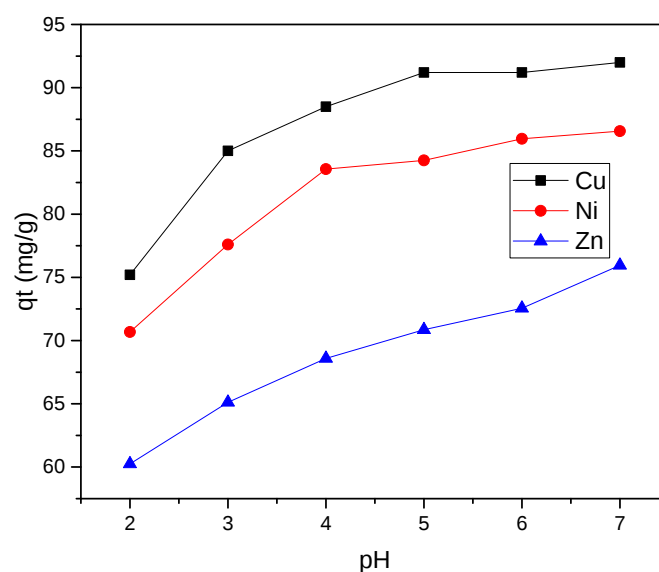


Figure 9: Influence du pH sur le comportement de complexation du ligand His1 envers les trois métaux lourds

L'effet du pH sur la complexation des ions Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} par le ligand **His1**, a été examiné dans la plage de pH 2 à 7. Ce ligand possède plusieurs sites de coordination potentiels, notamment un groupe carboxylique, un cycle imidazole, une fonction imine et un groupement diméthylamine, dont la protonation/déprotonation dépend du pH. Les résultats expérimentaux montrent une augmentation progressive des valeurs de qt (quantité complexée à l'équilibre) avec l'augmentation du pH. À pH 2, les qt sont relativement faibles (75,2 mg/g pour Cu^{2+} , 70,68 mg/g pour Ni^{2+} et 60,25 mg/g pour Zn^{2+}), en raison de la protonation des sites donneurs du ligand, notamment l'azote de l'imine et celui du cycle imidazole, qui limite leur capacité à coordonner les cations métalliques. À mesure que le pH augmente, ces groupes se déprotonent, rendant les sites de coordination plus accessibles, ce qui se traduit par une amélioration significative de la complexation. À pH 7, les qt atteignent respectivement 92,00 mg/g, 86,56 mg/g et 75,95 mg/g pour Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} . Ces résultats indiquent une affinité décroissante du ligand **His1** pour les métaux selon l'ordre $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, en accord avec leur polarisation électronique et leur caractère de Lewis selon le principe HSAB. Le pH apparaît donc comme un facteur clé dans l'activation structurale du ligand **His1**, conditionnant l'efficacité de complexation vis-à-vis des ions métalliques étudiés.

II.3 Effet de la température

Afin d'étudier l'influence de la température sur la cinétique de complexation des métaux lourds Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} avec le ligand **His1**, nous avons choisi une série de températures de réaction : 20, 30, 40, 50 et 60 °C. Cette gamme de températures a été sélectionnée pour observer les effets thermiques sur la formation des complexes et évaluer la dépendance de la capacité de complexation en fonction de la température. Les résultats obtenus à ces différentes températures sont présentés sur la figure 10.

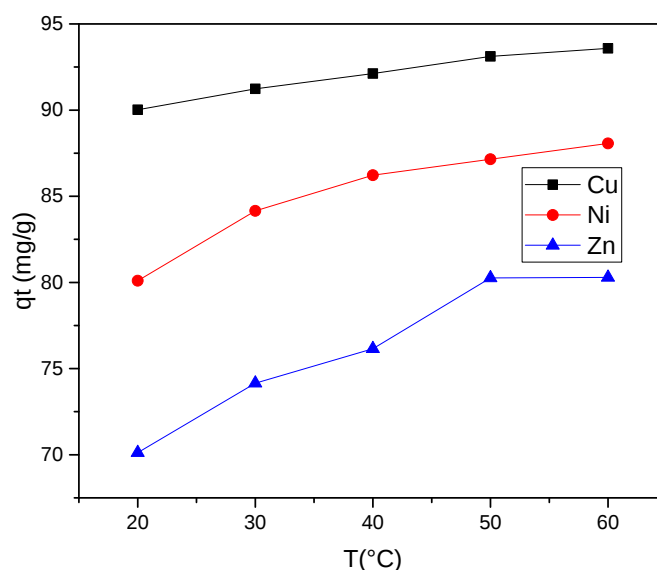


Figure 10: Effet de la température sur l'équilibre de complexation des trois métaux avec le ligand His1

L'étude de l'effet de la température sur la complexation des ions Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} par le ligand **His1** a été menée à cinq températures distinctes : 20, 30, 40, 50 et 60 °C. Les résultats montrent une augmentation progressive de la quantité complexée à l'équilibre (qt) avec l'élévation de la température pour les trois métaux étudiés. À 20 °C, les qt sont de 90,02 mg/g pour Cu^{2+} , 80,10 mg/g pour Ni^{2+} et 70,12 mg/g pour Zn^{2+} . Ces valeurs augmentent respectivement à 93,58 mg/g, 88,07 mg/g et 80,29 mg/g à 60 °C. Cette évolution indique clairement que la complexation est un processus endothermique, favorisé par l'apport thermique. L'augmentation de la température améliore la mobilité des espèces en solution et favorise la déprotonation des groupes fonctionnels du ligand (imine, carboxyle, imidazole), ce qui augmente leur disponibilité pour coordonner les cations métalliques. L'effet est plus prononcé pour Cu^{2+} , qui montre une affinité plus marquée envers le ligand **His1**, en accord avec le principe HSAB. Ces observations confirment que l'élévation de la température

favorise l'établissement de l'équilibre de complexation, en renforçant les interactions ligand–métal. La comparaison entre les trois métaux suggère un ordre d'affinité décroissant : $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, reflétant leurs différences de polarisation, de rayon ionique et de comportement électronique vis-à-vis des sites donneurs du ligand.

II.4 Analyse thermodynamique de la complexation des métaux par le ligand His1

Afin de mieux comprendre la nature des interactions entre le ligand **His1** et les ions métalliques Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} , une analyse thermodynamique approfondie a été réalisée. Cette étude vise à déterminer si la formation des complexes métal–ligand est thermodynamiquement favorable et à identifier les mécanismes sous-jacents. Pour cela, les paramètres thermodynamiques fondamentaux, à savoir l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°), ont été évalués à partir de la relation de van't Hoff. Les constantes d'équilibre (K) ont été calculées à différentes températures à partir des valeurs de q_t obtenues expérimentalement, puis tracées sous forme de $\ln K$ en fonction de $1/T$ (T exprimée en kelvins) (figure 11). La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue ont permis d'extraire respectivement ΔH° et ΔS° , selon l'équation linéaire : $\ln K = -\Delta H^\circ/R \cdot (1/T) + \Delta S^\circ/R$, où R est la constante des gaz parfaits.

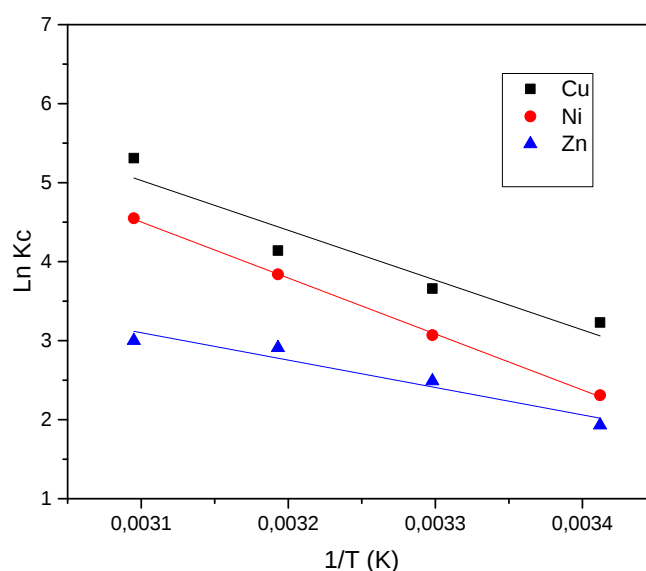


Figure 11: Courbe de Van't Hoff : $\ln(K_c)$ en fonction de $1/T$

Tableau 4: Données

Metal	Ligand His1					
	ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol/K)	R^2	ΔG (KJ/mole)		
				$T^\circ=20^\circ\text{C}$	$T^\circ=40^\circ\text{C}$	$T^\circ=60^\circ\text{C}$
Cu(II)	60,74	0,234	0.97	-7,84	-12,54	-17,25
Ni(II)	74,75	0,259	0,99	-1,16	-6,35	-11,53
Zn(II)	51,61	0,184	0.95	-2,35	-6,00	-9,65

Les paramètres thermodynamiques ΔH , ΔS et ΔG obtenus pour la complexation du ligand **His1** avec les ions métalliques Cu(II), Ni(II) et Zn(II) indiquent une interaction chimique favorable, endothermique et spontanée à différentes températures. L'enthalpie standard de réaction (ΔH) est positive pour les trois complexes, suggérant que les réactions sont endothermiques et nécessitent un apport énergétique initial pour la formation du complexe. La valeur la plus élevée de ΔH est observée pour le complexe Ni(II)-His1 (74,75 kJ/mol), suivie de Cu(II)-His1 (60,74 kJ/mol), puis Zn(II)-His1 (51,61 kJ/mol), traduisant une exigence énergétique croissante dans cet ordre pour la formation des complexes.

Les entropies standard (ΔS) sont également positives (entre 0,184 et 0,259 kJ/mol·K), ce qui indique une augmentation du désordre global du système lors de la complexation. Cela peut être attribué à la libération de molécules de solvants ou à une réorganisation structurale favorable dans la solution. La valeur la plus élevée de ΔS est enregistrée pour le complexe Ni(II)-His1 (0,259 kJ/mol·K), ce qui suggère une plus grande contribution entropique à la stabilité du complexe.

L'énergie libre de Gibbs (ΔG), calculée à trois températures (20 °C, 40 °C et 60 °C), montre des valeurs négatives pour tous les systèmes, ce qui confirme le caractère spontané des réactions de complexation. De plus, ΔG devient de plus en plus négatif avec l'élévation de la température, ce qui indique que la spontanéité est thermiquement favorisée. À 20 °C, la complexation est plus spontanée pour Cu(II) (-7,84 kJ/mol) que pour Zn(II) (-2,35 kJ/mol) et Ni(II) (-1,16 kJ/mol). Cette tendance est conservée à 60 °C, avec ΔG atteignant respectivement -17,25, -11,53 et -9,65 kJ/mol pour Cu(II), Ni(II) et Zn(II).

Enfin, les coefficients de corrélation (R^2) proches de 1 pour les trois métaux (0,97 pour Cu(II), 0,99 pour Ni(II) et 0,95 pour Zn(II)) confirment la bonne linéarité des données expérimentales et la fiabilité des modélisations thermodynamiques. Dans l'ensemble, les résultats indiquent que la complexation du ligand **His1** est non seulement thermodynamiquement favorable mais aussi influencée par la nature du métal, la température et les paramètres structuraux impliqués dans la coordination.

III. Élaboration et Évaluation du Matériau Chitosane-Ligand His1

III.1 Synthèse du Support Fonctionnalisé (Chitosane + Ligand His1)

Le chitosane est utilisé comme support pour l'immobilisation du ligand **His1**. Pour la préparation du matériau composite, 1 g de chitosane est mis en suspension dans 23,6 mL d'isopropanol, puis agité magnétiquement pendant 30 minutes. Parallèlement, 4,08 g de NaOH sont dissous dans 5,0 g d'eau désionisée (solution à 60 % en masse), et 5 mL d'isopropanol sont ensuite ajoutés à la suspension initiale. L'ensemble est maintenu sous agitation pendant 1 heure. Ensuite, 1,8 g du ligand **His1**, préalablement synthétisé, sont ajoutés au milieu réactionnel. La réaction est poursuivie pendant 4 heures sous agitation magnétique modérée. Le solide obtenu est ensuite séché dans une étuve à 80 °C pendant 24 heures, puis broyé et tamisé à l'aide d'un tamis de maille 0,2 mm.

III.2 Cinétique d'adsorption : influence du temps de contact

Dans cette étude d'adsorption, nous avons adopté le même protocole que celui utilisé dans la première partie, dédiée à l'élimination des trois métaux lourds par complexation avec le ligand **His1**, afin d'assurer une comparaison cohérente entre les deux approches.

Cependant, seuls les ions Cu^{2+} ont été retenus pour cette partie, en raison des résultats particulièrement satisfaisants obtenus avec ce métal lors de l'étude précédente.

Les résultats obtenus pour l'élimination du Cu^{2+} par complexation avec le ligand **His1** seul, ainsi que ceux obtenus avec le matériau chitosane-His1, ont été regroupés dans un même graphique représentant la quantité adsorbée (q) en fonction du temps de contact (figure 12). Cette représentation commune permet une comparaison directe de l'efficacité des deux systèmes et met en évidence l'effet du support chitosane sur la capacité d'élimination du cuivre.

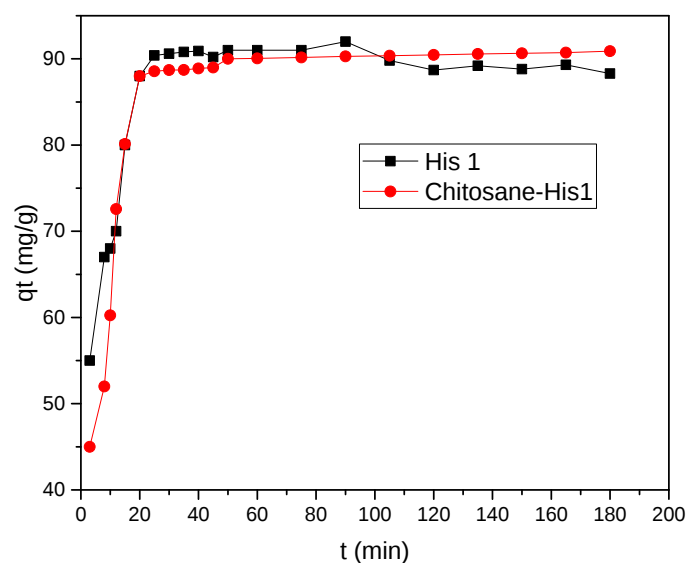


Figure 12: Évolution de la quantité adsorbée (q_t) en fonction du temps de contact : comparaison His1 vs chitosane-His1

L'évolution de la quantité éliminée q_t en fonction du temps de contact montre une nette différence entre le ligand **His1** seul et le matériau composite chitosane-His1. Dans le cas du ligand **His1** seul, la quantité éliminée du Cu^{2+} augmente rapidement jusqu'à environ 91 mg/g à 60 minutes, puis se stabilise autour de cette valeur. Cependant, une légère diminution est observée au-delà de 90 minutes, suggérant une possible désorption partielle ou une réorganisation des sites actifs.

En revanche, le système chitosane-His1 présente une montée progressive et régulière de q_t , atteignant une valeur de 90,89 mg/g à 180 minutes. Cette courbe plus lisse et plus stable indique une meilleure rétention du cuivre sur le support chitosané, avec une saturation plus lente et plus contrôlée. Le fait que les valeurs de q_t restent constantes voire augmentent légèrement dans le temps suggère une forte affinité du cuivre pour les sites actifs du matériau, sans phénomène de relargage.

La comparaison des deux profils révèle donc que la greffe du ligand **His1** sur le chitosane améliore la stabilité du système et la capacité d'adsorption à long terme, tout en limitant les pertes éventuelles par désorption.

III.3 Effet du pH

Dans cette partie, nous avons étudié l'effet du pH sur la capacité d'adsorption du cuivre par le matériau chitosane-His1. L'objectif était de déterminer l'influence de l'acidité ou de la basicité du milieu sur l'efficacité du système, en identifiant les conditions optimales pour l'élimination des ions Cu^{2+} en solution (figure 13).

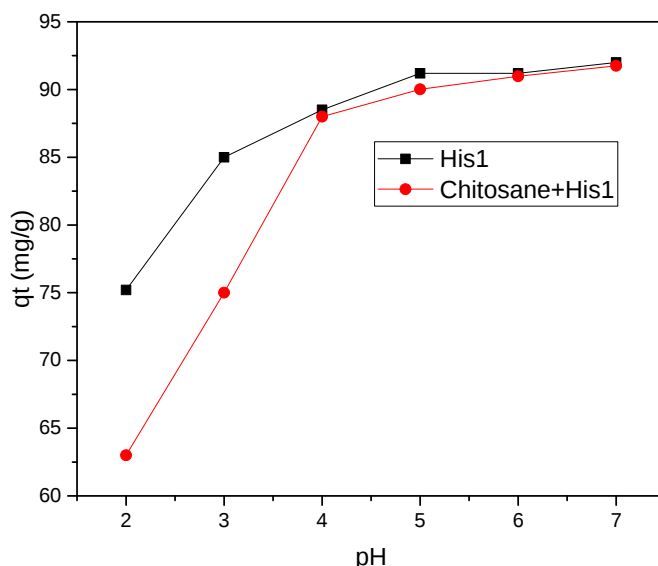


Figure 13: Variation de la capacité d'élimination du Cu^{2+} en fonction du pH : His1 seul vs chitosane-His1

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du Cu^{2+} par le matériau chitosane-His1 a été étendue jusqu'à pH 12 afin d'évaluer la stabilité et l'efficacité du système dans des conditions alcalines. Les résultats montrent une augmentation progressive de la capacité d'adsorption q_t de 63 mg/g à pH 2 jusqu'à un maximum de 91,75 mg/g à pH 7. Cette augmentation est attribuée à la diminution de la compétition entre les ions H^+ et Cu^{2+} pour les sites actifs du ligand, et à la déprotonation progressive des groupes fonctionnels (amines, carboxyles), favorisant la complexation.

Au-delà de pH 7, q_t reste globalement stable, avec une légère hausse observée jusqu'à environ pH 9–10, indiquant que le matériau conserve une bonne affinité pour les ions Cu^{2+} même en milieu légèrement alcalin. Toutefois, à pH très élevé (pH 11–12), une légère baisse ou stabilisation de la capacité d'adsorption peut être observée, non pas en raison d'un affaiblissement du matériau, mais possiblement à cause de la précipitation partielle des ions

Cu^{2+} sous forme d'hydroxyde de cuivre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), ce qui diminue artificiellement la quantité mesurée dans la solution.

Ces résultats montrent que le matériau chitosane-His1 reste performant jusqu'à un pH relativement élevé, mais que des précautions doivent être prises pour distinguer l'adsorption réelle de la précipitation chimique dans les milieux très alcalins.

III.4 Effet de la température

Nous avons étudié l'effet de la température sur l'efficacité d'élimination des métaux en faisant varier la température de 20 à 60 °C. Cette étude a été réalisée pour deux systèmes : le ligand **His1** seul et la combinaison Chitosane + His1, afin d'évaluer l'influence thermique sur la capacité de rétention du ligand, aussi bien libre qu'immobilisé sur un support polymérique (figure 14).

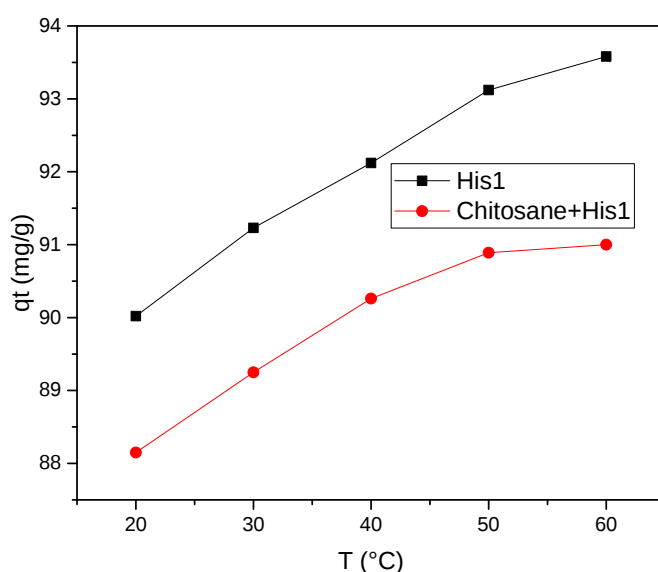


Figure 14: Variation de la capacité d'élimination du Cu^{2+} en fonction de la température: His1 seul vs chitosane-His1

L'étude de l'effet de la température sur l'efficacité d'élimination a été réalisée en comparant le ligand **His1** seul et sa formulation composite avec le chitosane. Les résultats montrent une amélioration progressive de l'efficacité d'élimination pour les deux systèmes à mesure que la température augmente de 20 à 60 °C. Pour le ligand **His1** seul, l'efficacité passe de 90,02 % à 93,58 %, tandis que pour le système Chitosane + His1, elle évolue de 88,15 % à

91,00 %. Cette augmentation suggère que la complexation du cuivre par le ligand est favorisée par l'élévation de la température, ce qui peut être attribué à une meilleure mobilité des ions et à une accessibilité accrue des sites actifs. Par ailleurs, la légère supériorité du ligand seul par rapport à la formulation avec le chitosane peut s'expliquer par une interaction directe plus rapide entre le ligand libre et les ions métalliques en solution, alors que le chitosane pourrait introduire une légère barrière de diffusion. Cependant, la formulation composite reste performante, ce qui confirme que le chitosane n'altère pas significativement l'activité du ligand et pourrait même offrir des avantages supplémentaires en termes de réutilisabilité et de stabilité mécanique. Globalement, le caractère endothermique du processus d'élimination est confirmé par cette évolution positive avec la température.

En somme, dans cette partie, nous avons élaboré un matériau composite à base de chitosane et du ligand **His1**, puis nous avons comparé ses performances à celles du ligand seul à travers différentes études paramétriques. Les résultats ont montré que les deux systèmes présentent une bonne capacité d'élimination des métaux, avec une efficacité légèrement supérieure pour le ligand libre, notamment à basse température et pour des temps de contact courts. Toutefois, le matériau Chitosane-His1 s'est révélé plus stable et réutilisable, tout en conservant une efficacité comparable. L'étude de l'effet du pH, du temps de contact, de la température et de la concentration initiale a permis de mettre en évidence que l'immobilisation du ligand sur le chitosane n'altère pas significativement ses propriétés complexantes. Ainsi, le matériau composite constitue une alternative prometteuse, alliant performance, facilité de manipulation et potentiel de valorisation en traitement des eaux.

Conclusion

Ce travail de recherche s'est articulé autour de la conception, la caractérisation et l'application environnementale d'un ligand original, dans le but d'évaluer son efficacité dans le traitement des eaux contaminées par les métaux lourds.

Dans un premier temps, ce travail a été consacré à la synthèse du ligand, réalisée selon une approche organique ciblée. La structure du composé obtenu a été confirmée à l'aide de différentes techniques de caractérisation, notamment la spectroscopie infrarouge (IR), la résonance magnétique nucléaire (RMN), spectroscopie de masse (SM) et l'UV-Visible. Ces analyses ont permis de valider la structure attendue, ainsi que la pureté du ligand.

Dans un second temps, l'application du ligand dans la dépollution des eaux a été étudiée, en particulier pour l'élimination de certains métaux lourds tels que Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} . L'influence de plusieurs paramètres (pH, temps de contact, température, concentration initiale) a été analysée. Les résultats ont mis en évidence une capacité de complexation satisfaisante, traduisant un mécanisme d'interaction essentiellement chimique, de type endothermique.

Par ailleurs, une étude comparative a été menée en incorporant le ligand dans le chitosane, afin d'évaluer l'effet du support biopolymère sur les performances de l'adsorption. Les résultats comparatifs entre le ligand libre et le système chitosane–ligand ont permis de mieux comprendre l'impact du nouveau matériau sur l'efficacité d'élimination, et ouvrent des perspectives pour le développement de matériaux hybrides plus performants et plus facilement manipulables.

En définitive, cette étude met en évidence le potentiel du ligand synthétisé, seul ou en combinaison avec le chitosane, comme agent de dépollution efficace pour le traitement des eaux chargées en métaux lourds. Ces résultats encouragent la poursuite de recherches complémentaires, notamment en conditions réelles et sur la recyclabilité des matériaux.

*Références
bibliographiques*

1. Holeček, M., *Histidine in health and disease: metabolism, physiological importance, and use as a supplement*. *Nutrients*, 2020. **12**(3): p. 848.
2. Ingle, R.A., *Histidine biosynthesis*. The Arabidopsis Book/American Society of Plant Biologists, 2011. **9**.
3. Shumi, G., et al., *Biosynthesis of silver nanoparticles functionalized with histidine and phenylalanine amino acids for potential antioxidant and antibacterial activities*. *ACS omega*, 2023. **8**(27): p. 24371-24386.
4. Liang, H., et al., *Histidine deficiency inhibits intestinal antioxidant capacity and induces intestinal endoplasmic-reticulum stress, inflammatory response, apoptosis, and necroptosis in Largemouth Bass (*Micropterus salmoides*)*. *Antioxidants*, 2022. **11**(12): p. 2399.
5. Yang, P., et al., *Metabolomics reveals the defense mechanism of histidine supplementation on high-salt exposure-induced hepatic oxidative stress*. *Life Sciences*, 2023. **314**: p. 121355.
6. Bellia, F., et al., *New glycosidic derivatives of histidine-containing dipeptides with antioxidant properties and resistant to carnosinase activity*. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2008. **43**(2): p. 373-380.
7. Dong, W., et al., *Antimicrobial and anti-inflammatory activities of three chensinin-1 peptides containing mutation of glycine and histidine residues*. *Scientific reports*, 2017. **7**(1): p. 40228.
8. Wu, J., et al., *Role of microbial metabolites of histidine in the development of colitis*. *Molecular nutrition & food research*, 2022. **66**(14): p. 2101175.
9. DiNicolantonio, J.J., M.F. McCarty, and J.H. O'Keefe, *Role of dietary histidine in the prevention of obesity and metabolic syndrome*. 2018, *Archives of Disease in childhood*. p. e000676.
10. Ali, T.F., et al., *Novel metal chelating molecules with anticancer activity. Striking effect of the imidazole substitution of the histidine–pyridine–histidine system*. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2015. **23**(17): p. 5476-5482.
11. Kumar, N., et al., *Histidine Enhances the Anticancer Effect of Gemcitabine against Pancreatic Cancer via Disruption of Amino Acid Homeostasis and Oxidant–Antioxidant Balance*. *Cancers*, 2023. **15**(9): p. 2593.
12. Gomathi, T., et al., *Chitosan/Histidine nanoparticles for controlled curcumin delivery: A potential strategy in anticancer treatment*. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024. **164**: p. 112448.
13. Martfeld, A.N., D.V. Greathouse, and R.E. Koeppe, *Ionization properties of histidine residues in the lipid bilayer membrane environment*. *Journal of Biological Chemistry*, 2016. **291**(36): p. 19146-19156.
14. Singer, A.C., et al., *Phytoremediation of mixed-contaminated soil using the hyperaccumulator plant *Alyssum lesbiacum*: evidence of histidine as a measure of phytoextractable nickel*. *Environmental Pollution*, 2007. **147**(1): p. 74-82.
15. Ozen, S.A. and M. Yaman, *Phytoextraction of lead and its relationship with histidine in six plant species using ICP-MS and HPLC-MS*. *Chemistry and Ecology*, 2016. **32**(4): p. 346-356.
16. Ley, C., et al., *Immobilization of histidine-tagged proteins on electrodes*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011. **88**(2): p. 539-551.
17. Kamalov, M., et al., *Synthesis and characterization of polyaspartic acid-histidine conjugate as an analog of antioxidant enzymes*. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2019. **55**: p. 474-481.
18. Du, P., et al., *Histidine-Based Supramolecular Nanoassembly Exhibiting Dual Enzyme-Mimetic Functions: Altering the Tautomeric Preference of Histidine to Tailor Oxidative/Hydrolytic Catalysis*. *Nano Letters*, 2023. **23**(24): p. 11461-11468.
19. Bobina, M., et al., *Corrosion resistance of carbon steel in weak acid solutions in the presence of l-histidine as corrosion inhibitor*. *Corrosion Science*, 2013. **69**: p. 389-395.
20. Chen, T.S. and C.Y. Liu, *Histidine- functionalized silica and its copper complex as stationary phases for capillary electrochromatography*. *Electrophoresis*, 2001. **22**(12): p. 2606-2615.
21. Topcu, C., et al., *A novel composite electrochemical sensor doped ion-imprinted polymer based on N-methacryloyl-L-histidine/ethylene glycol dimethacrylate for ultrasensitive determination of copper (II) ions in food supplements*. *Chemical Papers*, 2024. **78**(15): p. 8245-8260.

22. Prenesti, E., S. Berto, and P.G. Daniele, *Ultraviolet spectrophotometric characterization of copper (II) complexes with imidazole N-methyl derivatives of l-histidine in aqueous solution*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2003. **59**(1): p. 201-207.
23. Huang, Y., F. Dang, and Y. Wang, *Chemical reactivity of weathered nanoplastics and their interactions with heavy metals*. Environmental Science: Nano, 2025.
24. Giacompo, S., et al., *Heavy metals and neurodegenerative diseases: an observational study*. Biological trace element research, 2014. **161**: p. 151-160.
25. Arafa, W.A.A., *An eco-compatible pathway to the synthesis of mono and bis-multisubstituted imidazoles over novel reusable ionic liquids: an efficient and green sonochemical process*. RSC advances, 2018. **8**(29): p. 16392-16399.
26. Lange, R. and C. Balny, *UV-visible derivative spectroscopy under high pressure*. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Protein Structure and Molecular Enzymology, 2002. **1595**(1-2): p. 80-93.
27. Zhu, X., et al., *Fabrication, characterization and high photocatalytic activity of Ag-ZnO heterojunctions under UV-visible light*. RSC advances, 2021. **11**(44): p. 27257-27266.
28. Mokari, A., S. Guo, and T. Bocklitz, *Exploring the steps of infrared (IR) spectral analysis: Pre-processing,(classical) data modelling, and deep learning*. Molecules, 2023. **28**(19): p. 6886.
29. Kuo, C.-F.J., S.-H. Chen, and C.-Y. Huang, *Automatic detection, classification and localization of defects in large photovoltaic plants using unmanned aerial vehicles (UAV) based infrared (IR) and RGB imaging*. Energy Conversion and Management, 2023. **276**: p. 116495.
30. Ridge, C.D., *Nuclear magnetic resonance spectroscopy*. 2022.
31. Elsayed, M., et al., *A review on the applications of nuclear magnetic resonance (NMR) in the oil and gas industry: laboratory and field-scale measurements*. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2022. **12**(10): p. 2747-2784.
32. Alizadeh, M., et al., *MALDI- TOF mass spectroscopy applications in clinical microbiology*. Advances in Pharmacological and Pharmaceutical Sciences, 2021. **2021**(1): p. 9928238.
33. Ritgen, U., *Atomic absorption spectroscopy (AAS)*, in *Analytical Chemistry I*. 2023, Springer. p. 247-253.
34. Ahluwalia, V., *Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)*, in *Instrumental Methods of Chemical Analysis*. 2023, Springer. p. 493-504.

Résumé

Ce mémoire s'inscrit dans le cadre de la recherche de solutions innovantes pour la dépollution des eaux contaminées par des métaux lourds. Il se divise en trois volets complémentaires. Le premier présente les fondements théoriques relatifs aux ligands dérivés de l'histidine, leur aptitude à former des complexes avec les ions métalliques, ainsi qu'un état de l'art sur la pollution métallique et les méthodes de traitement disponibles. Le second volet est dédié aux aspects expérimentaux, en décrivant les conditions de synthèse du ligand étudié, ainsi que les techniques de caractérisation structurale et spectroscopique mises en œuvre. Le troisième volet expose les résultats obtenus concernant l'élimination du cuivre, du nickel et du zinc à partir de solutions aqueuses, et compare l'efficacité du ligand seul à celle d'un système combiné chitosane–ligand. Les résultats démontrent l'intérêt de ce type de composé dans la décontamination des milieux aqueux, et ouvrent la voie à de nouvelles approches basées sur l'intégration de biopolymères.

Abstract

This thesis focuses on the development of innovative solutions for the remediation of water contaminated by heavy metals. It is structured into three complementary parts. The first part presents the theoretical foundations related to histidine-derived ligands, their complexation abilities, and a detailed review of heavy metal pollution and existing treatment strategies. The second part is dedicated to the experimental approach, describing the synthesis conditions of the studied ligand and the structural and spectroscopic characterization techniques employed. The third part discusses the experimental results concerning the removal of copper, nickel, and zinc from aqueous solutions, and includes a comparative study with a chitosan–ligand system to evaluate the impact of a biopolymer support on remediation efficiency. The results highlight the potential of such compounds in water decontamination and pave the way for new approaches integrating biopolymers.

ملخص

يركّز هذا المذكرة على تطوير حلول مبتكرة لمعالجة المياه الملوثة بالمعادن الثقيلة. وهي مقسمة إلى ثلاثة محاور رئيسية متكاملة. يتناول المحور الأول الأسس النظرية المتعلقة بالليغاندات المشتقة من الهيستيدين وقدرتها على التمتعّد مع الأيونات المعدنية، إلى جانب مراجعة شاملة لمشكلة تلوث البيئة بالمعادن الثقيلة وطرق المعالجة المتوفرة. أما المحور الثاني، فيعرض الجوانب التجريبية، حيث تم توضيح ظروف تحضير الليغاند المدروس والتقنيات المعتمدة في توصيفه البنوي والطيفي. ويشمل المحور الثالث عرضًا للنتائج التجريبية المتعلقة بإزالة النحاس والنيكل والزنك من المحاليل المائية، إضافة إلى دراسة مقارنة بين فعالية الليغاند بمفرده وفعاليتّه عند دمجّه مع مادة الكيتوزان كداعم بيولوجي. أظهرت النتائج فعالية هذا النوع من المركبات في إزالة المعادن الثقيلة، مما يفتح آفاقًا جديدة لاستخدام البوليمرات الحيوية في المعالجة البيئية.