



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie de l'environnement

Par :

**Melle Bouri Amel Fatiha
Mme Zouad Sabrina Nadia**

Sur le thème

**Une approche innovante pour la dépollution:
élimination des métaux lourds dans l'eau en utilisant un ligand
thiosemicarbazone**

Soutenu publiquement le 08 Juin 2024 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mme BELFILALI Imane	MCA	Université de Tlemcen	Encadrante
Mr GUENFOUD Fouad	MCA	Université de Tlemcen	Examineur
Mme LANSARI Imane	MCB	Université de Tlemcen	Examinatrice

Année Universitaire : 2023 ~ 2024

Dédicace

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, l'amour, le respect, la reconnaissance.

Je dédie ce modeste travail a ma mère, qui est comme une bougie s'allumant pour éclairer ma vie, je ne peux que lui souhaiter le bonheur et prier Qu'Allah La garde Près de moi.

À mon cher père, qui n'a jamais cessé de contribuer a ma réussite et a mon bonheur.
j'espère qu'il sera fier.

À mes sœurs d'amour, compagnes de vie et sources de soutien infini : Djamila, Nadjia,
Souheir, Zahira.

À mon cher frère Amine que j'aime.

À mes neveux : Mohammed, Moncif, Riham, Salsabile, Tasnim, Israa, Loudjaine, qui
m'ont donné le sourire et la joie de vivre.

À mon mari, qui m'a toujours encouragée et qui a été compréhensif.

À mon binôme Amel Bouri et sa famille.

À tous ceux que j'aime et ceux qui m'aiment.

Zouad Sabrina Nadia

Dédicace

Louange à Dieu seul.

Ce modeste travail est dédié spécialement

A ma chère maman, ma raison de vivre en témoignage de ma reconnaissance pour sa patience,
son amour et ses sacrifices

A mon cher papa pour son amour et son dévouement.

A vous mes parents je dis merci d'avoir fait de moi celui que je suis aujourd'hui aucune
dédicace ne pourra exprimer mes respects mes considérations et ma grande admiration pour
vous puis ce travail vous témoigne mon affection et mon profond amour.

A ma Chère grand-mère, je tenais à te dire merci du fond du cœur pour tout l'amour et le
soutien que tu m'as toujours apporté. Tu es ma source d'inspiration et ma confidente.

A mes amies : Sabrina, Malak, Houda et Chahinez pour ceux qui m'ont donné de laide un jour
que Dieu vous paye pour tous vos bienfaits.

Pour finir à tous ceux que j'aime et qui m'aiment je dédie ce travail.

Bourí Amel Fatíha

REMERCIEMENTS

Ce travail de master a été réalisé au Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) à l'université Aboubaker Belkaid Tlemcen, sous la direction de Madame BELFILALI Imane, Maitre de conférences à l'Université Aboubaker Belkaid de Tlemcen.

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

J'adresse également mes remerciements à Monsieur BENGUELLA BELKACEM, Professeur à l'université Abou Bakr Belkaid Tlemcen, qui nous a fait l'honneur de présider ce jury de mémoire.

Je remercie les membres du jury, Monsieur GUENFOUD Fouad et Madame LANSARI Imane Maitre de conférences à l'université Abou Bakr Belkaid Tlemcen qui ont bien voulu examiner ce travail.

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

Sommaire

Dédicace	iii
Dédicace	iv
REMERCIEMENTS	v
Sommaire	vi
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	x
Liste des abréviations	xi
INTRODUCTION	1
Chapitre I:	3
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
Les thiosemicarbazones	4
I.1 Introduction	4
I.2 Définition	4
I.3 Synthèse des Thiosemicarbazones	5
I.4 Présentation des Thiosemicarbazones	6
I.4.1 Tautomérie	6
I.4.2 Géométrie cis-trans	7
I.4.3 Les liaisons hydrogène	8
I.5 Les complexes métalliques des Thiosemicarbazones	9
I.5.1 Définition des complexes	9
I.5.2 Types des complexes	10
I.6 Applications des Thiosemicarbazones	11
Métaux et environnement	12
II.1 Introduction	12
II.2 Définition	12
II.3 Classification des métaux lourds	13
II.3.1 Métaux essentiels	13
II.3.2 Métaux toxiques	13
II.4 Sources d'émission des métaux lourds	13
II.4.1 Sources naturelles	13
II.4.2 Sources anthropogènes	14
II.5 Toxicité des métaux lourds	15

II.6	Effets des métaux lourds sur l'environnement et sur la santé humaine.....	15
II.6.1	Effet Sur la santé humaine	15
II.6.2	Effets sur l'environnement.....	16
II.7	Normes.....	16
II.8	Cadmium.....	17
II.8.1	Historique	17
II.8.2	Définition	17
II.8.3	Toxicité.....	18
II.8.4	Impact sur l'environnement.....	18
II.9	Cuivre.....	19
II.9.1	Historique	19
II.9.2	Définition	19
II.9.3	Toxicité.....	20
II.9.4	Impact sur l'environnement.....	21
II.10	Plomb.....	21
II.10.1	Historique.....	21
II.10.2	Définition	21
II.10.3	Toxicité.....	22
II.10.4	Impact sur l'environnement.....	23
Chapitre II :		24
Procédure Expérimentale.....		24
I.	Synthèse du ligand Z1	25
II.	Caractérisation.....	25
1.	Spectroscopie UV-Visible.....	25
2.	Spectroscopie Infra-Rouge IR.....	26
3.	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN.....	27
4.	Spectroscopie de masse SM.....	28
5.	Spectroscopie d'absorption atomique SAA.....	28
6.	Cinétique d'adsorption : Méthodologie Expérimentale.....	29
Chapitre III :		30
Résultats et Discussions		30
I.	Le ligand Z1	31
I.1	Identification et Profil du Ligand Z1	31
I.2	Exploration Spectrale du Ligand Z1.....	31

I.2.1	Analyse du spectre IR	31
I.2.2	Décryptage du spectre RMN ¹ H.....	34
I.2.3	Analyse du spectre électronique.....	36
I.2.4	Spectre de masse	37
II.	Etude cinétique.....	39
II.1	Effet du temps de contact	39
II.2	Influence du pH	41
II.3	Influence de la température	44
II.4	Étude thermodynamique des interactions métal-ligand.....	47
	Conclusion	51
	Liste des Références	54

Liste des figures

Figure 1 :structure générale de la thiosemicarbazone	5
Figure 2 :Structures des thiosemicarbazones	6
Figure 3 : Tautométrie des thiosemicarbazones	7
Figure 4 :Géométrie des thiosemicarbazones.....	7
Figure 5 :Liaison hydrogène intramoléculaire de la (E)-2-[(1H-indol-3-yl).....	8
Figure 6 : Configurations de la thiosemicarbazone du thiophène-3-carboxaldéhyde	8
Figure 7 :Modes de coordination dans les complexes de thiosemicarbazones	9
Figure 8 : Complexe avec la thiosemicarbazone de l'acétone N1-phényl	10
Figure 9 :Complexe de cuivre(II)de la thiosemicarbazone du 3-furaldéhyde	11
Figure 10 : Complexe de cadmium (II) avec la thiosemicarbazone de la dichloro (2- pyridineformamide).....	11
Figure 11 : Structure du ligand ZI.....	25
Figure 12 : Spectre Infrarouge :Exploration du Domaine Électromagnétique.....	27
Figure 13 : Spectre IR du ligand ZI	33
Figure 14 :Spectre RMN1 du ligand ZI.....	35
Figure 15 : Spectre UV-visible du ligand ZI	37
Figure 16 : Spectre de masse du ligand ZI.....	38
Figure 17 : Etude de la Cinétique de complexation du Cd(II)-ZI	39
Figure 18 : Etude de la Cinétique de complexation du Cd(II)-ZI	39
Figure 19 : Etude de la cinétique de complexation du Co(II)-ZI.....	40
Figure 20 : Etude de la cinétique de complexation du cadmium, cuivre et cobalt par ZI	40
Figure 21 : Impact du pH sur la dynamique de complexation du cadmium(II) par le ligand.....	41
Figure 22 : Impact du pH sur la dynamique de complexation du cuivre(II) par le ligand ZI.....	42
Figure 23 : Impact du pH sur la dynamique de complexation du cobalt(II) par le ligand ZI.....	42
Figure 24 : Impact du pH sur la dynamique de complexation des trois métaux lourds par le ligand ZI	43
Figure 25 : Influence de la température sur l'équilibre de complexation du cadmium(II) avec le ligand ZI	44
Figure 26 : Influence de la température sur l'équilibre de complexation du cuivre(II) avec le ligand ZI.....	45
Figure 27 : Influence de la température sur l'équilibre de complexation du cobalt(II) avec le ligand ZI.....	45
Figure 28 : Influence de la température sur l'équilibre de complexation des trois métaux avec le ligand ZI	46
Figure 29 : Détermination des enthalpies et des entropies des métaux lourds par notre ligand ZI	48

Liste des tableaux

<i>Tableau 1 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [39].</i>	14
<i>Tableau 2 : Quelques exemples d'effets des métaux lourds sur la santé.</i>	16
<i>Tableau 3 : Normes de rejets industriels en Algérie.</i>	17
<i>Tableau 4 : Caractéristiques physico-chimiques du cadmium.</i>	18
<i>Tableau 5 : Caractéristiques physico-chimiques du cuivre.</i>	20
<i>Tableau 6 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb.</i>	22
<i>Tableau 7 : Caractéristiques physiques du ligand ZI.</i>	31
<i>Tableau 8 : Bandes principales d'absorption IR (cm-1) du ligand ZI.</i>	31
<i>Tableau 9 : Résultats de la Spectroscopie RMN 1H pour le Ligand ZI.</i>	34
<i>Tableau 10: Niveau de complexation des métaux lourds à 20°, 40° et 60°C avec le ligand ZI.</i>	47
<i>Tableau 11 : Paramètres thermodynamiques associés à la complexation des métaux lourds par le ligand ZI.</i>	49

Liste des abréviations

Ligand Z3 : Ligand thiosemicarbazone

IR : Infra Rouge FTIR : Spectroscopie Infra Rouge à Transformé de Fournier

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RMN 1H : Résonance Magnétique Nucléaire du proton

SAA : Spectrométrie d'Adsorption Atomique

UV-vis : Ultra Violet Visible

MeOH : Méthanol

EtOH : Ethanol

DMF : N,N-Diméthylformamide

DMSO : Diméthyle Sulfoxyde

S : Soluble

Sc: Soluble à chaud

INS :Insoluble.

Introduction Générale

INTRODUCTION

Dans un contexte contemporain marqué par une préoccupation croissante pour la préservation de l'environnement et la santé publique, la gestion des ressources hydriques constitue un enjeu majeur. L'une des menaces persistantes à la qualité de l'eau réside dans la présence de métaux lourds, des contaminants notoires reconnus pour leurs effets dévastateurs sur les écosystèmes aquatiques et la santé humaine. Face à ce défi, la nécessité de développer des approches novatrices et efficaces de dépollution devient impérative.

Le présent mémoire se focalise sur une approche avant-gardiste pour atténuer la contamination par les métaux lourds dans l'eau, en mettant en œuvre des ligands thiosemicarbazones. Ces composés organiques polyfonctionnels ont suscité un intérêt croissant en raison de leurs propriétés exceptionnelles de complexation avec les métaux lourds. En adoptant une perspective innovante, cette recherche vise à explorer le potentiel de ces ligands thiosemicarbazones en tant qu'agents de dépollution efficaces et respectueux de l'environnement.

Cette recherche aspire à contribuer significativement à l'avancement des solutions durables de dépollution de l'eau, en offrant une alternative novatrice pour atténuer la menace persistante des métaux lourds. En combinant la compréhension approfondie des interactions ligand-métal avec une approche pragmatique, ce mémoire aspire à ouvrir de nouvelles perspectives dans le domaine de la dépollution environnementale, tout en répondant aux préoccupations pressantes liées à la qualité de l'eau et à la préservation des écosystèmes aquatiques.

Ce mémoire est organisé en trois volets principaux :

La première section propose une revue exhaustive de la littérature portant sur les ligands de type thiosemicarbazones et leurs complexes. Elle inclut également un résumé détaillé sur les métaux lourds et leurs impacts environnementaux.

La deuxième partie se concentre sur la conception innovante et la synthèse de notre ligand. Cette section comprend une analyse approfondie du ligand synthétisé à l'aide de diverses techniques d'investigation.

Introduction Générale

La troisième section examine la cinétique de l'élimination du cuivre, du cobalt et du cadmium des solutions aqueuses à l'aide du ligand synthétisé. Elle prend en compte différents paramètres expérimentaux tels que le temps de réaction, le pH et la température pour approfondir la compréhension du processus d'élimination.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principales découvertes de cette recherche et propose des pistes pour de futures études.

Chapitre I:

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Les thiosemicarbazones

I.1 Introduction

Les thiosemicarbazones sont largement reconnues pour leur pertinence pharmacologique et leur polyvalence en tant que ligands, offrant une diversité de modalités de coordination [1, 2]. Dérivées de la thiosemicarbazide, ces molécules tirent leur aptitude en tant que ligands coordonnateurs de la présence d'atomes donneurs de N et de S [3].

Constituant une vaste catégorie de composés chimiques, les thiosemicarbazones possèdent des propriétés pharmacologiques étendues, notamment dans les domaines antimicrobiens [3], antipaludéens [4], et particulièrement antiangiogéniques. Leur capacité à former des chélates avec les métaux revêt une importance significative dans leurs mécanismes d'action biologique [1]. La procédure de synthèse des thiosemicarbazones, reconnue pour sa simplicité, son adaptabilité et sa propreté, conduit généralement à des rendements élevés [5].

Ces composés agissent en tant que ligands au sein de complexes avec des ions de métaux de transition. La formation de liaisons de coordination implique les atomes de soufre et d'azote de l'hydrazine. De manière similaire, les complexes métalliques dérivés des thiosemicarbazones ont fait l'objet d'études approfondies visant à explorer leurs éventuelles activités pharmacologiques. En général, ces complexes métalliques démontrent une activité accrue par rapport aux thiosemicarbazones libres, une tendance qui se manifeste de manière particulièrement marquée avec les métaux de transition 3d [6].

I.2 Définition

Les thiosemicarbazones, représentées par la formule générale $R_1R_2C=NNHC=SNR_3R_4$ jouent un rôle essentiel en tant que ligands donneurs de soufre et d'azote [1]. Leur synthèse implique généralement la condensation d'une cétone ou d'un aldéhyde avec un thiosemicarbazide dans des conditions ambiantes, caractérisée comme une condensation de Schiff [1].

En tant que membres de la famille des bases de Schiff, les thiosemicarbazones se distinguent par leur structure générale (**Figure 1**), comprenant la fonction thioamide (NH-CS-NH₂) [1]. Cette disposition confère à ces molécules une riche capacité de donation d'électrons, principalement de soufre et d'azote. Appartenant à la famille des imines, les thiosemicarbazones se positionnent comme un sous-ensemble particulier des bases de Schiff.

Leur polyvalence en tant que ligands se manifeste par leur aptitude à former des complexes avec des métaux de transition, élargissant ainsi leur champ d'application en chimie de coordination. L'exploration initiale de leur chimie de coordination remonte aux années soixante[1].

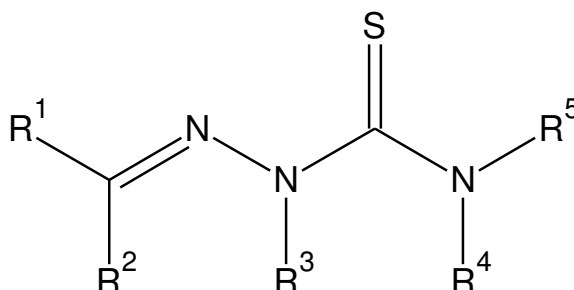


Figure 1 : structure générale de la thiosemicarbazone

I.3 Synthèse des Thiosemicarbazones

La recherche et l'application des thiosemicarbazones en chimie sont motivées par leur réactivité exceptionnelle et leur affinité marquée pour certains métaux. Ces composés sont scrutés dans le domaine de la chimie environnementale, en particulier en raison de leur potentiel dans la détection et la récupération des métaux lourds [9]. Parallèlement, les thiosemicarbazones ont démontré des activités pharmacologiques diversifiées, et leur exploration en tant qu'agents thérapeutiques pour le traitement de diverses affections médicales est en cours.

L'intérêt croissant des thiosemicarbazones en chimie médicinale a stimulé le développement de nouvelles méthodes de préparation de ces molécules. Les thiosemicarbazides demeurent les précurseurs principaux, facilitant la synthèse des thiosemicarbazones par condensation d'aldéhydes ou de cétones [10].

En général, lors des réactions de condensation, les aldéhydes ont tendance à réagir plus rapidement que les cétones. La réactivité accrue des aldéhydes est principalement attribuable au fait que le groupement aldéhyde est lié à un atome d'hydrogène, tandis que le groupement cétone est lié à deux groupes alkyles (ou aryles). La présence de l'hydrogène dans les aldéhydes les rend plus susceptibles de subir des réactions nucléophiles.

I.4 Présentation des Thiosemicarbazones

I.4.1 Tautomérie

Les thiosemicarbazones présentent des formes relativement simples selon le nombre, la nature et la position des substituants. Les structures les plus simples sont représentées par la (Figure2) :

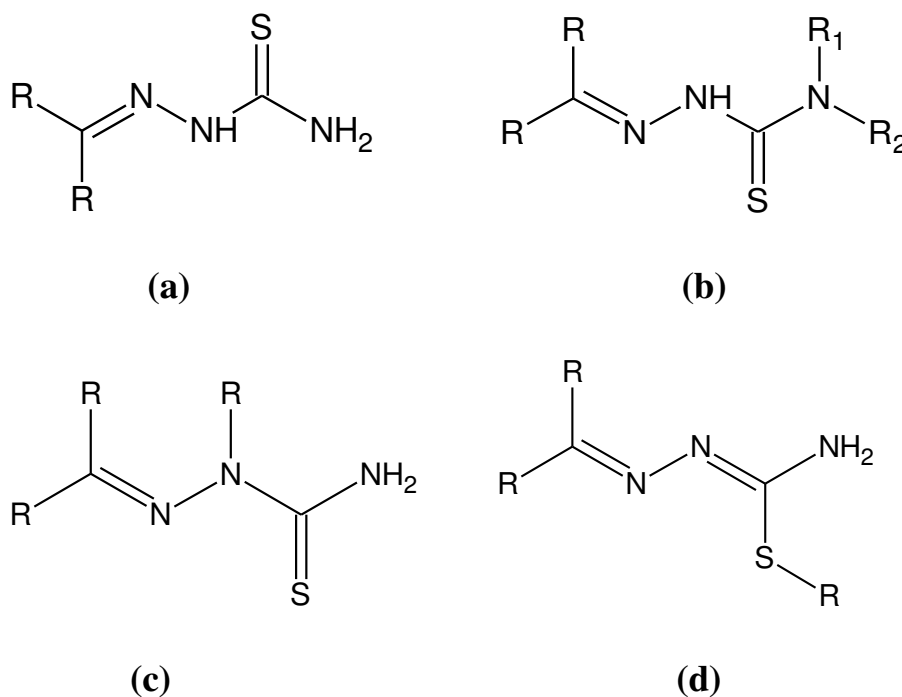


Figure 2 : Structures des thiosemicarbazones

Selon les cas, il est possible de distinguer (a) :

- Les thiosemicarbazones de cétones : R et R' = alkyle ou aryle
- Les thiosemicarbazones d'aldéhydes : R = alkyle ou aryle et R'' = H
- Les thiosemicarbazones d'amides : R = alkyle ou aryle et R' = NHR''
- Les thiosemicarbazones d'esters : R = alkyle ou aryle et R' = OR''

Il est possible d'inclure d'autres thiosemicarbazones, présentant des substituants sur l'atome d'azote du thioamide(b) ou de l'hydrazine (c) ou sur l'atome de soufre du thioamide(d).

À l'état solide, elles se présentent principalement sous la configuration thione(1). En solution, cependant, un autre tautomère est présent, à savoir la forme thiol (2).

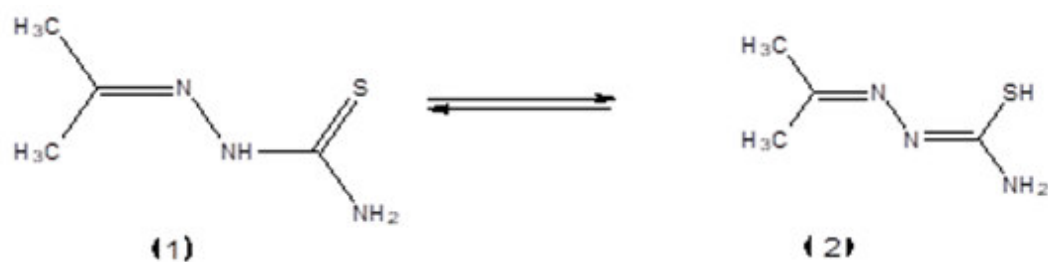


Figure 3 : Tautométrie des thiosemicarbazones

La forme thione (1) agit généralement en tant que ligand bidenté neutre, tandis que la forme thiol (2) conduit à la création d'un ligand bidenté (ou tridenté) mononégatif par déprotonation [2].

I.4.2 Géométrie cis-trans

En règle générale, l'atome de soufre dans la thiosemicarbazone adopte une position trans par rapport à la double liaison C=N, correspondant à une configuration E (**Structure I, Figure 4**). Cette configuration prédominante est influencée par divers facteurs électroniques et stériques. Il est probable que la configuration trans soit favorisée en raison de la disposition optimale de l'amine et de l'atome d'azote de l'azométhine pour la formation de liaisons par pont hydrogène intramoléculaires.

Cependant, une exception est observée lorsque le groupe amine terminal est une amine tertiaire. Dans ce cas, la thiosemicarbazone cristallise avec l'atome de soufre en position cis par rapport à la double liaison de l'azométhine, ce qui correspond à une configuration Z (**Structure II, Figure 4**). Il est à noter que la substitution de l'atome d'hydrogène hydrazinique n'affecte pas la configuration, mais la présence d'un substituant sur l'atome de soufre, comme dans le cas d'une fonction thioéther, conduit à une configuration Z (**Structure III, Figure 4**) [12].

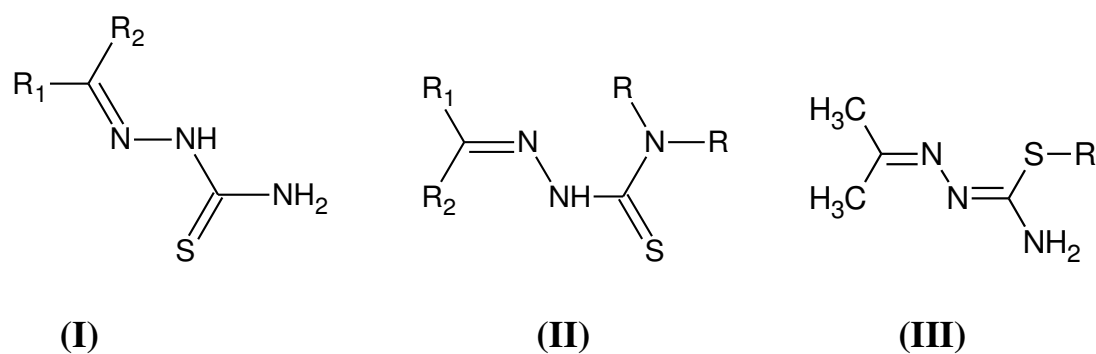


Figure 4 : Géométrie des thiosemicarbazones

Chapitre I Etude Bibliographique

Parfois, la formation d'un complexe peut entraîner un changement de configuration du ligand, comme observé dans le cas de la 5-méthyl-2-furfural thiosemicarbazone. Alors que le ligand isolé présente une configuration trans, la complexation avec le nickel(II) induit une rotation de 180° autour de la liaison C=N, conduisant à une configuration cis[3, 4].

I.4.3 Les liaisons hydrogène

En règle générale, les thiosemicarbazones adoptent une configuration trans, ce qui implique la présence d'une liaison hydrogène entre l'azote de l'imine et un atome d'hydrogène de l'amide. Cette configuration a été observée, par exemple, dans le cas de la (E)-2-[(1H-indol-3-yl)méthylène]thiosemicarbazone(**Figure 5**) et de la thiosemicarbazone du thiophène-3-carboxaldéhyde (**Figure 6**).

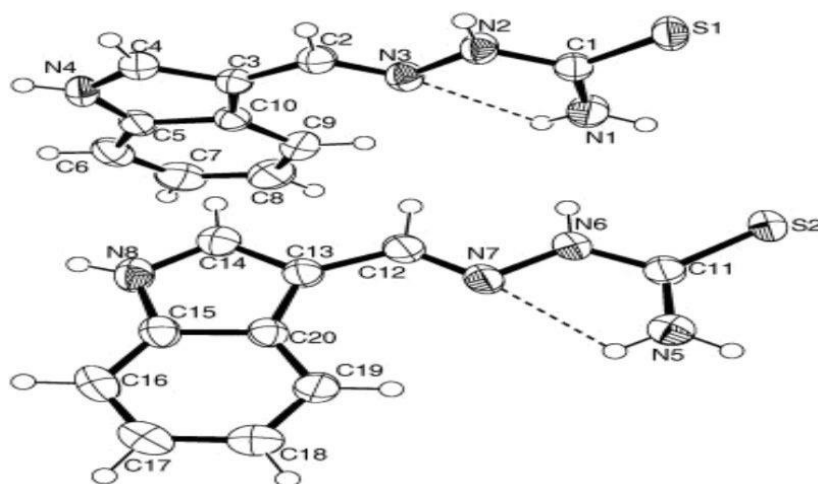


Figure 5 : Liaison hydrogène intramoléculaire de la (E)-2-[(1H-indol-3-yl)

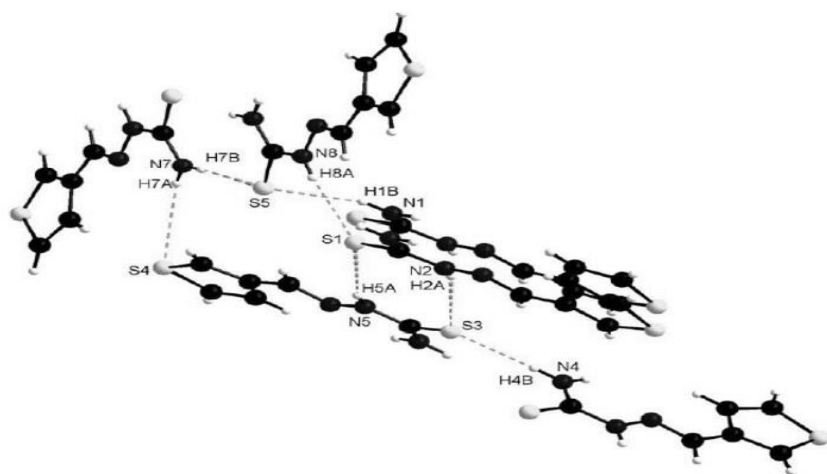


Figure 6 : Configurations de la thiosemicarbazone du thiophène-3-carboxaldéhyde

I.5 Les complexes métalliques des Thiosemicarbazones

I.5.1 Définition des complexes

Un complexe métallique est un édifice chimique formé par l'association d'un cation métallique avec des molécules ou des ions appelés ligands, qui sont susceptibles de fournir un doublet électronique.

Les complexes métalliques des thiosemicarbazones ont suscité un intérêt considérable en raison de leur activité biologique et de leurs propriétés de coordination. Les thiosemicarbazones agissent généralement en tant que ligands bidentés, se coordonnant à un métal à travers l'azote de l'azométhine et le soufre du groupe thiosemicarbazone[5]. Ces complexes ont été étudiés pour leur activité antimicrobienne, leur activité antitumorale et leurs propriétés catalytiques[6, 7]. Ils ont également été explorés pour leur potentiel en tant qu'agents de contraste pour l'imagerie médicale[14]. Les métaux couramment utilisés pour former des complexes avec les thiosemicarbazones comprennent le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, le fer, le manganèse, le ruthénium, le rhodium, le palladium et le platine, entre autres.

La complexation des thiosemicarbazones généralement a lieu après l'ionisation de la fonction thiol, ce qui entraîne la formation d'un chélate dans lequel la thiosemicarbazone forme un cycle à cinq chaînons, comprenant l'ion métallique. Si un autre site donneur d'électrons (atome d'azote (N) ou atome d'oxygène (O) est présent dans la structure de ces ligands, il est possible d'observer alors la formation d'un chélate tridenté ONS/NNS (I)[8], ou comme donneur mono-anionique bidenté N, S formant un cycle à cinq chaînons (II)[9, 10] ou un anneau de chélate à quatre chaînons (III)[11, 12](qui est assez rare) avec des ions métalliques. un ligand S-donneur neutre monodenté (IV) monoanionique[13].

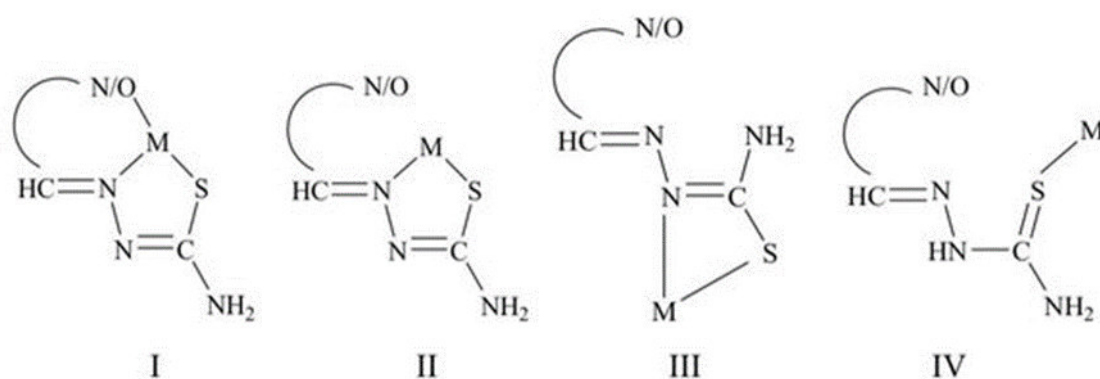


Figure 7 : Modes de coordination dans les complexes de thiosemicarbazones

I.5.2 Types des complexes

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

I.5.2.1 Complexes mononucléaires avec une thiosemicarbazone monodentée

La coordination par l'intermédiaire d'un seul atome coordinateur n'est possible que si les ligands ont une configuration trans et que l'atome de soufre du groupement thioamide n'est pas substitué. Les complexes de thiosemicarbazones monodentés sont généralement du type $[ML_2X_2]$, où L est le ligand monodenté et X est un halogénure. Les études ont montré que la coordination se fait uniquement par l'atome de soufre [14], dans le cas où $M = Cd(II)$, $Zn(II)$, $Hg(II)$ et $X = Cl$, Br ou I . Le ligand conserve une configuration trans dans le complexe, comme dans le cas du complexe entre le zinc et la thiosemicarbazone de l'acétone N1-phényl [15] (Figure 8).

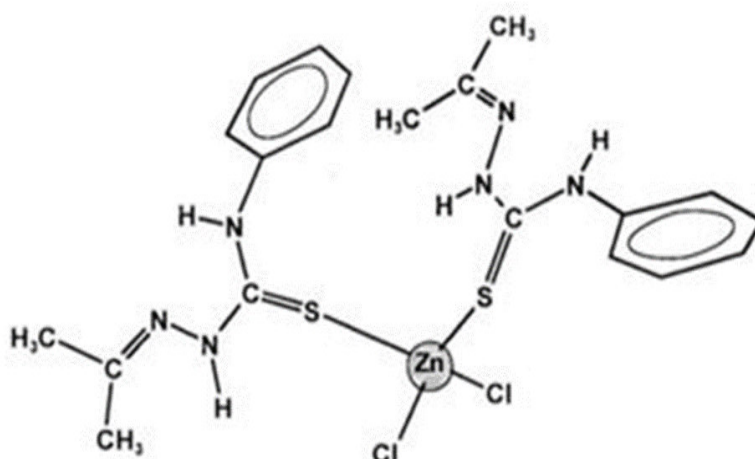


Figure 8 : Complexe avec la thiosemicarbazone de l'acétone N1-phényl

I.5.2.2 Complexes mononucléaires / Complexes polynucléaires avec une thiosemicarbazone bidentée

Lorsque la thiosemicarbazone adopte une configuration cis et que l'atome de soufre du groupement thioamide n'est pas alkylé, elle se comporte en tant que ligand bidenté en se coordonnant au cation métallique par le biais des atomes de soufre (thione) et d'azote (imine). Ce mode de complexation se manifeste lorsque la thiosemicarbazone est non substituée ou que les substituants ne contiennent pas d'atomes donneurs. À titre d'exemple, le complexe de cuivre(II) avec la thiosemicarbazone du 3-furaldéhyde est illustré dans la Figure 9 [13, 25].

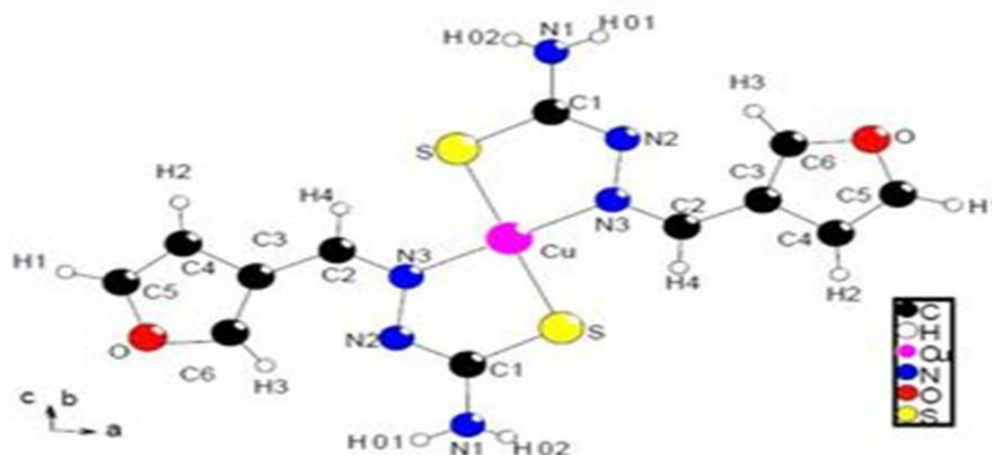


Figure 9 : Complexe de cuivre(II) de la thiosemicarbazone du 3-furaldéhyde

1.5.2.3 Complexes mononucléaires / Complexes polynucléaires avec une thiosemicarbazone tridentée

Le ligand peut acquérir une coordination tridentée grâce à la présence d'un atome donneur supplémentaire sur les fragments portant la thiosemicarbazone. Par exemple, dans le cas du complexe de cadmium(II) avec la thiosemicarbazone dérivée de la dichloro(2-pyridineformamide), l'atome d'azote de l'hétérocycle participe à la coordination [8].

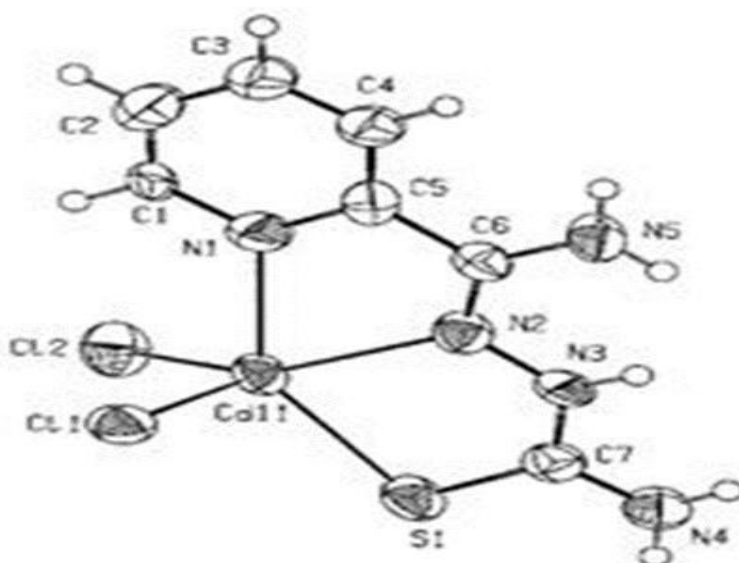


Figure 10 : Complexe de cadmium (II) avec la thiosemicarbazone de la dichloro (2-pyridineformamide)

I.6 Applications des Thiosemicarbazones

Les thiosemicarbazones se révèlent être des composés dotés de diverses propriétés biologiques fascinantes, ouvrant la voie à des applications potentiellement cruciales dans le domaine de l'environnement. Parmi ces applications, on distingue tout d'abord leur capacité à

Chapitre I Etude Bibliographique

contribuer à l'élimination des métaux nocifs. Ces composés peuvent être efficacement déployés pour éliminer des métaux lourds et dangereux tels que le plomb, le cadmium et le mercure, offrant ainsi une solution prometteuse pour la décontamination environnementale.

De plus, certaines thiosemicarbazones, à l'instar de la metisazone, exhibent des propriétés antivirales, suggérant leur utilité potentielle dans la protection des écosystèmes et de la biodiversité contre les infections virales [26].

En outre, ces composés présentent des propriétés antibactériennes, les positionnant comme des agents efficaces pour contrôler la prolifération de bactéries et d'autres micro-organismes néfastes pour l'environnement [27].

L'étude approfondie des thiosemicarbazones révèle également leur potentiel antipaludique, en tant qu'inhibiteurs de la croissance des parasites Plasmodium responsables de la maladie du paludisme [28].

Enfin, leur activité antitrypanosomiale ouvre la perspective de les utiliser dans le traitement des maladies causées par les parasites. Ainsi, les thiosemicarbazones émergent comme des acteurs clés dans la quête de solutions environnementales innovantes et multifonctionnelles [28].

Métaux et environnement

II.1 Introduction

Parmi les substances chimiques pouvant provoquer la dégradation de la qualité des eaux, les métaux lourds existent naturellement mais en quantité très faible dans le sol, l'eau et l'air. Cependant, l'essentiel des métaux lourds provient des apports d'origines industrielles, qu'il s'agisse des exploitations minières, des activités industrielles anciennes, ou des activités actuelles telles que l'incinération de déchets, la combustion du charbon, etc.

Les métaux lourds les plus dangereux, entraînant de sérieux problèmes écologiques et de santé publique[16]sont le mercure, le cadmium, le plomb, le cuivre, le zinc, l'argent et le chrome[17].

II.2 Définition

Les métaux lourds sont des corps simples, solides, cristallins caractérisés par une conductivité thermique et électrique[18]. Le terme "métaux lourds" est ambigu et sa définition varie d'une source à l'autre[19]. Ils peuvent être définis comme des éléments métalliques

Chapitre I Etude Bibliographique

naturels ayant une masse volumique supérieure à 5 g/cm³. Le terme "élément trace métallique" (ETM) est utilisé pour décrire les métaux lourds en raison de leur fréquente présence à des concentrations très faibles dans l'environnement[20].

D'un point de vue chimique, les éléments de la classification périodique qui forment des cations en solution sont des métaux. Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Par exemple, le géologue considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C₆H₅N)[21].

Selon Nieboer et Richardson, il est possible de classer les métaux lourds en différentes catégories en fonction de leur affinité pour la complexation avec un ligand donné[22].

II.3 Classification des métaux lourds

II.3.1 Métaux essentiels

Les métaux essentiels sont des éléments nécessaires en quantité très faible pour de nombreux processus cellulaires dans les tissus biologiques, Lorsque leur concentration dépasse un seuil spécifique, des éléments tels que le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le zinc (Zn) et le fer (Fe) peuvent devenir toxiques.

II.3.2 Métaux toxiques

Les métaux toxiques sont des éléments métalliques qui présentent un caractère polluant en raison de leurs effets toxiques sur les organismes vivants, même à des concentrations relativement faibles. Ces métaux ont la capacité de causer des dommages biologiques, affectant divers niveaux, tels que des altérations cellulaires, des problèmes de développement, des perturbations métaboliques, voire la mort des organismes.

Il est essentiel de surveiller et de réglementer la présence des métaux toxiques dans l'environnement, car leur accumulation peut avoir des conséquences graves sur la santé des écosystèmes et représenter des risques pour la santé humaine, notamment lorsqu'ils pénètrent dans la chaîne alimentaire.

II.4 Sources d'émission des métaux lourds

Les ions métalliques présents dans l'environnement peuvent provenir de deux sources Principales[23]:

II.4.1 Sources naturelles

Parmi les sources naturelles majeures, on peut citer l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. Les volcans peuvent contribuer par des émissions

Chapitre I Etude Bibliographique

substantielles, que ce soit par le biais d'une activité explosive entraînant des émissions volumineuses, ou par des émissions continues de faible volume, notamment issues de l'activité géothermique et du dégazage du magma[24].

II.4.2 Sources anthropogènes

Les métaux provenant des activités humaines sont généralement présents sous des formes chimiques réactives, ce qui entraîne des risques nettement plus élevés que ceux associés aux métaux d'origine naturelle, souvent immobilisés sous des formes relativement inertes[38]. Les principales sources anthropogènes de ces métaux comprennent :

- Activités dans le domaine de la pétrochimie
- Usage de combustibles fossiles dans des installations telles que les centrales électriques au charbon, les chaudières industrielles et les fours à ciment
- Transport, y compris les véhicules et moteurs, tant routiers que non routiers, ainsi que les embarcations
- Incinération de déchets
- Production de divers produits tels que les équipements électriques, les amalgames dentaires et les éclairages fluorescents
- Gestion des déchets urbains, y compris les eaux usées, les boues d'épuration et les ordures ménagères, ainsi que la gestion des déchets agricoles.

Tableau 1 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [39].

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu
Alliages et soudures	Fe
Biocides (pesticides, herbicides)	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Agents de catalyse	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Verre	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Engrais	As, Sn, Mn
Matières plastiques	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Produits dentaires et cosmétiques	Cd, Sn, Pb
Textiles	Sn, Hg

II.5 Toxicité des métaux lourds

La toxicité d'un métal dépend de sa spéciation (forme chimique) autant que des facteurs environnementaux[40]. À titre d'exemple, le MnVII et l'AsIII présentent une toxicité plus élevée que le MnII et l'AsV[41].

Les métaux lourds sont bien connus pour leur accumulation, leur non-dégradabilité, leur toxicité à faible concentration, ainsi que leur propension à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer le long des chaînes trophiques[42].

II.6 Effets des métaux lourds sur l'environnement et sur la santé humaine

Bien que les métaux lourds jouent un rôle essentiel dans la croissance et le progrès des secteurs scientifiques et industriels, ils représentent simultanément des risques majeurs pour la santé humaine et l'environnement. Ils peuvent entrer dans l'organisme humain par diverses voies, que ce soit par inhalation, l'ingestion ou l'absorption à travers la peau, une exposition importante à ces produits peut constituer un facteur de risque pour le développement de cancers et de problèmes touchant le système nerveux, cardiovasculaire, ainsi que d'autres maladies. Il génère des risques pour l'environnement, incluant la contamination de l'eau et de l'air, tout en participant au phénomène du réchauffement climatique.

II.6.1 Effet Sur la santé humaine

Les métaux ont la capacité de s'accumuler dans l'organisme, induisant des effets toxiques à la fois à court terme et à long terme. Ces substances peuvent altérer le fonctionnement du système nerveux, perturber les fonctions rénales, hépatiques et respiratoires. . Voici quelques exemples d'effets que peut avoir un polluant sur le tableau 2[25].

Chapitre I Etude Bibliographique

Tableau 2 : Quelques exemples d'effets des métaux lourds sur la santé

Métaux	Effet sur la santé
Cadmium (Cd)	<ul style="list-style-type: none">- Cancérogène- Troubles rénaux- Dysfonctionnement des poumons
Arsenic (As)	<ul style="list-style-type: none">- Cancérogène- Atteinte du foie, de la peau, du système nerveux
Cuivre (Cu)	<ul style="list-style-type: none">- Irritation, nausées, vomissements
Chrome (Cr)	<ul style="list-style-type: none">- Diarrhée, anémie, trouble de poumon et du
Plomb (Pb)	<ul style="list-style-type: none">- Effets sur le système nerveux et cardiovasculaire.- Cancérogène- Entraîne l'anémie à fortes doses
Zinc (Zn)	<ul style="list-style-type: none">- Pas d'effet cancérogène par voie orale ou par inhalation, mais le chromate de zinc est cancérogène.
Mercure (Hg)	<ul style="list-style-type: none">- Atteint le cerveau et les reins, perturbe le développement du fœtus (sous sa forme organique)

II.6.2 Effets sur l'environnement

Les métaux lourds sont d'importants contaminants des écosystèmes et des chaînes alimentaires. Ils ne sont pas biodégradables et se retrouvent en grande quantité dans l'organisme des animaux au sommet de la chaîne alimentaire comme les cétacés, les humains et les prédateurs divers. C'est l'effet de la bioaccumulation, soit l'absorption et la concentration de certaines substances chimiques, présentes dans un environnement, par un organisme.

II.7 Normes

L'établissement de normes pour les métaux lourds est effectivement d'une grande importance en raison des risques potentiels qu'ils présentent pour la santé humaine et l'environnement. Les effets néfastes des métaux lourds sont de plus en plus étudiés et compris,

Chapitre I Etude Bibliographique

ce qui renforce la nécessité de réglementer leur présence dans diverses sources, notamment dans l'eau[26].

De plus, la décontamination de l'eau des métaux lourds provenant des eaux usées est un objectif crucial. Les métaux lourds sont connus pour leur toxicité persistante et leur capacité à ne pas se décomposer facilement dans l'environnement. Par conséquent, leur présence dans l'eau peut avoir des conséquences graves sur la santé humaine et l'écosystème aquatique. La mise en œuvre de normes et de procédures de décontamination est donc essentielle pour minimiser les effets néfastes de ces substances.

Tableau 3 : Normes de rejets industriels en Algérie

METAL	Al	Cd	Cr	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu
CONCENTRATION									
mg/l	5	0,2	3	5	1	0,01	5	1	3

II.8 Cadmium

II.8.1 Historique

Le cadmium fut découvert en 1809 par Magnus Martin Af Pontin, mais c'est en 1817 que l'Allemand Friedrich Stromeyer le prépara pour la première fois.

Le nom de cadmium vient du latin *cadmia*, « calamine », ancien nom donné au carbonate de zinc – le cadmium était extrait de ce minerai aux environs de la ville de Thèbes, qui fut fondée par Cadmos, et dont la citadelle porte le nom de *kadmeia*, en français Cadmée.

II.8.2 Définition

Le cadmium, identifié par son symbole **Cd** et son numéro atomique 48, est un métal de couleur blanc bleuté. Il présente une texture molle et partage des propriétés chimiques similaires avec les deux autres métaux stables du groupe IIB, le zinc et le mercure.

À l'état naturel, le cadmium se trouve dans la croûte terrestre à des concentrations d'environ 1 à 2 ppm, souvent associé au zinc et au plomb. Il ne se présente généralement pas sous forme de métal pur dans l'environnement, mais plutôt sous une forme oxydée spécifique, c'est-à-dire à un état d'oxydation de +2. Dans cet état, le cadmium forme des composés en se combinant à d'autres éléments, principalement à l'oxygène (CdO ; oxyde de cadmium), au chlore (CdCl₂ ; chlorure de cadmium) ou au soufre (CdS ; sulfure de cadmium). En outre, il

Chapitre I Etude Bibliographique

présente une forte affinité pour la liaison avec le soufre, que ce soit sous forme minérale ou organique.

Le cadmium présente des caractéristiques chimiques proches de celles du calcium, facilitant ainsi sa pénétration dans les organismes [44]. Le cadmium fait également partie des métaux lourds les plus dangereux après le mercure, quelle que soit sa concentration. Cet élément est peu phytotoxique et peut donc s'accumuler dans les plantes, pouvant ainsi être transmis par voie alimentaire jusqu'aux humains.

Tableau 4 : Caractéristiques physico-chimiques du cadmium

MASSE ATOMIQUE	112.414 g/mol
MASSE VOLUMIQUE	8.69/cm ³ a 20°C
TEMPERATURE DE FUSION	321.07°C
TEMPERATURE D'EBULLITION	767°C
NUMERO ATOMIQUE	48
MINERAI D'ORIGINE	Kadmeia

II.8.3 Toxicité

Depuis les années 50, le cadmium est identifié comme hautement toxique, que ce soit sous forme métallique, de vapeur, de sels ou de composés organiques. Dans le cadre de la protection de la santé publique, l'Organisation mondiale de la santé a établi une limite maximale de 0.003 mg/L pour la concentration de cadmium dans l'eau potable[45]. Chez l'Homme, l'exposition au cadmium entraîne des problèmes rénaux et une élévation de la tension artérielle[46]. Le cadmium est également reconnu comme un agent tératogène et carcinogène, ayant été classé dans la catégorie 1, "cancérogène pour l'homme", par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC). De plus, il est associé à l'endémie Itai-Itai, une maladie apparue au Japon en 1950. Cette maladie se caractérise par une atteinte rénale significative, accompagnée d'une ostéoporose (démminéralisation et fragilisation des os) ainsi que des symptômes d'ostéomalacie (démminéralisation et déformation des os).

II.8.4 Impact sur l'environnement

La réduction de la pollution environnementale au cadmium, due à l'abandon progressif de son utilisation dans les pigments de peinture et au remplacement des batteries contenant du

Chapitre I Etude Bibliographique

cadmium par des batteries au lithium, suscite toutefois des préoccupations persistantes, notamment en ce qui concerne la contamination des coquillages et des organismes en tête de chaîne alimentaire par cette forme de pollution.

Les origines de la pollution au cadmium sont multiples. Les activités industrielles telles que le raffinage des métaux non ferreux, la combustion du charbon et des produits pétroliers, les incinérateurs d'ordures ménagères et la métallurgie de l'acier représentent les principales sources d'émissions de cadmium dans l'atmosphère. Dans l'eau, le cadmium provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols (engrais phosphatés) ainsi que des décharges industrielles, du traitement des effluents industriels et des activités minières.

Le cadmium présente une toxicité à des niveaux faibles pour de nombreuses espèces animales et végétales. Les anomalies squelettiques mentionnées précédemment peuvent affecter diverses espèces, telles que le vairon, aux concentrations actuellement présentes dans l'environnement. De plus, la pollution au cadmium entraîne une mortalité aiguë chez de nombreuses espèces de poissons. Cet élément pénètre également les chaînes alimentaires, notamment à travers le riz. Dans les eaux les moins polluées, les huîtres peuvent contenir environ 0,05 mg/kg de cadmium, atteignant parfois 5 mg/kg dans les eaux les plus contaminées.

II.9 Cuivre

II.9.1 Historique

Le cuivre est connu depuis très longtemps, étant le premier métal travaillé par l'Homme. Son utilisation remonte à l'Antiquité.

Son nom provient du latin "aesCyprium", signifiant "métal de Chypre", en référence à l'île de Chypre où il était largement extrait par les Romains. Le terme latin a évolué pour devenir simplement "cuivre" dans les langues modernes.

II.9.2 Définition

Le cuivre, élément chimique de symbole **Cu** et de numéro atomique 29, est un métal mou et malléable de couleur rougeâtre. Il figure parmi les métaux les plus largement utilisés en raison de ses propriétés physiques, notamment sa haute conductivité thermique et électrique à température ambiante. Il trouve des applications variées dans la métallurgie, la fabrication d'alliages tels que le bronze, la production de matériel électrique, la plomberie et les équipements industriels.

Chapitre I Etude Bibliographique

La production de cuivre a connu une augmentation au cours des dernières décennies, entraînant une élévation des quantités de cuivre présentes dans l'environnement [47]. Bien que le cuivre ne soit que moyennement abondant dans la croûte terrestre pour être classé comme un métal lourd[48], il demeure une substance très courante naturellement présente dans l'environnement, se diffusant par des processus naturels.

L'homme utilise abondamment le cuivre, qui joue un rôle crucial dans de nombreuses voies métaboliques, telles que la formation d'hémoglobine et la maturation des polynucléaires neutrophiles. De plus, il agit en tant que cofacteur spécifique pour de nombreuses enzymes et métalloprotéines intervenant dans le métabolisme oxydatif et la respiration cellulaire. La toxicité du cuivre pour les organismes vivants dépend de sa forme, de son état d'oxydation et de sa concentration.

Tableau 5 :Caractéristiques physico-chimiques du cuivre

MASSE ATOMIQUE	63.546 g/mol
MASSE VOLUMIQUE	8.9 g/cm³à 20°C
TEMPERATURE DE FUSION	1083°C
TEMPERATURE D'EBULLITION	2595°C
NUMERO ATOMIQUE	29
MINERAI D'ORIGINE	Chalcopyrite

II.9.3 Toxicité

Le cuivre représente un danger pour les plantes et les humains à des concentrations élevées. Chez les plantes, des teneurs totales en Cu de 7 ppm entraînent des carences, tandis que des concentrations supérieures à 180 ppm provoquent des toxicités. Le cuivre altère le développement des racines et la perméabilité des membranes cellulaires, ce qui a des effets toxiques sur les plantes et réduit leur rendement.

Chez l'homme, une toxicité aiguë se manifeste par des symptômes tels que des diarrhées, des nausées, des vomissements et des irritations intestinales. Une dose mortelle pour l'homme est constituée par 1 gramme de CuSO₄, et des gastro-entérites peuvent apparaître pour des concentrations de plus de 44 mg/l d'eau de boisson [24].

Chapitre I Etude Bibliographique

Les teneurs normales en cuivre dans les plantes varient de 5 à 20 ppm. Les racines des plantes absorbent principalement la forme divalente du cuivre (Cu^{2+}) et peuvent facilement la réduire à la forme monovalente (Cu^+). Le cuivre joue un rôle important dans la photosynthèse, la respiration et la formation de la lignine dans les parois cellulaires, ce qui est essentiel pour le maintien de la structure des plantes.

II.9.4 Impact sur l'environnement

Des études scientifiques récentes ont révélé que la faune et la flore des milieux aquatiques sont confrontées à des menaces lorsque la concentration de cuivre dépasse 25 $\mu\text{g/l}$. Les effets néfastes sur les poissons comprennent l'inhibition de l'activité de l'acétylcholinestérase, des changements cellulaires dans le foie et une diminution de l'immunité. La concentration létale de cuivre pour les poissons varie de 0.02 à 1 mg/l.

Le cuivre présente une toxicité significative pour les plantes aquatiques, inhibant leur croissance même à des concentrations inférieures à 0.1 mg/l. De plus, il entraîne une réduction de la désorption du carbone, atteignant des niveaux d'environ 0.003 à 0.03 mg/l.

II.10 Plomb

II.10.1 Historique

Le plomb, relativement abondant dans la croûte terrestre, est l'un des métaux les plus anciennement connus. Des traces de plomb ont été découvertes dans des pigments recouvrant des tombes ou des dépouilles préhistoriques, datant de 40 000 ans avant J.C., ainsi que dans divers objets.

Le mot et le symbole du plomb proviennent du latin "plumbum".

II.10.2 Définition

Le plomb, un élément chimique de la famille des cristallogènes, est symbolisé par **Pb** et a un numéro atomique de 82. Il se présente sous la forme d'un métal noir grisâtre qui blanchit lentement en s'oxydant. Il ne réagit ni avec l'oxygène ni avec l'eau, mais il est attaqué par l'acide nitrique. Le plomb est malléable, à une forte densité et émet des vapeurs à partir de 600 °C.

D'origine naturelle, le plomb résulte de la désintégration de l'uranium. Il peut adopter deux états d'oxydation, 2+ et 4+. L'état tétravalent, bien qu'un puissant oxydant, est moins fréquent dans l'environnement. En revanche, l'état divalent est le plus stable dans cet environnement [49].

Chapitre I Etude Bibliographique

Le plomb natif est rare, mais on le trouve associé aux gisements de sulfures. Il est principalement extrait de la galène (PbS), qui en contient 86,6% en poids, ainsi que d'autres minerais associés au zinc (sphalérite), à l'argent et, de manière plus abondante, au cuivre. D'autres variétés courantes de minerais de plomb incluent la cérusite (PbCO₃) et l'anglésite (PbSO₄).

Le plomb trouve des applications dans divers secteurs tels que l'industrie, l'imprimerie, la fabrication de peintures, et il est également utilisé dans les carburants automobiles. Son utilisation est étroitement associée aux procédés de métallurgie[50].

Tableau 6 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb

MASSE ATOMIQUE	207.2 g/mol
MASSE VOLUMIQUE	11.35g/cm ³
TEMPERATURE DE FUSION	327° C
TEMPERATURE D'EBULLITION	1.740° C
NUMERO ATOMIQUE	82
MINERAI D'ORIGINE	Galène

II.10.3 Toxicité

Le plomb est un élément chimique toxique, ayant des effets cumulatifs néfastes sur la santé humaine, la faune et la flore[51].

Chez les végétaux, le plomb perturbe les membranes cellulaires et certains systèmes enzymatiques, compromettant ainsi le flux des électrons dans les chaînes de transfert[52]. L'organisme peut absorber le plomb par inhalation, ingestion, contact cutané (surtout lors d'une exposition professionnelle) (Moore et al., 1980) ou par transmission à travers le placenta[53]. La présence de plomb dans l'organisme peut entraîner des troubles tels que le saturnisme, des crises d'épilepsie, voire des troubles nerveux et psychiques. Les personnes les plus exposées courent un risque d'avortement spontané et d'augmentation du nombre de cancers du poumon ou du tractus gastro-intestinal[51].

La toxicité du plomb sur les organismes se manifeste à partir de 0.1 mg/L [51]. L'intoxication aiguë peut provoquer une néphropathie tubulaire avec anurie, parfois associée à

des troubles neuromusculaires[54]. Une exposition chronique peut entraîner des risques d'hypofertilité et de malformation fœtale[55]. Une dose de 1 mg de plomb est suffisante pour déclencher rapidement le saturnisme[56].

L'intoxication chronique se caractérise par l'apparition d'une anémie, d'un liseré au plomb au niveau de la gencive, d'une anoxie, de gastralgie, etc.[56].

II.10.4 Impact sur l'environnement

Le plomb existe naturellement dans l'environnement. Cependant, la majeure partie des concentrations de plomb que l'on trouve proviennent de l'activité humaine. Il peut contaminer l'eau et les sols en raison de la corrosion des tuyauteries en plomb utilisées dans les systèmes de distribution d'eau et de l'usure des peintures au plomb. Les organismes aquatiques et terrestres accumulent du plomb dans leur corps, subissant ainsi les effets néfastes de l'intoxication au plomb. Même de très faibles concentrations de plomb peuvent affecter les crustacés. Le plomb est particulièrement dangereux en raison de sa capacité à s'accumuler non seulement dans des organismes individuels, mais aussi tout au long de la chaîne alimentaire. Il constitue un contaminant environnemental toxique, ayant des effets nocifs même à de faibles doses.

Chapitre II :

Procédure Expérimentale

Les produits employés dans cette recherche incluent le thiosemicarbazide, le 3-méthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde, l'éthanol, ainsi que des sels de cobalt, de cuivre et de cadmium. Ces substances, obtenues dans le commerce, ont été choisies comme réactifs fondamentaux pour la synthèse de notre ligand et pour réaliser des expériences de complexation cinétique.

I. Synthèse du ligand Z1

Le ligand **Z1** (**figure 11**), est préparé par la condensation de 0,0914 g (10^{-3} mol) de thiosemicarbazide et de 0,152 g (10^{-3} mol) de 3-méthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde dans 10 ml d'éthanol. Le mélange est chauffé à reflux pendant trois heures et demie. Après refroidissement et évaporation partielle du liquide, des cristaux beiges sous forme des aiguilles sont générés.

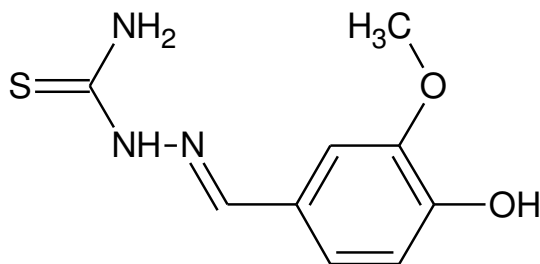


Figure 11: Structure du ligand Z1

II. Caractérisation

Au cours de cette étude, plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées, incluant la spectroscopie infrarouge, la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H), la spectrométrie de masse, la spectroscopie UV-visible et la spectrophotométrie d'absorption atomique.

1. Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible se révèle être une technique analytique de premier plan, utilisant des photons dont les longueurs d'onde varient entre l'ultraviolet (100 nm - 400 nm) et le visible (400 nm - 800 nm). Lorsqu'un échantillon est soumis à cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, ions ou complexes qu'il contient peuvent absorber ces photons, entraînant des transitions électroniques. Cette interaction permet d'obtenir des informations précieuses sur la structure moléculaire et les propriétés chimiques des composés étudiés.

Chapitre II : Procédure Expérimentale

Les échantillons analysés sont généralement en solution, bien que des analyses en phase gazeuse soient également réalisables et, plus rarement, à l'état solide. Cette versatilité permet d'examiner une large variété de matériaux, allant des molécules complexes aux nanoparticules.

Les résultats de la spectroscopie UV-Visible sont souvent présentés sous forme de spectres électroniques, qui montrent l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Ces spectres révèlent des informations importantes sur les transitions électroniques des échantillons, permettant ainsi une caractérisation détaillée de leurs propriétés optiques et moléculaires. En alternative, les spectres peuvent être représentés selon le coefficient d'extinction molaire, offrant une perspective différente mais tout aussi informative sur les interactions entre photons et matière. Cette double approche dans la présentation des données enrichit notre compréhension des échantillons étudiés et facilite une interprétation approfondie de leurs caractéristiques physico-chimiques [57].

2. Spectroscopie Infra-Rouge IR

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique d'identification cruciale utilisée principalement pour l'analyse qualitative des molécules, mettant en évidence les liaisons entre les atomes ainsi que les fonctions et groupements présents. Cette méthode examine les vibrations et rotations moléculaires lorsque celles-ci interagissent avec une onde électromagnétique de fréquence infrarouge.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre la lumière infrarouge et le nuage électronique des liaisons chimiques, où l'absorption d'énergie permet à un électron de passer d'un état fondamental à un état excité. Contrairement à la spectroscopie d'absorption UV, le rayonnement infrarouge n'a généralement pas assez d'énergie pour induire des transitions électroniques, mais il provoque des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle et rotationnelle, entraînant des mouvements de vibration et de rotation au sein de la molécule. Chaque groupe d'atomes affecté par ces mouvements est représenté par une bande d'absorption spécifique, caractérisée par un nombre d'ondes bien défini (ν) [58].

Le domaine infrarouge est conventionnellement divisé en trois régions : le proche infrarouge (12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (400-10 cm^{-1}).

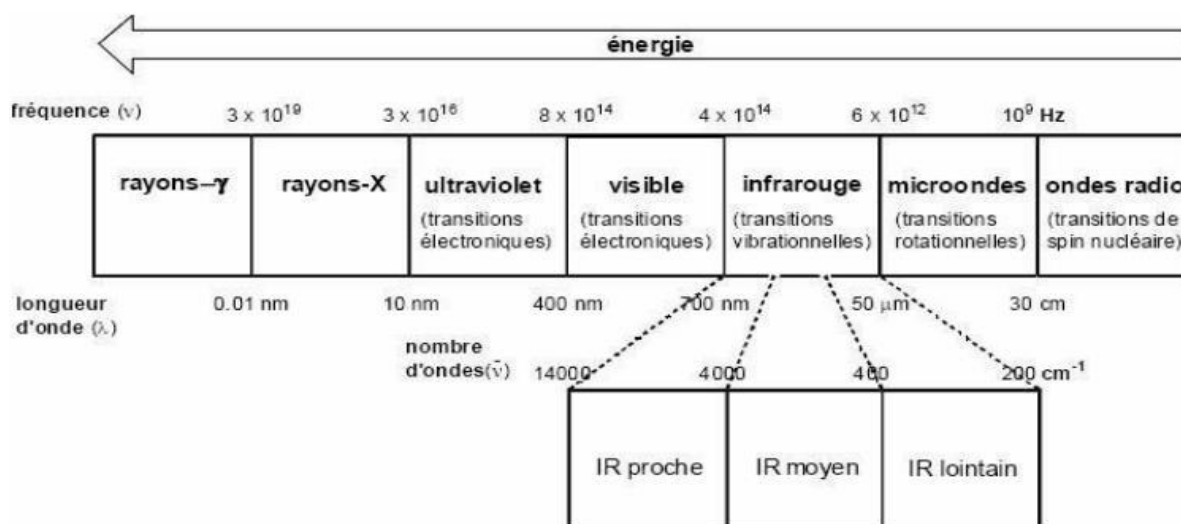


Figure 12: Spectre Infrarouge : Exploration du Domaine Électromagnétique

3. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) est largement considérée comme une méthode d'analyse extrêmement efficace pour identifier les molécules organiques. Cette technique repose sur la mesure de l'absorption des ondes électromagnétiques par les noyaux atomiques lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique intense, avec une fréquence habituellement inférieure à 300 GHz.

Elle permet d'examiner les transitions entre deux niveaux d'énergie très proches d'un noyau atomique exposé à un champ magnétique. Chaque noyau atomique en interaction avec un champ magnétique possède un moment de spin nucléaire, désigné par I, également connu sous le nom de "spin nucléaire". Dans le cadre de notre recherche, nous nous focalisons principalement sur la RMN du proton, connue sous le nom de RMN ^1H [59].

Le signal obtenu se caractérise par le déplacement chimique du proton, exprimé en parties par million (ppm), permettant de détecter sa présence dans un champ magnétique. Ce déplacement chimique dépend essentiellement du type d'atome auquel le proton est attaché (comme le carbone, l'azote ou l'oxygène), ainsi que des substituants sur cet atome et des atomes environnants.

4. Spectroscopie de masse SM

La spectrométrie de masse (SM) est une méthode d'analyse puissante utilisée pour détecter et identifier les molécules en fonction de leur masse. Cette technique permet également de déterminer la structure chimique des molécules en les fragmentant et de réaliser des analyses quantitatives.

Le spectre de masse, comparable à un diagramme riche en informations, représente l'abondance des ions en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Chaque pic du spectre correspond à un ion particulier, permettant ainsi une identification précise de la composition et de la structure moléculaire de l'échantillon. Cette technique offre une vue détaillée des composants présents dans l'échantillon et permet d'en déduire leur nature et leur concentration. Grâce à sa haute sensibilité et sélectivité, la spectrométrie de masse est largement employée dans divers domaines, tels que la chimie analytique, la biochimie, la pharmacologie, et bien d'autres .

5. Spectroscopie d'absorption atomique SAA

La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est une technique de spectroscopie atomique employée pour mesurer la concentration de divers éléments métalliques, tels que les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les métaux de transition, ainsi que certains métalloïdes dans un échantillon. Ce processus repose sur l'atomisation des éléments à l'aide d'une flamme alimentée par un mélange de gaz ou d'un four électromagnétique.

Le principe de l'absorption atomique consiste à mesurer l'absorption des photons par les atomes présents dans l'échantillon. Cette absorption est proportionnelle à la concentration de l'élément analysé, conformément à la loi de Beer-Lambert. Cette loi décrit la diminution exponentielle de l'intensité lumineuse traversant un milieu absorbant en fonction de la concentration de l'espèce absorbante, permettant ainsi une détermination quantitative des éléments dans l'échantillon [60].

La SAA est reconnue pour sa grande sensibilité et sa précision élevée, ce qui la rend incontournable dans des domaines variés tels que l'analyse environnementale, l'industrie pharmaceutique, l'agroalimentaire, et bien d'autres. Son utilisation permet une analyse précise des échantillons, facilitant ainsi la compréhension et le contrôle des concentrations d'éléments dans divers matériaux et matrices.

La loi de Beer-Lambert est exprimée par :

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon cl$$

Où :

A : l'absorbance de l'échantillon (sans unité).

ϵ : le coefficient d'absorption molaire de l'élément à doser ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

l : la longueur du chemin optique (cm).

c : la concentration de l'élément à doser ($mol \cdot L^{-1}$).

I : l'intensité de la radiation après la traversée de la source thermique.

I_0 : l'intensité de la radiation incidente.

6. Cinétique d'adsorption : Méthodologie Expérimentale

Une expérience d'adsorption a été menée avec 0,1 g du ligand **Z1** placé dans un bécher contenant 100 ml d'une solution métallique à une concentration de 100 ppm. Le mélange a été soumis à une agitation magnétique à température ambiante. À des intervalles de temps déterminés, des échantillons ont été prélevés et filtrés. La quantité de métal adsorbée par les ligands à l'état d'équilibre a été calculée à l'aide de la formule suivante :

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

- 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 de l'adsorbant

Chapitre III :

Résultats et Discussions

I. Le ligand Z1

I.1 Identification et Profil du Ligand Z1

Dans notre étude, le ligand **Z1** a été synthétisé et obtenu sous forme de cristaux de couleur beige. Bien que leur taille ait été insuffisante pour une analyse par diffraction des rayons X, ces cristaux étaient stables à l'air et présentaient un point de fusion de 261 °C. La caractérisation du ligand a été effectuée à l'aide de diverses techniques spectrales.

Les caractéristiques physiques du ligand **Z1** synthétisé sont résumées dans le tableau (7) ci-dessous :

Tableau 7 : Caractéristiques physiques du ligand Z1

Ligand	Formule	Couleur	F°C	Solubilité					
				H ₂ O	MeOH	EtOH	DMF	DMSO	Acétone
Z1	C ₉ H ₁₁ N ₃ O ₂ S	Beige	261	S	S	S	Ps	Sc	Sc

S : soluble

Ps : peu soluble

SC : soluble à chaud

I.2 Exploration Spectrale du Ligand Z1

I.2.1 Analyse du spectre IR

Le spectre infrarouge du ligand **Z1** à l'état solide, lorsqu'incorporé dans le KBr, dévoile un ensemble distinct de bandes, résumées dans le tableau (8).

Tableau 8: Bandes principales d'absorption IR (cm⁻¹) du ligand Z1

Spectre Infrarouge	
. v(OH) hydroxyle	3437,11
. v(N-H) thioamide	3069,36
. v(C=N)	1605,84
. v(C=C) aromatique	1575,81
. v(C=S)	1219,20
. δ(CH) aromatique	748,53

Chapitre III : Résultats et Discussions

Les bandes IR observées pour notre ligand **Z1** révèlent des caractéristiques structurales distinctes :

La bande d'absorption à $3437,11\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation de la liaison O-H du groupe hydroxyle. Cette large bande est typique des groupes hydroxyles et indique la présence de ce groupe fonctionnel dans la molécule.

La bande à $3069,36\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison N-H du groupe thioamide. Cette observation est cohérente avec la structure attendue, confirmant la présence du groupe thioamide dans la molécule.

La bande à $1605,84\text{ cm}^{-1}$ est caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison C=N. Cette bande spécifique indique la présence d'une fonction imine, essentielle à la structure de la molécule.

La bande à $1575,81\text{ cm}^{-1}$ correspond à la vibration d'élongation de la liaison C=C aromatique. Cette bande est typique des cycles aromatiques, confirmant leur présence dans la molécule.

La bande à $1219,20\text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=S. Cette bande est caractéristique des thioamides, corroborant ainsi la présence du groupe thioamide dans la molécule.

Enfin, la bande à $748,53\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de déformation des liaisons C-H aromatiques. Ces bandes sont spécifiques aux cycles aromatiques, soutenant la structure aromatique de la molécule.

En résumé, les bandes IR observées pour cette molécule indiquent la présence de groupes fonctionnels spécifiques, notamment le groupe hydroxyle, le groupe thioamide, la fonction imine, et les cycles aromatiques. Ces observations confirment la structure proposée de notre ligand **Z1**.

Chapitre III : Résultats et Discussions

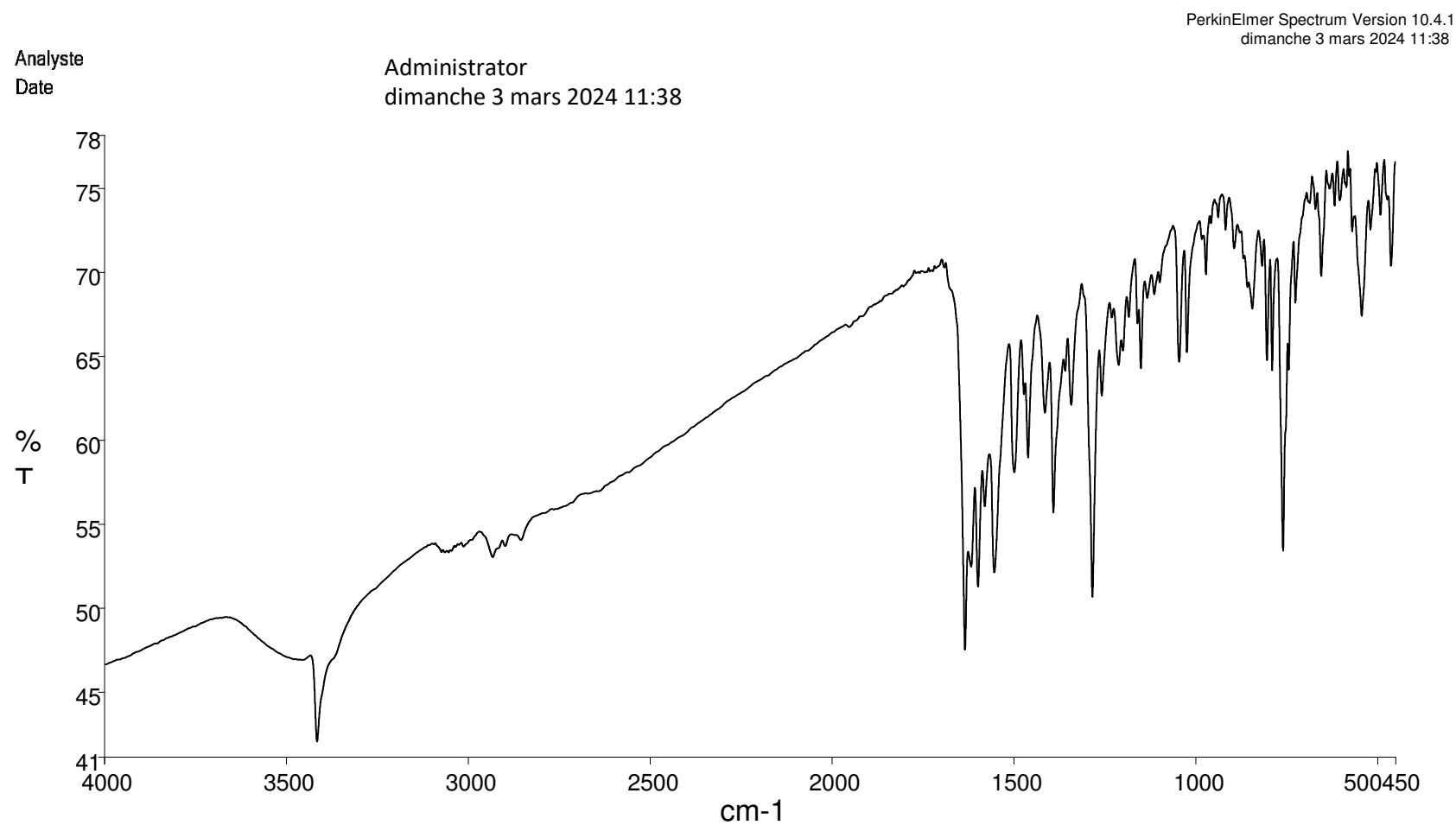


Figure 13: Spectre IR du ligand Z1

Chapitre III : Résultats et Discussions

I.2.2. Décryptage du spectre RMN ^1H

L'acquisition du spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) nous a fourni les données suivantes concernant la configuration du ligand **Z1** (voir tableau 9).

Tableau 9: Résultats de la Spectroscopie RMN ^1H pour le Ligand Z1

Spectre RMN ^1H (déplacement chimique)	
$\delta\text{H Ar-H} = 7,2 \text{ ppm}$	$\delta\text{H OH} = 9,07 \text{ ppm}$
$\delta\text{H Ar-CH} = 7,36 \text{ ppm}$	$\delta\text{H NH} = 8,70 \text{ ppm}$
$\delta\text{H N=CH} = 7,43 \text{ ppm}$	$\delta\text{H O-CH}_3 = 3,15 \text{ ppm}$

L'analyse du spectre RMN ^1H de notre ligand **Z1** révèle des caractéristiques structurales importantes. Les protons aromatiques (Ar-H) apparaissent à 7,2 ppm, ce qui est typique des protons situés sur un cycle benzénique substitué, confirmant ainsi la présence de protons en positions 2, 5, et 6 du cycle aromatique.

Le proton hydroxyle (OH) se manifeste à 9,07 ppm, indiquant un déblindage significatif dû à la formation potentielle de liaisons hydrogène, ce qui est attendu pour un groupe hydroxyle phénolique.

Le proton de l'imine (N=CH) est observé à 7,43 ppm, caractéristique des protons imines déblindés par l'azote électro-attracteur et la conjugaison avec le cycle aromatique.

Le proton NH du groupe thioamide apparaît à 8,70 ppm, un déplacement chimique élevé typique des protons NH déblindés par la liaison avec le groupe C=S et la possible formation de liaisons hydrogène.

Le groupe méthoxy (OCH₃) présente un singulet à 3,15 ppm, cohérent avec les trois protons méthoxy attachés au cycle aromatique, légèrement déblindés par l'oxygène électro-attracteur.

Enfin, le proton aromatique lié à un CH (Ar-CH) à 7,36 ppm confirme la présence d'un proton déblindé par les substituants sur le cycle aromatique.

Ces observations confirment la structure proposée de la molécule, validant la présence des différents groupes fonctionnels et l'environnement chimique des protons.

Chapitre III : Résultats et Discussions

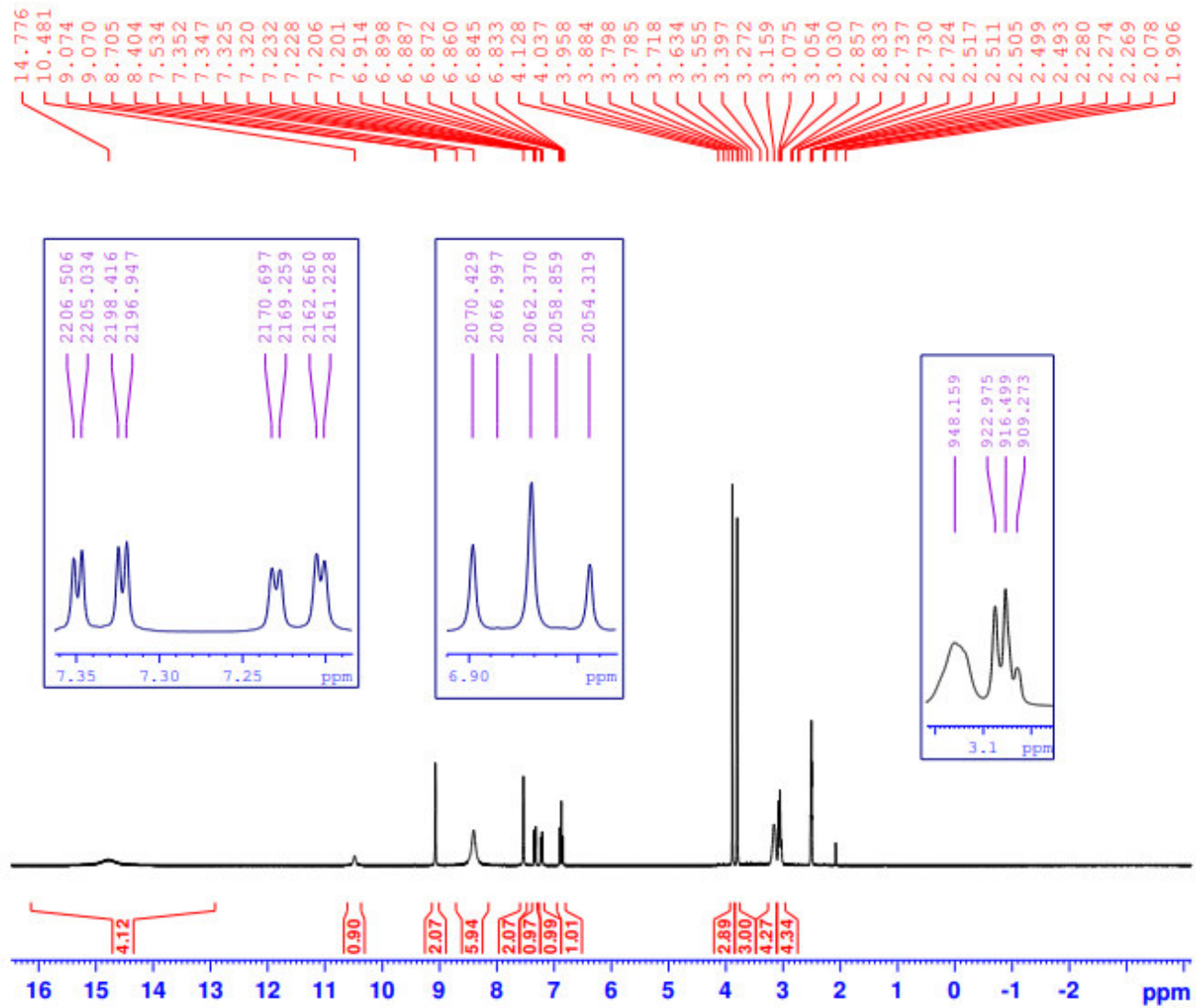


Figure 14 : Spectre RMN1 du ligand Z1

I.2.3. Analyse du spectre électronique

Le spectre UV-Visible de notre ligand **Z1** présente deux bandes d'absorption significatives à 350 nm (A: 0,9) et 280 nm (A: 0,4), peut révéler des informations importantes sur les transitions électroniques et les chromophores présents dans la molécule :

La bande d'absorption à 350 nm indique une transition électronique $\pi\text{-}\pi^*$ dans la molécule. Cette transition est typique des systèmes conjugués où des électrons (π) dans des liaisons doubles ou des cycles aromatiques passent à un niveau d'énergie plus élevé (orbitales π^*).

La longueur d'onde de 350 nm correspond à une transition dans une région proche du visible, suggérant que le système conjugué est étendu. Dans cette molécule, cela peut être dû à la conjugaison entre le groupe méthylidène (-CH=N-) et le cycle aromatique, ainsi qu'à l'interaction avec le groupe thioamide (C=S).

L'intensité de l'absorption (A: 0,9) indique une transition forte, ce qui est cohérent avec une bonne conjugaison dans la molécule.

La bande d'absorption à 280 nm est typique des transitions $n\text{-}\pi^*$, où un électron non liant (n) passe à un niveau d'énergie plus élevé (orbitales π^*).

Cette transition peut être associée à des hétéroatomes avec des paires d'électrons non liantes, tels que l'oxygène du groupe hydroxyle (-OH) ou du groupe méthoxy (-OCH₃), ainsi que l'azote du groupe hydrazine et l'azote de l'imine.

Une absorption à 280 nm indique que les électrons non liants des hétéroatomes contribuent à la transition, et l'intensité modérée (A: 0,4) est typique des transitions $n\text{-}\pi^*$, qui sont généralement moins intenses que les transitions $\pi\text{-}\pi^*$.

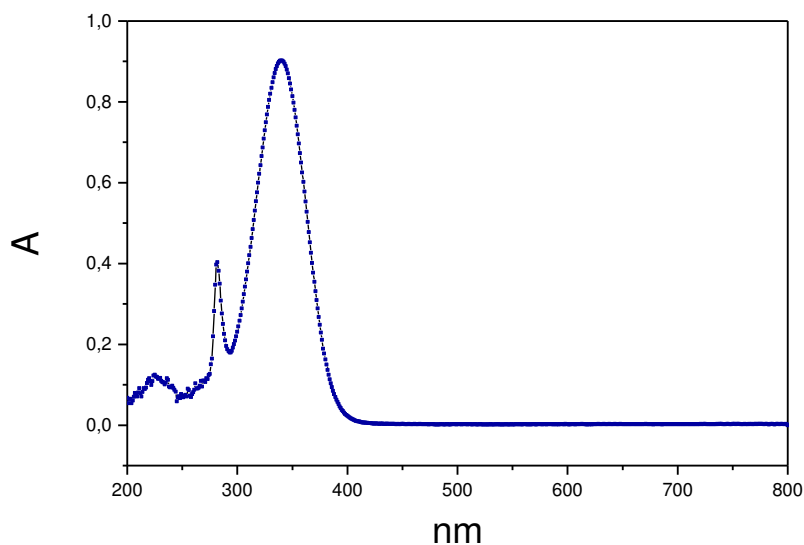


Figure 15: Spectre UV-visible du ligand Z1

I.2.4. Spectre de masse

L'analyse du spectre de masse de notre ligand **Z1** révèle :

- 225,09 m/z : Le pic le plus élevé correspondant à l'ion moléculaire (M^+), confirmant la masse théorique de la molécule entière.
- 210,56 m/z : Perte probable d'un groupe méthyle ($-CH_3$) du groupe méthoxy, formant $[M - CH_3]^+$.
- 212,42 m/z : Perte d'un radical méthyle ($-CH_2$) ou fragment adjacent.
- 213,22 m/z : Perte d'un groupe hydroxyle ($-OH$) ou de fragments voisins.
- 217,81 m/z : Perte de NH_3 ou NH_2 , typique des groupes contenant de l'azote comme l'hydrazine.
- 219,05 m/z : Perte d'un fragment CH_2 ou d'un atome d'oxygène.

Ces fragments et pertes observés sont cohérents avec les structures et les liaisons présentes dans la molécule, confirmant ainsi la structure et les caractéristiques de notre ligand **Z1**.

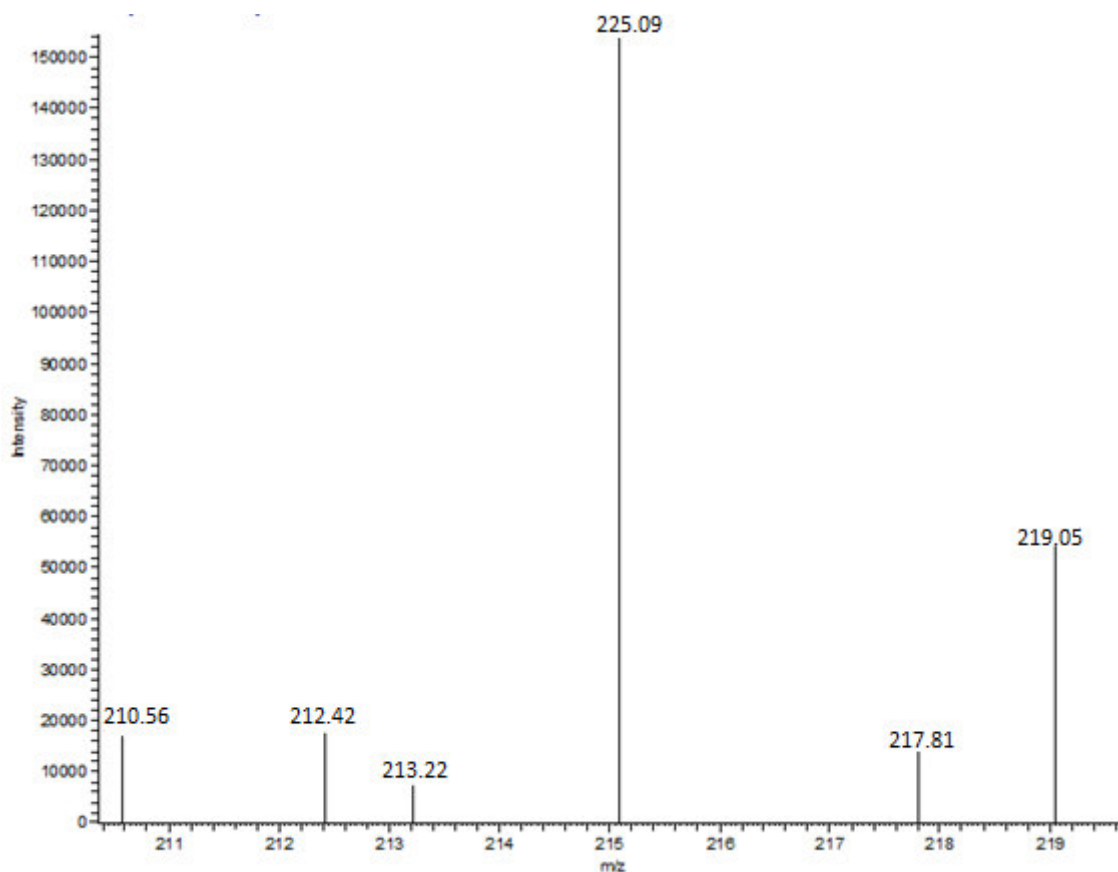


Figure 16 : Spectre de masse du ligand Z1

Nous avons entrepris une caractérisation exhaustive de notre ligand **Z1** en utilisant diverses techniques spectroscopiques. En premier lieu, la spectroscopie infrarouge (IR) a révélé des informations sur les liaisons chimiques présentes dans le composé, facilitant ainsi l'identification des groupes fonctionnels. Ensuite, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) a été appliquée pour déterminer la connectivité atomique du ligand, fournissant des détails sur l'arrangement spatial des atomes au sein de la molécule.

La spectroscopie UV-visible a ensuite permis d'examiner les transitions électroniques du composé, offrant des indications sur sa structure électronique et son système de conjugaison. Enfin, la spectrométrie de masse a été utilisée pour établir la masse moléculaire et analyser la fragmentation du composé. Cette approche combinée de techniques spectroscopiques a conduit à une compréhension approfondie de la composition et de la structure de notre ligand.

II. Etude cinétique

II.1 Effet du temps de contact

L'examen de la variation de la concentration des complexes de Cd(II), Cu(II) et Co(II) avec le temps (**Figure 17, 18 et 19**), induits par le ligand **Z1**, révèle une chélation rapide des métaux dès les vingt premières minutes, suivie par l'établissement d'un équilibre.

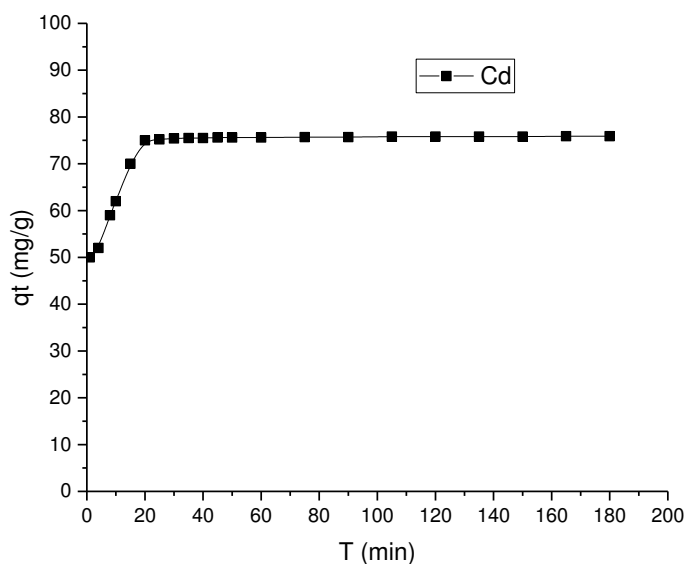


Figure 17 : Etude de la Cinétique de complexation du Cd(II)-Z1

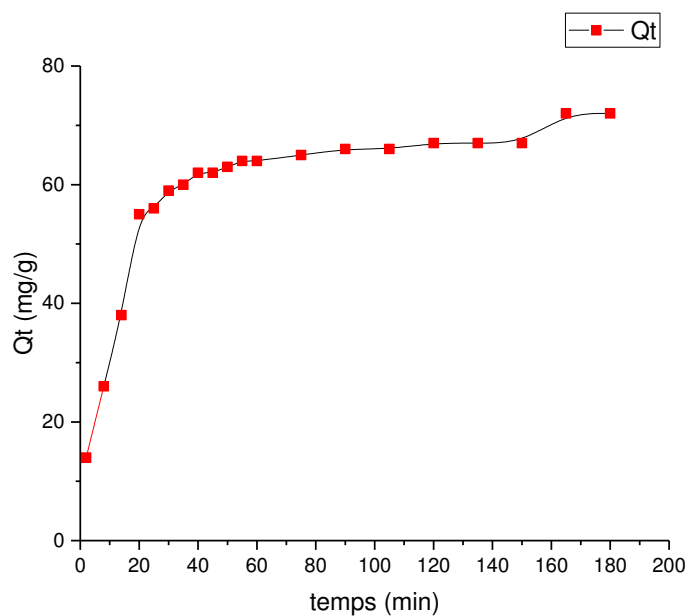


Figure 18 : Etude de la Cinétique de complexation du Cd(II)-Z1

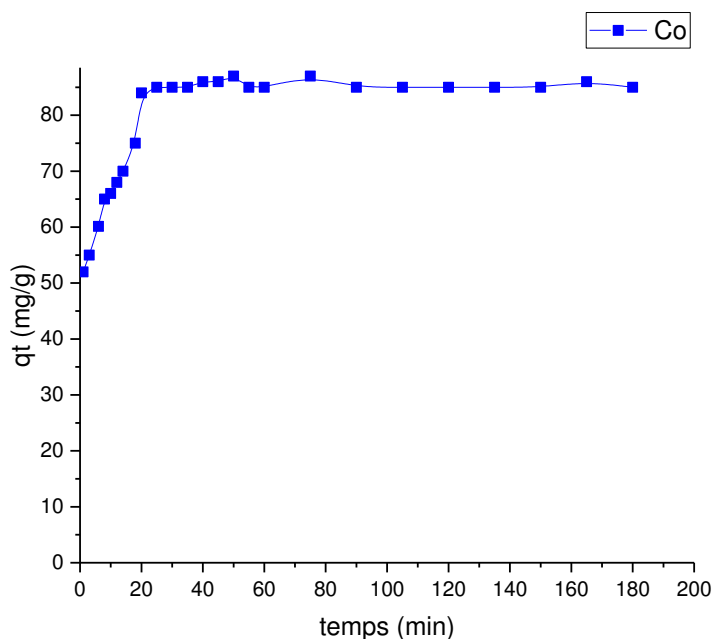


Figure 19: Etude de la cinétique de complexation du Co(II)-Z1

Pour une compréhension plus claire des différences dans les comportements des trois métaux étudiés, nous avons regroupé les résultats des trois expériences distinctes concernant l'élimination des métaux (Cuivre (II), Cadmium (II), Cobalt (II)) par le ligand **Z1** au fil du temps. Ces résultats sont présentés de manière synthétique dans la Figure 20.

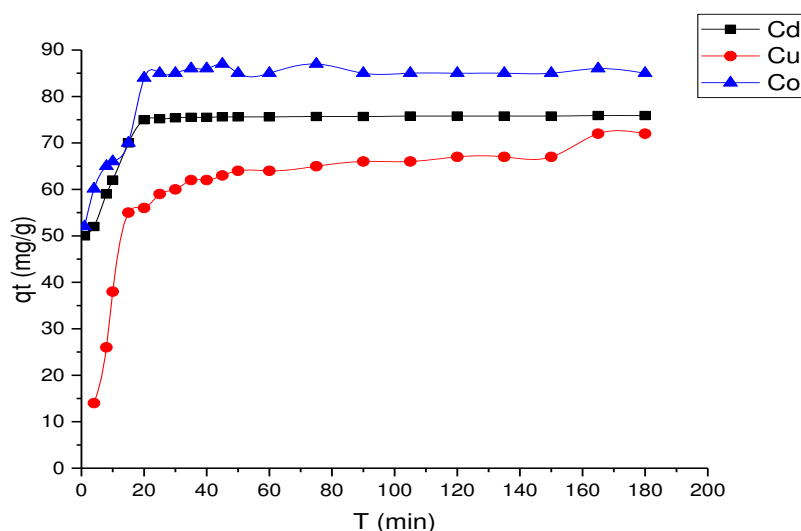


Figure 20 : Etude de la cinétique de complexation du cadmium, cuivre et cobalt par Z1

L'analyse comparative de la cinétique de complexation met en évidence une élimination très élevée des métaux, avec un temps d'équilibre d'environ vingt minutes pour

une première stabilisation significative. Ces résultats peuvent être expliqués par la présence de plusieurs sites donneurs du ligand, tels que les doublets libres de l'azote et du soufre, qui jouent un rôle crucial dans la complexation.

Les résultats montrent des différences significatives dans les taux et les temps de complexation des trois métaux par le ligand **Z1**. Le Cobalt (II) atteint l'équilibre le plus rapidement, suivi du Cuivre (II), tandis que le Cadmium (II) prend le plus de temps pour atteindre une valeur stable. Ces différences peuvent être dues aux propriétés chimiques spécifiques de chaque métal et à leur affinité avec le ligand **Z1**.

II.2 Influence du pH

Afin de prévenir la formation rapide des hydroxydes, nous avons choisi des valeurs de pH précises (2, 3, 4, 5, 6 et 7) pour chaque métal examiné dans notre étude sur l'influence du pH sur la cinétique de complexation avec le ligand **Z1**. Les résultats obtenus de ces expériences sont présentés dans les Figures 21, 22 et 23, montrant respectivement les données pour le cadmium (II), le cuivre (II) et le cobalt (II).

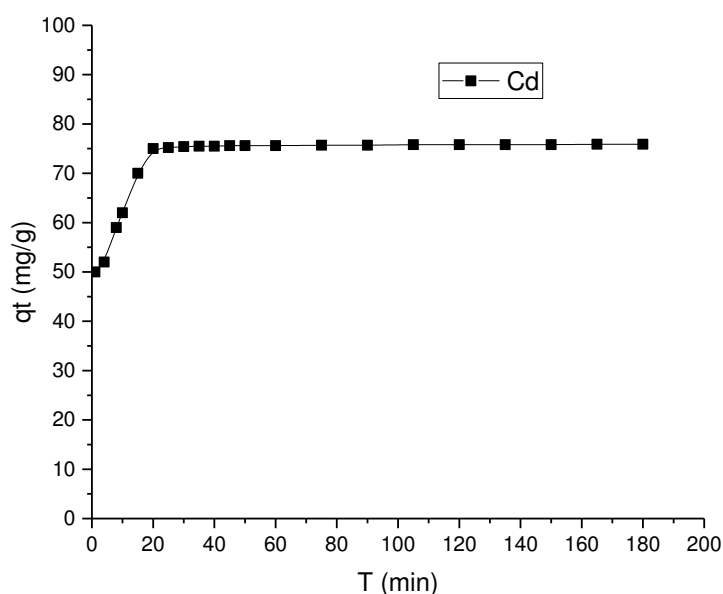


Figure 21: Impact du pH sur la dynamique de complexation du cadmium(II) par le ligand

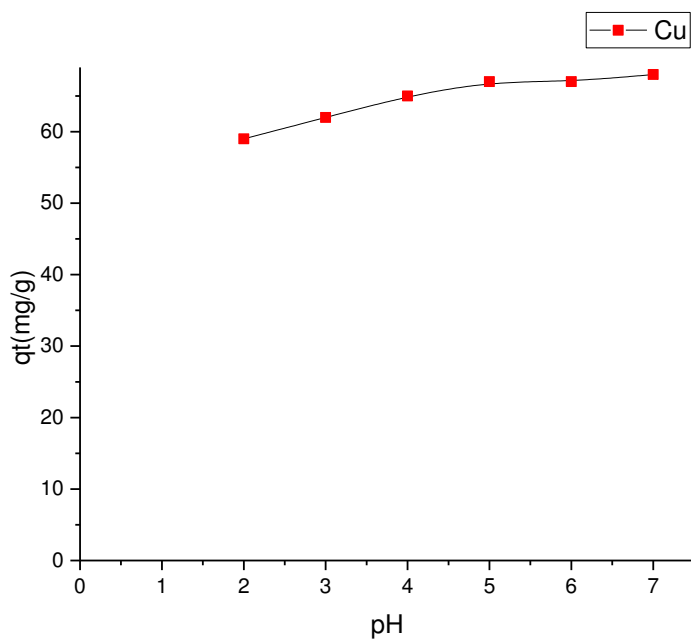


Figure 22 : Impact du pH sur la dynamique de complexation du cuivre(II) par le ligand Z1

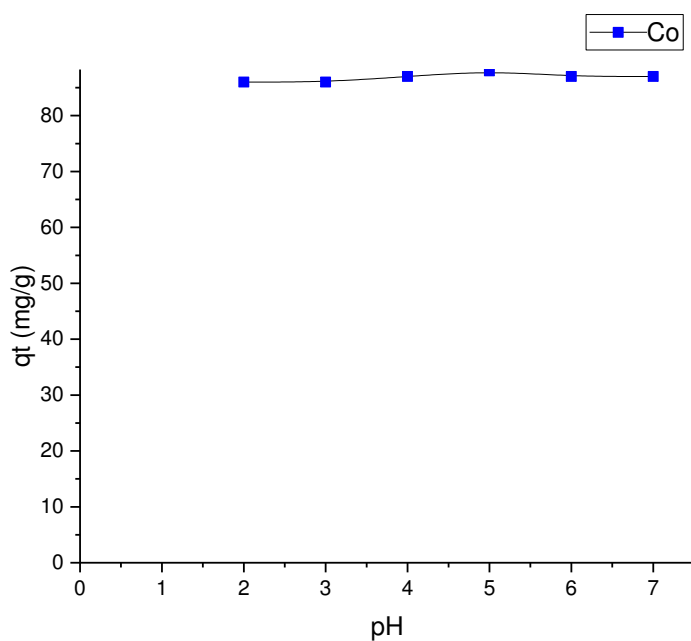


Figure 23 : Impact du pH sur la dynamique de complexation du cobalt(II) par le ligand Z1

Pour approfondir notre compréhension de l'impact de ce paramètre, nous avons consolidé les données de trois graphiques illustrant les équilibres des métaux Cd(II), Cu(II) et Co(II) à divers niveaux de pH étudiés (Figure 24).

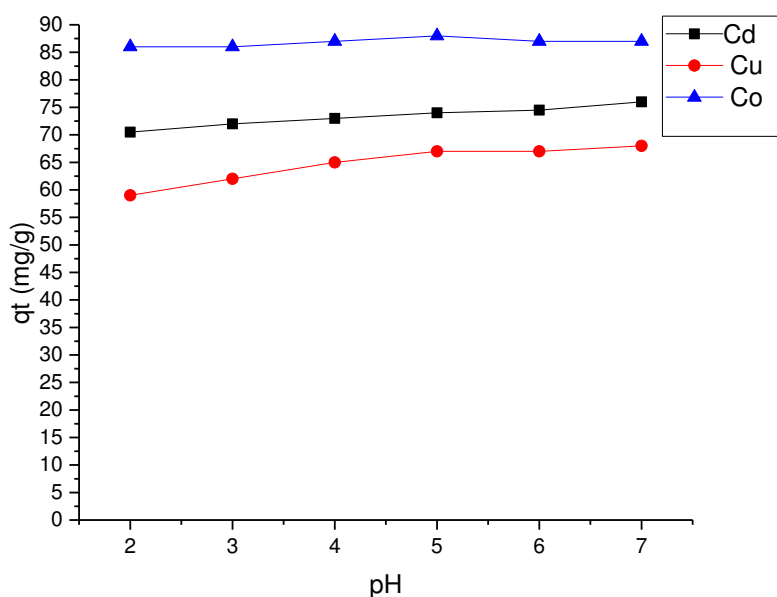


Figure 24: Impact du pH sur la dynamique de complexation des trois métaux lourds par le ligand Z1

La figure 24 démontre que le cobalt ne présente pas de dépendance significative par rapport au pH. En revanche, pour le cuivre et le cadmium, on observe une augmentation du pourcentage de ces métaux éliminés avec l'évolution du pH. Cette observation suggère que le comportement de complexation du cobalt reste relativement stable quelle que soit l'acidité ou l'alcalinité du milieu, tandis que le cuivre et le cadmium montrent une réactivité accrue à des pH plus élevés.

Cette variation des pourcentages d'élimination peut être interprétée à la lumière de l'augmentation du nombre de sites de coordination disponibles dans le ligand **Z1** avec l'augmentation du pH. À des pH plus élevés, il est probable que le ligand présente plus de sites actifs disponibles pour la complexation des ions métalliques, ce qui conduit à une augmentation de l'élimination du cuivre et du cadmium. En revanche, le cobalt semble moins sensible à ces variations de pH, ce qui suggère une interaction moins dépendante des conditions acido-basiques.

Cette observation met en évidence l'importance de prendre en compte les conditions environnementales, telles que le pH, dans l'étude de la complexation des métaux lourds par des ligands organiques. Elle souligne également le rôle crucial des propriétés du ligand dans la dynamique de la complexation des métaux, offrant ainsi des insights précieux pour la

conception de processus de séparation et de décontamination dans divers contextes industriels et environnementaux.

II.3 Influence de la température

Pour examiner l'impact de la température sur la cinétique de complexation des métaux lourds avec le ligand **Z1**, nous avons testé différentes températures de réaction : 20, 30, 40, 50 et 60 °C. Les résultats de cette étude cinétique sont présentés dans les Figures 25, 26 et 27, respectivement pour le cadmium (II), le cuivre (II) et le cobalt (II).

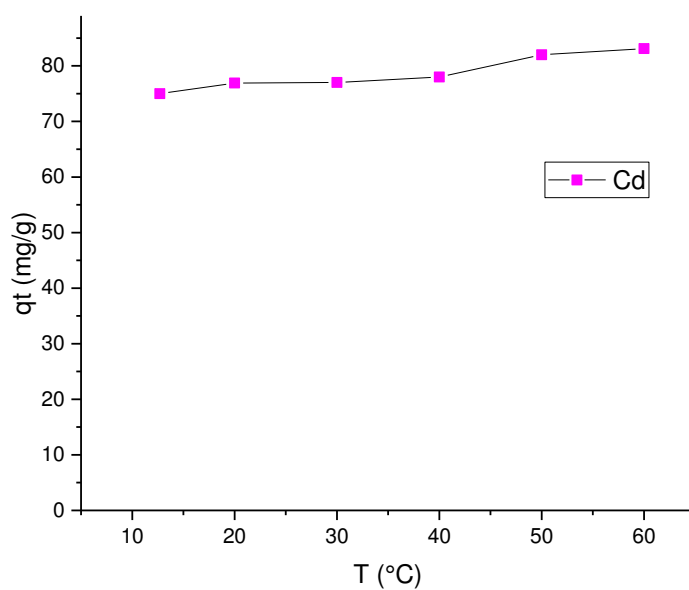


Figure 25 : Influence de la température sur l'équilibre de complexation du cadmium(II) avec le ligand Z1

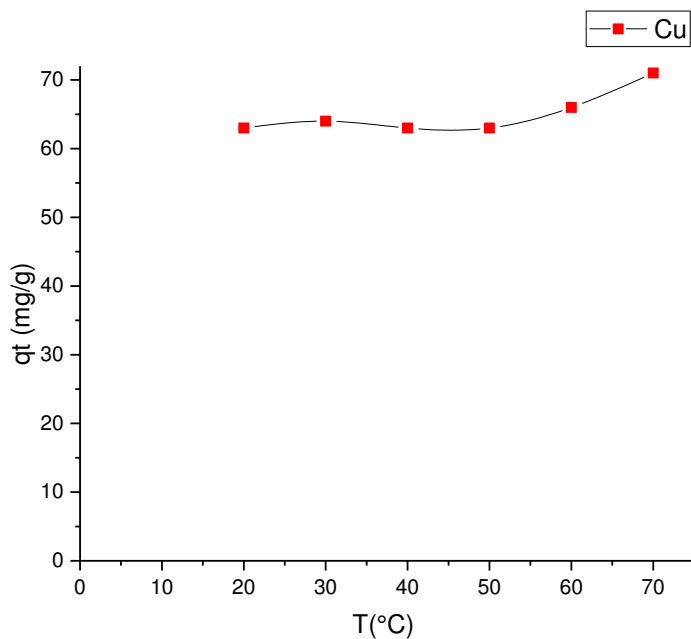


Figure 26: Influence de la température sur l'équilibre de complexation du cuivre(II) avec le ligand ZI

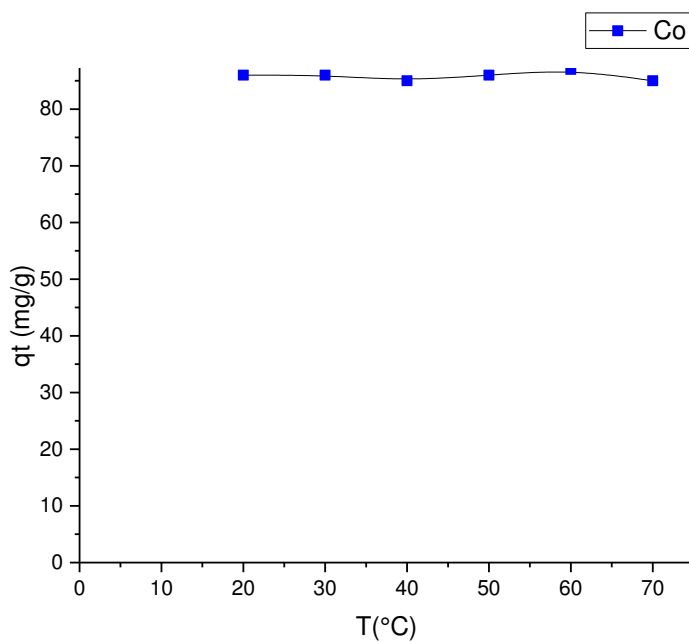


Figure 27: Influence de la température sur l'équilibre de complexation du cobalt(II) avec le ligand ZI

Pour mieux comprendre l'influence de ce paramètre sur le processus d'élimination des trois métaux lourds par complexation, nous avons regroupé les données des trois graphiques dans la figure 28.

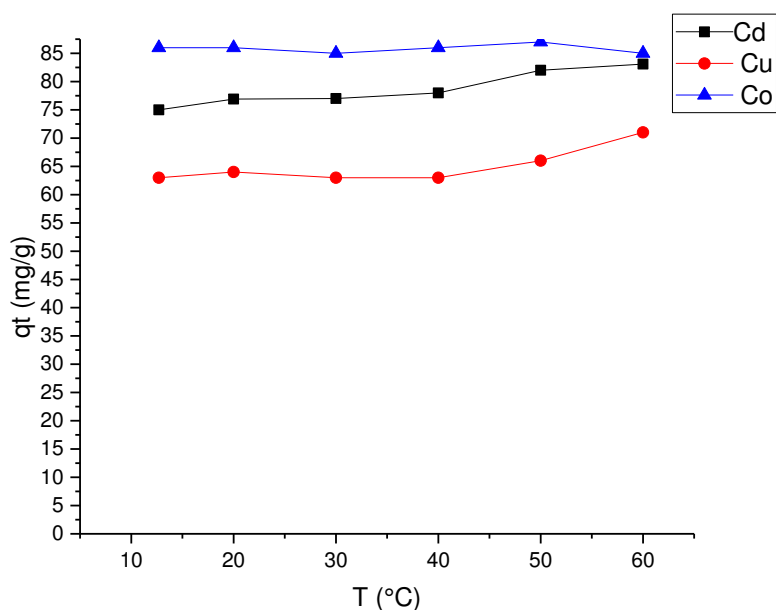


Figure 28 : Influence de la température sur l'équilibre de complexation des trois métaux avec le ligand Z1

La figure 28 montre les effets de la température sur la complexation du cadmium, du cuivre et du cobalt avec le ligand **Z1**. Les données révèlent une tendance distincte pour chacun des métaux étudiés.

Pour le cadmium, on observe une augmentation progressive de la complexation avec l'élévation de la température. Cette tendance suggère que la complexation du cadmium avec le ligand **Z1** est favorisée par des températures plus élevées, ce qui pourrait être attribué à une augmentation de l'énergie cinétique des molécules, facilitant ainsi les interactions entre les ions cadmium et le ligand.

En ce qui concerne le cuivre, une augmentation similaire est observée. Cette augmentation indique que la température a également un effet positif sur la complexation du cuivre, probablement pour des raisons similaires à celles du cadmium, où une plus grande énergie cinétique à des températures plus élevées améliore les interactions entre le cuivre et notre ligand **Z1**.

Pour le cobalt, la situation est différente. Le pourcentage de cobalt complexé reste relativement stable sans tendance claire d'augmentation ou de diminution avec la température. Cela suggère que la complexation du cobalt avec notre ligand **Z1** est moins sensible aux variations de température. La stabilité de cette interaction pourrait être due à des

Chapitre III : Résultats et Discussions

caractéristiques intrinsèques du ligand **Z1** ou de l'ion cobalt, indiquant une saturation rapide des sites de coordination disponibles ou une faible dépendance des interactions ligand-métal aux changements thermiques.

Ces observations soulignent l'importance de la température dans le processus de complexation des métaux lourds et suggèrent que des conditions thermiques optimisées peuvent améliorer l'efficacité d'élimination pour certains métaux spécifiques. Ces insights sont cruciaux pour la conception et l'optimisation des procédés de décontamination des métaux lourds dans des contextes industriels et environnementaux.

Les données relatives à l'élimination des trois métaux à l'équilibre pour les températures de 20°, 40° et 60°C sont synthétisées dans le tableau 10.

Tableau 10: Niveau de complexation des métaux lourds à 20°, 40° et 60°C avec le ligand **Z1**

Métal	à 20 °C	à 40 °C	à 60°C
Cu(II)	64	63	71
Cd(II)	76,9	78	83.1
Co(II)	86	86	85

II.4 Étude thermodynamique des interactions métal-ligand

Pour clarifier la nature de l'interaction entre le ligand **Z1** et les ions métalliques, nous avons analysé les paramètres thermodynamiques de cette interaction. Les paramètres thermodynamiques, à savoir ΔH et ΔS , liés à l'adsorption des métaux lourds sur le ligand **Z1**, ont été déterminés graphiquement à partir de la courbe de $\ln K$ en fonction de $1/T$ (T en kelvins).

La chaleur d'adsorption (ΔH) est calculée en utilisant la relation de Gibbs-Helmholtz :

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

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

Où ;

T : température absolue (K).

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

Kc : constante d'équilibre.

ΔH° : variation de l'enthalpie (cal/mole).

ΔS° : variation de l'entropie (cal /mole K).

C₀ : concentration initiale de l'adsorbat.

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

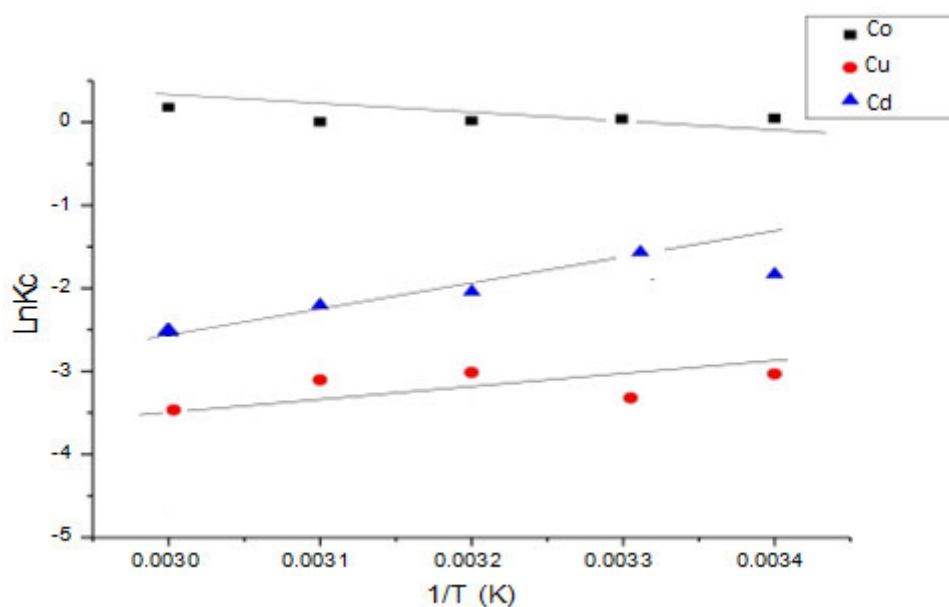


Figure 29: Détermination des enthalpies et des entropies des métaux lourds par notre ligand ZI

Nous avons tracé des lignes droites sur la figure 28, présentant de bons coefficients de corrélation (Tableau 11). Cela nous a permis de calculer les valeurs de ΔH , ΔS et ΔG pour les trois métaux lourds en interaction avec notre ligand synthétisé.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau 11 : Paramètres thermodynamiques associés à la complexation des métaux lourds par le ligand Z1

Métal	Ligand Z1					
	ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol/K)	R^2	ΔG (KJ/mole)		
				$T^\circ=20^\circ C$	$T^\circ=40^\circ C$	$T^\circ=60^\circ C$
Cd (II)	-148,89	-0,37	0,98	-26,78	-20,96	-12,77
Cu(II)	-175,76	-0,48	0,97	-32,58	-21,87	-11,36
Co (II)	-189,58	-0,56	0,98	-9,56	-0,98	12,56

La variation d'enthalpie ΔH est négative pour les trois ions métalliques, indiquant que les réactions de complexation sont exothermiques. Une réaction exothermique libère de la chaleur, suggérant que les complexes formés sont thermodynamiquement stables.

La variation d'entropie ΔS est également négative pour les trois ions, ce qui signifie qu'il y a une diminution du désordre lors de la formation des complexes. Cela peut être attribué à la réorganisation des molécules de solvant autour du complexe, entraînant une structure plus ordonnée.

Le coefficient de détermination R^2 est proche de 1 pour tous les métaux, montrant une très bonne adéquation entre les données expérimentales et le modèle utilisé pour les ajuster. Cela confirme la fiabilité des valeurs de ΔH et ΔS .

La variation de l'énergie libre de Gibbs ΔG détermine la spontanéité des réactions de complexation. Une valeur négative de ΔG indique une réaction spontanée.

Cd(II) : ΔG est négatif à toutes les températures, ce qui signifie que la formation du complexe est spontanée à toutes les températures étudiées. Toutefois, ΔG devient moins négatif à mesure que la température augmente, indiquant une diminution de la spontanéité à des températures plus élevées.

Cu(II) : ΔG est également négatif à toutes les températures, indiquant une réaction spontanée. Comme pour Cd(II), la spontanéité diminue avec l'augmentation de la température.

Chapitre III : Résultats et Discussions

Co(II) : À 20°C, ΔG est légèrement négatif, suggérant une réaction faiblement spontanée. À 40°C, ΔG est presque nul (-0,98 kJ/mol), indiquant une réaction à peine spontanée. À 60°C, ΔG devient positif (12,56 kJ/mol), ce qui signifie que la réaction n'est plus spontanée.

Les données révèlent que les complexes de Cd(II) et Cu(II) sont thermodynamiquement stables et leur formation est spontanée à toutes les températures analysées. En revanche, pour Co(II), la formation du complexe devient de moins en moins favorable à mesure que la température augmente, passant de spontanée à 20°C à non spontanée à 60°C.

Ces informations sont cruciales pour des applications pratiques où la stabilité des complexes à différentes températures est importante, telles que dans des processus industriels, des systèmes biologiques ou des applications environnementales. Comprendre la variation de ΔG en fonction de la température permet de prédire le comportement des complexes dans diverses conditions et d'optimiser les conditions pour la formation de complexes stables.

Conclusion

Conclusion

L'objectif principal de cette recherche était d'étudier la complexation des ions métalliques Cd(II), Cu(II) et Co(II) avec un ligand thiosemicarbazone, et d'analyser la stabilité et la spontanéité des complexes formés à différentes températures.

Le ligand thiosemicarbazone utilisé dans cette étude est un composé organique possédant plusieurs sites donneurs, tels que les atomes d'azote et de soufre, qui facilitent la complexation avec les ions métalliques. Les données thermodynamiques recueillies fournissent des informations précieuses sur les interactions entre le ligand et les métaux.

Les variations négatives de l'enthalpie ΔH pour Cd(II), Cu(II) et Co(II) indiquent que les réactions de complexation sont exothermiques, ce qui signifie qu'elles libèrent de l'énergie et suggèrent une stabilité thermique des complexes formés. Les variations négatives de l'entropie ΔS montrent une diminution du désordre, probablement due à la réorganisation des molécules de solvant autour des complexes, résultant en une structure plus ordonnée.

Le coefficient de détermination R^2 proche de 1 pour tous les métaux indique que les valeurs de ΔH et ΔS sont fiables et que les données expérimentales s'ajustent bien au modèle utilisé.

Les valeurs de l'énergie libre de Gibbs ΔG à différentes températures montrent que la formation des complexes est généralement spontanée.

Ce travail s'inscrit dans une approche multidisciplinaire, intégrant la chimie organique, inorganique, structurale et environnementale. Les résultats montrent que les complexes de Cd(II) et Cu(II) avec le ligand thiosemicarbazone sont thermodynamiquement stables et leur formation est spontanée à toutes les températures étudiées. En revanche, pour Co(II), la formation du complexe devient de moins en moins favorable à mesure que la température augmente.

Ces résultats offrent des perspectives prometteuses pour l'application de ce type de ligand dans divers domaines, notamment la dépollution des eaux usées, ainsi que dans d'autres secteurs nécessitant la chélation des métaux lourds. Comprendre les paramètres thermodynamiques permet de prédire le comportement des complexes dans différentes conditions et d'optimiser les processus pour des applications spécifiques.

Références Bibliographiques

Liste des Références

1. Barcelos, R.P., et al., *Thiosemicarbazone derivate protects from AAPH and Cu²⁺-induced LDL oxidation*. Life Sciences, 2011. **89**(1): p. 20-28.
2. Hu, W.-x., et al., *Synthesis and anticancer activity of thiosemicarbazones*. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2006. **16**(8): p. 2213-2218.
3. Prabhu, R.N., D. Pandiarajan, and R. Ramesh, *Ruthenium(II) mediated C–H activation of substituted acetophenone thiosemicarbazones: Synthesis, structural characterization, luminescence and electrochemical properties*. Journal of Organometallic Chemistry, 2009. **694**(26): p. 4170-4177.
4. Walcourt, A., et al., *Novel aroylhydrazone and thiosemicarbazone iron chelators with anti-malarial activity against chloroquine-resistant and -sensitive parasites*. The International Journal of Biochemistry & Cell Biology, 2004. **36**(3): p. 401-407.
5. Monsur Showkot Hossain, A., et al., *Review on metal complexes with 4N-methyl (thiosemicarbazone)*. Polyhedron, 2023. **244**: p. 116576.
6. Chandra, S. and A. Kumar, *Spectral studies on Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with thiosemicarbazone (L1) and semicarbazone (L2) derived from 2-acetyl furan*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007. **66**(4): p. 1347-1351.
7. Lobana, T.S., et al., *Bonding and structure trends of thiosemicarbazone derivatives of metals—An overview*. Coordination Chemistry Reviews, 2009. **253**(7): p. 977-1055.
8. Casas, J.S., M.S. García-Tasende, and J. Sordo, *Main group metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones. A structural review*. Coordination Chemistry Reviews, 2000. **209**(1): p. 197-261.
9. Raicopol, M.D., et al., *Electrodes modified with clickable thiosemicarbazone ligands for sensitive voltammetric detection of Hg(II) ions*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020. **313**: p. 128030.
10. Turk, K., et al., *Synthesis, characterization, and biological properties of mono-, di- and poly-nuclear bismuth(III) halide complexes containing thiophene-2-carbaldehyde thiosemicarbazones*. Journal of Inorganic Biochemistry, 2022. **237**: p. 111987.
11. Akgemci, E.G., et al., *Effect of N(4)-substituent groups on transfer of 2-benzoylpyridine thiosemicarbazone derivates at the water/1,2-dichloroethane interface*. Electrochimica Acta, 2007. **53**(2): p. 673-679.
12. Jouad, E., et al., *Structural and spectral studies of thiosemicarbazones derived from 3-furaldehyde and 3-(2-furyl)prop-2-enal*. Journal of Molecular Structure - J MOL STRUCT, 2002. **604**: p. 205-209.
13. Jouad, E.M., et al., *Synthesis, structure and biological activity of nickel(II) complexes of 5-methyl 2-furfural thiosemicarbazone*. J Inorg Biochem, 2001. **86**(2-3): p. 565-71.
14. Aly, A.A., et al., *Metal complexes of thiosemicarbazones derived by 2-quinolones with Cu(I), Cu(II) and Ni(II); Identification by NMR, IR, ESI mass spectra and in silico approach as potential tools against SARS-CoV-2*. Journal of Molecular Structure, 2022. **1265**: p. 133480.
15. Aly, A.A., S. Bräse, and P. Weis, *Tridentate and bidentate copper complexes of [2.2]paracyclophanyl-substituted thiosemicarbazones, thiocarbazones, hydrazones and thioureas*. Journal of Molecular Structure, 2019. **1178**: p. 311-326.
16. Prajapati, N.P. and H.D. Patel, *Novel thiosemicarbazone derivatives and their metal complexes: Recent development*. Synthetic Communications, 2019. **49**(21): p. 2767-2804.
17. Netalkar, P.P., S.P. Netalkar, and V.K. Revankar, *Transition metal complexes of thiosemicarbazone: Synthesis, structures and invitro antimicrobial studies*. Polyhedron, 2015. **100**: p. 215-222.
18. Lobana, T.S., et al., *Metal derivatives of N1-substituted thiosemicarbazones with divalent metal ions (Ni, Cu): Synthesis and structures*. Polyhedron, 2010. **29**(3): p. 1130-1136.

Références Bibliographiques

19. Padhyé, S. and G.B. Kauffman, *Transition metal complexes of semicarbazones and thiosemicarbazones*. Coordination Chemistry Reviews, 1985. **63**: p. 127-160.
20. Haiduc, I. and C. Silvestru, *Metal compounds in cancer chemotherapy*. Coordination Chemistry Reviews, 1990. **99**: p. 253-296.
21. Basuli, F., et al., *Unusual Coordination Mode of Thiosemicarbazone Ligand. Synthesis, Structure, and Redox Properties of Some Ruthenium and Osmium Complexes*. Inorg Chem, 1998. **37**(23): p. 6113-6116.
22. Basuli, F., S.M. Peng, and S. Bhattacharya, *Unusual coordination mode of thiosemicarbazone ligands. A search for the origin*. Inorg Chem, 2000. **39**(6): p. 1120-7.
23. Lobana, T.S., et al., *Bonding trends of thiosemicarbazones in mononuclear and dinuclear copper(I) complexes: syntheses, structures, and theoretical aspects*. Inorg Chem, 2006. **45**(4): p. 1535-42.
24. Lu, Z.-L., et al., *Crystal structure characterization of a polynuclear complex between copper(II), tris(2-aminoethyl)amine and ferrocyanide*. Polyhedron, 1997. **16**(6): p. 909-914.
25. Jouad, E.M., et al., *Structural and spectral studies of nickel(II), copper(II) and cadmium(II) complexes of 3-furaldehyde thiosemicarbazone*. Polyhedron, 2005. **24**(2): p. 327-332.
26. Gomes, M.A.G.B., et al., *Étude de l'effet des thiosemicarbazones sur Toxoplasma gondii*. Comptes Rendus Biologies, 2013. **336**(4): p. 203-206.
27. Swaminathan, J., P. Anbusrinivasan, and A. Vijayalakshmi, *Synthesis, geometrical, spectral and anti bacterial studies of 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde thiosemicarbazone by experimental and theoretical investigations*. Computational and Theoretical Chemistry, 2023. **1229**: p. 114338.
28. Rodney Rodrigues de Assis, D., et al., *4-Chlorophenylthioacetone-derived thiosemicarbazones as potent antitrypanosomal drug candidates: Investigations on the mode of action*. Bioorganic Chemistry, 2021. **113**: p. 105018.
29. Forbes, V.E. and T.L. Forbes, *Ecotoxicologie: théorie et applications*. 1997: Editions Quae.
30. Fenar, B., et al., *Elimination du cadmium par les bactéries lactiques*. 2020, Université de Jijel.
31. Verloo, M. *les métaux lourds dans les denrées alimentaires, origines et évolution des teneurs*. in *Symposium Les oligoéléments dans l'alimentation en Belgique-Données récentes Institut Danone. French*. 2003.
32. Amina, Z., *Caractérisation phénotypique et étude de la tolérance aux métaux lourds de quelques souches rhizobiennes*.
33. Baker, A.J. and P.L. Walker, *Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants*. Heavy metal tolerance in plants: evolutionary aspects, 1990. **2**: p. 155-165.
34. HAMMOUDI, S., R. ZERARKA, and R. YOUS, *Etude de pouvoir de sorption compétitive des métaux lourds par un matériau naturel*. 2017.
35. Nieboer, E. and D.H. Richardson, *The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions*. Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical, 1980. **1**(1): p. 3-26.
36. Brahimi, M., *Etude comparative des procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds*. 2017.
37. AFNOR, P., *dosage du plomb dans les aérosols*. Paris-La Défense, 1988.
38. Abderrahmane, M.R., A. Salhi, and F. Mebarki, *Toxicité des métaux et leurs effets sur la santé humaine et l'environnement*. 2022, Université Larbi Tébessi-Tébessa.
39. Othmer, K., *Encyclopaedia of Chemical Technology, 4e éd, vol. 15*. New York, WileyIntersciencePubl, 1995: p. 69-157.
40. Babich, H., G. Stotzky, and H. Ehrlich, *Environmental factors that influence the toxicity of heavy metal and gaseous pollutants to microorganisms*. CRC Critical Reviews in Microbiology, 1980. **8**(2): p. 99-145.
41. Geldmacher-von Mallinckrodt, M., *Acute metal toxicity in humans*. Metals and their compounds in the environment, Edit Merian E., VCH, Weinheim, Germany, 1991: p. 481-489.

Références Bibliographiques

42. Crine, M., *Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Situation actuelle et perspectives de développement*. Tribune de l'eau, 1993. **561**.
43. Benkhaoua Wided El Houchet Hala, H.S., *Recherche des bactéries tolérantes aux métaux lourds (Cadmium et cuivre) dans la région de Guelma*. 2017.
44. Borchardt, T., *Relationships between carbon and cadmium uptake in Mytilus edulis*. Marine biology, 1985. **85**(3): p. 233-244.
45. Organization, W.H., *Guidelines for drinking-water quality*. Vol. 1. 2004: World Health Organization.
46. Kobya, M., et al., *Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone*. Bioresource technology, 2005. **96**(13): p. 1518-1521.
47. DE SECURITE, F.D.D., *Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales*.
48. Raissouni, M., et al., *Concentration en métaux lourds des eaux de surface dans le bassin versant de Martil débouchant dans la méditerranée occidentale marocaine/[Heavy metal concentration of surface water of Martil's watershed leading into the Moroccan Western Mediterranean]*. International Journal of Innovation and Applied Studies, 2016. **17**(2): p. 447.
49. Ayah, M., et al., *Qualité et pollution des eaux d'un hydrosystème littoral tropical: cas du système lagunaire de Lomé, Togo*. European Scientific Journal, 2015. **11**(15).
50. Gérard, M., *Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé*. Sénateur France, 2001.
51. Boumedjrek, R., S. Menigher, and A.E. Azil, *Etude comparative des acridiens dans deux milieux différents à l'ouest de Jijel*. 2017, université de Jijel.
52. Miles, C., et al., *Inhibition of photosystem II in isolated chloroplasts by lead*. Plant physiology, 1972. **49**(5): p. 820-825.
53. Angell, N.F. and J.P. Lavery, *The relationship of blood lead levels to obstetric outcome*. American journal of obstetrics and gynecology, 1982. **142**(1): p. 40-46.
54. Ramade, F. and A. Papigny, *Dictionnaire encyclopédique des pollutions: les polluants, de l'environnement à l'homme*. 2000: Ediscience international Paris.
55. Savary, P., *Guide des analyses de la qualité de l'eau*. 2003: Éd. Techni. Cités.
56. Karima, M., *Etude de la pollution maritime par les métaux lourds (Pb, Zn) dans la côte de Jijel*. Mémoire de fin de études, Université Constantine, 2014. **1**: p. 53.
57. Macheroux, P., *UV-visible spectroscopy as a tool to study flavoproteins*. Flavoprotein protocols, 1999: p. 1-7.
58. Yang, H.-D., et al., *Recent advances in IR nonlinear optical chalcogenides with well-balanced comprehensive performance*. Materials Today Physics, 2023: p. 101127.
59. Jha, A., et al., *Novel synthesis of 2-naphthol Mannich bases and their NMR behaviour*. Canadian journal of chemistry, 2006. **84**(6): p. 843-853.
60. Chiffolleau, J.-F., *Dosage de certains métaux dans les sédiments et les matières en suspension par absorption atomique*. 2003: Editions Quae.

Résumé :

Ce mémoire se concentre sur la décontamination de l'eau par la complexation des métaux lourds, en utilisant un ligand thiosemicarbazone nouvellement développé.

L'étude cinétique démontre que ce ligand est efficace pour chélater les métaux lourds en solution aqueuse, avec une sensibilité à des paramètres tels que la température et le pH.

Les mots clés incluent : ligand, complexe, thiosemicarbazone et dépollution de l'eau.

Summary :

This thesis focuses on water decontamination through heavy metal complexation, using a newly developed thiosemicarbazone ligand.

The kinetic study demonstrates that this ligand is effective in chelating heavy metals in aqueous solution, with sensitivity to parameters such as temperature and pH.

Key words include: ligand, complex, thiosemicarbazone, and water pollution control.

ملخص:

تركز هذه الأطروحة على إزالة تلوث المياه من خلال تركيبات المعادن الثقيلة، باستخدام رابطة الثيوسيميكاربازون المطورة حديثاً

أظهرت الدراسة الحركية أن هذا المركب فعال في خلب المعادن الثقيلة في المحاليل المائية، مع حساسيته لبعض العوامل مثل درجة الحرارة ودرجة الحموضة

الكلمات المفتاحية تشمل: المركب، المركب، الثيوسيميكاربازون، ومكافحة تلوث المياه