

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURS ET
DE LA RECHERCHE SCIENTEFIQUE



Faculté des Sciences

Département de Chimie

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

*EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME
DE MASTER EN CHIMIE MOLECULAIRE*

Option:

Chimie Moléculaire des Complexes Métalliques

Par:

M^{lle} Cherad Zahra

Thème:

ENCAPSULATION D'UN COMPLEXE

OXOMETALLIQUE

Soutenue devant le jury composé de:

- Mm. O Mouhamdi Présidente
- Mr. Rachid Belal Examineur
- Mr. Ali Boulahouache Examineur

- Mr. Youcef Bal Rapporteur

MA-540-17-1

☞ Promotion: Septembre, 2010

Résumé

L'objectif principal de cette étude concerne la possibilité de supporter un complexe oxométallique (polyoxomolybdate) dans des microcapsules à base de polymère (alginate de sodium).

En effet, dans une première étape on est appelé à préparer ce type de support et d'en optimiser les conditions de cette préparation. L'intégration du complexe oxométallique dans ce support est ensuite réalisée dans des conditions appropriées.

Des analyses physico-chimiques des systèmes employés sont accomplies durant les différentes opérations et, enfin, des applications sont proposées.

Mot clés: Encapsulation, complexe Oxométallique, polyoxomolybdate, Alginate de Sodium, caractérisation, applications.

Abstract

The objective of this study concerns the possibility of supporting an oxometallic complex (Polyoxomolybdate) in microcapsules based on polymer material (sodium alginate).

In a first stage, preparation of the support is carried out and process parameters optimized. The incorporation of the oxometallic complex in this support is then accomplished in appropriate conditions.

Some physicochemical analyses of the used systems are obtained and applications are suggested.

Keywords: Encapsulation, oxometallic complex, polyoxomolybdate, sodium alginate, characterization, applications.

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة المخاوف من احتمال دعم oxometallic المعقدة في كبسولات رقيقة تستند البوليمر (الجينات الصوديوم).

و بالفعل ، في خطوة أولى طلب منا إعداد هذا النوع من الدعم ، و الظروف المثلى لهذا الإعداد.

ثم يتم تنفيذ دمج Oxometallic المعقدة في هذه الوسيلة في ظل الظروف المناسبة.

و تستخدم النظم الفيزيائية و الكيميائية خلال تنفيذ عمليات مختلفة.

كلمات النتائج: كبسولة، مركب معدني اكسجيني، كبسولات، الجينات الصوديوم، امونيوم موليبدات.



Remerciement

En premier lieu, Je tiens à remercier DIEU tout puissant de nous avoir donné la force pour accomplir ce modeste travail.

Je remercie également mes professeurs qui ont contribué à notre formation en particulier mon professeur Pr. BAL Youcef pour les conseils qu'il nous a apportés.

Je voudrais aussi exprimer toute nos gratitude à Mrs BELAL & BOULAHQOUACHE pour leur aide et conseils précieux.

Mes derniers remerciements et ce ne sont pas les moindres, vont aux membres de jury présents pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la participation au jury.

A tout les Ingénieur (es) de PAV-13.



ZAHRA



Dédicace

Je dédie ce travail à :

À ma chère mère pour ses amours.

À mon très cher père.

**À mes chères frères Abd el Karim, Mohamed,
Nabil, Adlane**

Et à mes sœurs Kenza et Zahra.

**À tout mes amies et camarade surtout :
Souad, Hadjira, Fatima, Sahida, Hanifa,
Amina, Soumia; et tous les autres...,**

**Ainsi qu'à tout les enseignants du
département de chimie et les Ingénieurs de
laboratoire.**

À tous le personnel de la faculté des sciences.



ZAHRA



LISTE DES ILLUSTRATIONS

GRAPHIQUES & TABLEAUX

Figure I.1: Caractérisation structurales des alginates.

Figure I.2: Complexe guluronique et zone de jonction en «EGG-BOX»
D'après M.DEGRANGE.

Figure I.3: Représentation schématique du pontage des molécules d'alginates de sodium formant un alginate de calcium.

Figure II.1: Capsule d'huile d'ail [12].

Figure II.2: Le chitosan [13].

Figure III: Structure chimique de l'ammonium molybdate.

Figure V.1: Organigramme montrant la procédure d'encapsulation d' (Alg-Ca).

Figure V.2 Schéma du dispositif expérimental pour la production des capsules gélifiées.

Figure V.3: Schéma du dispositif expérimental pour la production des billes d'alginates.

Figure V.4: Organigramme montrant la procédure d'encapsulation d' (Am-Mo) et d' (Alg-Na).

Figure VI.1: Photo montrant les capsules des différents échantillons préparés prises par appareil photo numérique.

Figure VI.2: Photo montrant les capsules des différents échantillons préparés prises par caméra loupe.

Tableau VI.3: Caractérisation des capsules gélifiées.

Figure VI.4: Spectre IRTF d'une capsule (Alg-Ca).

Figure VI.5: Spectre IRTF d'une capsule (Am-Mo-Alg).

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

Man A: acide mannuronique.

Glu A: acide guluronique.

M: Mannuronique.

G: Guluroniaue.

M/G: acide mannuronique/acide guluronique.

Moly: Molybdène.

Mo: Molybdène.

Alg-Na: Alginate de Sodium.

Alg-Ca: Capsules gélifiées d'alginate de Calcium.

Am-Mo: Molybdate d'ammonium.

Am-Mo-Alg: Capsules gélifiées de molybdate d'ammonium dans l'Alginate.

SOMMAIRE

Introduction

PARTIE THEORIQUE

Chapitre I: Alginates

I-1. Introduction	3
I-2. Structure chimique de l'acide alginique.....	3-4
I-3. Propriétés des alginates.....	4
I-3.1 Solubilité	4
I-3.2 Rapport acide mannuronique/acide guluronique (M/G).....	4
I-3.3 Poids moléculaire	5
I-3.4 Précipitation	5
I-3.5 Viscosité	5
I-4. Charge et constituant mineurs	6
I-5. Phénomène de gélification	6
I-6. Mécanisme de formation de gel	6
I-6.1 Gélification par diffusion	7
I-6.2 Gélification dans la masse	7
I-6.3 Structure de gel	8
I-7. Propriétés mécanique des alginates	9
I-8. Applications	9

Chapitre II: Micro-Encapsulation

II-1. Définition	10
II-1.1 Objectif de l'encapsulation.....	10
II-1.2 Technique pour fabriquer des microcapsules.....	11
II-1.3-1 Méthodes physiques	11
II-1.3-2 Méthodes Chimiques	11
II-1.4 Méthodes & Modèles de l'encapsulation.....	11-12
II-1.5 Application de microencapsulation	12

Chapitre III: Polyoxométallates

III-1. Introduction	13
III-2. Composition	13
III-3. Le Molybdène	13
III- 3.1 Définition	13
III-3.2 Ion Molybdate	14
III-3.3 Molybdate d'Ammonium	15

PARTIE PRATIQUE

Chapitre V: Partie Expérimentale

V-1. Objectif	16
V-2. Encapsulation d' (Am-Mo) à base d'(Alg-Na)	16
V-2.1 Préparation des capsules gélifiées (Alg-Ca) seul	17
V-2.2 Préparation des capsules gélifiées d' (Am-Mo) dans (Alg-Na) .18	
V-3. Analyse physico-chimique des capsules gélifiées	19
V- 3.1 Détermination de la quantité d'eau contenue (X%)	19
V-3.2 Taux de gonflement (S%)	20
V-3.3 Mesure de diamètre des capsules	20
V-3.4 Analyse par infrarouge FTIR	20

Chapitre VI: Résultats & Discussions

VI-1. Caractérisation physico-chimique des capsules gélifiées	21
VI-1.1 Caractérisation des capsules gélifiées	21-23
VI-1.2 Analyse par FTIR	23
VI-1.2-1. Spectre FTIR des capsules d'Alg-Ca	24
VI-1.2-2. Spectre FTIR des capsules d'Am-Mo-Alg	24
VI-1.2-3. Explication	25
VI-1.2-4. Application	25

Conclusion

Bibliographie & Références

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le thème de la microencapsulation est riche d'implications scientifiques et industrielles dans le secteur pharmaceutique mais aussi de plus en plus dans le secteur alimentaire. Il paraît en effet de plus en plus intéressant d'élaborer des produits alimentaires contenant des systèmes encapsulés qui permettent la protection de certains nutriments ou substances sensoriellement actives (arômes, antioxydants...). L'encapsulation de substances actives dans des poudres fait l'objet d'un grand nombre de travaux scientifiques et constitue un des enjeux majeurs d'innovation dans les secteurs pharmaceutique, cosmétique ou alimentaire.

L'objectif de l'encapsulation est de créer une barrière entre l'environnement et la substance incluse dans la matrice. Cette barrière peut protéger la molécule de l'oxygène, de la lumière ou de l'eau, éviter le contact avec d'autres ingrédients ou permettre une libération contrôlée au moment le plus approprié de la vie du produit. L'efficacité de la protection et de la libération contrôlée dépend principalement de la composition et de la structure de la barrière constituée, mais aussi des conditions de traitement et d'utilisation de ces particules (température, pH, humidité..). La matrice est généralement composée de polymères capables de se structurer en réseau avec des propriétés hydrophiles (hydrocolloïdes), hydrophobes (cires, lipides,...) ou tensioactives (protéines).

Dans le domaine alimentaire, les agents d'encapsulation sont principalement des protéines (protéines laitières, gélatine,...), des gommes (acacia, alginate...) ou des glucides (saccharose, maltodextrine, amidon, des dérivés cellulosiques,...). Les méthodes de microencapsulation sont diverses : atomisation, polymérisation des suspensions, coacervation, enrobage en lit fluidisé, lyophilisation.... La plus répandue actuellement est l'atomisation du fait de sa facilité de mise en œuvre industrielle et de son coût de fonctionnement compétitif.

L'objectif principal inscrit dans cette présente étude concerne la préparation par encapsulation d'un complexe polyoxométallique (polymolybdate) devant être supporté dans une matrice d'alginate de sodium. Le chlorure de calcium CaCl_2 étant utilisé dans cette opération comme un agent de réticulation.

L'optimisation des paramètres de préparation du système ainsi envisagé est recherchée à différents stades inhérents à la préparation de ce système à l'aide de caractérisation physico-chimiques.

Par ailleurs, des applications chimiques (catalyse) du complexe oxométallique supporté sont suggérés.

PARTIE

THEORIQUE

A decorative graphic consisting of a central white rectangular box with rounded corners, flanked by two ribbon-like shapes that extend outwards and then fold back towards the center. The box contains the chapter title.

CHAPITRE I :
ALGINATES

(1) – 1 Introduction:

L'alginate est défini comme étant un polymère naturel, de la famille des polysaccharides, dont des applications multiples et variées ne cessent de se développer jusqu' à aujourd'hui. Il possède, en effet, non seulement, de nombreuses propriétés physico-chimiques et biologiques intéressantes, mais aussi, un grand intérêt pour de nombreuses applications industrielles et pharmaceutiques [1].

L'alginate de sodium est défini selon THANED et al. [2] comme étant le sel sodique de l'acide alginique. C'est un polysaccharide non toxique et il est fréquemment utilisé comme additif alimentaire et pharmaceutique.

(1) – 2 Structure chimique de l'acide alginique:

De nombreux auteurs se sont intéressés à étudier l'acide alginique afin de définir et de lui donner une structure chimique. DILIANA et al. [3] ont défini l'acide alginique comme étant un polymère naturel, non ramifié et constitué de deux unités monosaccharidiques: L'acide D-mannuronique et l'acide L-guluronique. Ceux-ci sont liés entre eux par des liaisons glycosidiques, du type β -(1-4). Il est important de noter que la proportion en acide mannuronique (Man A) et en acide guluronique (Glu A) varie d'une espèce à l'autre.

Par ailleurs, THANED et al. [2] ont montré que l'acide alginique, qui est formé par deux acides uroniques: α -L-guluronique et β -D-mannuronique, est composé par deux types de blocs:

- Blocs homopolymériques.
- Blocs liés alternativement.

Chimiquement, l'alginate est défini selon LEON et al. [4] comme étant un copolymère linéaire contenant des blocs homopolymériques, de liaisons β -(1-4)-D-mannuronique (M) et α -L-guluronique (G). La quantité relative de chaque type de bloc dépend de l'origine de l'alginate.

Pour leur part, NICHOLAS et al. [5] ont montré que l'alginate est formé par des copolymères issus des résidus des acides, de β -(1-4)-D-mannuronique et α -L-guluronique (G). Il est à préciser, qu'en présence des actions multivalentes (le plus souvent Ca^{2+}), la solution aqueuse de l'alginate devient un gel.

D'après BAYRANOGLU et al. [6], L'acide alginique est un hétéopolysaccharide composé d'acide α -L-guluronique. Cet polyélectrolyte carboxylique est, non seulement, soluble dans l'eau, mais il se précipite en présence des ions multivalents tels que les cations Ca (II), Co (II), Fe (II), Fe (III) et Al (III).

La structure moléculaire de l'alginate communément adoptée est présentée dans la figure I.1 [3].

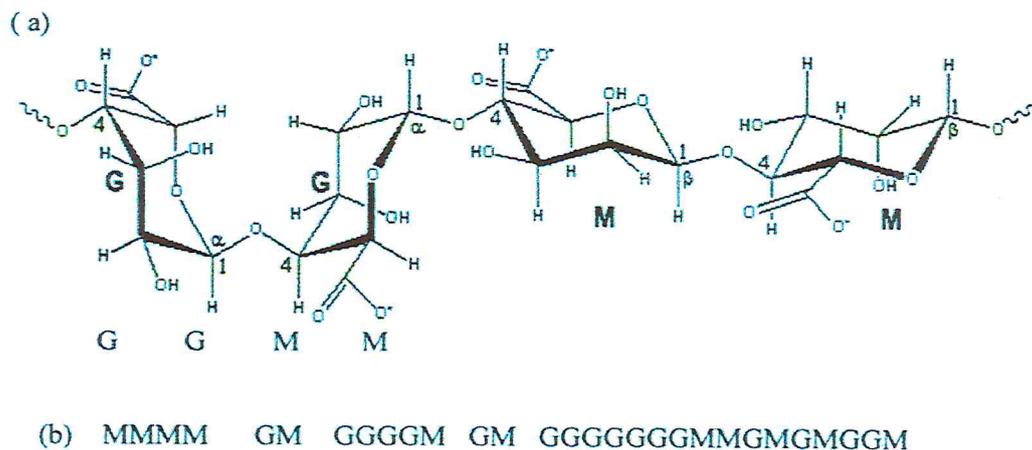


Figure I.1: structure moléculaire de l'alginate, selon [3].

(a)- Chaîne de conformation.

(b)- Distribution des blocs.

(1)– 3 Propriétés des alginates:

(1) – 3-1 Solubilité:

L'acide alginique pur n'est pas soluble dans l'eau. Sa solubilité dans l'eau dépend du type des sels métalliques, notamment les sels de sodium, d'ammonium, de potassium et d'autres métaux alcalins.

Ils se dissolvent parfaitement en solution aqueuse en donnant des solutions à haute viscosité. Le paramètre essentiel qui détermine et limite la solubilité des alginates dans l'eau est le pH de solvant. Celui-ci détermine, en effet, la présence des charges électrostatiques dans les résidus d'acide uronique [7].

(1) – 3-2 Rapport acide mannuronique/acide guluronique (M/G):

Selon MINGHOU et al. [8], la quantité de l'alginate est appréciée par le rapport M/G qui varie en fonction de deux facteurs importants suivants:

- La variation saisonnière.
- La portion de l'algue brune.

(1) – 3-3 Poids moléculaire:

Les alginates commerciaux ont, en général, un degré de polymérisation variant de 100 à 1000, soit un poids moléculaire compris approximativement entre 20000 et 200000 [9].

Des études relatives à la réparation des masses moléculaires ont été effectuées sur divers types d'alginate. Les résultats correspondants, présentent des valeurs qui se situent dans la fourchette sus-citée et varient d'un auteur à un autre.

Selon HIREST et al. [10], les résultats de Brigand et ses collaborateurs l'on situé entre 6000 et 400 000 alors que selon ceux de LESTANG, ils sont situé entre 8000 et 700 000.

De façon générale et pour un alginate donné, plus le poids moléculaire est élevé et plus le pouvoir gélifiant est élevé.

(1) – 3-4 Précipitation:

Il est connu que les solutions d'alginate se précipitent au contact des solvants organiques polaires comme les alcools et les cétones plus facilement avec les sels d'amines qu'avec les sels d'ammonium, de sodium et de magnésium. Par contre, l'alginate glycol est soluble dans l'alcool [11].

(1) – 3-5 Viscosité:

La viscosité des alginates dépend de plusieurs facteurs tel que le degré de polymérisation, la concentration, la température, le pH et la présence des ions bi ou trivalents.

Généralement, la viscosité croit rapidement, à la fois, avec la concentration et avec la longueur de la molécule et diminue rapidement avec l'augmentation de la température.

(1) – 4 Charge et constituants mineurs:

Le rôle des constituants mineurs est essentiel car ils permettent de modifier, à la fois, les propriétés mécaniques et dimensionnelles du gel.

La charge qui représente généralement jusqu'à 70 % du poids de la poudre d'alginate dans l'eau lors de la formation du sol permet d'améliorer la résistance, la rigidité et la stabilité de gel.

(1) – 5 Phénomène de gélification:

Le phénomène de gélification est la conséquence de l'association intermoléculaire. Dans le cas des alginate, la gélification conduit à des textures très variées selon le nombre de jonctions entre les macromolécules.

Toutefois, elle ne peut se faire sans l'intervention des réactifs susceptibles de neutraliser les charges répulsives des carboxylates [12].

(1)– 6 Mécanisme de formation du gel:

Le rapprochement des chaînes qui accélère la gélification peut se faire, soit par acidification du milieu, soit par addition de divers cations bi ou trivalent dont le calcium est le plus utilisés [12].

Des études de diffractions aux rayons X et de dichroïsme ont montré que les ions calcium réagissent préférentiellement avec les blocs guluroniques avant de réagir avec les blocs mannuroniques à conformation fortement plissée comme la figure I.2 suivant:

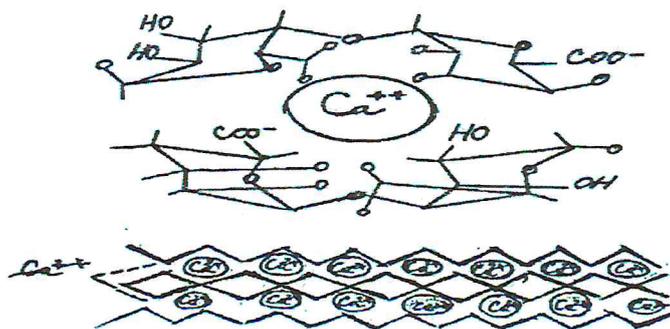
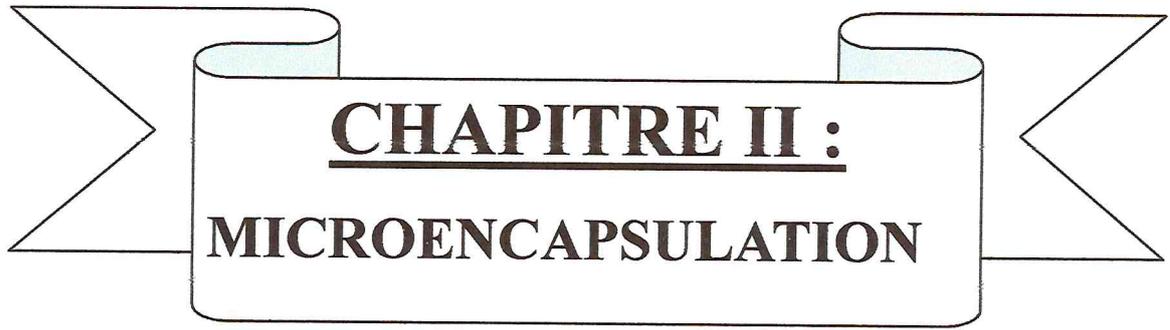


Figure I.2: Complexe guluronique et zone de jonction en «EGG-BOX»
D'après DEGRANGE [13].

De cette façon, il peut se former un empilement régulier de segments guluroniques encageant ainsi les ions calcium dénommé boîte à œufs «eggboxes».



CHAPITRE II :
MICROENCAPSULATION

(2) – 1 Définition :

La microencapsulation regroupe l'ensemble des technologies qui permettent la préparation de microparticules individualisées, constituées d'un matériau enrobant contenant une matière active.

Les microparticules présentent une taille comprise entre environ 1 µm et 1 mm et contiennent typiquement entre 5 et 90 % (en masse) de matière active. Les matières actives sont d'origines très variées : principes actifs pharmaceutiques, actifs cosmétiques, additifs alimentaires, produits phytosanitaires, essences parfumées, micro-organismes, cellules, ou encore catalyseurs de réaction chimique. Les matériaux enrobants sont des polymères d'origine naturelle ou synthétique, ou des lipides. Les microparticules obtenues présentent deux types de morphologies:

- soit une microcapsule, c'est-à-dire une particule réservoir constituée d'un cœur de matière active liquide (plus ou moins visqueux) ou solide, entouré d'une écorce solide continue de matériau enrobant.
- soit une microsphère, c'est-à-dire une particule constituée d'un réseau macromoléculaire ou lipidique continu formant une matrice dans laquelle se trouve finement dispersée la matière active, à l'état de molécules, de fines particules solides ou encore de gouttelettes de solutions.

Sur le plan industriel, la microencapsulation est mise en œuvre pour remplir les objectifs suivants : assurer la protection, la compatibilité et la stabilisation d'une matière active dans une formulation, réaliser une mise en forme adaptée, améliorer la présentation d'un produit, masquer un goût ou une odeur, modifier et maîtriser le profil de libération d'une matière active pour obtenir, par exemple, un effet prolongé ou déclenché.

(2) – 2 Objectifs de l'encapsulation:

Les raisons du microencapsulation sont innombrables. Dans certains cas, le noyau doit être isolé dans ses environnements, comme dans l'isolement vitamines des effets détériorant de l'oxygène, retardant évaporation d'un noyau volatil, améliorant les propriétés de manipulation d'un matériel collant, ou isolant un noyau réactif d'attaque chimique. Dans d'autres cas, l'objectif n'est pas isoler le noyau complètement mais de commander le taux auquel il laisse la microcapsule, comme dans le dégagement commandé des drogues ou des pesticides. Le problème peut être aussi simple que masquant le goût ou l'odeur du noyau, ou aussi le complexe qu'augmentant la sélectivité de l'adsorption ou extraction processus.

(2) – 3 Techniques pour fabriquer des microcapsules:**▪ Méthodes physiques**

- Enduit de casserole.
- Enduit d'Air-suspension.
- Extrusion centrifuge.
- Bec vibratoire.
- Séchage par pulvérisation.

▪ Méthodes chimiques

- Polymérisation dièdre.
- Polymérisation in-situ.
- Polymérisation de Matrix.

(2) – 4 Méthodes et Modèles de l'encapsulation:

Même lorsque le but d'une application de microencapsulation est l'isolement du noyau de son entourage, le mur doit être rompu à l'heure de l'utilisation. Beaucoup de murs sont rompus facilement par effort de pression ou de cisaillement, comme dans le cas de casser des particules de colorant pendant l'inscription pour former une copie. Le contenu de capsule peut être libéré en fondant le mur, ou en le dissolvant dans des conditions particulières, comme dans le cas de l'enduit entérique de drogue. Dans d'autres systèmes, le mur est cassé par action dissolvante, attaque d'enzymes, réaction chimique, hydrolyse, ou désintégration lente.

Microencapsulation peut être employé pour ralentir le dégagement d'une drogue dans le corps. Ceci peut permettre à une dose commandée de dégagement de remplacer plusieurs doses de drogue non-encapsulée et peut également diminuer des effets secondaires toxiques pour quelques drogues en empêchant des concentrations initiales élevées dans le sang. Il y a habituellement un certain modèle désiré de dégagement. Dans certains cas, c'est zéro-ordre, c.-à-d. le taux de rejets est constant. Dans ce cas-ci, les microcapsules fournissent une quantité fixe de drogue par minute ou heure pendant la période de leur efficacité. Ceci peut se produire tant que un réservoir plein ou une drogue de dissolution est maintenu dans la microcapsule.

Un modèle plus typique de dégagement est de premier ordre dans quel taux diminutions exponentiellement avec du temps jusqu'à la drogue la source est épuisée. Dans cette situation, une quantité fixe de drogue est en solution à l'intérieur de la microcapsule. La différence de concentration entre l'intérieur et l'extérieur de la capsule diminue continuellement pendant que la drogue répend.



Figure II.1: Capsule d'huile d'ail [12].

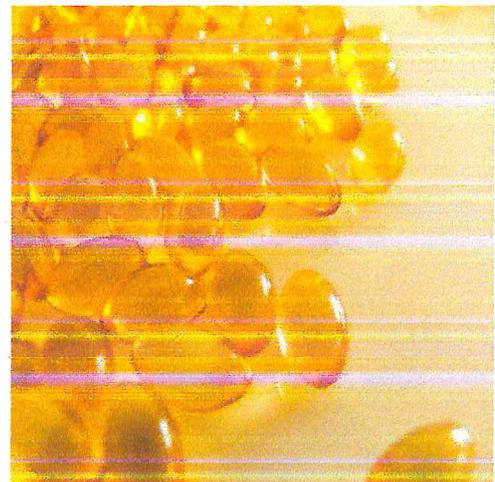


Figure II.2: Le chitosan [13].

(2) – 5 Applications de la microencapsulation:

Les applications de la micro-encapsulation sont nombreuses. Celui mentionné ci-dessous est certaines des plus communs.

- Papier-copie sans carbone
- Aromes et essences
- Pesticides et herbicides
- Composés pharmaceutiques
- Textiles
- Adhésifs
- Visuels indicateurs
- colorants
- dégagement de la température (dégagement commandé) dans le traitement au four.



CHAPITRE III :
POLYOXOMETALLATES

(3)- 1 Introduction:

Les polyoxométallates sont un type de composés inorganiques formés à partir de solutions de métaux de transition des colonnes 5 et 6 (V, Nb, Ta, Mo et W) dans leurs plus hauts états d'oxydation (d^3 , d^1). La solubilité de ces molécules est souvent déterminée par la nature de centre-ion car les polyoxométallates sont de composés anioniques. Le choix d'un centre-ion approprié permet d'isoler ce type de molécule en milieu aqueux.

Les polyoxométallates sont synthétisés et isolés à partir de solutions aqueuses et non-aqueuses. Les oxoanions des métaux de transition tels que $(MO_4)^{2-}$ (M: Mo, W) ont tendance à se polycondenser en milieu acide pour former des clusters anioniques métal-oxygène communément appelés polyoxoanions ou polyoxométallates [14]. Le V, Nb, Ta et U possèdent aussi cette caractéristique mais leur chimie reste encore peu approfondie.

(3)- 2 Composition:

Les complexes polyoxométallates sont divisés en deux groupes: les isopolyanions $(Mo_mO_p)^{p+}$, par exemple $(Mo_7O_{24})^{6-}$ or $(V_{10}O_{28})^{6-}$, constitués d'un seul type de métal et les hétéropolyanions $(X_xMo_mO_y)^{q-}$ ($x < m$), par exemple $(As_3Mo_5O_{15})^{3-}$.

Les polyoxométallates possèdent des caractéristiques très particulières (leur solubilité dans des solvants polaires et non polaires, leur capacité de transférer des électrons et des protons, leur résistance à chaleur, etc....) qui leur permettent d'intervenir dans différents domaines comme la médecine, la chimie, la catalyse et dans la science des matériaux.

(3)- 3 Le Molybdène:**(3)- 3-1 Définition:**

Le métal est blanc, argenté et très dur, mais est plus mou et plus malléable que le tungstène. Scheele l'a découvert en 1778. Il a été souvent confondu avec du minerai de graphite et de fil. Il a un haut module d'élasticité et seuls le tungstène et le tantale, des métaux plus aisément disponibles, ont des points de fusion plus élevés. C'est un agent d'alliage valable, car il contribue à la trempabilité et à la dureté des aciers éteints et gâchés. Il améliore également la force de l'acier aux températures élevées. Du molybdène est employé en alliages, électrodes et catalyseurs. Pendant la deuxième guerre mondiale, l'artillerie allemande appelée "la grande Bertha" contenait du molybdène comme composant essentiel de son acier.

Il est employé dans certains alliages basés en nickel, tels que l'"Hastelloy (R)" qui sont anti-caloriques et résistants à la corrosion aux solutions chimiques. Le molybdène s'oxyde aux températures élevées. Le métal a trouvé une application récente dans les électrodes pour les fours électriques de chauffage. Le métal est également employé dans des applications d'énergie nucléaire et pour des pièces de missile et d'avion. Le molybdène est un objet de grande valeur comme catalyseur dans le raffinage du pétrole. Il a été trouvé dans d'autres applications comme matériel de filament dans des applications électroniques et électriques. Le molybdène est un oligoélément essentiel dans la nutrition des plantes. Quelques terres sont stériles par manque de cet élément dans le sol. Le sulfure de molybdène est utile comme lubrifiant, particulièrement à températures élevées où les huiles se décomposeraient.

(3)- 3-2 Ion Molybdate:

En chimie un molybdate est un composé contenant un oxoanion avec molybdène à son plus haut niveau l'état d'oxydation de 6. En effet, dans cet état d'oxydation, Mo(VI) peut former une très large gamme d'oxoanions de structures pouvant être discrètes ou polymériques. Ces oxoanions appartiennent au groupe des composés appelés polyoxometalates (isopolymétalates, hétéropolymétalates) [15]. Avec le molybdène comme atome central, des structures ayant jusqu'à 154 atomes ont été identifiées. A titre d'illustration, nous donnons ci-dessous quelques exemples de polyoxomolybdates :

- polymère $\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-}$ dans le sel de potassium [16].
- MoO_4^{2-} discrets, par exemple dans Na_2MoO_4 et le minéral powellite, CaMoO_4 .
- $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ dans le sel de tétrabutylammonium et polymères $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ dans le sel d'ammonium [17].
- polymère $\text{Mo}_3\text{O}_{10}^{2-}$ dans le éthylènediamine sel [18].
- polymère $\text{Mo}_5\text{O}_{16}^{2-}$ dans le anilinium, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3)^+$ sel [19].
- $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ (hexa - molybdate) dans le sel de tétraméthylammonium [20].
- $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ dans molybdate d'ammonium, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ [21].
- $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ dans triméthylammonium sel [15].

La désignation des molybdates suit généralement la convention d'un préfixe pour indiquer le nombre d'atomes Mo présents. Par exemple, dimolybdate pour 2 atomes de molybdène; trimolybdate pour les 3 atomes molybdène, etc. Parfois, l'état d'oxydation est ajouté un suffixe, comme dans pentamolybdate (VI). L'ion heptamolybdate, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, est souvent appelé « paramolybdate».

(3)- 3-3 Molybdate d'ammonium:

Le molybdate d'ammonium est un composé inodore et cristallin dont la couleur varie du blanc au jaune-vert. Il est habituellement rencontré dans la forme tétrahydratée, dont formule chimique est $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Il est souvent appelé paramolybdate d'ammonium ou simplement comme molybdate d'ammonium, bien que le molybdate d'ammonium peut également se référer à l'orthomolybdate d'ammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, et plusieurs autres espèces.

Le molybdate d'ammonium se présente sous forme de cristaux monocliniques incolores et légèrement verdâtres ou sous forme d'une poudre blanche cristalline que l'on obtient en dissolvant l'anhydride molybdique dans l'ammoniaque et en laissant cristalliser.

Ce composé de base est soluble dans l'eau froide; il est insoluble dans l'éthanol et il se décompose dans l'eau chaude. Également connu sous le nom de molybdate basique, le molybdate d'ammonium est utilisé dans divers secteurs : pour la décoration de céramiques, dans l'analyse chimique pour révéler la présence de phosphates, d'arséniates, de plomb et dans la chimie comme source d'ions molybdiques.

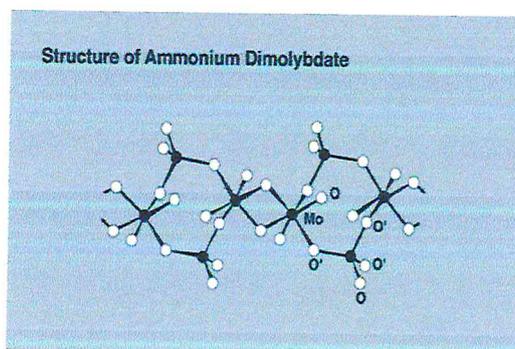


Figure III: Structure chimique de l'ammonium molybdate.

« La Théorie, c'est quand ont sait tout et que rien ne fonctionne;
La Pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait
pourquoi.»

Albert Einstein (Physicien américain, Nobel de physique 1921).

PARTIE

PRATIQUE

A decorative graphic consisting of a central white rectangular box with rounded corners and a black border. The box is flanked by two ribbon-like shapes that appear to be wrapped around it, extending outwards to the left and right. The ribbons have a light blue-grey shaded top edge and a white bottom edge, with pointed ends.

CHAPITRE V :
PARTIE EXPERIMENTALE

(4)- 1 Objectif:

Nous rappelons, l'objectif de notre présent travail est donc d'encapsuler l'ion polyoxomolybdate dans un support gélifiées d'alginate de sodium sous forme de billes. En effet, il nous a été recommandé de préparer les capsules gélifiées d'alginate de calcium libres (sans substrat oxométallique) afin de maîtriser le processus de leur formation et éventuellement d'en optimiser les conditions opératoires en relation avec ce processus. Dans une seconde étape, qui sera pour nous déterminante, le complexe oxomolybdique en solution doit être adjoint à la capsule d'alginate.

(4) – 2 Encapsulation du complexe (Am-Mo) à base d'Alginate de Sodium (Alg-Na):**Principe:**

Le principe consiste à immobiliser une certaine quantité de complexe (Am-Mo) dans un gel d'alginate. Ceci est réalisable en mélangeant initialement la solution d'ammonium molybdate avec la solution d'alginate de sodium suivie par un titrage avec une solution de chlorure de calcium [20, 21].

Condition Opératoire:

- Concentration de la solution d'ammonium Molybdate: 4% (w/v).
- Masse d'alginate de sodium ajoutée: 1g.
- Concentration de l'alginate de sodium : 1% (w/v). (Concentration Massique).
- Concentration de chlorure de calcium: 0,2M.
- Température Ambiante: $T^{\circ}=25^{\circ}\text{C}$.

(4) – 2/1 Préparation des capsules gélifiées d'alginate de calcium seul (Alg-Ca):**Protocol Expérimental:**

Les capsules gélifiées d'alginate de calcium libres ont été préparées par injection d'une solution aqueuse de 1% d'alginate de sodium à l'aide d'une seringue dans une solution de chlorure de calcium (0,2 M) sous agitation magnétique faible [22-23].

Après 24h de maturation en solution de chlorure de calcium, les capsules obtenues sous forme sphériques de diamètre 2,5 mm sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de chlorure de calcium.

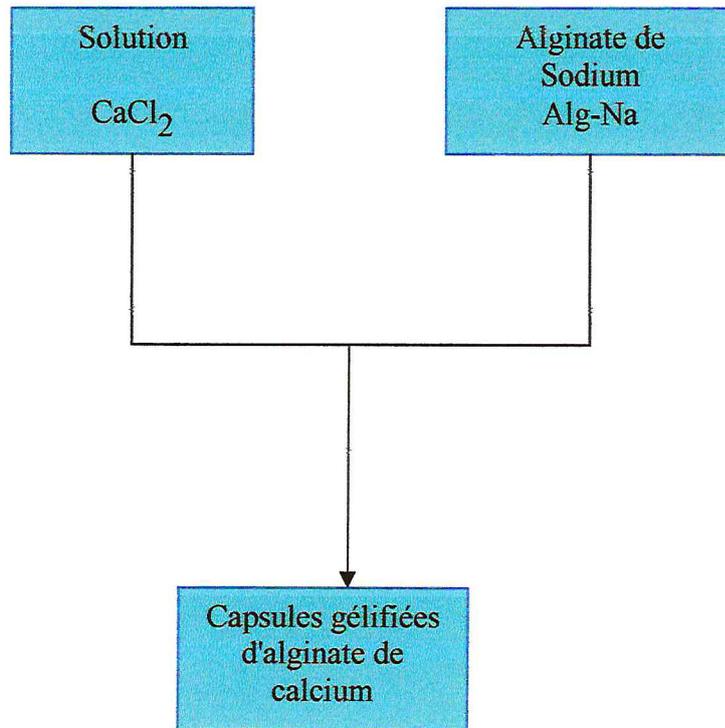


Figure V.1: Organigramme montrant la procédure de gélification en billes de Alg-Ca.



Figure V.2: Schéma du dispositif expérimental pour la production des capsules gélifiées.

Avec:

- 1- Mélange homogène de:
 - Solution d'Alg-Na.
 - Solution de $CaCl_2$
- 2- Agitateur magnétique.
- 3- Capsules gélifiées.
- 4- Solution Homogène.

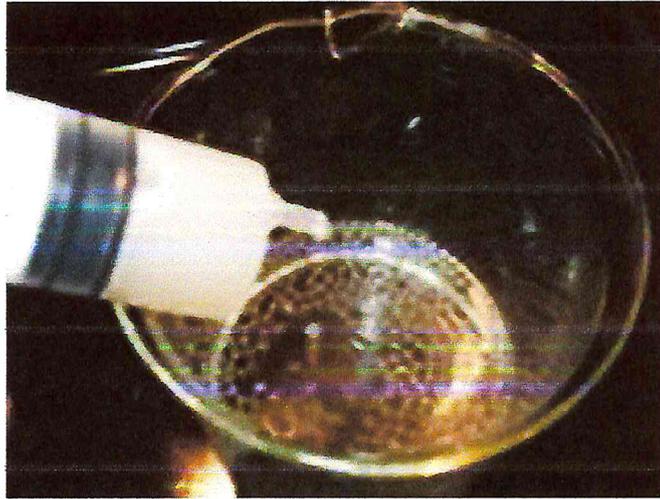


Figure V.3: Photo montrant la production des billes d'alginate.

(4) – 2/2 Préparation des capsules gélifiées d' (Am-Mo) dans l'alginate de Sodium (Alg-Na):

Protocole expérimental:

Les capsules sont obtenues par l'ajout d'un gramme d'alginate de sodium dans une suspension de molybdate de concentration 4% (w/v), l'homogénéisation est réalisée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 12h.

Par la suite, le mélange a été pompé dans une solution de chlorure de calcium (0,2M); avec la même méthode qui a été utilisée pour la préparation des capsules d'alginate de calcium.

Toutes les étapes de préparation de différentes capsules sont schématisées par l'organigramme dans la Figure V.4 suivante.

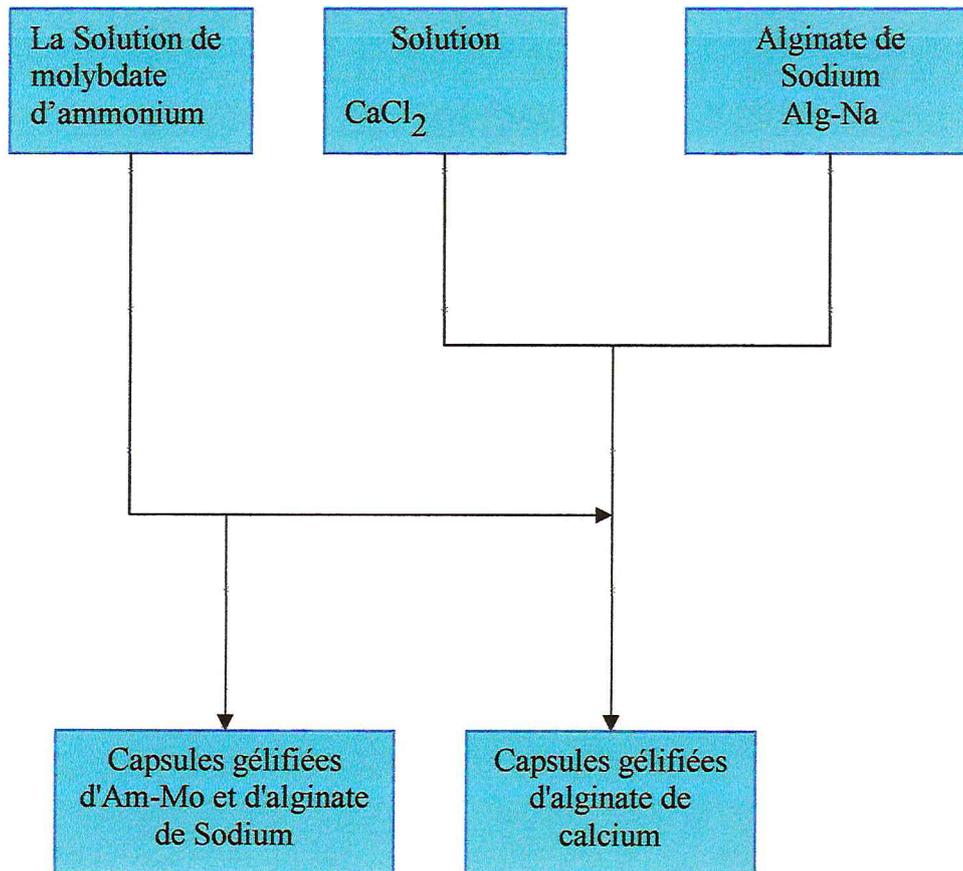


Figure V.4: Organigramme montrant la procédure d'encapsulation d' (Am-Mo) et d' (Alg-Na).

(4) – 3 Analyse physico-chimique des capsules gélifiées:

Les différents types de capsules gélifiées préparées ont été caractérisés par différentes méthodes.

(4) – 3/1 Détermination de la quantité d'eau contenue dans les capsules après gélification «Water Content» (X%):

Des pesées de 0,5g pour chaque type de capsules sont mises chauffées à température de 40°C, l'évolution du taux de l'eau retenu dans les capsules en fonction de temps est suivie par passage des masses des capsules à des intervalles de temps différents jusqu'à l'obtention des masses constantes. Celle-ci indique en effet l'évaporation totale de l'eau contenue fixée dans les capsules [24, 25].

« Content Water » des capsules est déterminé à travers la relation suivante:

$$X = (m_0 - m_t) / m_0 \dots\dots\dots (VI.1)$$

Tel que:

- ❖ m_t : masse de capsule à chaque instant ou intervalle de temps.
- ❖ m_0 : masse de capsule initiale à $t=0$.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau (VI.1).

(4) – 3/2 Taux de gonflement (S%):

Les capsules préparées ont été séchées à l'air libre pendant 03 jours puis à l'étuve sous vide à 50°C jusqu'au poids constant (m_0), puis plongées dans l'eau distillée afin d'atteindre l'équilibre du gonflement de la capsule. Le taux de gonflement est calculé selon l'équation suivante [25,26] :

$$S = (m_0 - m_t) / m_0 \dots\dots\dots (VI.1)$$

Tel que:

- ❖ m_t : masse de capsule à chaque instant ou intervalle de temps.
- ❖ m_0 : masse de capsule initiale à $t=0$.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau (VI.1).

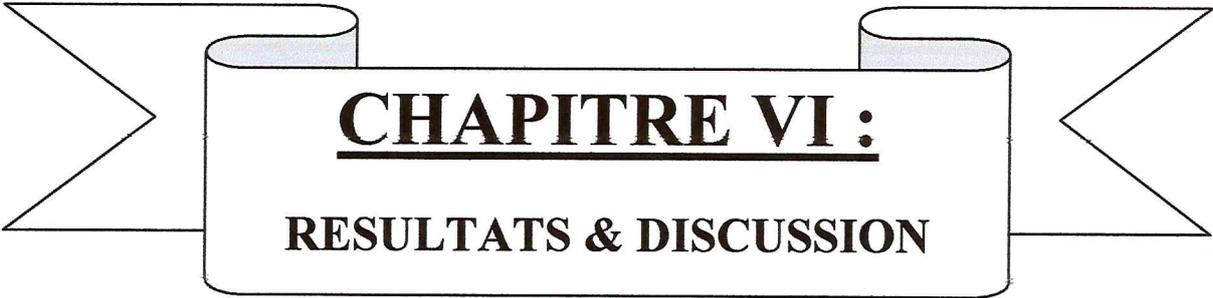
(4) – 3/3 Mesure de la taille des capsules (diamètre des capsules):

Le diamètre moyen des différentes capsules préparées est mesuré au moyen d'une caméra vidéo type Motic BA 200 reliée à un micro-ordinateur.

(4) – 3/4 Analyse par infrarouge FTIR:

L'appareil utilisé est spectrophotomètre à transformée de Fourier de marque Shimadzu type 8900. L'appareil est piloté par un micro-ordinateur muni d'un logiciel localisé pour l'acquisition et le traitement des résultats sur une gamme 400-4000 cm^{-1} .

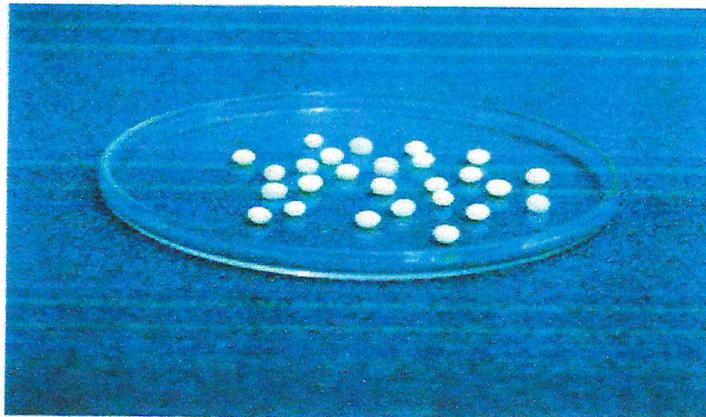
La préparation des échantillons consiste à mélanger quelques milligrammes de capsules gélifiées séchées préalablement à 40°C et finement broyées avec 250 mg de KBr pur, préalablement séché à 105 °C. Le mélange est compressé sous vide à température ambiante à l'aide d'une pastilleuse; nous obtenons ainsi des pastilles solides transparentes.

A decorative graphic consisting of a central rectangular box with rounded corners, flanked by two ribbon-like shapes that appear to be tied around the box. The ribbons have pointed ends and are shaded to give a 3D effect.

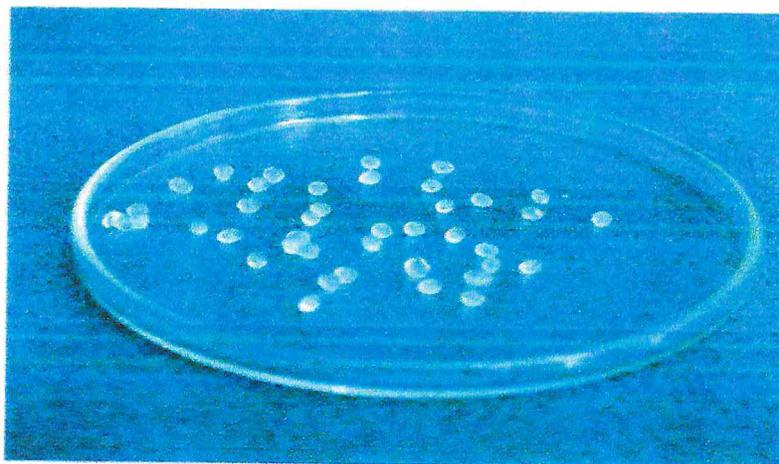
CHAPITRE VI :
RESULTATS & DISCUSSION

(5)- 1 Caractérisation physico-chimique des capsules gélifiées:**(5)- 1/1 Caractérisation des capsules gélifiées:**

Nous montrons ci-dessous des photos des capsules d'alginate obtenues, à l'état libre (a) et remplies de la solution du complexe polyoxomolybdique (b). Agrandie à l'aide d'une caméra reliée à un microordinateur, les différentes billes d'alginate préparées (figure VI.2) présentent des aspects intéressants qu'il faut analyser.



(a)

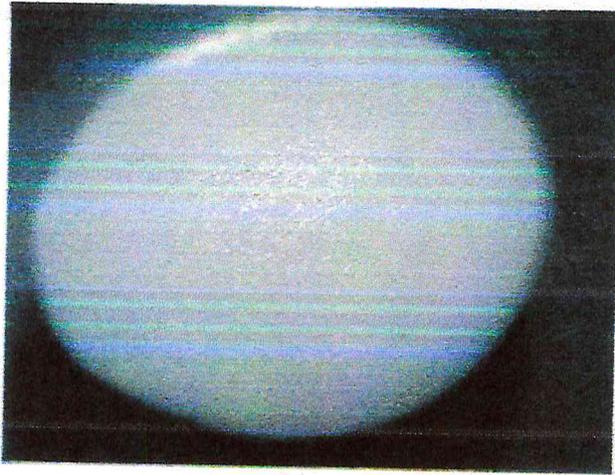


(b)

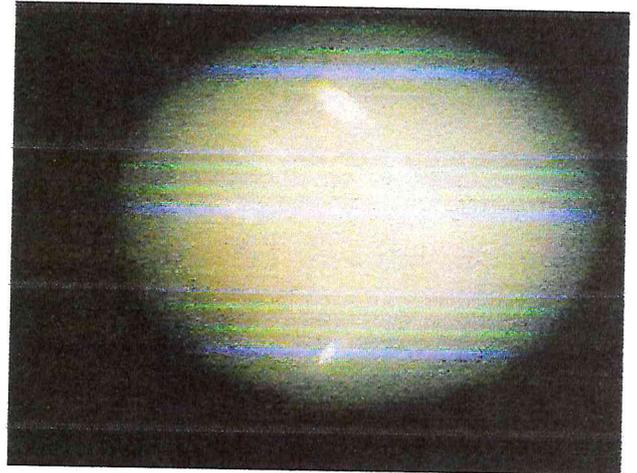
Figure VI.1: Photos montrant les capsules des différents échantillons préparés prises par appareil photo numérique.

(a) : Alg.

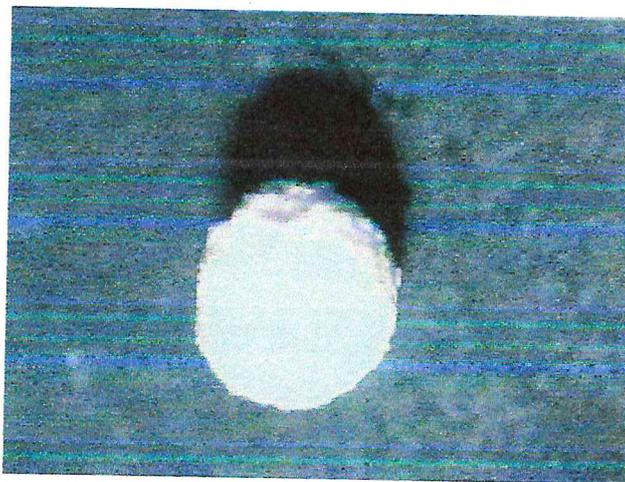
(b) : Am-Mo-Alg.



(c)



(d)



(e)

Figure VI.2: Photo montrant les capsules des différents échantillons préparés prises par caméra loupe.

(c) : Alg-Ca.

(d) : Am-Mo-Alg.

(e) : Alg-Ca séché.

La Figure VI.2 montre des images prises par caméra à loupe d'une capsule d'alginate de calcium seul, capsule d'ammonium molybdate + l'alginate et d'alginate de calcium séché avec un rapport $r=4$ et diamètre $\Phi=2,5\text{mm}$; nous constatons que:

- Toutes les capsules ont la forme sphérique.
- Les différentes caractéristiques des capsules gélifiées obtenues avec les paramètres optimums $r=4$ et $\Phi=2,5\text{mm}$ sont données dans le tableau VI.3 suivant:

Type de capsule	Diamètre des capsules Φ (mm)	Taux de gonflement (S%)	Taux d'eau retenue (X%)
Alg	2.35±12	133.32	96.25
Am-Mo-Alg	2.59±12	132.32	95

Tableau VI.3: Caractérisation des capsules gélifiées.

D'après ces résultats les valeurs de chaque caractéristique obtenue dans les conditions optimales ($r=4$ et $\Phi= 2.5\text{mm}$), sont presque identiques pour l'ensemble des capsules gélifiées préparés, indiquant par là, qu'elles varient indépendamment de la nature des capsules.

Cependant, une augmentation de quantité de molybdate pontée dans la composition des capsules gélifiées provoque une augmentation légère dans leur diamètre, par contre une diminution est observée pour le taux de gonflement et le taux d'eau contenue après l'encapsulation.

(5)- 1/2 Analyse par infrarouge FTIR:

Afin de comprendre la consistance structurale du système étudié à différents niveaux de la préparation, nous avons jugé utile de procéder à une analyse spectroscopique par FTIR. En effet, les spectres des capsules d'alginate libres et contenant le complexe molybdique ont été analysés, comme il est montré ci-dessous.

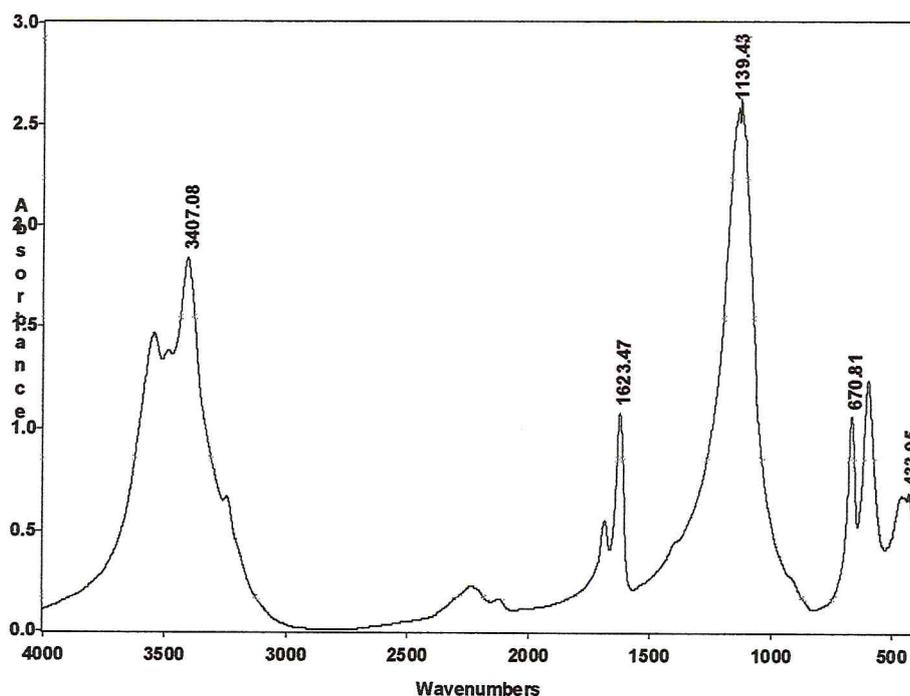


Figure VI.4: Spectre FTIR d'Alg-Ca (capsules libres).

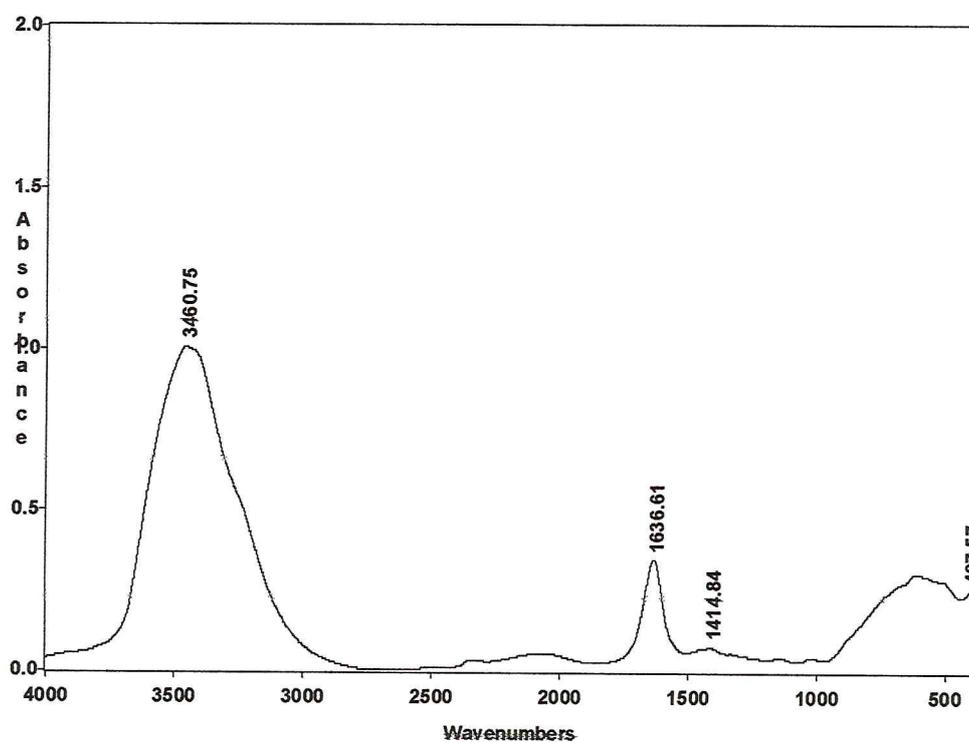


Figure VI.5: Spectre FTIR d'Am-Mo-Alg (capsule contenant le complexe oxomolybdique)

Les bandes spectrales les plus importantes relevées sur les deux spectres sont consignées dans le tableau ci-dessous :

Billes d'alginate libres	Billes d'alginate avec complexe oxomolybdique
<ul style="list-style-type: none"> - Une bande à 1623 cm⁻¹ : RCOO, Ca⁺² (Ester). - Une bande à 1139 cm⁻¹ : C-OH Stretch (Alcool). - Une bande à 3406 cm⁻¹ : (-OH Valence Associé) Alcool. - Une bande à 671 cm⁻¹ : C-OH (Wag). - Une bande à 433 cm⁻¹ : Chaîne Expansion (n-Alkanes). 	<ul style="list-style-type: none"> - Une bande à 1636 cm⁻¹ : RCOONH₄ (Ester). - Une bande à 1414 cm⁻¹ : C-OH (Carbonyle). - Une bande à 3460 cm⁻¹ : Bande large (-OH) Valence Associé, Alcool. - Une bande à 407 cm⁻¹ : Chaîne Expansion (n-Alkanes).

Explication:

Pour le premier spectre (Figure VI.4) il montre une réaction chimique tel que



Alginate de sodium Chlorure de calcium Alginate de calcium

Pour le deuxième spectre (Figure VI.5) il montre la réaction suivante:



Alginate de sodium Ammonium Molybdate Ammonium Molybdate d'alginate

Applications :

Il a été envisagé dans ce travail l'utilisation du complexe oxomolybdique, connu pour ses propriétés chimiques variées (réactions rédox, catalyse, etc ...), supporté dans les billes d'alginate pour l'accomplissement d'un processus chimique et de mesurer l'efficacité du système préparé. Cependant, à cause de la difficulté de se procurer les réactifs appropriés avec la durée insuffisante réservée à un tel travail, cette étape n'a pas été concrétisée expérimentalement. Nous suggérons à cette occasion qu'elle soit conduite dans une autre étude qui soit plus spécifique.

CONCLUSION

CONCLUSION

Cette étude visait pour essentiel l'encapsulation d'un complexe polyoxométallique à l'état dissout dans des billes gélatineuses d'alginate de calcium et ensuite de tester des applications chimiques spécifiques.

Dans la première partie de ce travail: nous avons synthétisé un support sous forme de capsules gélifiées type: (Alg-Ca) selon des conditions opératoires optimisées et bien déterminées.

Dans la deuxième partie d'application, nous avons intégrées le complexe étudié (Am-Mo) dans la solution d'Alg-Na par une synthèse des capsules gélifiées de nouveau type: (Am-Mo-Alg) selon des conditions opératoires bien déterminées.

Dans la troisième et la dernière partie de ce travail: nous avons analysés les échantillons obtenues par analyse physico-chimiques et (FTIR), et nous avons caractérisés les bandes spécifiques des spectres analysés.

L'ensemble des résultats encourageants obtenus dans ce modeste travail montrent qu'il est tout a fait possible d'inclure des espèces métalliques hautement réactives dans des capsules (et pourquoi pas aussi des microcapsules !) perméables à base de polysaccharides tel que l'alginate. Une telle voie mérite d'être développée et analysée en profondeur pour éventuellement ouvrir de nouvelles applications.

REFERENCES

REFERENCE & BIBLIOGRAPHIE

1. Fatin-Rouge N., Dupont A., Vdonne A, J-Dejeu; Patrick.F, Alain.F. «Removal of some divalent cations from water by membrane-filtration with alginate». *Water Res.*, V.10, (2006) 1303-1309).
2. Flore A., Ngomsik J., A.B,-M.S.,Cabitul.V; Cote.G.«Nickel adsorption by magnetic alginate microcapsules containing an extractant»*Water Res.V.*, 10(2006),1818-1850.
3. Parageorgiou S.K., Katsaros K.F., Kouvelos E.,P.; Nolan J.W; Le Deit. H.Kanellopoulos N.K.«Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*». *Hazard.Mater.V.B137*, (2006) 1765-1772.
4. Lazardis. N.K.Charalambous ch.«Sorptive removal of trivalent and hexavalent chromium from binary aqueous solution by composite alginate-geothite beads». *Water Res.*, V.39; (2005) 4385-4396.
5. D. LEVEQUE.Géologie Appliquée au Génie Civil, au Génie Nucléaire et à l'environnement.Paris.1984.
6. S.L.BARBOUR et D.G.FREDLUND.Mechanism of osmotic flow and volume change in clay soils. *Canadien Geotechnical Journal*, 26, PP.551-562,1989.
7. D.L BISHISH, R.B.V,B.V. DREEL; B,V RIETVELD. Refinement of non hydrogen atomie position in kaolinite,*Clays and clay miner.*, 37, 289-296 1989.
8. P.BARIAND.F, CESBRON, J.GEFFROY.Les minéraux leurs gissements, leurs associations, Tomel, édition du BRGM.
9. R.M.BARRER, D.N.MCLOAD, *Trans. Faraday soc* (51) 1290-1300.1955.

10. R.M. BARRER, *Zéolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves* academic press, London. 1978.
11. Schoonheydt R.A., Pinnavaia T, Lagaly G. & Gangas.N. «Pillared Clays and pillared layered solids», IUPAC, *Pure. Chem.*, V.71, (1999), 2367-2371.
12. French.alibaba.com/product-cgs/garlic-oil-cap.
13. www2.cnrs.fr/.../image/viedeslabo_capsules.jpg.
14. K.M. Barkijia, L.M. Rajkovic, M.T. Pope, C.O.J. Quiksall, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 4146.
15. B. M. Gatehouse; P. Leverett (1971). "Structure de cristal tetramolybdate potassium, $K_2Mo_4O_{13}$, et sa relation avec les structures d'autres polymolybdates métal monovalent ". *J. Chem. Soc. Une*: 2107 à 2112. DOI:10.1039/J19710002107.
16. V. Jour W. ; W. G. Klemperer (1977). " Synthèse et caractérisation de l'ion dimolybdate , $Mo_2O_7^{Deux}$ ". *Journal de l' American Chemical Society* 99 (18) : 6146. DOI:10.1021/ja00460a074.
17. Guillou N. ; Ferey G. (août 1997) . " synthèse hydrothermale et structure cristalline de Trimolybdate Ethylenediamine anhydre ($C_2H_{10}N_2$) [Mo_3O_{10}] ". *Journal de Chimie du solide* 132 (1) : 224-227 (4). DOI:10.1006/jssc.1997.7502.
18. W. Lasocha ; H. Schenk (1997). "Crystal Structure de anilinium Pentamolybdate de diffraction des poudres de données. La solution de la structure cristalline par méthodes directes POWSIM le paquet ". *J. Appl. Crist.* 30: 909-913. DOI:10.1107/S0021889897003105.
19. Ghammami S. (2003). " La structure cristalline et moléculaire du bis (tétraméthylammonium) hexamolybdate (VI) ". *Crist. Res. Technol.* 38 (913). DOI:10.1002/crat.200310112.

20. Howard T. Evans jr.; Bryan M. Gatehouse; Leverett Peter (1975). " Crystal structure de l' heptamolybdate (VI) (paramolybdate) ion, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, dans les sels d'ammonium et de potassium tétrahydraté ". *J.Chem. Soc. Trans Dalton.*: 505 à 514. DOI:10.1039/DT9750000505.
21. *Oxydes : chimie du solide* W.H. Encyclopédie McCarroll de chimie inorganique Ed. R. Bruce King, John Wiley and Sons (1994) ISBN 0-471-93620-0.
22. Chearghe Fundneau, claudis Nastruzzi et al.....Biomaterials 20 (1998) 1425-1435. «Physico-chemical characterisation of Ca-alginate», «microparticules produced with different methodes».
23. Mijangos, F, Jadna, y, «vi bilidad- de Los Alginos Ca intercanbiadares de iones para et trataminero de Agmas residuel Estandios de Equilibre-Afinidad 1995,495,313.
24. Jong.L,K,Nguyen,D,V;Kolostyak;K;Gessey,GG Addition of coperequestining agenys to algino-gel en trance copper recovery from aqueuse medea water Res 1995,29(11),2525-2529.
25. Xim-How, Xinkui wang, BOGOA, Jing Yong «Preparation and characterization of paros poly sncose microspher» Carbohydrate polymers 72(2008) 248-254.
26. «Mobilization of dring realise formglyceryl palmites tearat Alginate beads viaheat treatment»,«Thaned pongtanyakul, sung Thongjieen, satit Pullipipatkachorn» International journal of pharmaceutique.