

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE Saad DAHLAB BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : GENIE DES PROCEDES DES MATERIAUX

Chitosane : Extraction du chitosane, caractérisation et application électrochimique

Présenté par :

M^{elle} HAMMADI MERIEM

M^{me} KESTALI ICHRAK

Encadré par :

Dr. HAMITOUCHE.H

M^{er} IBRIR ABDEALLAH

Promotion 2024/2025

Dédicace

À mes parents,

Je tiens à leur adresser mes remerciements les plus sincères pour leur amour inconditionnel, leur soutien constant, et leurs sacrifices innombrables qui ont jalonné mon parcours. Leur rôle essentiel a été un pilier aussi bien dans ma vie académique que personnelle. Grâce à leur éducation solide et aux valeurs qu'ils m'ont transmises, j'ai pu avancer avec confiance. Leur encouragement moral et leur aide financière au fil des années ont été des soutiens précieux, notamment lors des moments difficiles où leur présence ne m'a jamais fait défaut.

À mes collègues,

Pour votre camaraderie et votre inspiration quotidienne. Ensemble, nous bâtissons un environnement où chacun peut briller. Merci de rendre chaque jour unique et mémorable. Vous êtes une deuxième famille.

À mes amis proches (Bêtises),

Vous êtes ma famille choisie, ceux qui apportent de la joie et des rires dans ma vie. Votre loyauté et votre compréhension font de chaque instant passé ensemble un cadeau précieux. Merci d'être là, dans les bons comme dans les mauvais moments, de célébrer les victoires et de m'encourager à chaque pas.

À vous tous, je dédie cette humble gratitude. Vous êtes les piliers qui soutiennent mon existence et la raison de ma motivation de rester et continuer. Votre présence dans ma vie a Un rôle incontestable dans ma vie.

Dédicace

Je tiens à adresser mes remerciements les plus chaleureux à mes parents, pour leur amour inconditionnel, leur patience et leurs sacrifices. Leur soutien a été mon moteur principal.

À mon mari, je rends hommage pour sa compréhension, son appui constant et sa présence réconfortante dans chaque étape de ce parcours.

Je remercie également mes frères et ma petite sœur pour leur affection, leur complicité et leur confiance en moi. Ma reconnaissance va aussi à toute ma grande famille et à ma belle-famille.

REMERCIEMENT

Tout d'abord nous remercions Allah, le tout puissant qui nous a donné la chance, la santé et le pouvoir pour arriver à ce stade.

L'encadrement de **M^{me} HAMITOUCHE.H**, dont les conseils avisés et l'encadrement précieux ont été des piliers essentiels dans la réalisation de ce projet. Votre engagement et votre passion pour l'enseignement m'ont inspiré à donner le meilleur de moi-même.

Nous remercions également les **membres du jury** qui nous font l'honneur d'accepter d'examiner et de juger notre travail.

Un grand merci à nos **enseignants du département de génie des procédés** d'avoir été là de nous avoir énormément appris par la qualité des enseignements qu'ils nous ont prodigués.

Un grand merci à tous les ingénieurs des laboratoires pour leur assistance, leur encadrement et leur précieuse contribution au bon déroulement des travaux pratiques et expérimentaux.

Un grand merci aussi à notre co-encadreur, **M^{er} Ibrir Abdellah**, pour sa patience, ses remarques et ses conseils, et surtout pour sa disponibilité et sa bienveillance. Qu'il trouve ici le témoignage de notre profonde gratitude.

Un stage de fin d'études n'est pas seulement l'occasion de se former, c'est aussi l'opportunité de rencontrer des personnes formidables comme **M^{er} Lamsi Faouzi**

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à **M^{er} Issadi Rachid**, pour son accueil chaleureux au sein de son laboratoire

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تطوير حلول مبتكرة لإنتاج الهيدروجين الأخضر عن طريق تحليل الماء كهربائيًا. تمثل الغاية الرئيسية في تحضير أغشية بوليميرية تعتمد على الكيتوسان المستخرج من نفايات القشريات، وتقييم تأثيرها على أداء الخلية الكهروكيميائية في وسط قلوي.

تم استخلاص الكيتوسان باستخدام تقنية الميكروويف، حيث بلغ مردود الاستخلاص الإجمالي 10.24% انطلاقًا من 50 غ من قشور الجمبري. كما وصلت نسب نزع المعادن والبروتينات إلى 89.26% و 79.05% على التوالي، ما يدل على فعالية التنقية. وقد أظهرت خصائص المادة المستخرجة قدرة تبادل أيوني تبلغ 0.38 مكافئ/غرام ونسبة انتفاخ بلغت 64.94%، مما يعكس قدرة جيدة على نقل الأيونات واستقرارًا في الوسط المائي.

تم اختبار الأداء الكهروكيميائي للأغشية باستخدام ثلاثة أنواع من الأقطاب (نيكل، فولاذ غير قابل للصدأ L316، ألومنيوم 2024 (مع وبدون غشاء). وقد أظهرت النتائج تفوق الألومنيوم 2024 خاصة بوجود الغشاء، حيث بلغت شدة التيار 2.3 أمبير مقارنة بـ 1.9 أمبير بدون الغشاء، مما يدل على تحسن واضح في التوصيلية الكهربائية للنظام.

تم إجراء تحسين الشروط التشغيلية باستخدام تصميم تجريبي من نوع Box–Behnken ومعالجته ببرنامج Design Expert 13. تم تحديد القيم المثلى في جهد يتراوح بين 1.7 و 2 فولت، وتركيز قلوي بين 16 و 18%، وزمن تحليل كهربائي من 100 إلى 150 ثانية. في هذه الظروف، بلغ حجم الهيدروجين المنتج 77.5 مل، مع معاملات تحديد $R^2 = 0.9923$ لحجم الهيدروجين و $R^2 = 0.9790$ لشدة التيار.

أما النمذجة باستخدام الشبكات العصبية الاصطناعية (ANN) في برنامج MATLAB فقد أكدت صحة التنبؤات، رغم وجود بعض الانحرافات في النطاقات القصوى (جهد < 2 فولت، تركيز < 20%). كما أظهرت الدراسة وجود ارتباط معتدل ($r = 0.54$) بين شدة التيار وحجم الهيدروجين، مما يدل على تعقيد غير خطي في النظام.

الكلمات الرئيسية: كيتوسان، التحليل الكهربائي القلوي، الهيدروجين الأخضر، الأغشية البوليميرية، باكس-بينكن، RNA.

Résumé

L'objectif principal de notre étude a été d'élaborer des membranes polymériques à base de chitosane, un biopolymère issu de déchets de crustacés, et d'évaluer leur impact sur les performances électrochimiques d'un électrolyseur alcalin. L'extraction du chitosane a été conduite par une méthode assistée par micro-ondes, permettant d'atteindre un rendement global de 10,24 % à partir de 50 g de carapaces de crevettes. Les taux de déminéralisation et de déprotéinisation ont respectivement atteint 89,26 % et 79,05 %, traduisant une purification efficace. La caractérisation du matériau a révélé une capacité d'échange ionique (IEC) de 0,38 eq/g et un taux de gonflement de 64,94 %, des valeurs indiquant une bonne aptitude au transport ionique et à la stabilité en milieu aqueux. Les performances électrochimiques des membranes ont été évaluées sur trois types

d'électrodes (nickel, acier inoxydable 316L, aluminium 2024), avec et sans membrane. Les résultats ont mis en évidence la supériorité de l'aluminium 2024, notamment en présence de la membrane, où l'intensité du courant a atteint 2,3 A, contre 1,9 A sans membrane, traduisant une amélioration significative de la conductivité du système. L'optimisation des conditions opératoires a été conduite à l'aide d'un plan d'expériences de type Box–Behnken, traité sous Design Expert 13. Les paramètres optimaux déterminés sont un potentiel de 1,7 à 2 V, une concentration alcaline de 16 à 18 %, et un temps d'électrolyse compris entre 100 et 150 secondes. Dans ces conditions, le volume d'hydrogène a atteint 77,5 mL, avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,9923$ pour le volume d'hydrogène et $R^2 = 0,9790$ pour l'intensité du courant. Une modélisation complémentaire basée sur des réseaux de neurones artificiels (RNA) sous MATLAB a confirmé la validité des prédictions, malgré une légère dispersion dans les plages extrêmes (potentiel > 2 V, concentration > 20 %). Une corrélation modérée ($r = 0,54$) entre l'intensité et le volume d'hydrogène a été observée, soulignant la complexité non linéaire du système.

Mots clés : Chitosane, électrolyse alcaline, hydrogène vert, membranes polymériques, Box-behnen, RNA.

Abstract

The main objective was to develop chitosan-based polymer membranes, derived from crustacean waste, and to assess their impact on the electrochemical performance of an alkaline electrolyzer. Chitosan was extracted using a microwave-assisted process, yielding an overall recovery rate of 10.24% from 50 g of shrimp shells. Demineralization and deproteinization rates reached 89.26% and 79.05%, respectively, demonstrating effective purification. The material characterization showed an ion exchange capacity (IEC) of 0.38 eq/g and a swelling ratio of 64.94%, indicating good ion transport capacity and aqueous stability. Electrochemical performance was assessed using three electrode types (nickel, stainless steel 316L, and aluminum 2024), with and without membrane. Results showed that aluminum 2024 electrodes performed best in the presence of the chitosan membrane, reaching a current intensity of 2.3 A compared to 1.9 A without membrane, reflecting a notable enhancement in system conductivity. Optimization was conducted using a Box–Behnken experimental design and analyzed with Design Expert 13. The optimal operating conditions identified were a potential of 1.7–2 V, an alkaline concentration of 16–18%, and an electrolysis time of 100–150 seconds. Under these conditions, the hydrogen volume reached

77.5 mL, with determination coefficients $R^2 = 0.9923$ for hydrogen volume and $R^2 = 0.9790$ for current intensity. A complementary modeling approach using artificial neural networks (ANN) in MATLAB confirmed the predictive validity, despite minor deviations in extreme ranges (potential > 2 V, concentration $> 20\%$). A moderate correlation ($r = 0.54$) between current and hydrogen volume was observed, highlighting the nonlinear complexity of the system. **Mots clés :** Chitosane, électrolyse alcaline, hydrogène vert, membranes polymériques, Box-behnken, RNA.

Keywords: Chitosan, alkaline electrolysis, green hydrogen, polymer membranes, Box-Behnken, RNA.

Liste des figures

Figure I.1: Diagramme en secteurs des pourcentages des sources d'hydrogène en code couleur. .4	4
Figure I.2 : Diagramme tension pH de l'eau6	6
Figure I.3 : Schéma d'électrolyse AEM.7	7
Figure I.4 : Structure chimique de chitosane.14	14
Figure I.5 : Le marché du chitosane, taux de croissance par région.14	14
Figure I.6 : Structure RNA19	19
Figure I.7 : Structure de réseau de neurones à fonction de base radiale (RBF)20	20
Figure I.8 : Architecture d'un perceptron multi-couches21	21
Figure II.1 : Réacteur micro-ondes23	23
Figure II.2 : Matière première traitée.23	23
Figure II.3 : Les étapes d'extraction du chitosane par micro-ondes.24	24
Figure II.4 : Four de test de cendre et les échantillons dans les creusés.26	26
Figure II.5 : a) gel de chitosane, b) et c) gel de chitosane coulée dans des boîtes pétri.27	27
Figure II.6 : Le montage de titrage pour la détermination de IEC.28	28
Figure II.7 : Photo représentant de montage expérimental.29	29
Figure II.8 : Schéma de montage expérimental pour production d'hydrogène.30	30
Figure II.9 : Les électrodes d'aluminium 2024.31	31
Figure III.1 : Le produit finale (chitosane).33	33
Figure III.2 : L'échantillon traité dans le test Biuret.35	35
Figure III.3 : La courbe d'étalonnage par l'UV à 540nm.35	35
Figure III.4 : Chitosane en agitation dans solution faiblement acide.37	37
Figure III.5 : Spectre FTIR de chitine.38	38
Figure III.6 : Spectre FTIR de chitosane.39	39
Figure III.7 : Spectre FTIR de chitosane commerciale.39	39
Figure III.8 : Spectre DRX de chitine.40	40
Figure III.9 : Spectre DRX de chitosane.41	41
Figure III.10 : Photos des membranes élaborées.42	42
Figure III.11 : Spectre FTIR de membrane du chitosane.43	43
Figure III.12 : Spectre DRX de la membrane en chitosane.44	44
Figure III.13 : Evolution de volume dégagé et l'intensité du courant selon la nature des électrodes (Nickel et Acier inox 316L) en fonction du temps.45	45
Figure III.14 : Evolution de volume dégagé et l'intensité du courant en fonction du temps pour le Nickel, Acier inox 316 et Aluminium 2024.45	45
Figure III.15 : Variation de volume dégagé et intensité du courant pour l'interface l'Alumine 2024/NaOH à température ambiante et à haute température.46	46
Figure III.16 : Evolution de l'intensité du courant en présence et en absence de membrane.48	48
Figure III.17 : Graphique de normalité des résidus pour le volume d'hydrogène – validation de l'hypothèse de distribution normale.54	54
Figure III.18 : Résidus en fonction des valeurs prédites – évaluation de l'homogénéité de la variance et de l'adéquation du modèle.54	54

Figure III.19 : Résidus studentisés en fonction de l'ordre d'exécution des essais – vérification de l'indépendance des erreurs expérimentales.	55
Figure III.20 : Comparaison entre les valeurs réelles et prédites de volume d'hydrogène – validation de la capacité prédictive du modèle.	55
Figure III.21 : Carte de contours montrant l'influence du temps et un des autres facteurs sur la production d'hydrogène, avec un facteur fixé.	56
Figure III.22 : Cartes de contours montrant l'influence de concentration du milieu et le potentiel sur le volume d'hydrogène.	57
Figure III.23 : Représentation 3D de l'influence des facteurs sur le volume d'hydrogène produit.	58
Figure III.24 : Effet des paramètres expérimentaux sur la production d'hydrogène: courbes ajustées avec intervalles de confiance à 95 %.	59
Figure III.25 : Graphique de perturbation montrant la sensibilité de volume d'hydrogène aux- variations des trois facteurs étudiés.	60
Figure III.26 : Graphique de normalité des résidus pour l'intensité du courant – validation de l'hypothèse de distribution normale.	65
Figure III.27 : Résidus en fonction des valeurs prédites - évaluation de l'homogénéité de la variance et d'adéquation du modèle.	65
Figure III.28 : Résidus studentisés en fonction de l'ordre d'exécution des essais – vérification de l'indépendance des erreurs expérimentales.	66
Figure III.29 : Comparaison entre les valeurs réelles et prédites de l'intensité du courant – validation de la capacité prédictive du modèle.	66
Figure III.30 : Carte de contours montrant l'influence du temps et un des autres facteurs sur l'intensité du courant, avec un facteur.	67
Figure III.31 : Cartes de contours montrant l'influence de concentration du milieu et le potentiel sur l'intensité du courant.	68
Figure III.32 : Représentation 3D de l'influence des facteurs sur le volume d'hydrogène produit.	69
Figure III.33 : Effet des paramètres expérimentaux sur la production d'hydrogène: courbes ajustées avec intervalles de confiance à 95 %.	70
Figure III.34 : Graphique de perturbation montrant la sensibilité de l'intensité du courant aux- variations des trois facteurs étudiés.	71
Figure III.35 : Graphique de dispersion montre la relation entre l'intensité du courant (A) et le volume d'hydrogène produit (ml).	72
Figure III.36 : Structure du modèle RNA appliqué.	73
Figure III.37 : Histogramme des erreurs de prédiction du réseau de neurones pour les ensembles d'entraînement, de validation et de test.	74
Figure III.38 : Nuages de points des valeurs prédites par le réseau de neurones comparées aux valeurs réelles pour l'ensembles d'entraînement, de validation, de test et de l'ensemble.	74
Figure III.39 : Histogramme des erreurs de prédiction du réseau de neurones pour les ensembles d'entraînement, de validation et de test.	76
Figure III.40 : Nuages de points des valeurs prédites par le réseau de neurones comparées aux valeurs réelles pour l'ensembles d'entraînement, de validation, de test et de l'ensemble.	76

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Quantité de chitine présente dans différents organismes [a : basé sur le poids de la cuticule organique ; b : basé sur le DW (dry weight) du corps ; c : basé sur le poids frais du corps ; d : basé sur le poids total de la cuticule ; e : basé sur le DW.	15
Tableau II-1 : les produits chimique utilises lors de l`extraction de chitosane avec leur rôle et origine.....	22
Tableau II-2 : La composition chimique Acier inox 316L.....	30
Tableau II-3 : La composition chimique d'électrode Aluminium 2024.	30
Tableau III-1 : La masse des matières avant et après traitement.	32
Tableau III-2 : Rendements des diffèrent étapes d`extraction de chitosane.	33
Tableau III-3 : Les masses d`échantillon lors le test de la cendre.....	34
Tableau III-4 : Les résultats de la cendre.	34
Tableau III-5 : Absorption des rayon UV-Visible en fonction de concentration des solution BSA.	35
Tableau III-6 : Comparaison des bandes principales des spectres FTIR du chitosane extrait et du chitosane commercial.	37
Tableau III-7 : Propriétés chimiques et physiques d`Acier inox 316L, Nickel et de l`Aluminium 2024.....	46
Tableau III-8 : Plan d'expériences.....	49
Tableau III-9 : Analyse des variances.	50
Tableau III-10 : Statistique d'ajustement.....	51
Tableau III-11 : Coefficients en termes des facteurs codés, présentant les estimations des coefficients, leurs intervalles de confiance à 95 %, ainsi que les facteurs d'inflation de la variance (VIF).....	51
Tableau III-12 : Analyse des résidus diagnostics d`influence.....	52
Tableau III-13 : Analyse des variances.	60
Tableau III-14 : Statistique d'ajustement.....	61
Tableau III-15 : Estimations des coefficients en termes des facteurs codés, incluant les intervalles de confiance à 95 % et les facteurs d'inflation de la variance (VIF).....	62
Tableau III-16 : Analyse des résidus diagnostics d'influence.	63

Liste des abréviations

DRX : Diffraction des rayons X

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

RNA : Réseau de neurones artificiels

MLP : Perceptron multicouche (Multi-Layer Perceptron)

RBF : Réseau de neurones à fonctions de base radiales (Radial Basis Function Network)

UV : Spectroscopie ultraviolet

DDA : degré de désacétylation

DA : degré d'acétylation

AEM : Membrane échangeuse d'anions

PEM : Membrane échangeuse de portons

Tableaux des matières

Résumé

Tableaux des matières

Introduction générale.....	1
CHAPITRE I SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I.1. Généralités sur la production d'hydrogène :	3
I.1.1. Production d'hydrogène :	3
I.1.2. La production d'hydrogène par électrolyse d'eau à l'aide d'une cellule membranaire à double électrolytes :	8
I.1.3. Membrane solide polymérique :	8
I.1.4. Classification des membranes :	10
I.1.5. Procédés membranaire et production d'hydrogène :	10
I.2. Réticulation :	12
I.3. Polymère et biopolymère :	13
I.3.1. Chitine et Chitosane extrait des malacostracés (crustacés)	13
I.4. Plan factoriels :	16
I.4.1. Plan d'expériences (Design Expert 13) :	16
I.4.2. Simulation et optimisation sous MATLAB :	16
I.5. Application de l'intelligence artificielle (IA) dans l'électrolyse alcaline à membrane :.....	16
I.5.1. Optimisation de la formulation d'électrolyse :	17
I.5.2. Préviation de la performance de la membrane :	17
I.5.3. Surveillance et contrôle du processus.....	17
I.5.4. Modélisation et simulation des réactions.....	17
I.5.5. Analyse des données expérimentales par l'intelligence artificiel (AI) :.....	17
I.6. Généralités sur les réseaux de neurones artificiels (RNA).....	17
I.6.1. Optimisation des conditions de traitement :	18
I.6.2. Définition de RNA :	18
I.6.3. Architectures des réseaux de neurones artificiels :	19
CHAPITRE II MATERIELS ET METHODES.....	22
II.1. Extraction du chitosane :	22
II.2. Préparation d'échantillon :	22
II.3. L'extraction de la chitine :	23

II.3.1. La déminéralisation :	23
II.3.2. La déprotéinisation :	23
II.4. De la chitine au chitosane :	24
II.4.1. La désacétylation :	24
II.4.2. Blanchiment :	24
II.5. Caractérisation du chitosane :	25
II.5.1. Test de solubilité :	25
II.5.2. pourcentages de cendre (%) :	25
II.5.3. Test biuret.....	26
II.5.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :	26
II.6. Préparation et caractérisation des membranes :	26
II.6.1. Préparation de la membrane :	26
II.6.2. Analyse spectroscopique de diffraction des rayons X (DRX) :	27
II.6.3. Détermination de la capacité d'échange ionique de membrane (IEC) :	27
II.6.1. Test de gonflement :	28
II.7. L'électrolyse de l'eau pour production d'hydrogène :	28
CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION	32
III.1. Rendement d'extraction :	32
III.2. Caractérisation d'extraction :	34
III.2.1. Détermination de taux de déminéralisation (Teste de cendre) :	34
III.2.2. Détermination du taux de déprotéinisation (Test de Biuret) :	34
III.2.3. Teste de solubilité :	36
III.2.4. III.5 Analyse spectroscopique de la chitine et du chitosane :	37
III.3. Préparation et caractérisation de la membrane :	41
c) Analyse spectroscopique FTIR de la membrane	42
d) Analyse spectroscopique DRX de membrane :	43
c) L'intérêt de la présence de la membrane dans l'électrolyse :	47
III.4. Analyse de Modèle Statistique avec Plan d'Expériences :	48
III.4.1. Analyse de volume d'hydrogène dégagé :	50
III.5. Analyse d'intensité du courant :	60
III.5.1. Statistique d'ajustement :	61
III.5.2. Coefficients en termes de facteurs codés :	62

III.5.3. Equation finale en termes des facteurs actuels :	63
III.5.4. Analyse des résidus diagnostics d'influence :	63
III.5.5. Équation Finale en Termes de Facteurs Codés :	64
III.5.6. Diagnostique :	64
III.5.7. Graphes de modèle :	67
III.5.8. Interactions entre facteurs :	70
III.5.9. Influence des facteurs l'Intensité du Courant :	70
III.6. Corrélation entre réponse 1 et 2 (Volume d'hydrogène dégagée et l'intensité du cpourant):	71
III.7. Simulation de modèle par l'intelligence artificiel (RNA) :	72
III.7.1. Réponse 1 (Volume d'hydrogène dégagé) :	73
III.7.2. Réponse 2 (Intensité du courant) :	75
III.8. Bilan de l'étude :	77
Conclusion	79
Référence	81

INTRODUCTION GENERALE

Face aux défis croissants liés à la raréfaction des ressources fossiles, à l'instabilité géopolitique et à l'urgence climatique, la transition vers des sources d'énergie durables devient un impératif stratégique mondial. Dans cette dynamique, l'hydrogène s'impose comme un vecteur énergétique propre, capable de répondre à la fois aux besoins industriels, aux objectifs de décarbonation et aux exigences de sécurité énergétique. L'électrolyse de l'eau, lorsqu'elle est alimentée par des énergies renouvelables, représente une voie prometteuse pour la production d'hydrogène vert. Toutefois, la généralisation de cette technologie demeure entravée par les coûts élevés des matériaux utilisés, notamment ceux des membranes polymériques conventionnelles, souvent issus de ressources non renouvelables et peu compatibles avec une approche écoresponsable.

C'est dans cette perspective qu'intervient l'exploration des biopolymères, en particulier le chitosane, dérivé de la chitine extraite de déchets marins tels que les carapaces de crevettes. Ce matériau, abondant, biodégradable et non toxique, possède des propriétés physico-chimiques particulièrement adaptées à des applications membranaires en électrochimie. Le présent travail de recherche s'inscrit dans une démarche de valorisation de ces ressources renouvelables, en développant des membranes à base de chitosane destinées à être intégrées dans un système d'électrolyse alcaline pour la production d'hydrogène.

Afin d'atteindre cet objectif, l'étude a été structurée en trois axes complémentaires :

- Le **premier chapitre** propose une revue approfondie des fondements scientifiques liés à la production d'hydrogène, aux différentes technologies d'électrolyse (notamment les systèmes utilisant des membranes échangeuses d'ions), ainsi qu'aux caractéristiques structurales, chimiques et fonctionnelles des membranes polymériques. Un accent particulier est mis sur le chitosane, ses origines, sa structure moléculaire et ses applications émergentes. Ce cadre théorique est complété par une introduction aux outils de modélisation employés, tels que les plans d'expériences (type Box–Behnken sous Design Expert 13) et les réseaux de neurones artificiels, utilisés dans l'optimisation des performances membranaires.

- Le **deuxième chapitre** est consacré à la démarche expérimentale. Il détaille les étapes d'extraction du chitosane par une méthode assistée par micro-ondes, un procédé innovant visant à améliorer les rendements et à réduire les durées de traitement. La caractérisation du matériau obtenu est réalisée à travers divers tests (solubilité, pourcentage de cendre, spectroscopie FTIR et DRX, test Biuret). Ensuite, l'élaboration des membranes à base de chitosane est décrite, incluant les tests de gonflement, la mesure de la capacité d'échange ionique et les analyses structurales. Le chapitre se termine par la description du montage expérimental d'électrolyse conçu pour évaluer les performances électrochimiques de ces membranes.
- Le **troisième chapitre** présente et analyse les résultats obtenus. Une évaluation comparative des performances électrochimiques est menée selon le type d'électrode utilisé (nickel, aluminium 2024, acier inoxydable 316L), avec et sans présence de membrane. Les effets de divers paramètres (temps, tension, concentration d'électrolyte) sur la production d'hydrogène et l'intensité du courant sont analysés par des méthodes statistiques et modélisés par intelligence artificielle via des réseaux neuronaux. L'adéquation entre les prédictions issues des RNA et les données expérimentales témoigne de la pertinence de l'approche adoptée et met en lumière le potentiel du chitosane comme matériau de membrane performant et durable.

En définitive, cette étude propose une voie de valorisation locale et écologique d'un déchet marin en un matériau fonctionnel, apte à contribuer à une électrolyse de l'eau plus accessible et respectueuse de l'environnement. L'association d'une approche expérimentale rigoureuse et d'une modélisation avancée ouvre des perspectives intéressantes pour l'optimisation future des systèmes d'électrolyse à membrane, intégrant des matériaux issus de la biomasse.

CHAPITRE I SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Généralités sur la production d'hydrogène :

L'hydrogène est l'élément le plus ancien, léger et abondant dans l'univers, il génère de l'énergie sans émettre de polluants ni de gaz à effet de serre. La combustion de l'hydrogène ne produit que de la vapeur d'eau, et dans les piles à hydrogène, la réaction avec l'oxygène génère de l'électricité et de l'eau pure. En raison de ses caractéristiques énergétiques et de son faible impact en termes d'émissions de carbone, l'hydrogène est considéré comme un vecteur clé dans la transition énergétique mondiale. Il est utilisé dans de nombreux domaines, tels que les transports (piles à combustible), l'industrie lourde (processus à haute température) et le stockage d'énergie pour l'électricité renouvelable. Actuellement, la production d'hydrogène atteint **95 à 100** millions de tonnes, mais moins de **0,1%** provient de sources bas carbone, représentant environ **2,5%** des émissions mondiales de CO₂, soit **1** gigatonne. Selon l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE), d'ici **2050**, la consommation d'hydrogène pourrait atteindre **500** millions de tonnes, dont **320** millions de tonnes seraient produites à partir de sources bas carbone. Cela représenterait une multiplication par **3000** de la production actuelle d'hydrogène vert/jaune. Ce développement est soutenu par des engagements climatiques mondiaux et des avancées technologiques importantes [1-4].

I.1.1. Production d'hydrogène :

Bien que l'hydrogène soit abondant sur Terre, il n'existe pas naturellement sous sa forme pure et ne peut pas être directement exploité, contrairement aux énergies fossiles ou aux autres sources comme le soleil, le vent ou la biomasse. L'hydrogène se trouve principalement dans des composés, comme l'eau (H₂O) et les combustibles fossiles, et doit être extrait par un apport énergétique. Pour faciliter son utilisation, une nomenclature de codes couleurs a été adoptée :

- **Hydrogène blanc** : trouvé dans la nature et pas issue d'une transformation, son exploitation est encore à l'étude [1].
- **Hydrogène noire ou marron** : c'est le cas où le charbon est utilisé pour produire l'hydrogène.
- **Hydrogène gris** : produit à partir de sources fossiles, en grande partie par reformage du méthane où des émissions significatives de dioxyde de carbone sont générées [1].

- **Hydrogène bleu** : produit à partir de sources fossiles mais le dioxyde de carbone est capté et stocké [1].
- **Hydrogène vert** : produit par électrolyse de l'eau et l'électricité est de sources renouvelables.
- **Hydrogène jaune** : c'est aussi produit par électrolyse mais l'électricité utilisée est d'origine nucléaire [1].

L'utilisation actuelle de l'hydrogène repose principalement sur des sources fossiles : **47 %** de la production mondiale provient du gaz naturel, **27 %** du charbon, et du pétrole (comme sous-produit). Seuls **4 %** de l'hydrogène sont produits par électrolyse, et une part encore plus faible provient d'électricité renouvelable (environ **1 %**). Pour atteindre les objectifs de transition énergétique, il faudrait accélérer la transition vers l'hydrogène renouvelable, avec une capacité de production dépassant **4 à 5 térawatts d'ici 2050 [3]**.

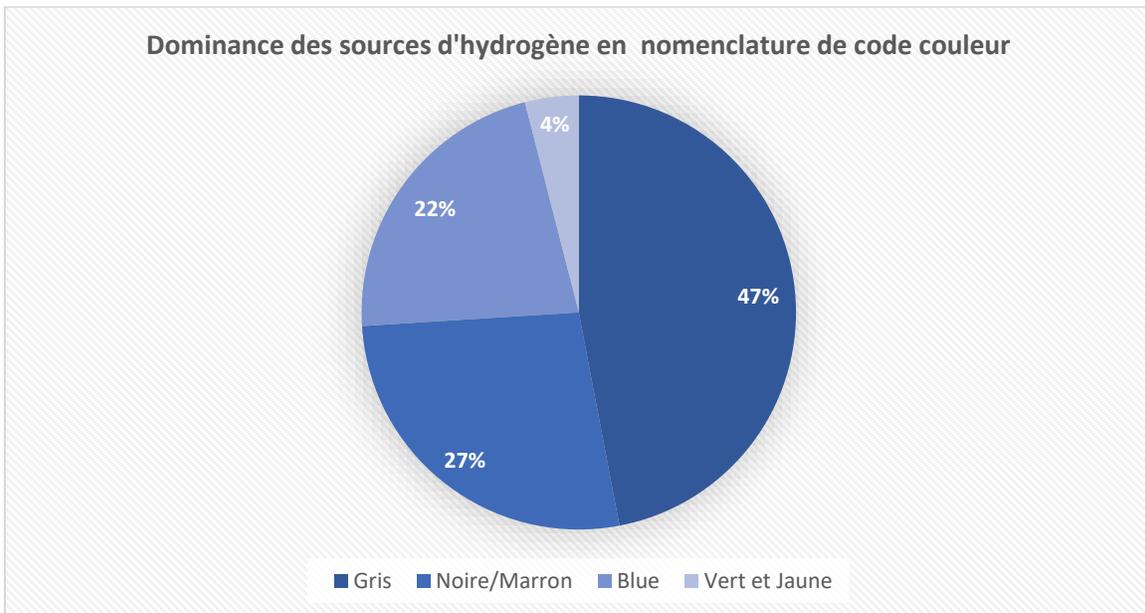


Figure I.1: Diagramme en secteurs des pourcentages des sources d'hydrogène en code couleur.

I.1.1.1. Procédés de production d'hydrogène :

La production d'hydrogène repose sur plusieurs procédés, chacun ayant ses avantages et inconvénients :

- **Vapo-reformage du méthane** : Actuellement le procédé le plus utilisé (96 % de la production mondiale). Il consiste à extraire l'hydrogène du gaz naturel sous l'action de la vapeur d'eau surchauffée. Cependant, il génère d'importantes émissions de CO₂ [2].

- **Électrolyse de l'eau** : Ce procédé décompose l'eau en hydrogène et oxygène grâce à un courant électrique. Il est considéré comme une alternative propre, on utilise de l'électricité renouvelable. Toutefois, son coût est encore élevé [2].
- **Gazéification de la biomasse** : Cette méthode permet de produire du biohydrogène à partir de matières organiques. Bien qu'elle soit prometteuse, son coût reste un frein à son développement à grande échelle [2].
- **Thermochimie** : Ce procédé repose sur des réactions chimiques à haute température pour extraire l'hydrogène. Il est encore en phase de développement et dépend de technologies avancées comme les réacteurs nucléaires de nouvelle génération [2].
- **Oxydation partielle du pétrole** : Une autre méthode industrielle qui implique la combustion partielle du pétrole pour produire de l'hydrogène [5].
- **Procédés biologiques** : Certaines bactéries produisent naturellement de l'hydrogène par fermentation ou fixation de l'azote [6].

I.1.1.2. Production d'hydrogène par électrolyse :

L'électrolyse de l'eau est une méthode prometteuse pour produire de l'hydrogène vert, une alternative propre aux combustibles fossiles. Ce procédé consiste à utiliser un courant électrique pour séparer les molécules d'eau (H₂O) en oxygène (O₂) et hydrogène (H₂).

I.1.1.2.1. Fondement théorique :

L'électrolyse de l'eau permet d'obtenir de l'hydrogène et de l'oxygène de grande pureté, selon la loi de Faraday : $1Ah \rightarrow 0,037 \text{ g de } H_2 \text{ et } 0,298 \text{ g } O_2$

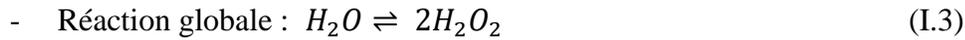
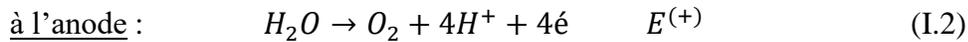
Ces masses correspondent respectivement à des volumes de **0.4176 litre de H₂** et **0.2088 litre d'O₂** à **0°C** et **760mmHg**. Il s'ensuit que la consommation d'eau s'élèverait à environ 8 litres par m³ de H₂ si l'on pouvait négliger les pertes par évaporation, 1 Ah (ampère-heure) est une unité de charge électrique. Elle correspond à la quantité d'électricité transportée par un courant de 1 ampère pendant 1 heure [7].

I.1.1.2.2. Aspect thermodynamique :

L'eau pure a de la très faible conductance pour être l'électrolyte, alors des solutions d'oxyacide ou d'une base qui ne soit pas trop diluée sont utilisées.

a- En solution acide :

à la cathode : $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ $E^{(-)}$ (I.1)

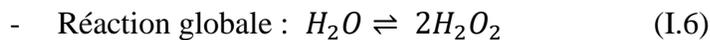
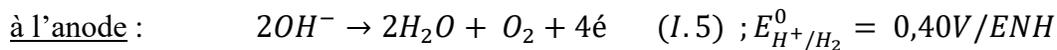


- Sous une pression atmosphérique :

$$E_{H^+/H_2}^- = E_{H^+/H_2}^0 + \text{Log}[H^+] = -0.06\text{pH} \dots (I.1) \quad ; \quad E_{H^+/H_2}^0 = 0V/ENH$$

$$E_{O_2/H_2O}^+ = E_{O_2/H_2O}^0 + \text{Log}[H^+] = 1,23 - 0.06 \text{pH} \dots (I.2) \quad ; \quad E_{O_2/H_2O}^0 = 1,23 V/ENH$$

b- En solution alcaline :



➤ Dans les deux scénarios, la réaction de décharge reste identique, aboutissant à la création de H₂ et O₂ indépendamment du pH de la solution [7].

La tension de l'électrolyse de l'eau $\Delta E = E^+ - E^- = 1.23 V \dots (I.3)$

Remarque : Les mêmes réflexions seraient également valables si l'électrolyte était un sel d'un métal alcalin et d'un oxyacide. Toutefois, la méthode de l'électrolyse de l'eau n'utilise aucune solution [7].

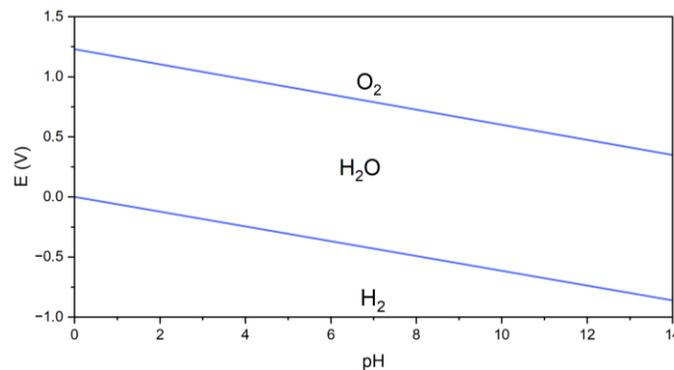


Figure I.2 : Diagramme tension pH de l'eau [7].

Dans la cellule, lorsque le courant est appliqué entre l'anode et la cathode, des processus de fonctionnement irréversibles se manifestent. Une partie de l'énergie fournie est évacuée (en chaleur) pendant les réactions électrochimiques. Les pertes énergétiques sont liées en principe aux

résistances ohmiques (RI : R étant la résistance et I le courant), les surtensions d'activation (η_{act}) ou bien les surtensions de concentration (η_{con}) [7].

- Il existe plusieurs technologies d'électrolyseurs, on cite quelques une :

1) L'électrolyse alcaline : Il utilise une solution d'hydroxyde de potassium KOH comme électrolyte, à une température de 80°C à 160°C et sous pression modérée (3 à 30 bars). C'est la méthode la plus courante grâce à son faible coût et son utilisation de matériaux communs, avec un rendement de 60 à 77 %. Cependant, elle ne gère pas bien l'intermittence, la rendant moins adaptée au stockage d'énergie éolienne et solaire [4].

2) L'électrolyse à membrane :

a) L'électrolyse à membrane échangeuse de protons (PEM) :

Il utilise une membrane solide comme électrolyte, offrant une efficacité de 62 à 77 %. Cependant, elle nécessite des investissements plus importants, les électrolyseurs coûtant deux fois plus cher, et utilise des métaux précieux comme le platine pour les catalyseurs. Elle est notamment utilisée dans les sous-marins nucléaires et est plus adaptée aux énergies intermittentes (solaire, éolien). Cette technologie, similaire à une pile à combustible PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), fonctionne généralement à $70-80^{\circ}\text{C}$, avec des recherches en cours pour la tester à des températures plus élevées ($130-180^{\circ}\text{C}$) [4].

b) L'électrolyse à membrane échangeuse des anions :

L'électrolyse à membrane échangeuse d'anions (AEM) combine les avantages de l'électrolyse alcaline et de l'électrolyse PEM. Elle utilise un environnement basique, moins agressif pour les matériaux, ce qui permet d'employer des métaux classiques comme électrodes, tout en offrant un design compact grâce à la membrane, similaire à l'électrolyse PEM. Quelques sociétés de recherche comme les projets Gen-Hy et Enapter travaillent sur cette technologie, qui est encore en phase expérimentale [4].

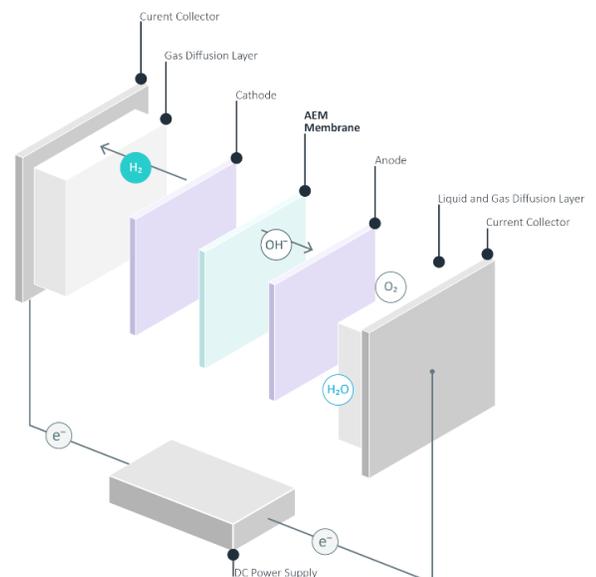


Figure I.3 : Schéma d'électrolyse AEM.

3) L'électrolyse à haute température :

Certaines technologies d'électrolyse dans ce type, comme l'électrolyse SOEC (Solid Oxyde Electrolyses Celle), permettent de se passer des catalyseurs nobles en fonctionnant à haute température (700 à 1000 °C). Cela permet d'améliorer significativement l'efficacité du processus, avec un rendement pouvant atteindre 90 %. Pour les unités industrielles de grande échelle, les projections estiment le coût de production de l'hydrogène par SOEC entre 3,5 et 6 €/kg, avec l'objectif à long terme de descendre en dessous de 2 €/kg, rendant cette technologie potentiellement compétitive face au vaporeformage, tout en réduisant fortement les émissions de CO₂ si l'électricité utilisée est bas carbone [4].

I.1.2. La production d'hydrogène par électrolyse d'eau à l'aide d'une cellule membranaire à double électrolytes :

La production d'hydrogène par électrolyse de l'eau avec une cellule membranaire à double électrolyte repose sur l'utilisation de deux électrolytes séparés par une membrane semi-perméable. Ce système permet d'améliorer l'efficacité de la réaction en réduisant les pertes électrochimiques et en optimisant le transport des ions. Grâce à cette configuration, la séparation des produits est facilitée, réduisant la contamination croisée et augmentant la pureté de l'hydrogène généré. Ce type de technologie est particulièrement étudié pour des applications en stockage d'énergie et production durable [8].

I.1.3. Membrane solide polymérique :

Les membranes solides polymériques jouent un rôle clé dans de nombreux domaines, notamment la séparation des gaz et des liquides, le dessalement de l'eau et les piles à combustible. Elles sont constituées de polymères spécifiques qui offrent une perméabilité sélective aux molécules, permettant ainsi des applications variées en filtration et en purification.

Leur fonctionnement repose sur des mécanismes tels que la diffusion en solution et la diffusion Knudsen, qui influencent la perméabilité et l'efficacité de séparation. Ces membranes sont souvent fabriquées à partir de matériaux comme les polyamides, les polysulfones ou les polyimides, chacun ayant des propriétés adaptées à des usages spécifiques [9].

I.1.3.1. Définition de la membrane :

Une membrane est une barrière physique qui permet de séparer deux milieux tout en contrôlant le passage de certaines substances. En électrochimie, une membrane est une barrière sélective qui permet le passage contrôlé des ions ou des molécules entre deux compartiments. Elle joue un rôle essentiel dans les piles à combustible, les batteries et les procédés de séparation électrochimique. [10 - 12].

I.1.3.2. Propriétés des membranes :

Les membranes possèdent plusieurs propriétés essentielles qui varient selon leur domaine d'application. On cite les principales caractéristiques :

I.1.3.2.1. Propriétés physiques :

- Perméabilité sélective : Elles permettent le passage de certaines molécules tout en bloquant d'autres [13].
- Épaisseur et structure : Leur composition peut être poreuse (microfiltration, ultrafiltration) ou dense (osmose inverse) [13].
- Flexibilité et résistance mécanique : Certaines membranes sont souples, d'autres rigides selon leur usage [13].

I.1.3.2.2. Propriétés chimiques :

- Composition variée : Elles peuvent être organiques (polymères) ou inorganiques (céramiques, métaux) [13].
- Stabilité chimique : Résistance aux variations de pH, aux solvants et aux températures extrêmes.
- Affinité avec les solutés : Certaines membranes sont conçues pour limiter l'adsorption des substances filtrées [13].

I.1.3.2.3. Propriétés électrochimiques :

- Conductivité ionique : Essentielle dans les piles à combustible et les batteries [13].
- Potentiel électrochimique : Influence les échanges d'ions et la séparation des charges [13].

I.1.3.2.4. Propriétés biologiques :

- Biocompatibilité : Utilisées en médecine pour les implants et la dialyse [13].
- Fonctions cellulaires : Dans les membranes biologiques, elles régulent les échanges et la communication cellulaire [13].

I.1.3.2.5. Propriétés industrielles :

- Durabilité et coût : Leur choix dépend de leur résistance et de leur prix [13].
- Facilité de nettoyage : Certaines membranes nécessitent des traitements spécifiques pour éviter le colmatage [13].

I.1.4. Classification des membranes :

Les membranes peuvent être classées selon plusieurs critères, notamment leur mécanisme de séparation, leur structure et leur matériau de fabrication [13].

I.1.4.1. Classification selon le mécanisme de séparation :

- a- **Membranes poreuses** : Elles fonctionnent par tamisage et exclusion de taille. Les interactions entre les solutés et la surface des pores influencent leurs performances [13].
- b- **Membranes denses** : Elles reposent sur le modèle solution/diffusion, utilisé notamment dans l'osmose inverse [13].
- c- **Membranes échangeuses d'ions** : Elles permettent le transport sélectif des ions grâce à des charges négatives, positives ou bipolaires [13].

I.1.4.2. Classification selon la structure:

- a- **Microfiltration** : Pores de 0,1 à 10 μm , utilisées pour la séparation des particules et bactéries [13].
- b- **Ultrafiltration** : Pores de 10 nm à 1 μm , adaptées à la séparation des macromolécules et protéines [13].
- c- **Nanofiltration** : Pores de quelques nanomètres, utilisés pour la séparation des sels et petites molécules organiques [13].
- d- **Osmose inverse** : Membranes denses qui bloquent presque toutes les impuretés, utilisées pour le dessalement de l'eau [13].

I.1.4.3. Classification selon le matériau :

- a- **Membranes organiques** : Fabriquées à partir de polymères comme l'acétate de cellulose, le polysulfone ou le polyfluorure de vinylidène [13].
- b- **Membranes inorganiques** : Composées de céramiques (alumine, zircone) ou de métaux, offrant une grande résistance chimique et thermique [13].

I.1.5. Procédés membranaire et production d'hydrogène :

Les procédés membranaires jouent un rôle clé dans la production d'hydrogène, notamment en améliorant la séparation et la purification des gaz. On cite quelques applications majeures :

I.1.5.1. Réacteurs membranaires pour la production d'hydrogène :

Les réacteurs membranaires combinent une réaction chimique et une séparation membranaire pour optimiser la production d'hydrogène comme l'électrolyse alcalin à membrane et d'autres exemples :

- Vaporeformage du méthane : Un réacteur membranaire à base de palladium permet d'extraire l'hydrogène tout en améliorant la conversion du méthane [14].
- Oxydation partielle du méthane : Ce procédé utilise une membrane pour récupérer l'hydrogène produit lors de la réaction [14].

I.1.5.2. Séparation et purification de l'hydrogène :

Les membranes sont utilisées plus beaucoup pour purifier l'hydrogène en éliminant les impuretés comme le CO₂ et le CO. En électrolyse, notamment avec des membranes échangeuses d'anions (AEM) ou de protons (PEM), elles jouent un rôle double, elles conduisent sélectivement les ions (OH⁻ ou H⁺) tout en empêchant le mélange des produits de réaction au niveau des électrodes. Les membranes souvent utilisées sont perm-sélectives (comme celles à base de palladium ou de polymères modifiés), qui laissent passer uniquement les petites molécules d'hydrogène par un mécanisme de diffusion sélective [15]. Ce processus peut être décrit par la loi de Fick :

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx} \dots (I.4)$$

Où J est le flux molaire de H₂ à travers la membrane (mol/m.s), D le coefficient de diffusion (m²/s), et dc/dx le gradient de concentration à travers l'épaisseur de la membrane [16].

I.1.5.3. Bioprocédés membranaires

Certains procédés biologiques utilisent des membranes pour produire de l'hydrogène à partir de biomasse :

- Électro-microbiologie et membranes : Une approche innovante combinant électrochimie et microbiologie pour améliorer la production d'hydrogène [17, 18].
- Fermentation sombre en bioréacteur membranaire : Ce procédé permet de valoriser des déchets organiques pour produire de l'hydrogène [17, 18].

Parmi les nombreuses avancées dans le domaine des procédés membranaires, l'intégration de matériaux innovants suscite un intérêt croissant, notamment en ce qui concerne la production

durable d'hydrogène. En effet, l'utilisation de membranes spécifiques permet non seulement d'améliorer le rendement des systèmes électrochimiques mais aussi de renforcer la pureté du gaz produit, grâce à une meilleure sélectivité ionique et une réduction des contaminations croisées. Toutefois, les matériaux conventionnels utilisés pour la fabrication de ces membranes présentent souvent des limites en termes de coût, de durabilité ou de compatibilité environnementale. C'est dans cette optique que les biopolymères, tels que le chitosane, se démarquent comme des alternatives prometteuses. Grâce à leurs propriétés physico-chimiques remarquables et leur origine renouvelable, les membranes à base de chitosane s'imposent de plus en plus comme une solution écologique et performante dans les technologies de séparation et de conversion énergétique [16,17].

I.1.5.4. Caractéristiques des membranes à base du chitosane :

- Biocompatibilité : Utilisées en médecine pour les pansements et les implants [17,18].
- Perméabilité sélective : Employées dans la filtration et la purification des eaux [17,18].
- Résistance chimique : Bonne stabilité en milieu acide ou basique et capacité d'adsorption des ions – métalliques [17, 18].
- Facilité de conception : Peut-être gélifié par voie enzymatique ou chimique pour former des membranes [17, 18].

I.1.5.5. Applications

- Traitement des eaux : Filtration des effluents acides et adsorption des métaux lourds. [17,18]
- Biotechnologies : Utilisation dans les bioprocédés membranaires pour la production d'hydrogène [17,18].
- Médecine : Membranes utilisées pour la cicatrisation et les dispositifs médicaux [17,18].

I.2. Réticulation :

La réticulation des membranes est un processus qui implique la formation de liaisons chimiques entre les chaînes polymères, créant ainsi une structure tridimensionnelle plus stable et résistante. Ce procédé est souvent utilisé pour améliorer les propriétés mécaniques et thermiques des membranes polymériques, ainsi que leur résistance aux solvants et aux produits chimiques.

Dans le domaine des membranes polymériques, la réticulation peut être réalisée par différents moyens, notamment l'utilisation d'agents réticulant comme le soufre ou certains peroxydes. Elle

est également essentielle dans la fabrication de membranes sélectives utilisées pour la séparation de mélanges complexes, comme dans les procédés de pervaporation [19].

I.3. Polymère et biopolymère :

Les polymères sont des macromolécules constituées de nombreuses unités répétitives appelées monomères. Ils peuvent être naturels (comme la cellulose, le caoutchouc naturel) ou synthétiques (comme le polyéthylène, le nylon) [20]. Les polymères sont largement utilisés dans l'industrie pour fabriquer des plastiques, des fibres textiles et des matériaux composites.

Les biopolymères, quant à eux, sont des polymères produits par des organismes vivants. Ils sont souvent biodégradables et issus de ressources renouvelables. On distingue plusieurs types de biopolymères :

- **Polysaccharides** : comme la cellulose qui est dominante dans les plantes [20], la chitine qui dominante dans les crustacés, insectes et champignons.
- **Protéines** : comme la kératine et le collagène, qui constituent les tissus biologiques [20].
- **Acides nucléiques** : comme l'ADN et l'ARN, qui stockent l'information génétique [20].
- **Polyhydroxyalcanoates (PHA)** : produits par certaines bactéries et utilisés comme bioplastiques [20].
- Les biopolymères sont de plus en plus étudiés pour remplacer les polymères synthétiques dans des applications écologiques, comme dans l'emballage et la biomédecine.

I.3.1. Chitine et Chitosane extrait des malacostracés (crustacés)

La chitine est un composant principal de l'exosquelette des crustacés, leur offrant solidité et protection. Lorsqu'elle est transformée en chitosane par désacétylation, elle acquiert des propriétés intéressantes, notamment sa solubilité en milieu acide et son utilisation dans divers domaines comme le traitement des eaux et les applications biomédicales.

I.3.1.1. Généralité sur le chitosane :

Le chitosane est issu de la désacétylation de la chitine qui est le deuxième biopolymère le plus abondant sur terre après la cellulose, c'est un biocompatible et peut être biodégradable par des enzymes comme lysozyme, certaines lipases et protéases. Le chitosane est un copolymère linéaire flexible appartenant de la famille des glycosaminoglycanes composé des unités de D-glucosamine et de N-acétyl-D-glucosamine « 2-acétamido-2-déoxy- β -Dglucopyranose et 2-amino-2-déoxy- β -

D-glucopyranose liés en β (1-4) « , sa structure lui confère une capacité unique à interagir avec diverses substances chimiques, telles que les lipides, qui explique ses propriétés d'adsorption [21-25].

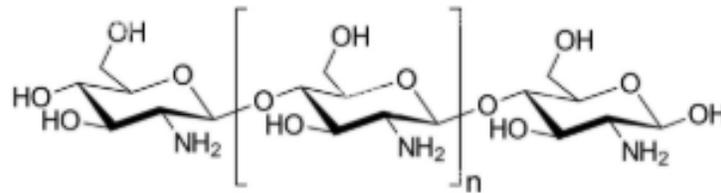


Figure I.4 : Structure chimique de chitosane.

I.3.1.2. Le chitosane dans le marché :

Les polysaccharides ont une forte présence dans l'industrie comme la cellulose, l'amidon et les argiles par contre la chitine et le chitosane n'ont pas une importance commerciale jusqu'à ces 30 dernières années. Aujourd'hui La taille du marché mondial du chitosane est estimée à 2,09 milliards USD en 2024 et devrait atteindre 3,67 milliards USD d'ici 2029, avec une croissance de 11,93 % au cours de la période de prévision (2024-2029). Le marché le plus grande du monde du chitosane est l'Amérique du nord et le marché le plus rapide à la croissance est l'Asie-pacifique (Japon, Chine, l'Inde et la Corée du sud) [26-32].

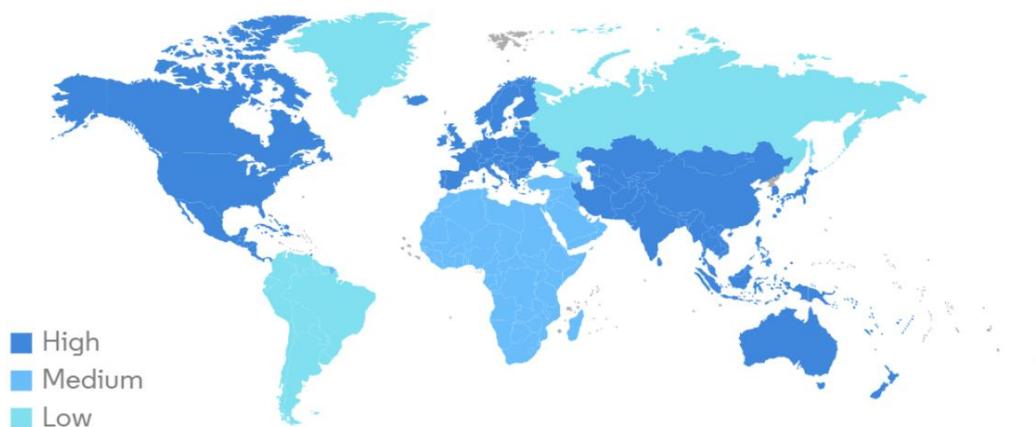


Figure I.5 : Le marché du chitosane, taux de croissance par région.

I.3.1.3. L'Origine de chitosane :

Le premier et la seule origine de chitosane est la chitine qu'elle est un polysaccharide naturel synthétisé a été découvert en 1811 par le chimiste français Braconnot. C'est un amino-polysaccharide

a une structure très similaire à la cellulose, elle est biocompatible, biodégradable, et non toxique d'un faible pouvoir allergène, toutes ces caractéristiques permettent lui d'être utilisées dans diverses applications. La chitine est présente dans la nature sous forme cristalline ou sous forme chitino-proteique qu'il est synthétisé par un très grand nombre d'organismes vivants il se présente sous forme de microfibrilles cristallines ordonnées qui forment des composants structurels dans les exosquelettes comme les carapaces Crabes, crevettes, homards, krill (les exosquelettes contiennent entre 15% et 40% de la chitine) et dans les parois cellulaires des champignons, et dans certains types d'algues [33, 39].

Tableau I-1 : Quantité de chitine présente dans différents organismes [a : basé sur le poids de la cuticule organique ; b : basé sur le DW (dry weight) du corps ; c : basé sur le poids frais du corps ; d : basé sur le poids total de la cuticule ; e : basé sur le DW.

Différentes organismes	Pourcentages de chitine
Palourde	6.1%
Krill	40.2%
Calamars	41%
Mucor rouxii	44.5 %
Papillon pieris	64 ^a
Diptère	54.8 ^a
Crabe	72-14%
Crevettes d`Alaska	28 ^e

Dans le cadre de la production d'hydrogène par voie électrochimique, l'efficacité du procédé dépend fortement de multiples facteurs opératoires, tels que la nature des électrodes, la présence ou non de membrane, la composition de l'électrolyte, le potentiel appliqué et la durée de l'électrolyse. Face à cette complexité multifactorielle, l'approche expérimentale classique devient rapidement limitée en termes d'interprétation et d'optimisation. Pour surmonter ces contraintes, plan d'expériences est adopté.

I.4. Plan factoriels :

L'utilisation d'un plan d'expériences avec un logiciel comme Design Expert 13, suivie d'une simulation sous MATLAB, permet une approche méthodique et optimisée dans l'étude de l'électrolyse de l'eau alcaline. Voici pourquoi ces deux étapes sont complémentaires :

I.4.1. Plan d'expériences (Design Expert 13) :

- Identification des facteurs clés : Détermine les variables influentes (température, potentiel, concentration) et leurs interactions .
- Optimisation des essais expérimentaux : Réduit le nombre d'expériences nécessaires tout en couvrant un large espace de conception.
- Modélisation statistique : Permet d'obtenir une équation mathématique reliant les facteurs aux réponses (volume d'hydrogène, intensité du courant).

I.4.2. Simulation et optimisation sous MATLAB :

- Validation des modèles prédictifs : Les données issues du plan d'expériences sont intégrées dans MATLAB pour affiner la modélisation [41].
- Utilisation des réseaux de neurones artificiels (RNA) : Permet une prédiction plus précise des performances électrochimiques [41].
- Optimisation du processus : MATLAB ajuste les paramètres pour maximiser la production d'hydrogène et améliorer l'efficacité énergétique [41].

En combinant Design Expert 13 et MATLAB, on obtient une approche rigoureuse (Design Expert optimise expérimentalement la conception des essais, tandis que MATLAB affine théoriquement la prédiction et l'optimisation du rendement).

I.5. Application de l'intelligence artificielle (IA) dans l'électrolyse alcaline à membrane :

L'intelligence artificielle (IA) apporte des améliorations significatives dans l'optimisation de l'électrolyse alcaline utilisant une membrane de chitosane, en permettant une meilleure gestion des paramètres expérimentaux et une maximisation de l'efficacité du processus. Grâce à l'IA, il est possible de modéliser les réactions électrochimiques et d'optimiser les conditions opérationnelles pour une production d'hydrogène plus efficace et durable [43].

I.5.1. Optimisation de la formulation d'électrolyse :

Les algorithmes d'apprentissage automatique analysent de vastes ensembles de données pour identifier les conditions optimales de fonctionnement, minimisant les pertes énergétiques et améliorant le rendement de la réaction.

I.5.2. Préviation de la performance de la membrane :

L'IA permet d'anticiper le comportement de la membrane de chitosane sous différentes conditions, en prenant en compte des facteurs tels que la perméabilité ionique et la stabilité chimique.

I.5.3. Surveillance et contrôle du processus

Les techniques d'analyse de données et de vision par ordinateur sont utilisées pour surveiller l'état de la membrane et détecter les variations qui pourraient affecter l'électrolyse.

I.5.4. Modélisation et simulation des réactions

Les réseaux de neurones artificiels (RNA) permettent de simuler les interactions chimiques et électrochimiques au sein de la cellule alcaline, facilitant la conception et l'optimisation des membranes à base de chitosane [44].

I.5.5. Analyse des données expérimentales par l'intelligence artificiel (AI) :

L'IA facilite l'interprétation des résultats expérimentaux en exploitant des méthodes de Big Data, permettant ainsi d'identifier des tendances et des corrélations entre les paramètres de fonctionnement et la production d'hydrogène [43].

I.6. Généralités sur les réseaux de neurones artificiels (RNA)

Les réseaux de neurones artificiels (RNA) sont inspirés du fonctionnement du cerveau humain et sont utilisés pour optimiser les conditions expérimentales de l'électrolyse. Depuis les premiers travaux de McCulloch et Pitts en 1949, les RNA ont évolué pour intégrer des modèles complexes comme le Perceptron et les réseaux à fonctions de base radiales (RBF) [45].

Aujourd'hui, les RNA sont largement appliqués dans la modélisation des phénomènes électrochimiques, permettant une meilleure gestion des paramètres de l'électrolyse et une optimisation des performances des membranes à base de chitosane [46].

I.6.1. Optimisation des conditions de traitement :

Les RNA permettent d'optimiser les paramètres de traitement d'électrolyse en analysant des données expérimentales. Ils ajustent des variables clés comme la concentration du milieu, la durée de réaction et le potentiel fournie, afin de maximiser l'efficacité d'électrolyse tout en minimisant les coûts. Leur capacité à modéliser et prédire les conditions idéales en fait un outil précieux pour améliorer la production d'hydrogène par électrolyse d'eau [47].

I.6.2. Définition de RNA :

Un réseau de neurones artificiels (RNA est un système de calcul inspiré du fonctionnement du cerveau humain, composé de neurones interconnectés. Chaque neurone traite indépendamment des informations, permettant un traitement parallèle efficace. Contrairement aux systèmes classiques de stockage, l'information est distribuée dans l'ensemble du réseau plutôt que centralisée. Plutôt que d'être programmé pour une tâche spécifique, il est entraîné sur des données existantes, ajustant ses paramètres pour optimiser ses performances [43].

La structure des réseaux de neurones artificiels (RNA) repose sur l'interconnexion d'un grand nombre de neurones qui échangent des signaux à travers des connexions synaptiques.

I.6.2.1. Composition d'un RNA :

Un réseau de neurones comprend trois types de neurones :

- Neurones d'entrée : Reçoivent les données du système.
- Neurones cachés : Traitent et modifient les signaux internes avant de les transmettre.
- Neurones de sortie : Génèrent les résultats du réseau [47].

I.6.2.2. Fonctionnement d'un neurone artificiel :

Chaque neurone calcule une valeur U_i , qui est la somme pondérée des entrées :

$$U_i = (x_j \cdot w_{ij}) + b_i \dots (1.5)$$

Où :

x_j est une entrée connectée au neurone i .

w_{ij} est le poids associé à la connexion.

b_i est le seuil interne du neurone.

La sortie O_i est déterminée par une fonction d'activation appliquée à U_i : $O_i = g(U_i)$. Les RNA sont utilisés pour apprendre, généraliser et organiser les données, leur permettant de résoudre des problèmes complexes comme la reconnaissance de formes ou l'optimisation de paramètres électrochimiques [47].

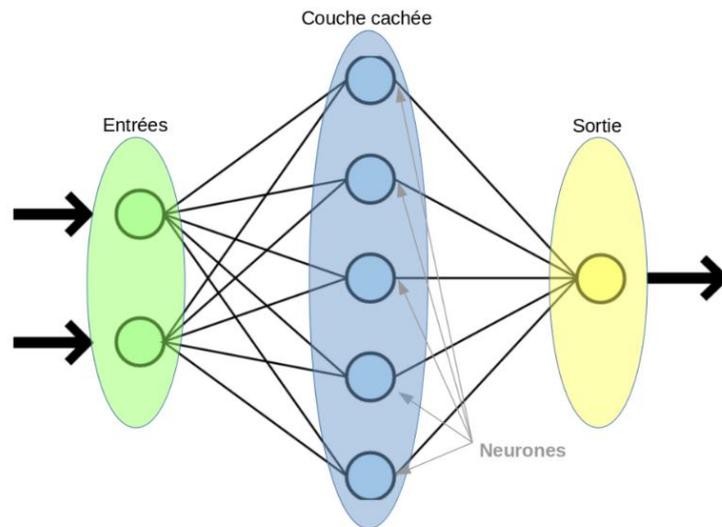


Figure I.6 : Structure RNA [47].

I.6.3. Architectures des réseaux de neurones artificiels :

Les réseaux neuronaux peuvent être classés en deux grandes catégories : les réseaux bouclés (dynamiques) et les réseaux non bouclés (statiques).

1) Réseaux bouclés :

Les réseaux de neurones récurrents (RNN) sont utilisés pour modéliser des processus dynamiques et non linéaires. Contrairement aux réseaux statiques, ils peuvent avoir une topologie de connexion complexe, intégrant des valeurs de sortie en entrée. Cela permet au réseau de prendre en compte ses états précédents, ce qui est utile pour le traitement des séquences et la reconnaissance de modèles évolutifs [49].

2) Réseaux non bouclés :

Un réseau statique est dépourvu de cycles et fonctionne selon une relation algébrique non linéaire entre ses entrées et ses sorties. Les données circulent uniquement dans une direction unique, sans

rétroaction, ce qui signifie que chaque sortie est indépendante des états précédents. Ce type de réseau est souvent utilisé dans les applications de classification et de régression [49].

I.6.3.1. Le perceptron :

C'est la forme la plus simple d'un réseau neuronal, utilisé pour modéliser la perception visuelle. Il se compose de trois éléments :

- La rétine (entrée)
- Les cellules d'association (neurones intermédiaires)
- Les cellules de décision (sortie)
- La fonction d'activation du perceptron est du type tout ou rien (0 ou 1). Toutefois, ses applications sont limitées aux problèmes linéairement séparables [49].

I.6.3.2. Les réseaux à fonctions de base radiales (RBF) :

Ces réseaux comportent une seule couche cachée utilisant une fonction d'activation gaussienne pour améliorer la classification des données. Ils sont particulièrement adaptés aux problèmes de reconnaissance de formes et de traitement d'images, où la précision et la flexibilité de l'apprentissage sont essentielles [50, 51].

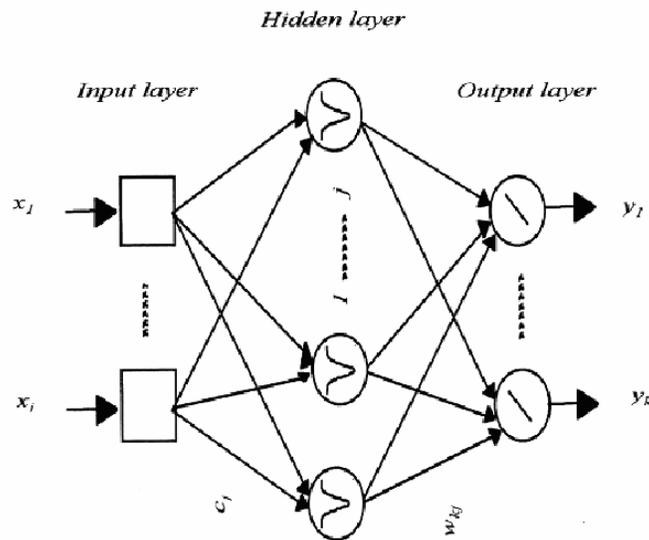


Figure I.7 : Structure de réseau de neurones à fonction de base radiale (RBF) [48,51].

I.6.3.3. Réseaux de neurones multicouches (MLP) :

Les réseaux de neurones multicouches (MLP) sont une extension du perceptron monocouche, intégrant une ou plusieurs couches cachées avec une fonction d'activation sigmoïde.

a) Caractéristiques principales :

- Propagation des données : L'entrée traverse le réseau couche par couche jusqu'à la sortie.
- Algorithme de rétropropagation : Permet l'apprentissage en ajustant les poids des connexions.
- Traitement non linéaire : Grâce aux couches cachées, le réseau peut résoudre des problèmes complexes [51].

b) Limites et défis :

- Choix du nombre de couches : Déterminer la profondeur optimale du réseau reste une difficulté.
- Nombre de neurones par couche : Une mauvaise configuration peut affecter la performance.
- Problème des minima locaux : Le réseau peut parfois converger vers une solution sous-optimale.

Malgré ces défis, les MLP restent l'une des architectures les plus utilisées en intelligence artificielle pour la classification, la reconnaissance de motifs et les prédictions [51].

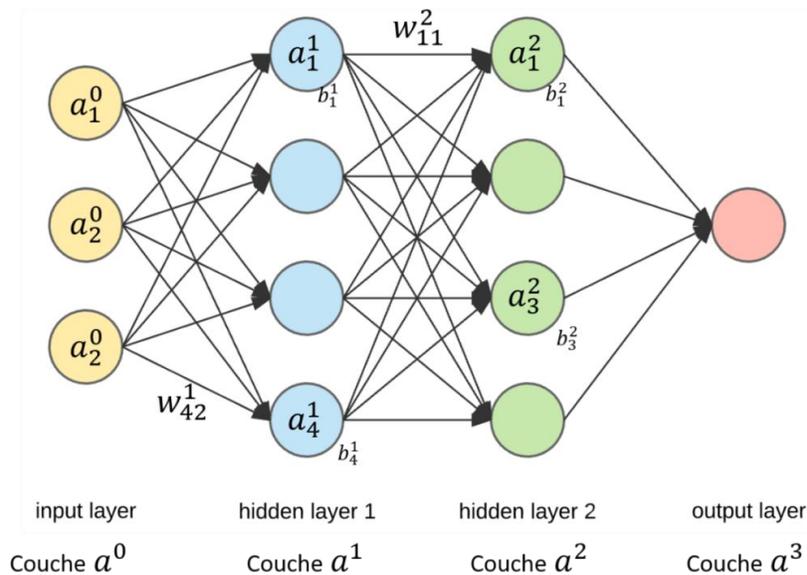


Figure I.8 : Architecture d'un perceptron multi-couches [50].

CHAPITRE II MATERIELS ET METHODES

Dans ce chapitre, nous examinerons de manière détaillée les différentes étapes impliquées dans l'extraction du chitosane à partir des carapaces de crevette, en mettant en lumière les procédés chimiques et techniques utilisés pour isoler cette molécule à partir de la chitine présente dans les coquilles. Nous aborderons ensuite la caractérisation du produit obtenu.

Nous nous intéresserons également à la préparation des membranes en chitosane, et les paramètres influençant leurs performances. Une attention particulière sera portée sur l'optimisation des propriétés des membranes afin qu'elles soient adaptées à leur utilisation dans la production d'hydrogène, notamment dans le cadre de processus électrochimiques (l'électrolyse de l'eau).

II.1. Extraction du chitosane :

Dans notre expérience on a utilisé une nouvelle méthode n'a pas connu une large adoption c'est **l'extraction de chitosane par micro-ondes à partir des carapaces de crevette.**

- Les produits utilisés dans cette manipe :

Tableau II-1: les produits chimique utilises lors de l'extraction de chitosane avec leur rôle et origine.

Produits utilises	Rôle	Origine
Acide chlorhydrique (HCl) 37 %.	Déminéralisation de carapaces.	Panreac
La soude (NaOH) 98%.	Déprotéinisation et Désacétylation de chitine.	Panreac
Acide acétique glaciale (CH ₃ COOH) 99 %.	Solubilisation du chitosane.	Panreac
L'eau oxygénée (H ₂ O ₂) 10 V.	Blanchiment du chitosane.	Panreac

II.2. Préparation d'échantillon :

Dans le cadre de cette étude, la matière première 'les carapaces de crevettes 'a été collectée à l'état frais, puis soumise à un prétraitement visant à garantir sa qualité et à réduire les impuretés. Les carapaces ont été lavées à l'eau chaude, séchées dans une étuve à 80 °C pendant 12 heures, puis broyées. Ce procédé a permis d'obtenir une poudre homogène destinée aux étapes ultérieures [40].



Figure II.1 : Réacteur micro-ondes.

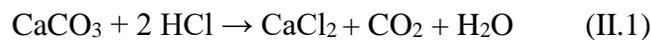


Figure II.2 : Matière première traitée.

II.3. L`extraction de la chitine :

II.3.1. La déminéralisation :

La déminéralisation vise à éliminer les composés minéraux, principalement le CaCO_3 , à l'aide de l'acide chlorhydrique (HCl) 3M, La matière première est introduite dans un ballon monocle avec la solution acide, selon un rapport masse/volume de 1:10, puis soumise à un traitement aux micro-ondes à 450 W pendant 11 minutes. Cette opération induit un dégagement de dioxyde de carbone (CO_2) [52,53], conformément à la réaction chimique suivante :



Ensuite, le mélange est filtré et rincé avec l'eau distillée jusqu'à pH neutre.

II.3.2. La déprotéinisation :

La déprotéinisation consiste à traiter les carapaces de crevettes à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 10 % (préparée en dissolvant 100 g de NaOH dans 1000 mL d'eau), dans le but d'éliminer un maximum de protéines. L'échantillon est soumis à un traitement aux micro-ondes pendant 11 minutes à une puissance de 450 W, selon un rapport masse/volume de 1:10, soit 10 mL de solution pour chaque gramme de matière. L'opération est suivie de lavages répétés à l'eau distillée jusqu'à neutralisation du pH. La matière obtenue à l'issue de ce processus correspond à la chitine [52,53].

II.4. De la chitine au chitosane :

II.4.1. La désacétylation :

Le chauffage par micro-ondes repose sur l'agitation des dipôles moléculaires, entraînant une élévation rapide de la température du milieu réactionnel. La chitine préalablement extraite a été désacétylée à l'aide d'une solution concentrée de soude (NaOH à 50 %), selon un rapport solide/solvant de 1:20. L'échantillon a ensuite été soumis à un traitement micro-ondes à 650 W pendant 12 minutes. La neutralisation du pH du chitosane obtenu a été effectuée par rinçages successifs à l'eau distillée [52,53], suivis d'un séchage dans une étuve à 80 °C.



II.4.2. Blanchiment :

Le blanchiment vise à éliminer les pigments ainsi que les impuretés résiduelles présentes dans les carapaces de crevettes, contribuant ainsi à l'obtention d'un chitosane de meilleure pureté. Ce traitement repose sur l'utilisation d'une solution d'eau oxygénée (H₂O₂) à 1 %, appliquée selon un rapport masse/volume de 1:10 pendant une durée de 2 heures. Il est suivi d'une filtration, d'un rinçage à l'eau distillée jusqu'à neutralisation du pH, puis d'un séchage. Le produit final, le chitosane, est alors prêt à être utilisé [52,53].

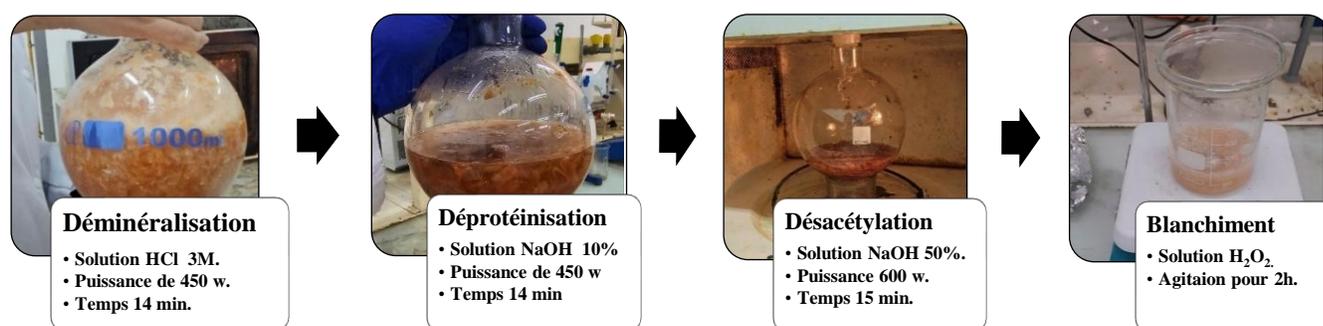


Figure II.3 : Les étapes d'extraction du chitosane par micro-ondes.

II.5. Caractérisation du chitosane :

II.5.1. Test de solubilité :

Le test de solubilité du chitosane est essentiel pour déterminer ses propriétés et son comportement dans différents milieux, comme les milieux faiblement acide, neutre ou basique. Alors le chitosane était introduit à 3 milieux différents : l'eau, solution acide acétique 1% et HCl 0,04 M [41].

II.5.2. pourcentages de cendre (%) :

Le pourcentage de cendre est le pourcentage des minéraux dans le matériau juste après le traitement de déminéralisation.

• **Dosage des minéraux** : La réaction de déminéralisation est appréciée par détermination de taux de cendre, plus le taux de cendres est faible, plus efficace sera la réaction de déminéralisation déterminer par :

$$\text{Taux de déminéralisation (\%)} = (\text{taux de cendre initial} - \text{taux de cendre de l'échantillon}) / \text{taux de cendre initial} \times 100 \dots (\text{II.1})$$

- Le taux de cendre est déterminé par combustion à l'aide d'un creuset (pour assurer que le poids de creuset est constant, il doit être placé à plusieurs reprises dans un four à 550 °C ± pendant 30 minutes, puis retiré et refroidi pendant 30 minutes dans un dessiccateur, puis pesé jusqu'à l'obtention d'un poids constant) [40].

- (2 – 5) g d'échantillons pour brûler dans le four à 550°C pendant 3h après refroidissement dans un dessiccateur et pesé à nouveau. Ce processus de chauffage et de refroidissement à répéter toutes les 1,5 h jusqu'à ce qu'un poids constant soit établi.

- Le pourcentage de cendres a été calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{cend\%} = (W2 - W0 / W1 - W0) \times 100 \dots (\text{II.2})$$

Où W0 est le poids constant du creuset, W1 est le poids de l'échantillon et du creuset, W2 est le Poids des cendres et du creuset. La teneur en cendres a été déterminée à partir de deux [40].



Figure II.4 : Four de test de cendre et les échantillons dans les creusés.

II.5.3. Test biuret

Le test de Biuret est une méthode colorimétrique utilisée pour détecter la présence de liaisons peptidiques ($-\text{CO}-\text{NH}-$) dans une solution, ce qui permet d'identifier la présence de protéines ou de peptides. Après la déprotéinisation il permet voir la présence des protéines par le changement de couleur de bleu clair a du violet et de calcule la quantité des protéines dissoudre utilisant l'absorbance déterminé par UV-Visible à 540 nm [40].

II.5.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

L'analyse FTIR doit être effectuée pour identifier les groupes fonctionnels du chitosane, examiner sa structure chimique et évaluer sa pureté. Cette formation assure sa pertinence pour une multitude d'applications industrielles et biomédicales, garantissant ainsi la qualité et l'efficacité des produits finis. Nous avons enregistré les spectres infrarouges de nos produits, la chitine et le chitosane extraits et aussi la membrane, en mode d'absorbance dans la plage de 500 à 4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre FTIR 8900 SHIMADZU. Ceci a été réalisé avec des pastilles KBr anhydres (1 mg de chitine ou chitosane pour chaque 100 mg de KBr) [41].

II.6. Préparation et caractérisation des membranes :

II.6.1. Préparation de la membrane :

- a. Une masse de 2 g de poudre de chitosane obtenue a été dissoute dans 100 mL d'une solution d'acide acétique à 1 % [54].

- b. Pour la préparation des membranes, un volume de 20 mL de la solution de chitosane a été coulé dans des boîtes de Petri, puis placé en étuve à 40 °C toute la nuit afin d’assurer un séchage [54].

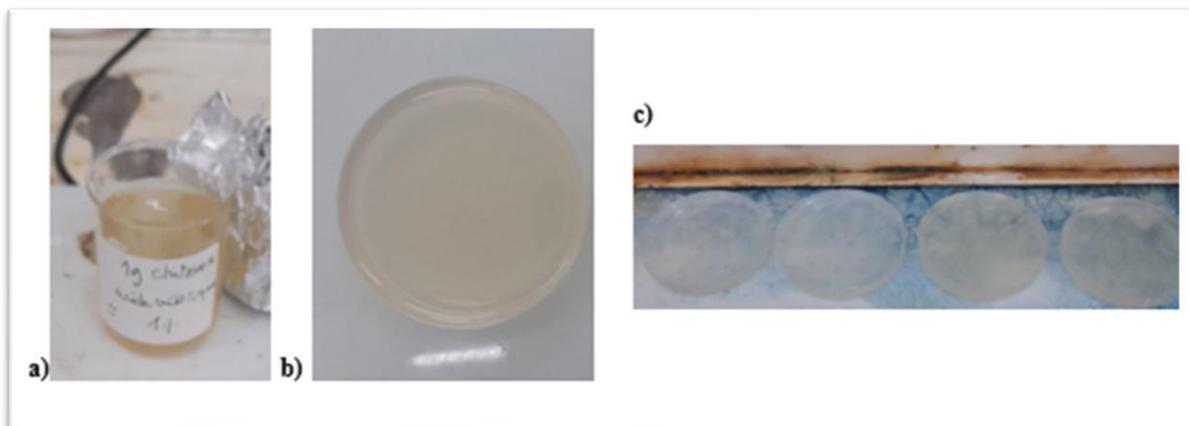


Figure II.5 : a) gel de chitosane, b) et c) gel de chitosane coulée dans des boites pétri.

II.6.2. Analyse spectroscopique de diffraction des rayons X (DRX) :

L’analyse par DRX permet de déterminer la cristallinité et distinguer les phases amorphes et cristallines, étudier les modifications structurales lors de l’ajout de matériaux comme des oxydes métalliques et évaluer la stabilité thermique, souvent en complément de la thermogravimétrie (TGA).

II.6.3. Détermination de la capacité d’échange ionique de membrane (IEC) :

Pour déterminer IEC de la membrane on a émergé dans une solution de KOH 0.01M pendant 24 h et après dans 40 ml de HCl 0.01M pendant 24 h, ensuite un titrage pH-métrique acido-basique a été fait à l’aide de NaOH 0.01M, le même titrage a été effectué en absence de la membrane [54].

- L’IEC est calculée comme suivant :
$$IEC = \frac{(V_{blanc} - V_{membrane}) \times C_{HCl}}{m_{membrane\ sec}} \times 100 \dots (II.3)$$

V_{blanc} : Volume de solution HCl qui n’était pas en contact (mL).

$V_{membrane}$: Volume de solution HCl qui était en contact avec la membrane (mL).

$m_{membrane}$: Masse de membrane après séchage (g)

C_{HCl} : Concentration d’HCl (0,01M)

Sa valeur reflète la quantité de sites fonctionnels disponibles pour interagir avec les ions présents dans une solution.

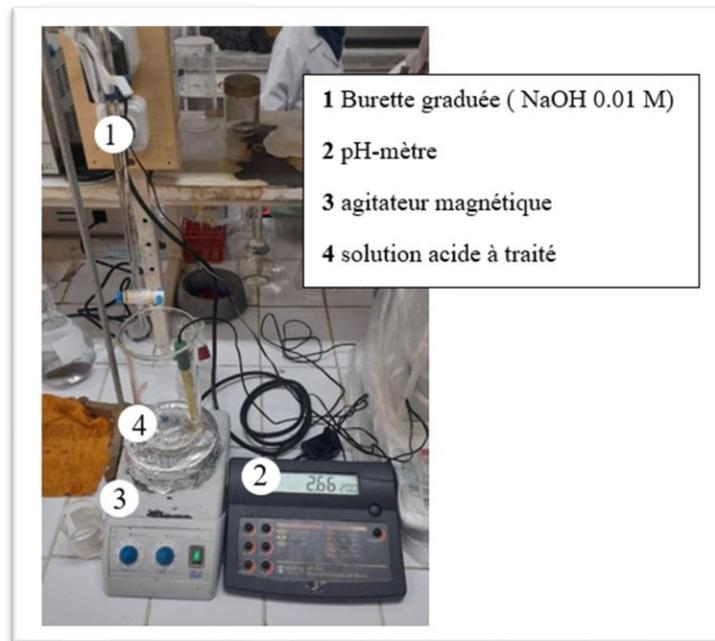


Figure II.6 : Le montage de titrage pour la détermination de IEC.

II.6.1. Test de gonflement :

La membrane était pesée et après émergée dans l'eau distillé pour 24 h et pesée encore une fois [54], le teneur en eau est déterminé comme suivant :

$$\% = \frac{m_{humide} - m_{sec}}{m_{humide}} \times 100 \dots (II.4)$$

% : teneur d'eau

m_{humide} : masse de membrane après traitement

m_{sec} : masse de membrane avant traitement

II.7. L'électrolyse de l'eau pour production d'hydrogène :

Le système expérimental mis en place pour l'électrolyse de l'eau repose sur une cellule à double compartiment, conçue pour assurer une séparation efficace des produits gazeux générés à l'anode et à la cathode. L'ensemble du montage comprend les éléments suivants :

- (1) et (2) sont les ampoules à décanter et les burettes graduées respectivement, elles servent à lire le volume de gaz dégagé.
- (3) est le Générateur courant « PHILIPS ‘ PE 1540 DC power supply 40V – 3A ’ », qui fournit de l'énergie électrique à continue pour déclencher la réaction.
- (4) est la cellule à double compartiments, de nature téflon, inerte chimiquement et de très faible conductivité thermique.
- (5) est une membrane en chitosane, pour l'échange ionique dans la réaction.
- (6) c'est les tubes droits insérer dans des bouchons en caoutchouc.
- (7) Les électrodes (anode et cathode) utilisé sont d'aluminium 20.24 cm d'une épaisseur de et largeur de 2,6 cm.



Figure II.7 : Photo représentant de montage expérimental.

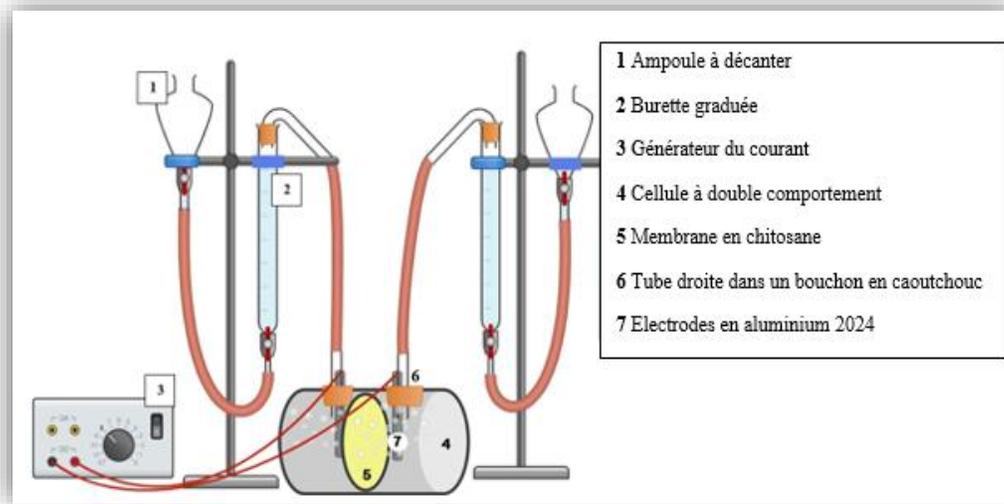


Figure II.8 : Schéma de montage expérimental pour production d'hydrogène.

- **Caractéristiques des électrodes testées :**

Trois types de matériaux conducteurs ont été évalués pour leur performance électrochimique :

- **Nickel** : connu pour sa bonne stabilité électrochimique en milieu alcalin.
- **Acier inoxydable 316L** : caractérisé par sa robustesse et sa résistance à la corrosion. Sa composition moyenne comprend : Fe (matrice), Cr (16–18 %), Ni (10–14 %), Mo (2–3 %), avec des traces de C, Mn, Si, P, et S.
- **Aluminium 2024** (figure II.9) : sélectionné comme électrode principale dans ce travail en raison de sa conductivité électrique élevée ($\sim 17\text{--}23 \times 10^6 \text{ S/m}$), de sa bonne conductivité thermique ($\sim 120\text{--}150 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) et de son coût modéré. Sa composition chimique typique inclut principalement de l'aluminium, avec des proportions mineures de cuivre (0,038–0,049 %), magnésium, manganèse et impuretés métalliques.
- Les tableaux II.2 et II.3 récapitulent la composition élémentaire des électrodes testées :

Tableau II-2 : La composition chimique Acier inox 316L.

Elément	Fe	Cr	Ni	Mo	C	Mn	Si	P	S
%	Matrice principale	16-18	10-14	2 - 3	$\leq 0,08$	≤ 2	≤ 1	$\leq 0,045$	$\leq 0,03$

Tableau II-3 : La composition chimique d'électrode Aluminium 2024.

Elément	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn
%	0.91-0.94	0.038-0.049	0.012- 0.018	0.003- 0.009	≤ 0.005	≤ 0.005	≤ 0.0025

Avant chaque utilisation, les électrodes sont soumises à un traitement de surface en trois étapes :

1. **Polissage** à l'aide de papiers abrasifs de granulométrie 280 et 400 pour éliminer les impuretés superficielles.
2. **Nettoyage chimique** par trempage dans une solution concentrée de NaOH, suivi d'un rinçage abondant à l'eau distillée.



Figure II.9 : Les électrodes d'aluminium 2024.

3. **Séchage thermique** des électrodes d'aluminium 2024 dans une étuve régulée à 40 °C.

- **Milieu électrolytique :**

L'électrolyte utilisé est une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium (KOH), testée à trois concentrations distinctes : 10 %, 17,5 % et 25 %. Ce choix repose sur la grande solubilité du KOH dans l'eau, sa capacité à assurer une bonne conductivité ionique [4-8].

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre est consacré à la présentation et à l'analyse des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de ce travail. Il débute par l'étude de l'extraction du chitosane à partir de déchets de crevettes, avec une évaluation des rendements associés aux différentes étapes du procédé. La caractérisation du biopolymère extrait est ensuite menée à travers des analyses physico-chimiques telles que la solubilité, la spectroscopie FTIR et DRX, ainsi que la mesure de la capacité d'échange ionique et du taux de gonflement. Par la suite, les membranes élaborées à base de chitosane sont caractérisées puis testées dans un système d'électrolyse alcaline afin d'évaluer leur impact sur les performances électrochimiques selon la nature des électrodes utilisées. L'optimisation des conditions opératoires est réalisée à l'aide d'un plan d'expériences de type Box–Behnken, tandis qu'une modélisation complémentaire par réseaux de neurones artificiels (RNA) est mise en œuvre pour affiner la prédiction des réponses. Enfin, une étude de corrélation est effectuée entre le volume d'hydrogène produit et l'intensité du courant, afin de mieux comprendre les interactions au sein du système électrochimique étudié.

III.1. Rendement d'extraction :

Le processus d'extraction du chitosane à partir de carapaces de crevettes a été mené selon une séquence de traitements chimiques assistés par micro-ondes, comprenant la déminéralisation, la déprotéinisation, la désacétylation et le blanchiment. Le tableau III.1 résume les variations de masse observées à chaque étape du protocole.

- Le tableau III.1 suivant rassemble les masses obtenues après chaque étape de l'extraction :

Tableau III-1 : La masse des matières avant et après traitement.

La masse de carapace utilisée pour la déminéralisation est 50g	La masse après la déminéralisation est 14,5629 g
La masse utilisée pour la déprotéinisation est 12,0578g	La masse de la chitine obtenue est 8,3680 g
La masse utilisée pour la désacétylation est 7,3347g	La masse après la désacétylation est 5,2163g
La masse utilisée pour le Blanchiment est 5,2163g	La masse chitosane obtenue est 5,121g



Figure III.1 : Le produit finale (chitosane).

Ces résultats témoignent d'une perte progressive de matière au fil des opérations, en lien avec l'élimination des constituants non structuraux tels que les minéraux et les protéines. Le produit final, obtenu après blanchiment, présente une masse de 5,121 g pour une masse initiale de 50 g de carapaces, soit un rendement global en chitosane de **10,24 %**, ce qui constitue une valeur acceptable par rapport aux données de la littérature.

- Le rendement de chaque étape a été calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{\text{La masse d'échantillon après chaque réaction}}{\text{La masse d'échantillon avant chaque réaction}} \times 100 \dots(\text{III.1})$$

Les valeurs obtenues sont récapitulées dans le tableau suivant :

Tableau III-2 : Rendements des différentes étapes d'extraction de chitosane.

Etape	Déminéralisation	Déprotéinisation	Désacétylation	Blanchiment
R (%)	29,125	69,34	71,18	98,17

III.2. Caractérisation d'extraction :

III.2.1. Détermination de taux de déminéralisation (Teste de cendre) :

L'efficacité du traitement acide appliqué lors de la déminéralisation a été évaluée par calcination des échantillons avant et après traitement. Les masses de cendre obtenues ont permis de déterminer le pourcentage de matières minérales éliminées selon la relation suivante :

$$\% \text{ minéraux} = \frac{\text{Taux}_{\text{initiale}} - \text{Taux}_{\text{échantillons}}}{\text{Taux}_{\text{initiale}}} \times 100 \dots \text{(III.2)}$$

Les masses de matière première avant et après déminéralisation sont représentées dans le tableau III.3:

Tableau III-3 : Les masses d'échantillon lors le test de la cendre.

	Avant la déminéralisation	Après la déminéralisation
Avant calcination	1,5016g	1,5016g
Après calcination	0,7476g	1,3183g

- Le tableau III.4 regroupe les résultats de la calcination :

Tableau III-4 : Les résultats de la cendre.

Taux initial	42,28 %
Taux d'échantillon déminéralisé	14,86 %
Le pourcentage des minéraux	79,05 %

III.2.2. Détermination du taux de déprotéinisation (Test de Biuret) :

- Comme illustré à la figure III.2, une coloration violet foncé a été observée avant la déprotéinisation, ce qui traduit une forte présence de protéines dans l'échantillon brut. En revanche, après traitement, la solution prend une teinte bleu foncé, signe d'une réduction significative de la teneur en protéines. Ce changement visuel confirme l'efficacité du procédé de déprotéinisation. Afin de quantifier plus précisément les concentrations en protéines, une courbe d'étalonnage a été établie en utilisant des solutions étalons de BSA (albumine de sérum

bovin) analysées par spectrophotométrie UV à 540 nm. La courbe obtenue présente une excellente linéarité avec un coefficient de corrélation $R^2=0,9996$.

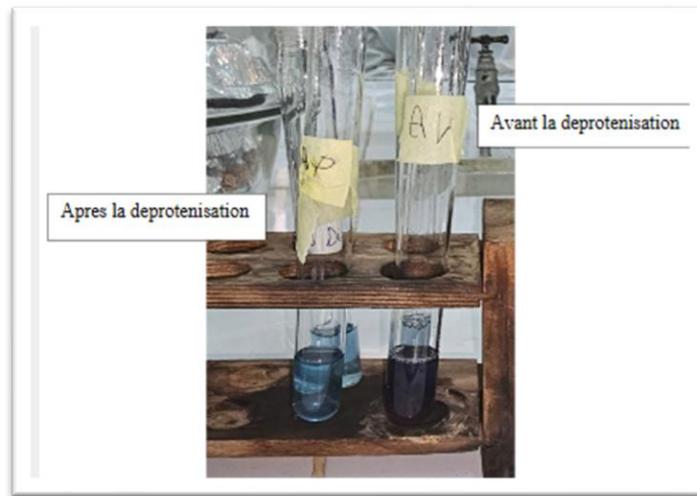


Figure III.2 : L'échantillon traité dans le test Biuret.

Tableau III-5 : Absorption des rayons UV-Visible en fonction de la concentration des solutions BSA.

Concentration (g/L)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
Absorption	0	0.07118	0.14116	0.2158	0.2776	0.3511

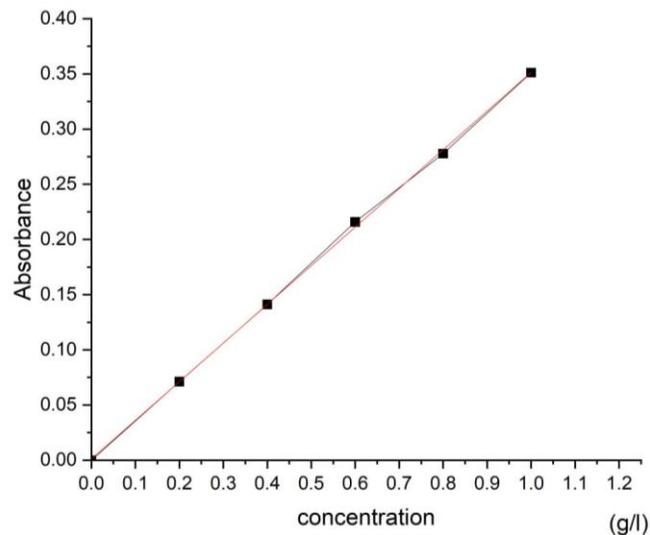


Figure III.3 : La courbe d'étalonnage par l'UV à 540nm.

L'équation de la droite d'étalonnage est : $Abs = 0,35C + 0,00117$

Où C : g/L et Abs : l'absorbance mesurée.

À l'aide de cette courbe, les concentrations en protéines ont été déterminées pour les échantillons analysés avant et après déprotéinisation :

- **Concentration initiale (avant traitement)** : 3,8649 g/L
- **Concentration finale (après traitement)** : 0,414962 g/L

Le taux de déprotéinisation a été calculé selon la formule suivante :

$$\% \text{ protéine} = \frac{C_{\text{initiale}} - C_{\text{finale}}}{C_{\text{initiale}}} \times 100 = 89,2633 \% \dots(\text{III.3})$$

Ce résultat confirme l'efficacité du traitement de déprotéinisation mis en œuvre, avec un taux de réduction des protéines supérieur à 89 %.

III.2.3. Teste de solubilité :

L'étude de la solubilité du chitosane extrait constitue une étape essentielle pour évaluer indirectement son degré de désacétylation, propriété influente sur ses applications fonctionnelles.

Trois milieux de solubilisation ont été testés :

- **Dans l'eau distillée**, après 24 heures d'agitation continue à 80 °C, aucun signe de dissolution n'a été observé. Le chitosane est donc **insoluble dans l'eau**, ce qui est cohérent avec la littérature et confirme l'absence de groupements hydrophiles suffisants pour assurer sa dispersion dans ce milieu.
- **Dans l'acide acétique à 1 %**, à un rapport massique/volumique de 1:20 (soit 0,0201 g de chitosane dissous dans 20 mL), une dissolution complète a été obtenue au bout de **20 minutes d'agitation**, aboutissant à une solution **visqueuse, translucide et légèrement jaunâtre**. Cette solubilité dans un milieu faiblement acide est une caractéristique classique du chitosane, attribuée à la protonation de ses groupes amines libres ($-NH_2$).
- **Dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 0,04 M**, le chitosane a également montré une **bonne solubilité après 24 heures d'agitation**, renforçant l'observation d'une réactivité accrue dans les milieux acides.

Ces résultats traduisent une **faible teneur en groupements acétylés résiduels**, ce qui reflète une **désacétylation efficace** du biopolymère. Une proportion élevée de groupements amines libres favorise la solubilité dans les acides dilués, indicateur direct de la qualité du processus de transformation de la chitine en chitosane.

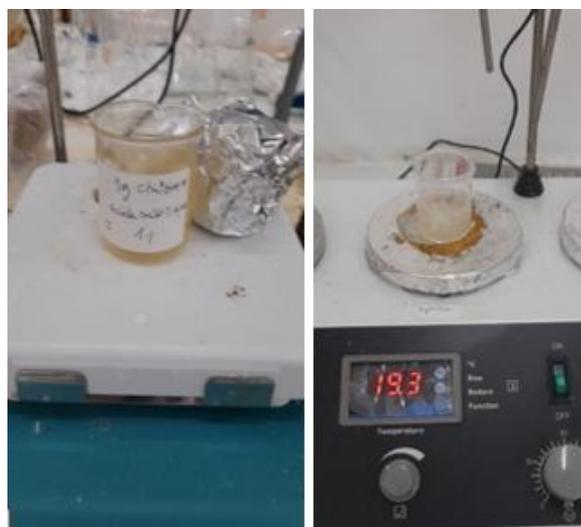


Figure III.4 : Chitosane en agitation dans solution faiblement acide.

III.2.4. III.5 Analyse spectroscopique de la chitine et du chitosane :

a) Analyse par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

L'analyse FTIR a été réalisée afin d'identifier les groupes fonctionnels présents dans la chitine, le chitosane extrait, ainsi que le chitosane commercial (figures III.5- III.7). L'étude comparative de ces spectres permet de confirmer la conversion de la chitine en chitosane, ainsi que la similarité structurale entre le chitosane extrait et celui du commercial. Les principaux pics d'absorption observés sont résumés dans le tableau ci-dessous, indiquant les bandes caractéristiques des liaisons présentes. Ces positions spectrales confirment la présence des fonctions amine, hydroxyle, amide, ainsi que les groupements glycosidiques typiques du chitosane [40].

Tableau III-6 : Comparaison des bandes principales des spectres FTIR du chitosane extrait et du chitosane commercial.

Position (cm ⁻¹) De pics de chitosane	Position (cm ⁻¹) De pics de chitosane commerciale	Signification
443,6	520,74	C - H ou N - H
898,77	894,91	C - H
1153,35	1157,21	C - O - C
1257,5	1261,13	C -N
1323,08	1323,08	C - N ou N - H

1419,51	1419,51	C - H ou COO-
1589,23	1589,95	N - H
2148,55	/	C≡C ou C≡N
2731,0,2	2869,88	C - H

Ces résultats FTIR corroborent la structure attendue du chitosane et mettent en évidence la bonne qualité de la désacétylation effectuée sur la chitine. L'absence de bandes intenses dans la région de l'amide I (environ 1655 cm^{-1}) suggère une conversion efficace de la chitine en chitosane.

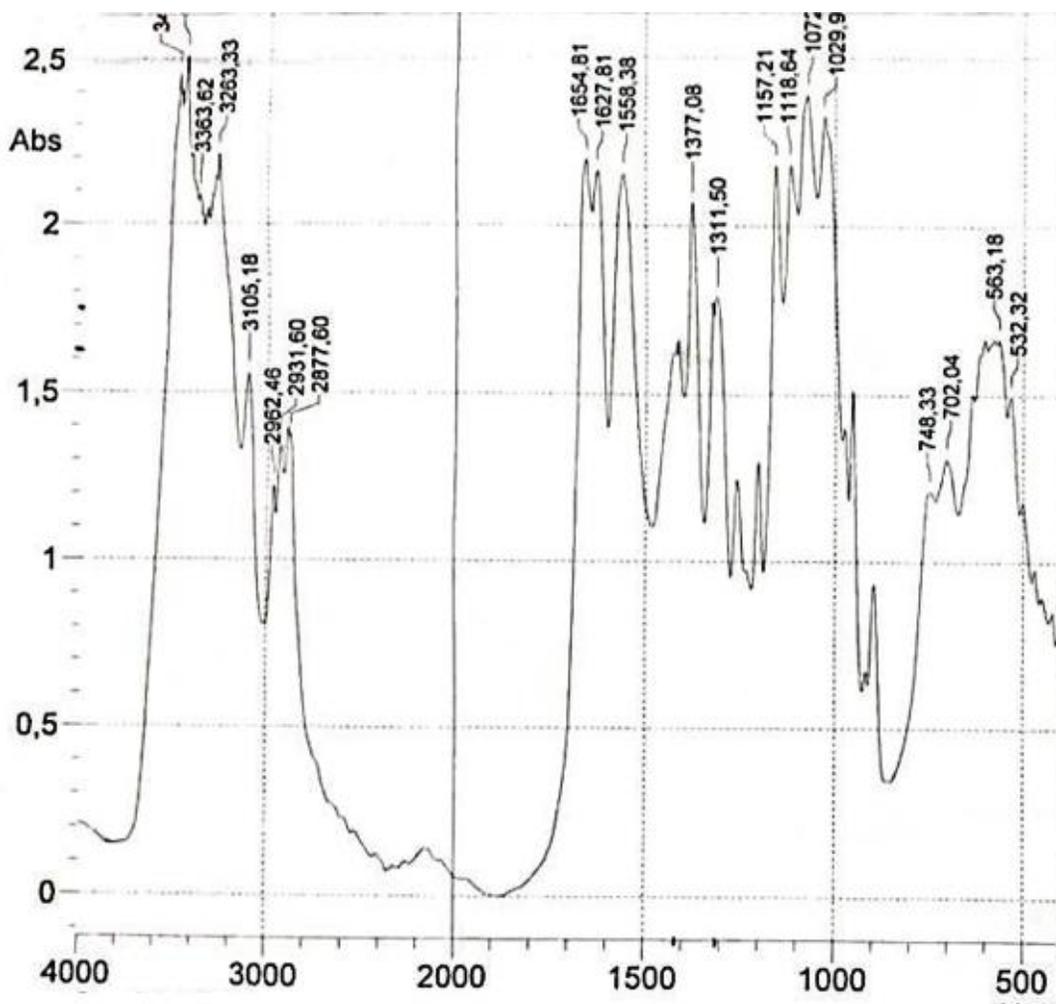


Figure III.5 : Spectre FTIR de chitine.

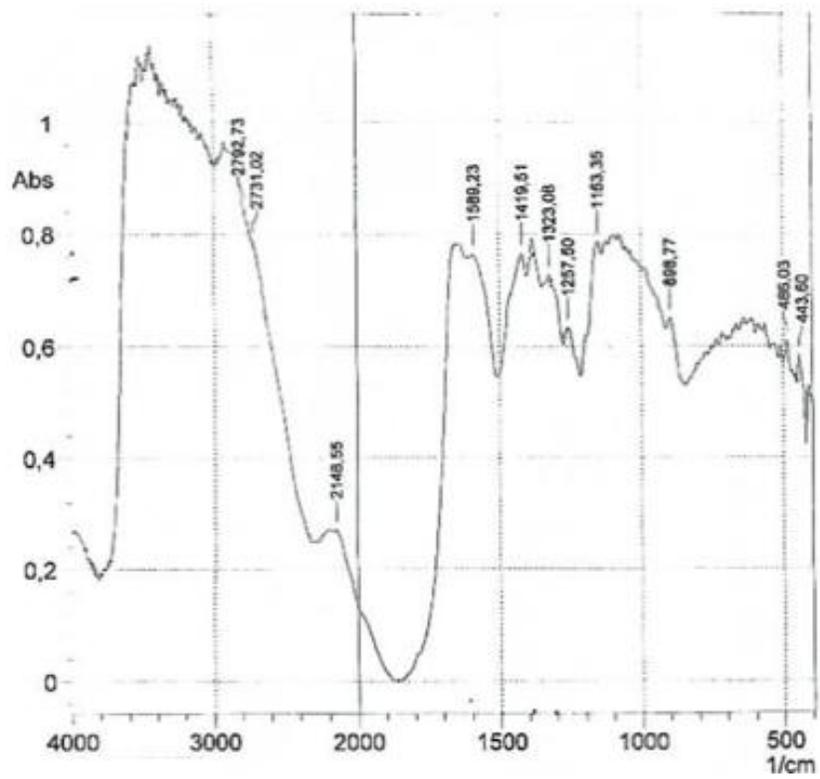


Figure III.6 : Spectre FTIR de chitosane.

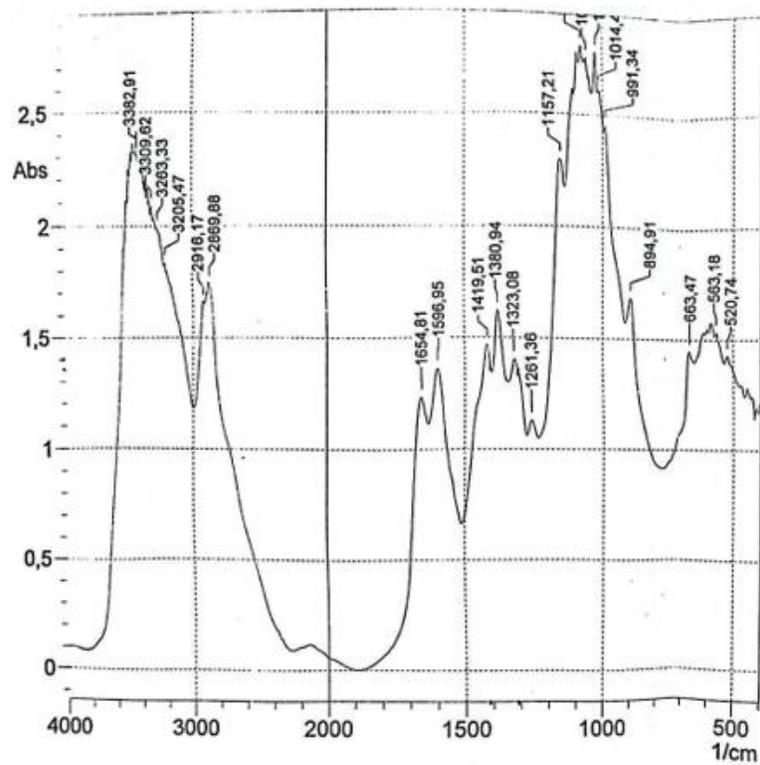


Figure III.7 : Spectre FTIR de chitosane commerciale.

b) Analyse par diffraction des rayons-X (DRX) :

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) permet de caractériser la structure cristalline des matériaux et de distinguer les phases cristallines des phases amorphes. Elle constitue un outil fondamental pour évaluer les effets des traitements chimiques appliqués à la chitine, ainsi que les propriétés structurelles des membranes de chitosane élaborées.

Le spectre DRX de la chitine (**figure III.8**) révèle deux pics cristallins marqués autour de 10° et 20° (2θ), caractéristiques des plans cristallins bien ordonnés. L'intensité prononcée de ces pics traduit une **structure hautement cristalline**, généralement associée à un matériau de grande pureté. En revanche, les régions sans pics suggèrent la présence de **zones amorphes**, susceptibles d'influencer la flexibilité ou la réactivité du matériau. Ce profil est typique de la chitine α , issue des exosquelettes de crustacés [52,53].

Le chitosane présente une cristallinité modifiée par rapport à la chitine. Le spectre DRX (**figure III.9**) montre deux principaux pics de diffraction aux alentours de 10° et 20° (2θ). L'apparition d'un pic à 10° témoigne de la réorganisation structurale due à la désacétylation. L'intensité élevée des pics indique un bon **ordre cristallin**, malgré une structure globalement moins rigide que celle de la chitine. Ces résultats mettent en évidence la conservation partielle de la structure cristalline après transformation chimique [52,53].

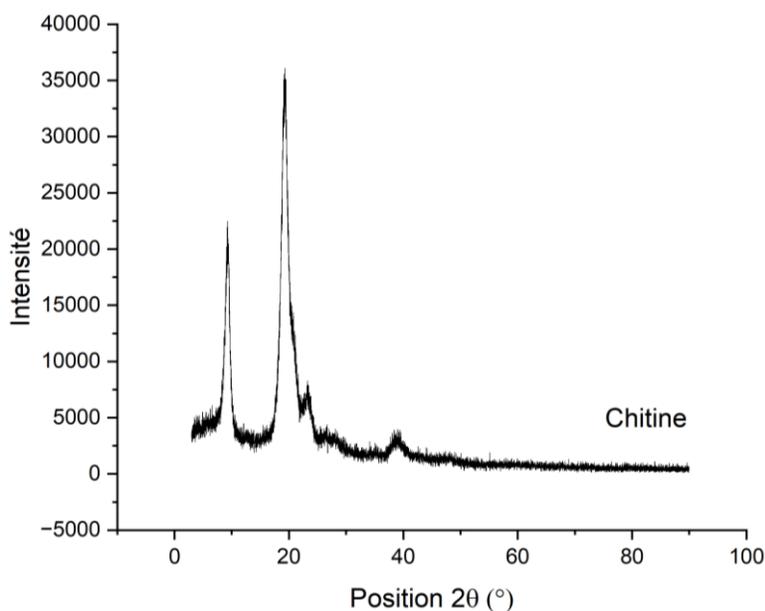


Figure III.8 : Spectre DRX de chitine.

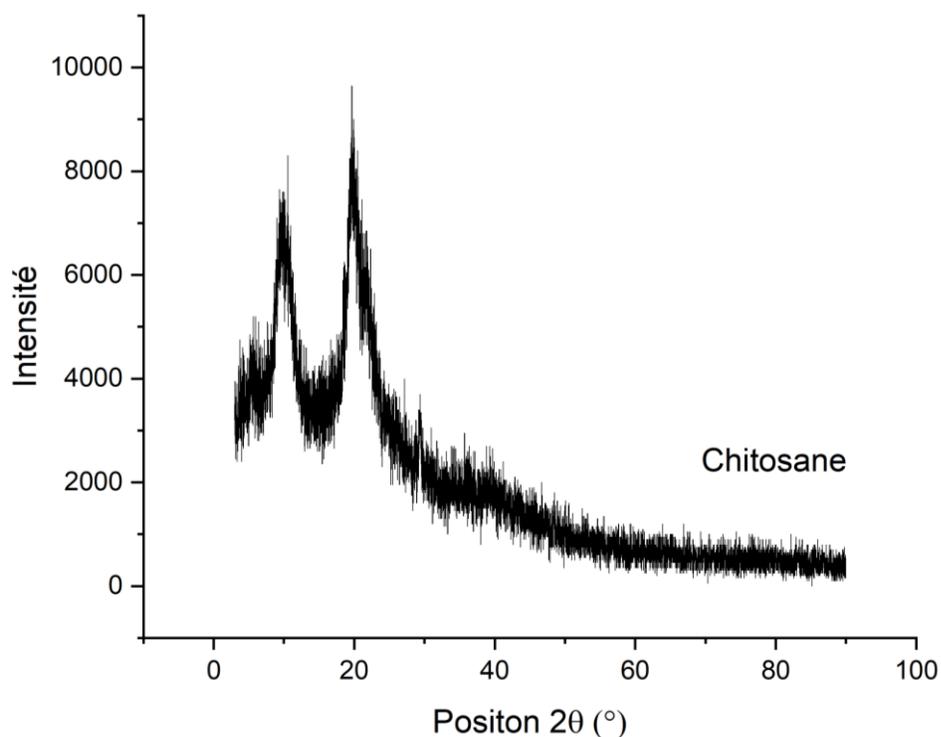


Figure III.9 : Spectre DRX de chitosane.

III.3. Préparation et caractérisation de la membrane :

Les membranes de chitosane ont été élaborées à partir d'une **solution de chitosane à 2 %** (2 g de poudre dissoute dans 100 mL d'acide acétique à 1 %), coulée dans des boîtes de Petri, puis séchée à **40 °C durant la nuit** afin d'obtenir une couche uniforme. Les membranes obtenues présentent les caractéristiques suivantes :

- **Aspect visuel** : surface lisse, homogène et légèrement translucide
- **Couleur** : beige à blanchâtre, dépendant du degré de pureté
- **Texture**: souple, mais mécaniquement stable.

Ces propriétés témoignent de leur **aptitude à être utilisées comme membranes polymériques fonctionnelles**, notamment dans des systèmes électrochimiques comme l'électrolyse [40].

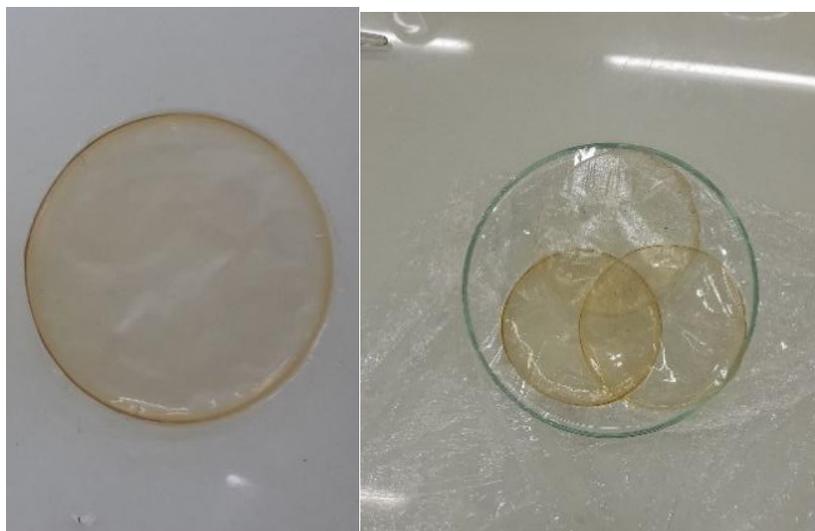


Figure III.10 : Photos des membranes élaborées.

a) Capacité d'échange ionique (IEC)

La capacité d'échange ionique (IEC) est un indicateur de la **densité de sites fonctionnels ionisables** présents dans la membrane, permettant l'échange d'anions (notamment OH^-) au sein du système électrolytique.

Pour mesurer l'IEC, la membrane a été immergée successivement dans une solution de KOH 0,01 M, puis dans du HCl 0,01 M. L'**excès de HCl** a ensuite été titré par une solution de NaOH 0,01 M, et la différence entre les volumes en présence et en absence de membrane a permis le calcul. La valeur obtenue est de **IEC = 0,38 eq/g**, ce qui indique une **bonne capacité d'interaction avec les ions hydroxydes**, essentielle pour optimiser les échanges ioniques dans une cellule d'électrolyse [51].

b) Test de gonflement

Le **taux de gonflement** est un paramètre qui renseigne sur la capacité de la membrane à absorber l'eau, ce qui influence sa **perméabilité, flexibilité** et ses propriétés **ionoconductrices**. Le taux de gonflement calculé est de **64,94 %**, traduisant une **bonne hydrophilie** de la membrane, favorable au **transport ionique** et à l'efficacité du processus électrochimique [51].

c) Analyse spectroscopique FTIR de la membrane

Le spectre FTIR de la membrane, représenté à la **Figure III.11**, met en évidence des **modifications structurales** par rapport au chitosane en poudre.

- Les bandes observées sont **plus larges et moins définies**, en raison de la formation de **liaisons hydrogène intermoléculaires** et de la **réticulation** lors du séchage de la membrane.
- Certains **pics caractéristiques** tels que ceux des groupes $-OH$ et $-NH_2$ montrent un **léger déplacement spectral**, reflétant les réarrangements chimiques induits par la **formation du film**.

Ces observations confirment que la **structure polymérique de la membrane** a évolué vers une **forme semi-réticulée**, propice à la **stabilité mécanique** et à une **conductivité ionique modérée**, adaptées aux conditions d'électrolyse [54].

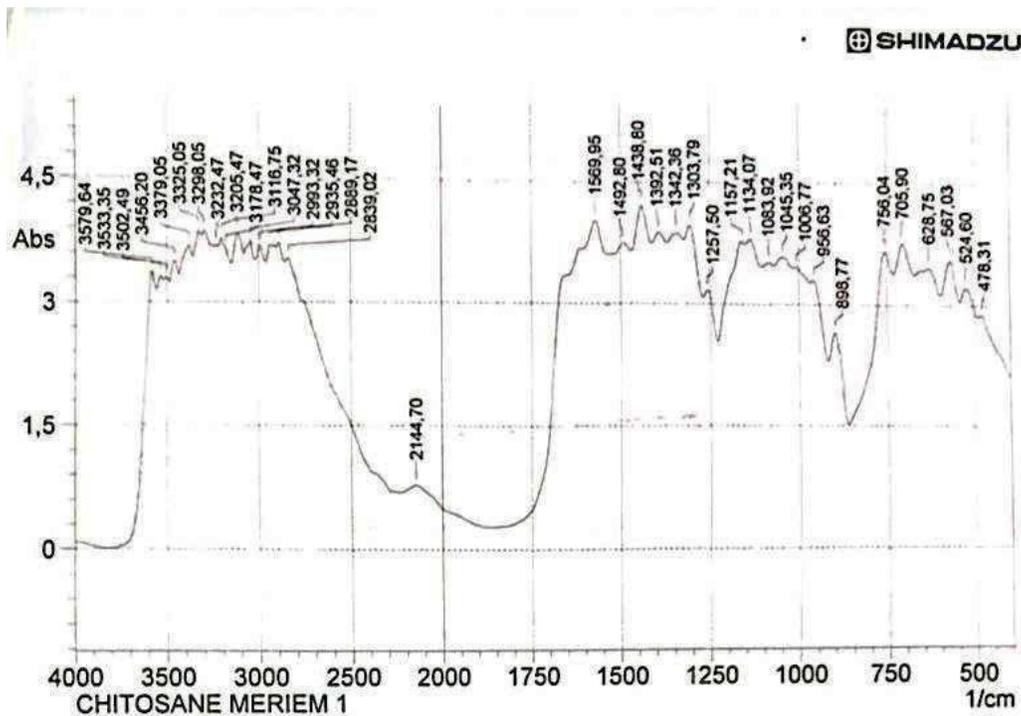


Figure III.11 : Spectre FTIR de membrane du chitosane.

d) Analyse spectroscopique DRX de membrane :

Le spectre DRX (**figure III.12**) de la membrane révèle des pics caractéristiques similaire à celui observé pour le chitosane. Toutefois, ses **intensités plus faibles** et la présence d'un **bruit de fond étalé** suggèrent une **structure semi-cristalline**. Cette forme résulte de la **formation de liaisons hydrogène intermoléculaires** et des **traitements thermiques** subis lors du séchage de la

membrane. La **présence importante de zones amorphes** améliore la flexibilité et favorise les échanges ioniques, ce qui est avantageux pour les applications électrochimiques telles que l'électrolyse [54].

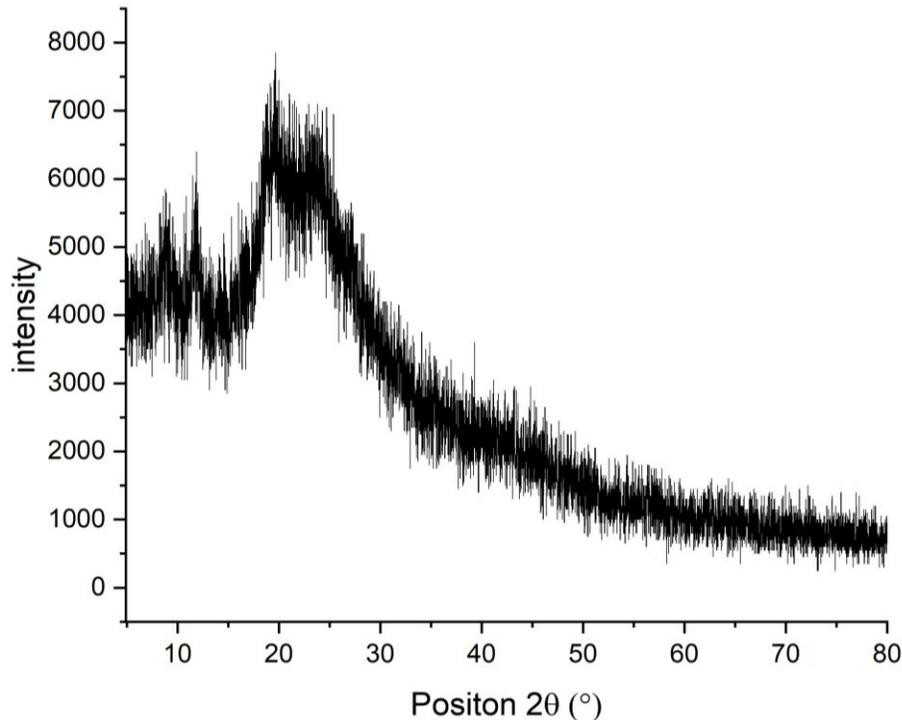


Figure III.12 : Spectre DRX de la membrane en chitosane.

III.7 Application de la membrane dans la production d'hydrogène :

a) Étude comparative entre les électrodes : Nickel, Acier inox 316L et Aluminium 2024

Dans le cadre de l'électrolyse alcaline réalisée à 75 °C sous une tension de 2,5 V, une étude comparative a été menée entre trois types d'électrodes : le nickel, l'acier inoxydable 316L et l'aluminium 2024. Le nickel montre une production modérée d'hydrogène avec une évolution linéaire (Figure III.13), accompagnée d'un courant relativement stable autour de 0,20 A, qui augmente progressivement à 0,30A en fin d'expérience, suggérant une activation lente de la surface électrode. En revanche, l'acier inox 316L présente une production plus rapide avec une pente plus raide (Figure III.13), traduisant une meilleure activité électrochimique initiale, bien que le courant diminue légèrement de 0,45 A à 0,40 A, probablement en raison d'une passivation de surface limitant la réactivité. L'aluminium 2024 se distingue nettement des deux autres électrodes en affichant la production d'hydrogène la plus élevée et un courant stable à 2,0 A (Figure III.14),

indiquant une excellente stabilité et une forte réactivité. Cette performance remarquable est attribuée à sa bonne conductivité électrique, sa surface active et sa compatibilité avec l'environnement alcalin. En somme, bien que le nickel offre une activité croissante et l'acier une bonne réactivité initiale, l'aluminium 2024 s'avère être le matériau le plus performant pour maximiser la production d'hydrogène dans les conditions expérimentales étudiées.

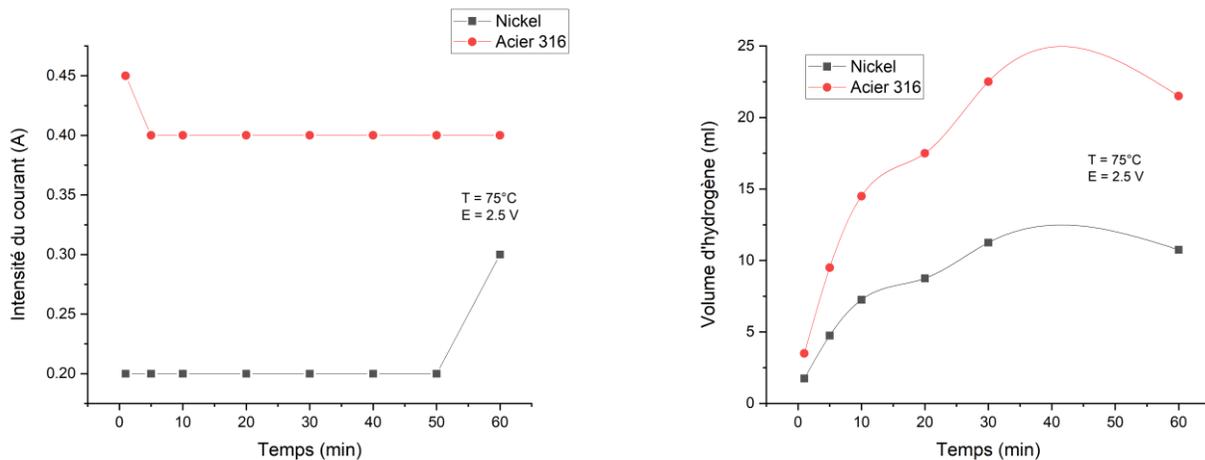


Figure III.13 : Evolution de volume dégagé et l'intensité du courant selon la nature des électrodes (Nickel et Acier inox 316L) en fonction du temps.

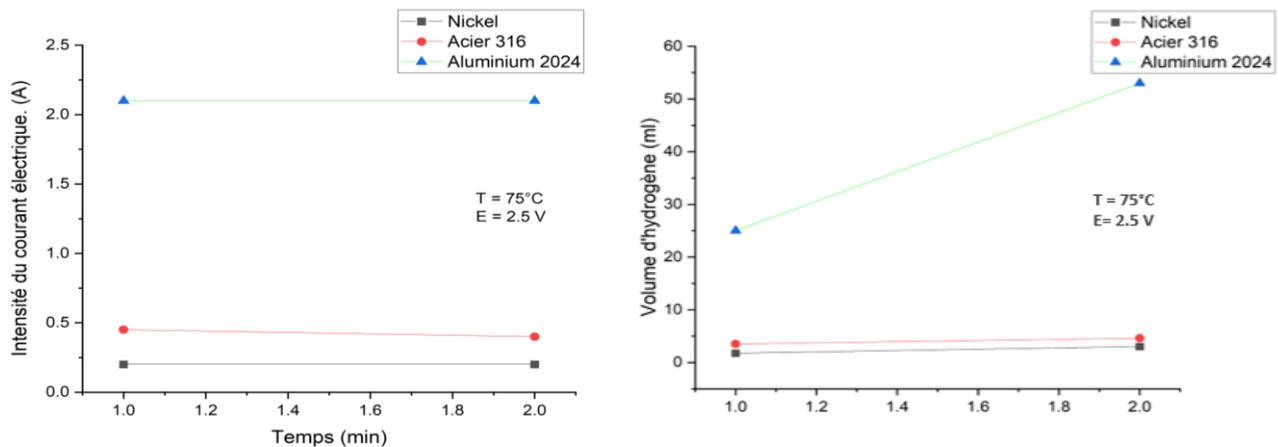


Figure III.14 : Evolution de volume dégagé et l'intensité du courant en fonction du temps pour le Nickel, Acier inox 316 et Aluminium 2024.

b) Influence de la température sur la performance de l'Aluminium 2024 :

L'influence de la température sur la performance électrochimique de l'Aluminium 2024 a été évaluée en comparant son comportement à température ambiante (22 °C) et à haute température (75 °C), sous une tension constante de 2,5 V (Figure III.15). À température ambiante, l'intensité du

courant demeure stable autour de 1,9 A pendant toute la durée de l'essai, traduisant une activité électrochimique modérée. Le volume d'hydrogène dégagé augmente lentement, atteignant environ 50 mL après 5 minutes. En revanche, à 75 °C, l'intensité du courant s'élève à environ 2,4 A et reste constante, indiquant une nette amélioration de la conductivité ionique et de la réactivité électrochimique. La production d'hydrogène double quasiment, dépassant les 100 mL à la même échéance, ce qui met en évidence l'effet catalytique de la température sur la cinétique des réactions. Toutefois, des déviations observées vers 3 minutes indiquent des perturbations liées à l'accumulation de bulles d'hydrogène sur la surface de l'électrode, ainsi qu'à la précipitation d'espèces chimiques pouvant altérer temporairement la surface active. Ces résultats montrent que si l'augmentation de température améliore globalement les performances, elle peut aussi introduire des désordres transitoires. L'analyse de ces phénomènes est étayée par les propriétés physico-chimiques des électrodes testées, présentées dans le Tableau III.4. L'Aluminium 2024, grâce à sa faible densité (2,78 g/cm³), sa faible résistivité électrique ($\approx 0,035 \mu\Omega \cdot m$) et sa bonne réactivité protégée par une couche d'alumine (Al₂O₃), se distingue nettement des autres matériaux. À titre de comparaison, le Nickel et l'Acier inox 316L, bien que possédant également une structure cristalline cubique à faces centrées (CFC), présentent respectivement des résistivités plus élevées (0,0699 et 0,74 $\mu\Omega \cdot m$) et une densité plus importante, limitant ainsi leur efficacité électrochimique dans les conditions étudiées

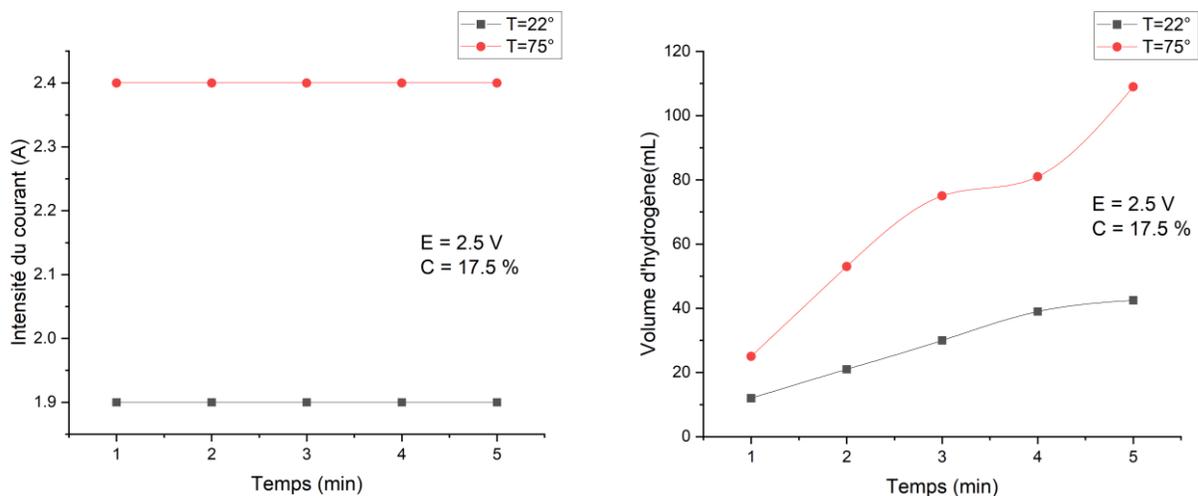


Figure III.15 : Variation de volume dégagé et intensité du courant pour l'interface l'Alumine 2024/NaOH à température ambiante et à haute température.

Tableau III-7 : Propriétés chimiques et physiques d'Acier inox 316L, Nickel et de l'Aluminium 2024.

Propriété	Acier inoxydable 316L	Nickel (Ni)	Aluminium 2024
Structure cristalline	Austénitique (CFC)	Cubique à faces centrées (CFC)	Cubique à faces centrées (CFC)
Densité	7,98 g/cm ³	8,90 g/cm ³	2,78 g/cm ³
Résistivité électrique	0,74 μΩ·m	0,0699 μΩ·m	≈ 0,035 μΩ·m
Résistance à la corrosion	Excellente (acide, sel, Cl ⁻)	Bonne (milieux neutres/basiques)	Modérée (meilleure si anodisé)
Réactivité chimique	Faible, passivation Cr/Mo	Réactif, passivation naturelle	Réactif à l'air, couche Al ₂ O ₃ protectrice
Utilisation typique	Chimie, biomédical, électrodes	Alliages, électrodes, catalyseurs	Aéronautique, électrodes légères, mécanique

c) L'intérêt de la présence de la membrane dans l'électrolyse :

L'intégration d'une membrane à base de chitosane dans le système d'électrolyse a montré un impact significatif sur la performance électrochimique, comme illustré par la Figure III.16, qui compare l'évolution de l'intensité du courant en présence et en absence de membrane à différentes concentrations de KOH (10 %, 17,5 %, 25 %). En présence de la membrane, la densité de courant est systématiquement plus élevée, indiquant une amélioration du transport ionique et une meilleure efficacité globale du système. À 10 %, le courant reste le plus faible mais progresse régulièrement avec la tension, tandis qu'à 17,5 %, une amélioration notable est observée, traduisant un échange ionique plus efficace. À 25 %, le courant atteint ses valeurs maximales, ce qui témoigne d'une conductivité accrue et d'une activation électrochimique optimale. En revanche, sans membrane, les courbes restent en retrait pour toutes les concentrations : bien qu'une augmentation soit observée avec le potentiel, l'intensité maximale reste limitée (1,9 A), contre 2,3 A avec membrane. Cette différence traduit une meilleure gestion de la conductivité ionique apportée par la membrane,

notamment grâce à sa capacité d'échange ionique (IEC) de 0,38 eq/g et son taux de gonflement de 64,94 %, qui favorisent la séparation des ions et la stabilisation du processus. De plus, la membrane contribue à lisser les fluctuations du courant, en assurant une meilleure répartition du champ électrique et en minimisant les pertes par recombinaison ou diffusion croisée. Les fluctuations plus marquées observées sans membrane traduisent une moindre stabilité du système, alors que la présence du chitosane améliore à la fois la régularité, la robustesse et le rendement énergétique du procédé. Ainsi, la membrane en chitosane s'impose comme un élément clé pour l'optimisation des électrolyseurs alcalins et la production durable d'hydrogène.

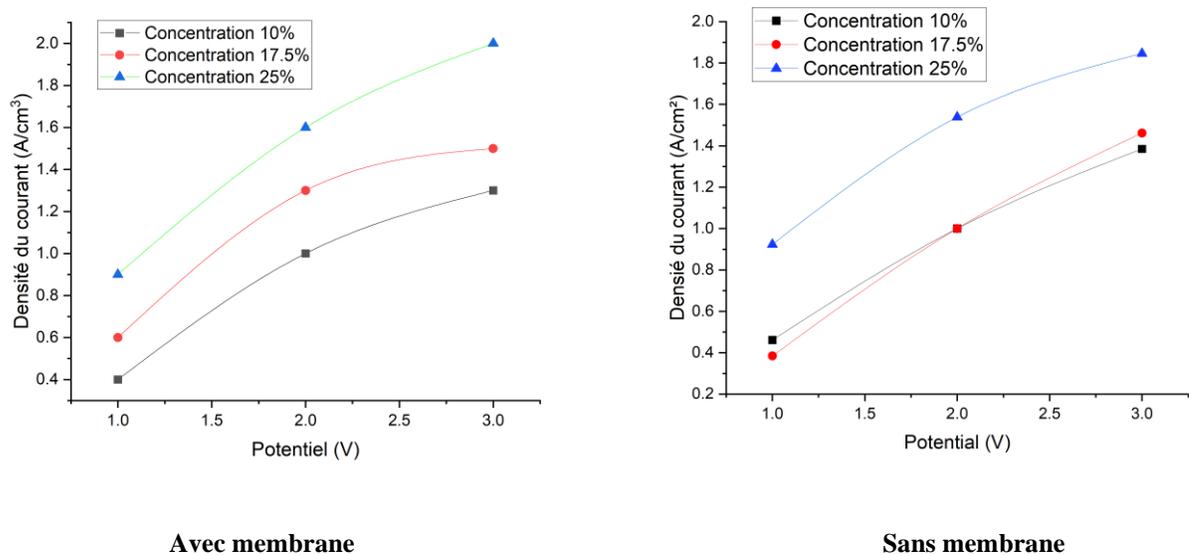


Figure III.16 : Evolution de l'intensité du courant en présence et en absence de membrane.

III.4. Analyse de Modèle Statistique avec Plan d'Expériences :

L'étude statistique de l'électrolyse alcaline a été conduite à l'aide d'un plan d'expériences de type Box-Behnken généré par le logiciel Design Expert 13, où les facteurs étudiés étaient le temps d'électrolyse (t), le potentiel appliqué (E) et la concentration de KOH (C), avec pour réponse principale le volume d'hydrogène dégagé. Le tableau expérimental (Tableau III.5) regroupe 18 essais combinant ces variables, permettant une évaluation rigoureuse des effets principaux et des interactions. L'analyse de variance (ANOVA) réalisée sur le modèle quadratique (Tableau III.6) montre que les facteurs température (A), potentiel (B), concentration (C), ainsi que leurs interactions AB et le terme quadratique C², sont significatifs ($p < 0,05$), avec une valeur F de 43,24 confirmant la solidité statistique du modèle. Cependant, la significativité du manque d'ajustement ($F = 7,29$, $p = 0,0283$) indique un léger écart par rapport à l'idéal. Les statistiques d'ajustement (Tableau III.8) révèlent un excellent coefficient de détermination $R^2 = 0,9923$ et un R^2 prédit de

0,9482, en accord étroit avec le R^2 ajusté de 0,9837. De plus, le ratio "Adeq Precision" de 40,10 (>4) confirme la pertinence du modèle pour explorer l'espace expérimental. L'équation en facteurs réels (Équation III.6) permet de prédire le volume d'hydrogène en fonction des valeurs physiques des facteurs, tandis que l'équation codée (Équation III.7) met en évidence l'impact relatif des variables, où les coefficients les plus élevés sont attribués à la température et au potentiel. L'analyse des résidus (Tableau III.10) montre des écarts modérés entre valeurs prédites et réelles, avec des résidus majoritairement faibles (entre $\pm 2,92$), confirmant la bonne capacité prédictive du modèle. Enfin, l'absence de multicollinéarité est attestée par les VIF proches de 1 pour tous les termes du modèle. Cette modélisation statistique constitue ainsi un outil fiable pour optimiser les paramètres de fonctionnement de l'électrolyse alcaline assistée par membrane de chitosane, en ciblant les plages de performance maximales pour la production d'hydrogène

Tableau III-8: Plan d'expériences.

<i>Std</i>	<i>Run</i>	<i>t (s)</i>	<i>E (V)</i>	<i>C (%)</i>	<i>VH2</i>	<i>I (A)</i>
6	1	240	2	10	32.5	0.9
8	2	240	2	25	49.5	1.3
7	3	60	2	25	12	1.2
18	4	150	2	17.5	30.5	1.3
3	5	60	3	17.5	19	1.9
10	6	150	3	10	31	1.4
12	7	150	3	25	42	1.8
1	8	60	1	17.5	6.5	0.5
2	9	240	1	17.5	23	0.5
5	10	60	2	10	7	0.8
4	11	240	3	17.5	77.5	2.3
15	12	150	2	17.5	26.5	1.3
13	13	150	2	17.5	27.5	1.2
16	14	150	2	17.5	30.5	1.3
14	15	150	2	17.5	30.5	1.2
11	16	150	1	25	18	0.6
9	17	150	1	10	10	0.4
17	18	150	2	17.5	31	1.3

III.4.1. Analyse de volume d'hydrogène dégagé :

III.4.1.1. ANOVA pour le modèle quadratique :

- L'analyse de variance (ANOVA) a été réalisée à partir des données du plan Box-Behnken, dont les résultats sont présentés dans les tableaux III.6 et III.7.

Response 1: Volume d'Hydrogène

Tableau III-9 : Analyse des variances.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	4759.40	9	528.82	43.24	< 0.0001	significant
A-Temp	2380.50	1	2380.50	194.66	< 0.0001	
B-Potentiel	1568.00	1	1568.00	128.22	< 0.0001	
C-Concentration	210.13	1	210.13	17.18	0.0032	
AB	441.00	1	441.00	36.06	0.0003	
AC	36.00	1	36.00	2.94	0.1245	
BC	2.25	1	2.25	0.1840	0.6793	
A ²	4.73	1	4.73	0.3872	0.5511	
B ²	4.73	1	4.73	0.3872	0.5511	
C ²	118.37	1	118.37	9.68	0.0144	
Residual	97.83	8	12.23			
Lack of Fit	79.62	3	26.54	7.29	0.0283	significant
Pure Error	18.21	5	3.64			
Cor Total	4857.24	17				

Le codage des facteurs est en mode codé . La somme des carrés est de Type III - Partielle. La valeur F du modèle de 43,24 implique que le modèle est significatif. Il n'y a que 0,01 % de chances qu'une valeur F aussi grande puisse se produire en raison du bruit. Les valeurs P inférieures à 0,0500 indiquent que les termes du modèle sont significatifs. Dans ce cas, A, B, C, AB, C² sont des termes significatifs du modèle. Les valeurs supérieures à 0,1000 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs. S'il y a de nombreux termes de modèle non significatifs (sans compter ceux nécessaires pour soutenir la hiérarchie), la réduction du modèle peut améliorer votre modèle. La valeur F du déficit d'ajustement de 7,29 implique que le déficit d'ajustement est significatif. Il n'y

a que 2,83 % de chances qu'une valeur F de déficit d'ajustement aussi grande puisse se produire en raison du bruit. Un déficit d'ajustement significatif est mauvais - nous voulons que le modèle s'ajuste.

III.4.1.2. Statistique d'ajustement :

- Le tableaux suivant présente plusieurs indicateurs d'ajustement statistique pour le modèle :

Tableau III-10 : Statistique d'ajustement.

Std. Dev.	3.50	R²	0.9799
Mean	28.03	Adjusted R²	0.9572
C.V. %	12.48	Predicted R²	0.7323
		Adeq Precision	25.8486

Le R² prédit de 0,7323 est en bon accord avec le R² ajusté de 0,9572, c'est-à-dire que la différence entre les deux est inférieure à 0,2. L'"Adequate Precision" (précision adéquate) mesure le rapport signal/bruit. Un ratio supérieur à 4 est souhaitable. Ton ratio de 25,849 indique un signal largement suffisant. Cela signifie que ce modèle est fiable pour explorer l'espace expérimental.

III.4.1.3. Coefficients en termes des facteurs codés :

- Les coefficient apparent comme suivant :

Tableau III-11 : Coefficients en termes des facteurs codés, présentant les estimations des coefficients, leurs intervalles de confiance à 95 %, ainsi que les facteurs d'inflation de la variance (VIF).

Factor	Coefficient Estimate	df	Standard Error	95% CI Low	95% CI High	VIF
Intercept	29.42	1	1.43	26.12	32.71	
A-Temp	17.25	1	1.24	14.40	20.10	1.0000
B-Potentiel	14.00	1	1.24	11.15	16.85	1.0000
C-Concentration	5.13	1	1.24	2.27	7.98	1.0000
AB	10.50	1	1.75	6.47	14.53	1.0000
AC	3.00	1	1.75	-1.03	7.03	1.0000
BC	0.7500	1	1.75	-3.28	4.78	1.0000

A ²	1.04	1	1.67	-2.82	4.90	1.02
B ²	1.04	1	1.67	-2.82	4.90	1.02
C ²	-5.21	1	1.67	-9.07	-1.35	1.02

L'estimation du coefficient représente le changement attendu de la réponse pour une variation d'une unité de la valeur d'un facteur, lorsque tous les autres facteurs sont maintenus constants. L'ordonnée à l'origine (intercept), dans un plan orthogonal, correspond à la moyenne globale des réponses obtenues sur l'ensemble des essais. Les coefficients représentent des ajustements autour de cette moyenne, en fonction des niveaux des facteurs étudiés. Lorsque les facteurs sont orthogonaux, les VIF (Variance Inflation Factors) sont égaux à 1. Des VIF supérieurs à 1 révèlent une multicolinéarité, c'est-à-dire une corrélation entre facteurs ; plus le VIF est élevé, plus cette corrélation est forte. À titre indicatif, des VIF inférieurs à 10 sont généralement considérés comme acceptables.

III.4.1.4. Equation finale en termes de facteurs actuels :

- L'équation est comme suivant :

$$V_{H_2} = -10,4213 - 0,158025 t - 9,41667 E + 3,05741 C + 0,116667 t.E + 0,004444 t.C + 0,1 E.C - 0,000129 t^2 + 1,04167 E^2 - 0,092593 C^2 \dots (III.6)$$

L'équation en termes de facteurs réels était utilisée pour faire des prédictions sur la réponse à des niveaux donnés de chaque facteur. Cette équation ne doit pas être utilisée pour déterminer l'impact relatif de chaque facteur car les coefficients sont mis à l'échelle pour prendre en compte les unités de chaque facteur et l'ordonnée à l'origine n'est pas au centre de l'espace de conception.

III.4.1.5. Analyse des résidus et diagnostics d'influence :

- Les résultats sont comme suivant :

Tableau III-12 : Analyse des résidus diagnostics d'influence.

Run Order	Actual Value	Predicted Value	Residual
32.50	34.38	-1.88	0.750
49.50	50.63	-1.13	0.750
12.00	10.13	1.87	0.750
30.50	29.42	1.08	0.167

19.00	17.75	1.25	0.750
31.00	33.38	-2.38	0.750
42.00	45.13	-3.13	0.750
6.50	10.75	-4.25	0.750
23.00	24.25	-1.25	0.750
7.00	5.88	1.12	0.750
77.50	73.25	4.25	0.750
26.50	29.42	-2.92	0.167
27.50	29.42	-1.92	0.167
30.50	29.42	1.08	0.167
30.50	29.42	1.08	0.167
18.00	15.62	2.38	0.750
10.00	6.87	3.13	0.750
31.00	29.42	1.58	0.167

Ce tableau propose une étude statistique des performances d'un modèle, sans doute dans un cadre de régression, sur 18 observations. Pour chaque donnée, il met en parallèle la « Valeur Actuelle » et la « Valeur Prédite », en déterminant le « Résidu » (la disparité entre les deux).

III.4.1.6. Equation finale en termes de facteurs codé :

- L'équation est comme suivant :

$$R_1 = 29,42 + 17,25 A + 14 B + 5,13 C + 10,5 AB + 3 AC + 0,75 BC + 1,04 A^2 + 1,04 B^2 - 5,21 C^2 \dots \text{(III.7)}$$

L'équation en termes de facteurs codés est utilisée pour faire des prévisions concernant la réponse à des niveaux donnés de chaque facteur. Par défaut, les niveaux élevés des facteurs sont codés comme +1 et les niveaux bas sont codés comme -1. L'équation codée est utile pour identifier l'impact relatif des facteurs en comparant les coefficients des facteurs.

III.4.1.7. Diagnostiques :

L'examen comparatif entre les prévisions du modèle et les données issues de l'expérimentation réalisée avec le logiciel Design-Expert 13 révèle la solidité statistique du modèle mis en place.

- La disposition des points par rapport à la ligne de référence indique si les résidus sont normalement distribués, un alignement proche suggère une bonne normalité, tandis que des écarts marqués pourraient signaler des anomalies ou une variabilité non expliquée. La répartition des couleurs met en évidence l'influence des différentes valeurs du volume d'hydrogène dégagé sur la dispersion des résidus, ce qui peut être crucial pour ajuster ou affiner le modèle prédictif afin d'améliorer sa précision.

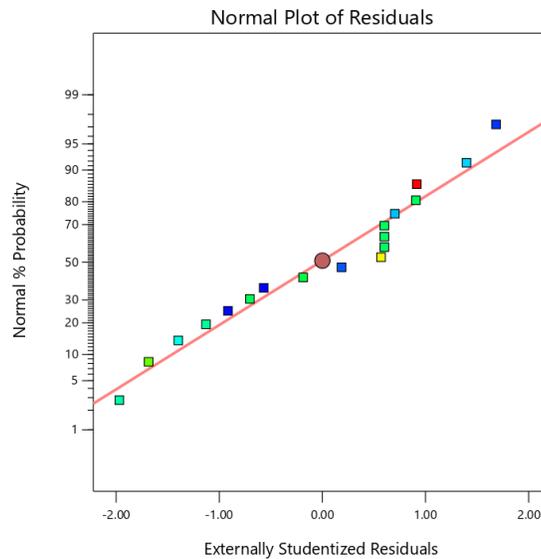


Figure III.17 : Graphique de normalité des résidus pour le volume d'hydrogène – validation de l'hypothèse de distribution normale.

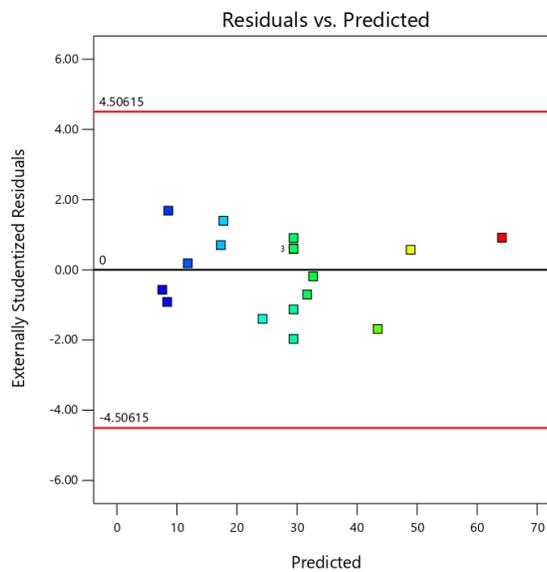


Figure III.18 : Résidus en fonction des valeurs prédites – évaluation de l'homogénéité de la variance et de l'adéquation du modèle.

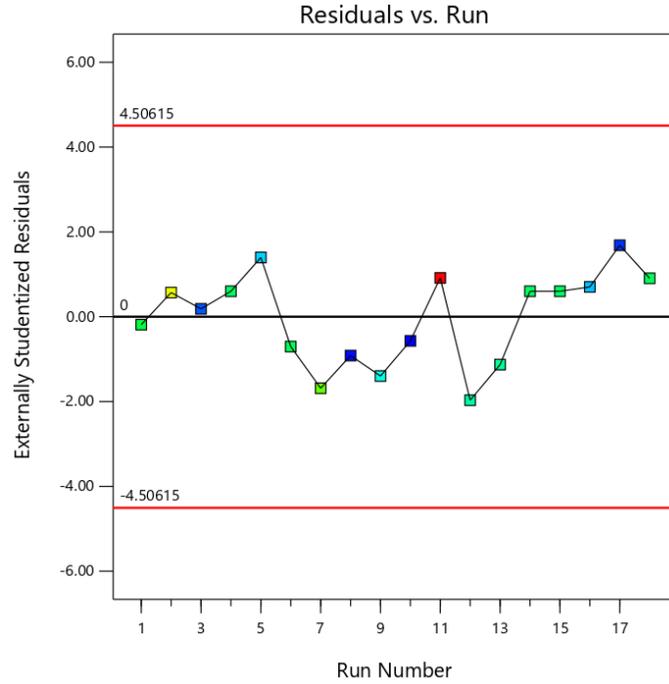


Figure III.19 : Résidus studentisés en fonction de l'ordre d'exécution des essais – vérification de l'indépendance des erreurs expérimentales.

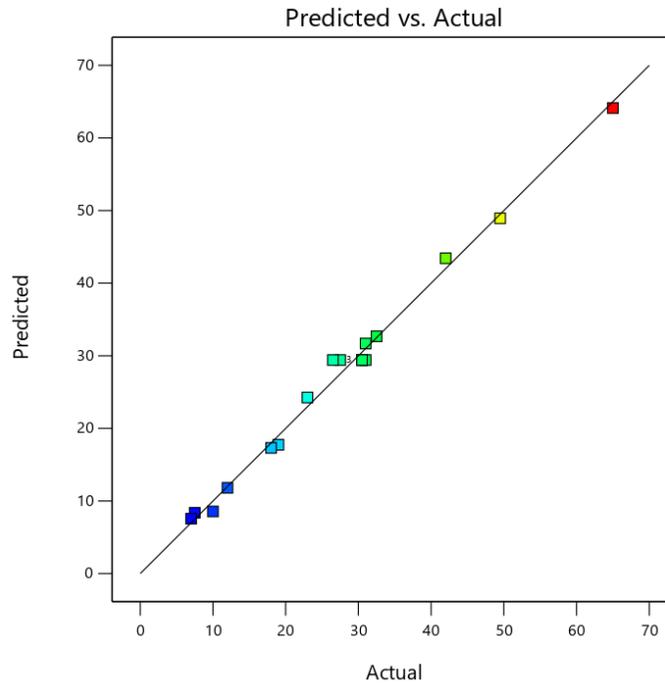


Figure III.20 : Comparaison entre les valeurs réelles et prédites de volume d'hydrogène – validation de la capacité prédictive du modèle.

III.4.1.8. Graphes de modèle :

III.4.1.8.1. Graphiques de niveau :

Les cartes de contours permettent de visualiser l'effet combiné de deux facteurs expérimentaux sur une réponse, en représentant des lignes de niveaux de valeur constante. Elles sont utiles pour identifier les zones optimales de fonctionnement et pour détecter d'éventuelles interactions entre les facteurs.

- Les cartes contours dans la figure III.21 illustrent les valeurs optimales pour maximiser la production d'hydrogène se situent autour de 90 à 120 secondes (A: Temp) et 16 à 19% (C: Concentration), avec une production maximale observée dans cette plage. Le pic de production est atteint lorsque le temps est proche de 100 secondes et la concentration vers 17.5%, où les courbes de niveau sont les plus denses, indiquant une zone de rendement optimal. Ces paramètres offrent le meilleur compromis entre efficacité réactionnelle et stabilité du système, tandis que des valeurs en dehors de ces plages (temps trop courts ou concentrations extrêmes) réduisent significativement la production.

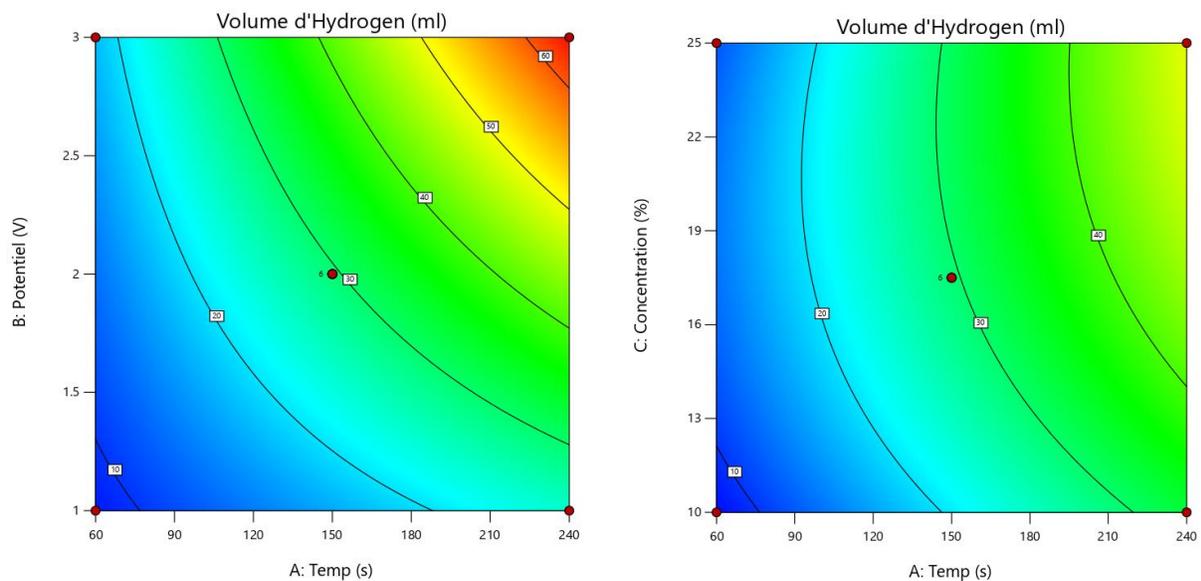


Figure III.21 : Carte de contours montrant l'influence du temps et un des autres facteurs sur la production d'hydrogène, avec un facteur fixé.

- La surface de réponse dans la figure III.22 représente l'effet du potentiel électrique (V) et de la concentration (%) sur le volume d'hydrogène produit. La production optimale d'hydrogène est obtenue pour un potentiel de 1.7 à 2 V et une concentration de 16 à 19%, avec un pic autour de

1.8 V et 17.5% où les courbes de niveau sont les plus denses, indiquant la zone de rendement maximal ; en dehors de cette plage, la production diminue rapidement en raison soit d'une activation insuffisante (potentiel <1.7 V), soit de contraintes matérielles (concentration >19% ou potentiel >2 V).

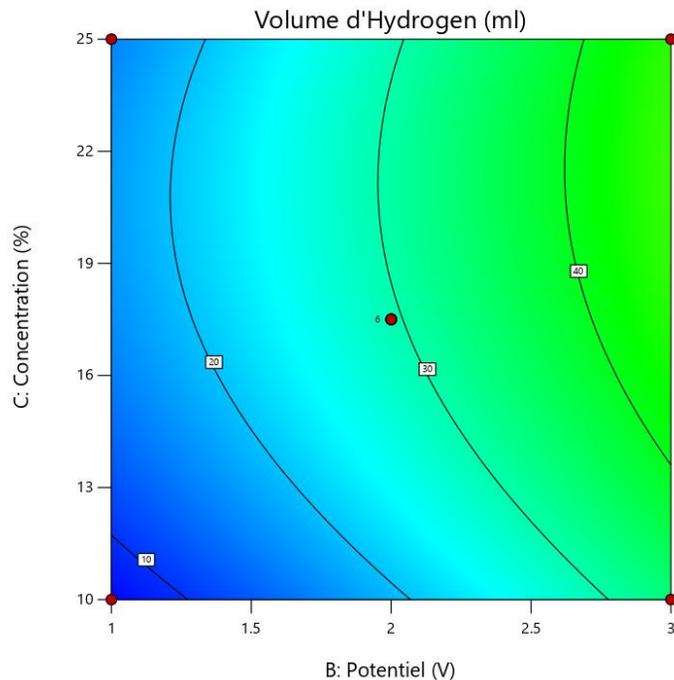


Figure III.22 : Cartes de contours montrant l'influence de concentration du milieu et le potentiel sur le volume d'hydrogène.

III.4.1.8.2. Surface de réponse 3D :

- La figure III.23 permet d'identifier clairement les interactions entre les deux facteurs étudiés et leur impact sur la production d'hydrogène. Selon la surface de réponse le potentiel montre une relation quasi-linéaire positive (dans la plage 1–2 V) non-linéaire, et la concentration montre un relation non-linéaire (parabolique), avec des zones optimales où la production d'hydrogène est maximisée : Des concentrations 16 à 20% , où des proportions >20% pourrait entraîner des effets contre-productifs (viscosité, stabilité de la membrane, réactivité des électrodes) et la production est maximale à ~1.7V au-delà de 2V, il peut apparaître le risque de surcharge/dégradation. En combinaison, à faible potentiel ($B < 1.5$ V), la variation de concentration (C) a peu d'impact alors la réaction est limitée de plus par l'énergie et le potentiel optimal ($B \approx 1.7$ V), la concentration $C = 17.5\%$ maximise la réponse.

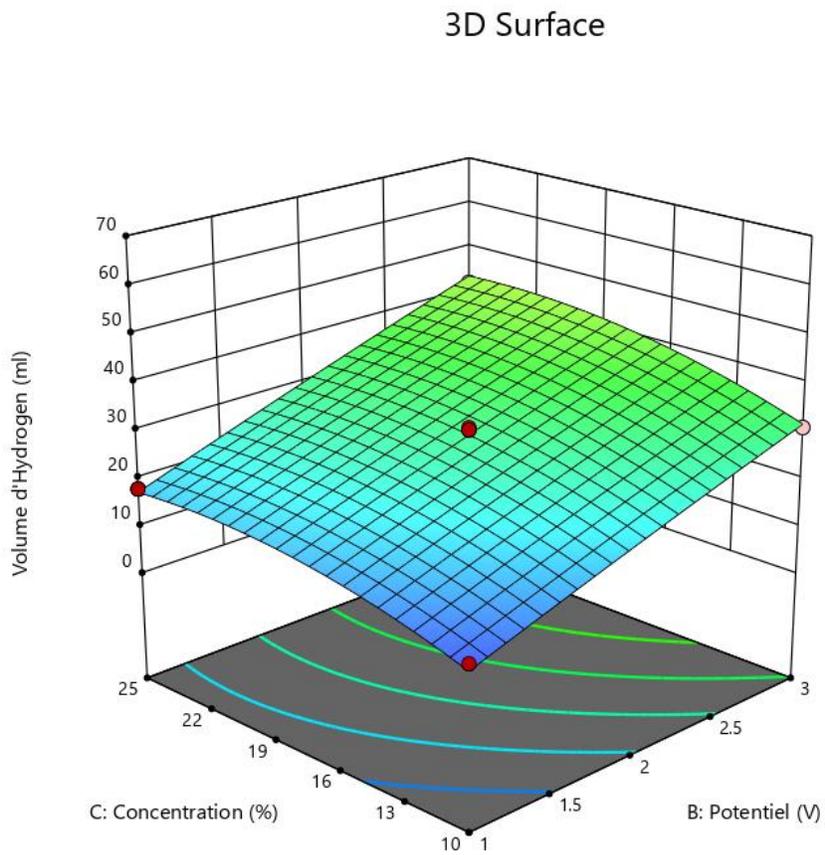
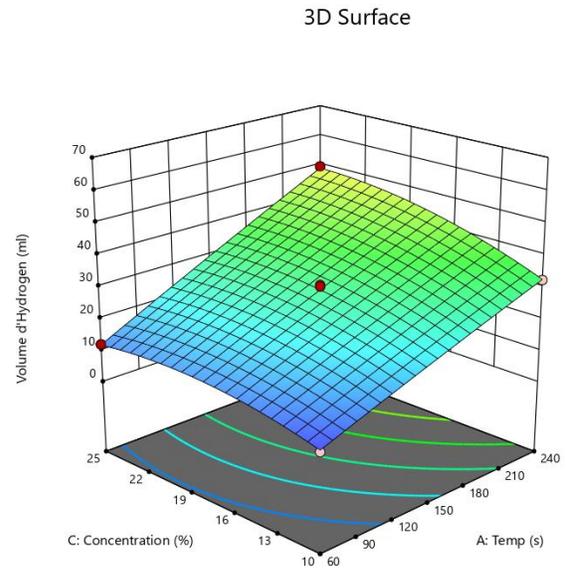
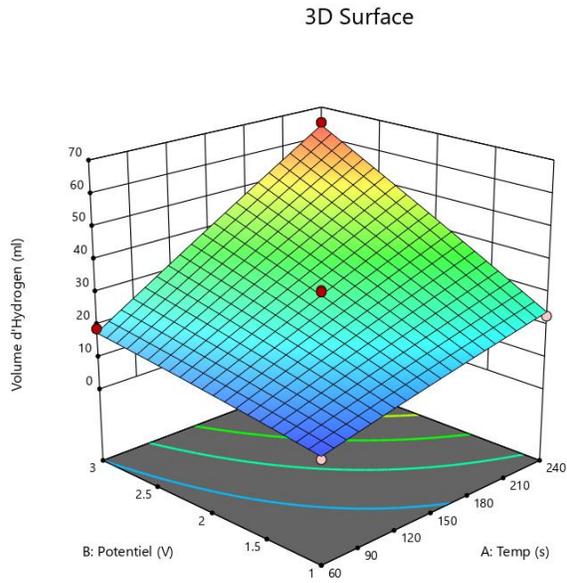


Figure III.23 : Représentation 3D de l'influence des facteurs sur le volume d'hydrogène produit.

III.4.1.9. Interactions entre facteurs :

- La figure III.24 suivante illustre l'effet des paramètres expérimentaux sur la production d'hydrogène. Les trois sous-figures montrent l'influence du temps (s), du potentiel (V) et de la concentration (%) sur le volume d'hydrogène dégagé. Elle aussi confirme que les paramètres optimaux pour maximiser la production d'hydrogène sont un temps de 150 s (A), un potentiel thermique de 2 V (B) et une concentration de 17,5% (C), comme en témoignent les bandes de confiance à 95% et la répétition cohérente de ces valeurs dans l'étude, validant ainsi leur fiabilité pour obtenir un rendement optimal sous les conditions expérimentales décrites.

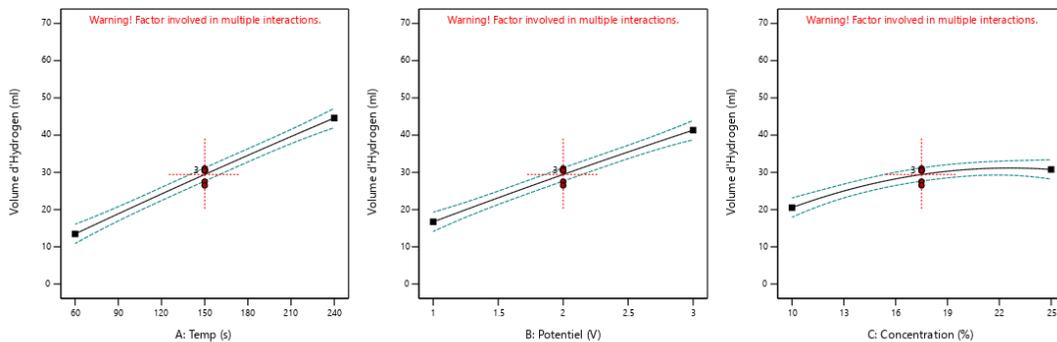


Figure III.24 : Effet des paramètres expérimentaux sur la production d'hydrogène: courbes ajustées avec intervalles de confiance à 95 %.

III.4.1.10. Influence des Facteurs sur la production d'hydrogène :

- La Figure III.25 est le graphique de perturbation révèle que la production d'hydrogène est principalement influencée par la concentration alcaline (optimum à 17,5%) et le potentiel appliqué (pic à 1,8 V), tandis que le temps d'électrolyse a un impact secondaire. La forte sensibilité à la concentration reflète l'équilibre critique entre conductivité ionique et stabilité de la membrane de chitosane, avec une chute brutale de production au-delà de 20% (gonflement excessif) ou sous 15% (activation insuffisante). Le potentiel montre une plage de travail optimale (1,5-2 V), au-delà de laquelle on observe probablement une dégradation électrochimique de la membrane. Ces résultats guident l'optimisation du procédé vers les paramètres centraux les plus stables (1,8 V, 17,5%, 100-120 s), tout en identifiant clairement les zones à éviter pour préserver l'intégrité de la membrane.

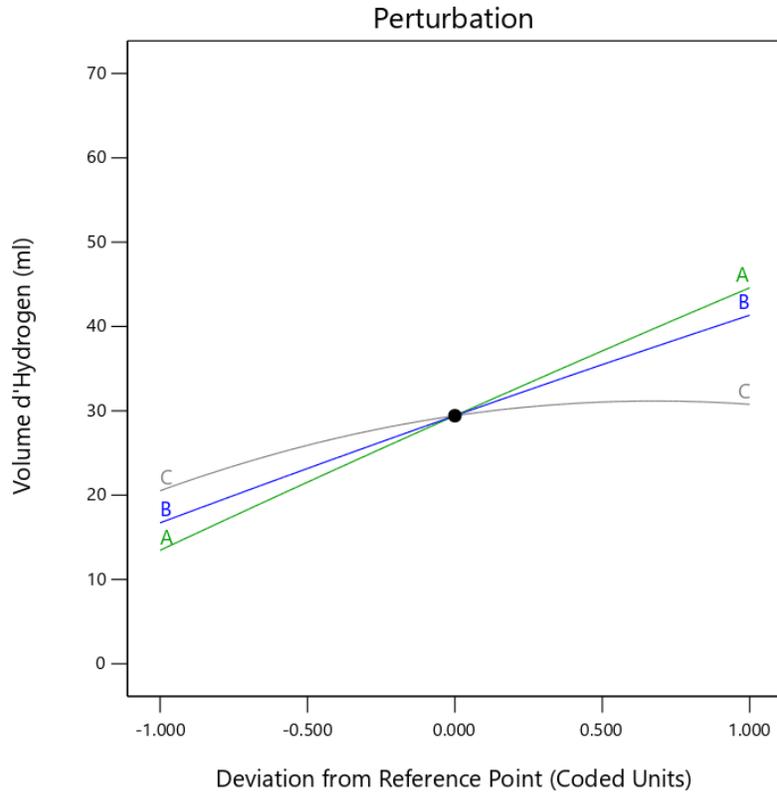


Figure III.25 : Graphique de perturbation montrant la sensibilité de volume d'hydrogène aux variations des trois facteurs étudiés.

III.5. Analyse d'intensité du courant :

- L'analyse de variance (ANOVA) a été réalisée à partir des données du plan Box-Behnken, dont les résultats sont présentés dans les tableaux III.11 et III.12.

Tableau III-13 : Analyse des variances.

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	4.22	9	0.4692	25.31	< 0.0001	significant
A-Temp	0.0450	1	0.0450	2.43	0.1579	
B-Potentiel	3.64	1	3.64	196.58	< 0.0001	
C-Concentration	0.2450	1	0.2450	13.21	0.0066	
AB	0.0400	1	0.0400	2.16	0.1801	
AC	0.0000	1	0.0000	0.0000	1.0000	
BC	0.0100	1	0.0100	0.5393	0.4837	

$A\hat{A}^2$	0.0012	1	0.0012	0.0654	0.8046	
$B\hat{A}^2$	0.0012	1	0.0012	0.0654	0.8046	
$C\hat{A}^2$	0.2376	1	0.2376	12.81	0.0072	
Residual	0.1483	8	0.0185			
Lack of Fit	0.1350	3	0.0450	16.87	0.0048	significant
Pure Error	0.0133	5	0.0027			
Cor Total	4.37	17				

Le codage des facteurs est en mode codé. La somme des carrés est de type III - partielle.

La valeur F du modèle de 25,31 implique que le modèle est significatif. Il n'y a que 0,01 % de chance qu'une valeur F aussi élevée puisse se produire en raison de bruit. Les valeurs P inférieures à 0,0500 indiquent que les termes du modèle sont significatifs. Dans ce cas, B, C, C^2 sont des termes significatifs du modèle. Les valeurs supérieures à 0,1000 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs. S'il y a de nombreux termes de modèle insignifiants (sans compter ceux nécessaires pour soutenir la hiérarchie), la réduction du modèle peut améliorer votre modèle. La valeur F de manque d'ajustement de 16,87 implique que le manque d'ajustement est significatif. Il n'y a que 0,48 % de chance qu'une valeur F de manque d'ajustement aussi élevée puisse se produire en raison de bruit. Un manque d'ajustement significatif est mauvais - nous voulons que le modèle s'ajuste.

III.5.1. Statistique d'ajustement :

- Le tableaux suivant présente plusieurs indicateurs d'ajustement statistique pour le modèle :

Tableau III-14 : Statistique d'ajustement.

Std. Dev.	0.1362	R²	0.9661
Mean	1.18	Adjusted R²	0.9279
C.V. %	11.56	Predicted R²	0.7234
		Adeq Precision	18.7204

Le R^2 prédit de 0,7234 n'est pas aussi proche du R^2 ajusté de 0,9661 que ce que l'on attend généralement ; la différence dépasse 0,2. Cela peut indiquer un effet de bloc important ou un

problème potentiel dans le modèle ou les données. Parmi les pistes à envisager : réduction du modèle, transformation de la réponse, présence de valeurs aberrantes, etc. Tous les modèles empiriques doivent être validés par des essais de confirmation. L'Adeq Precision mesure le rapport signal/bruit. Un rapport supérieur à 4 est jugé acceptable. Le rapport de 21,775 montre donc un signal adéquat.

Ce modèle peut donc être utilisé pour explorer l'espace expérimental.

III.5.2. Coefficients en termes de facteurs codés :

- Les résultats apparaissent comme suivant :

Tableau III-15 : Estimations des coefficients en termes des facteurs codés, incluant les intervalles de confiance à 95 % et les facteurs d'inflation de la variance (VIF).

Factor	Coefficient	df	Standard Error	95% CI		VIF
	Estimate			Low	High	
Intercept	1.27	1	0.0556	1.14	1.39	
A-Temp	0.0750	1	0.0481	-0.0360	0.1860	1.0000
B-Potentiel	0.6750	1	0.0481	0.5640	0.7860	1.0000
C-Concentration	0.1750	1	0.0481	0.0640	0.2860	1.0000
AB	0.1000	1	0.0681	-0.0570	0.2570	1.0000
AC	0.0000	1	0.0681	-0.1570	0.1570	1.0000
BC	0.0500	1	0.0681	-0.1070	0.2070	1.0000
A ²	0.0167	1	0.0652	-0.1337	0.1670	1.02
B ²	0.0167	1	0.0652	-0.1337	0.1670	1.02
C ²	-0.2333	1	0.0652	-0.3837	-0.0830	1.02

L'estimation du coefficient représente la variation attendue de la réponse pour une variation d'une unité d'un facteur, tous les autres facteurs étant maintenus constants. L'interception (intercept) dans un plan orthogonal correspond à la réponse moyenne globale de l'ensemble des essais. Les coefficients traduisent les ajustements autour de cette moyenne, en fonction des modalités des facteurs. Lorsque les facteurs sont orthogonaux, les VIF (facteurs d'inflation de variance) sont égaux à 1. Des VIF supérieurs à 1 indiquent une multicolinéarité, c'est-à-dire une corrélation entre

les facteurs. Plus le VIF est élevé, plus la corrélation est forte. En règle générale, des VIF inférieurs à 10 sont considérés comme acceptables.

III.5.3. Equation finale en termes des facteurs actuels :

- L'équation est comme suivant :

$$I = -1,20741 - 0,002006 t + 0,325 E + 0,155185 C - 0,001111 t.E + 6,17438.10^{-20}t.C + 0,006667 E.C - 2,05761 10^{-6} t^2 - 0,016667 E^2 - 0,004148 C^2 \dots \text{(III.6)}$$

L'équation en termes de facteurs réels peut est pour faire des prédictions sur la réponse à des niveaux donnés de chaque facteur. Ici, les niveaux doivent être spécifiés dans les unités originales pour chaque facteur. Cette équation ne doit pas être utilisée pour déterminer l'impact relatif de chaque facteur car les coefficients sont mis à l'échelle pour prendre en compte les unités de chaque facteur et l'ordonnée à l'origine n'est pas au centre de l'espace de conception.

III.5.4. Analyse des résidus diagnostics d'influence :

- Le tableaux suivant fournit une évaluation statistique des performances d'un modèle, sans incertitude dans un contexte de régression, sur 18 essais.

Tableau III-16 : Analyse des résidus diagnostics d'influence.

Run Order	Actual Value	Predicted Value	Residual
1	0.9000	0.9500	-0.0500
2	1.30	1.30	0.0000
3	1.20	1.15	0.0500
4	1.30	1.27	0.0333
5	1.90	1.80	0.1000
6	1.40	1.50	-0.1000
7	1.80	1.95	-0.1500
8	0.5000	0.6500	-0.1500
9	0.5000	0.6000	-0.1000
10	0.8000	0.8000	0.0000
11	2.30	2.15	0.1500
12	1.30	1.27	0.0333

13	1.20	1.27	-0.0667
14	1.30	1.27	0.0333
15	1.20	1.27	-0.0667
16	0.6000	0.5000	0.1000
17	0.4000	0.2500	0.1500
18	1.30	1.27	0.0333

Ce tableau offre une analyse statistique des performances d'un modèle, probablement dans un contexte de régression, basée sur 46 observations. Pour chaque donnée, il compare la « Valeur Actuelle » à la « Valeur Prédite », en calculant le « Résidu » (l'écart entre les deux).

III.5.5. Équation Finale en Termes de Facteurs Codés :

- L'équation est comme suivant :

$$R^2 = 1,27 - 0,075 A + 0,675 B + 0,175 C - 0,1 AB + 0,05 BC + 0,0167 A^2 + 0,0167 B^2 - 0,2333 C^2 \dots \text{(III.7)}$$

III.5.6. Diagnostique :

L'examen comparatif entre les prévisions du modèle et les données issues de l'expérimentation réalisée avec le logiciel Design-Expert 13 révèle la solidité statistique du modèle mis en place.

- Les graphiques évaluant la normalité des résidus, où un alignement proche de la ligne de référence indique une distribution conforme aux attentes, tandis que des écarts suggèrent des anomalies ou une variabilité non expliquée. Les couleurs des points reflètent l'impact des différentes valeurs du volume d'hydrogène sur la dispersion des résidus, ce qui peut aider à affiner le modèle et améliorer sa précision prédictive.

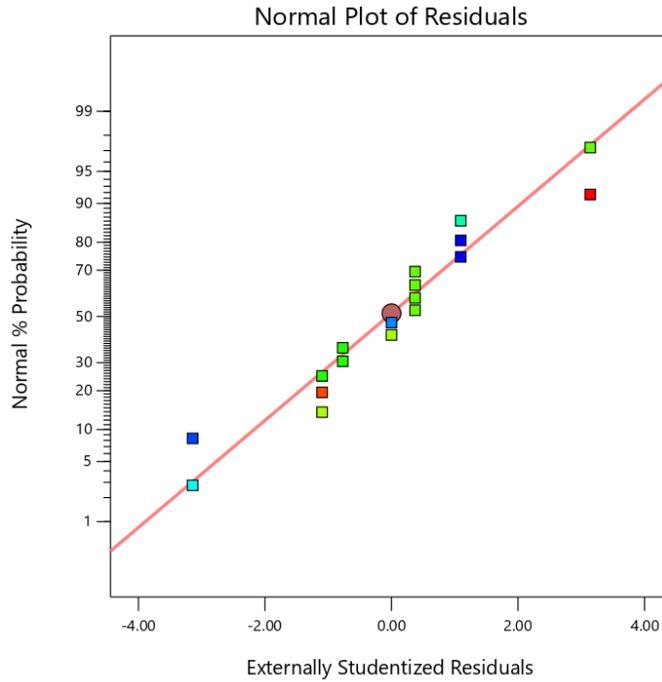


Figure III.26 : Graphique de normalité des résidus pour l'intensité du courant – validation de l'hypothèse de distribution normale.

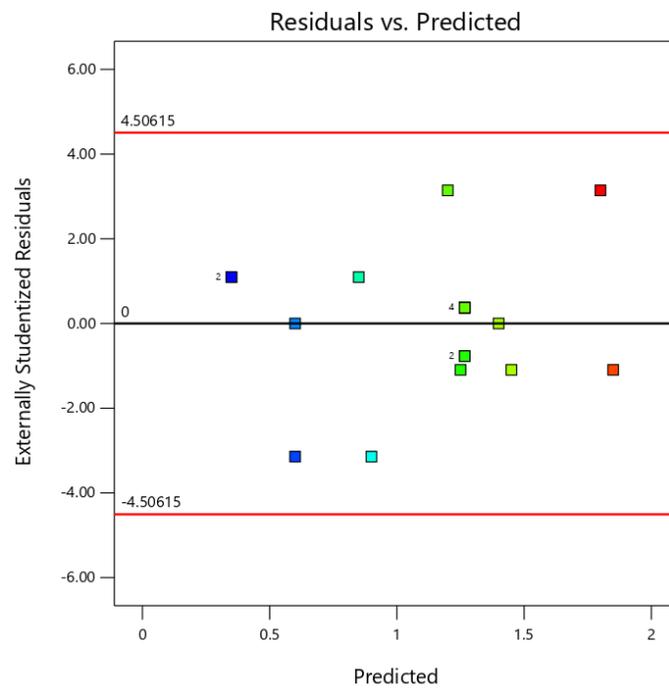


Figure III.27 : Résidus en fonction des valeurs prédites - évaluation de l'homogénéité de la variance et d'adéquation du modèle.

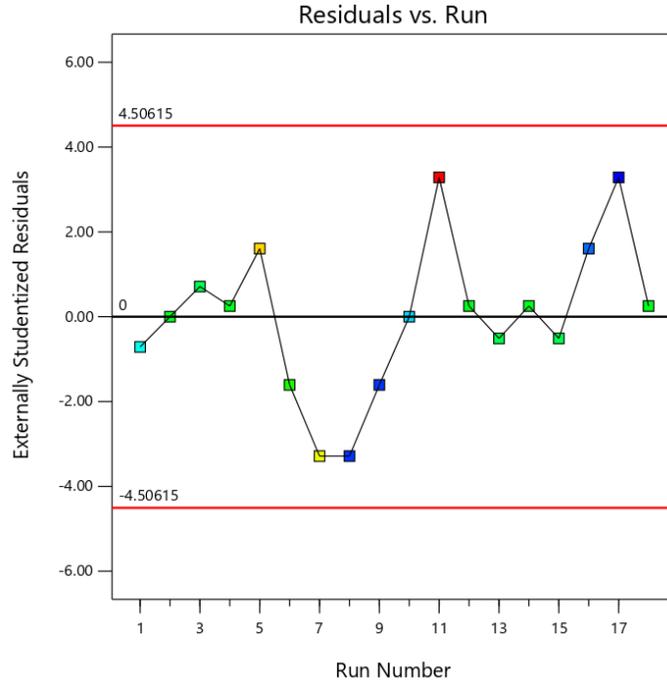


Figure III.28 : Résidus studentisés en fonction de l'ordre d'exécution des essais – vérification de l'indépendance des erreurs expérimentales.

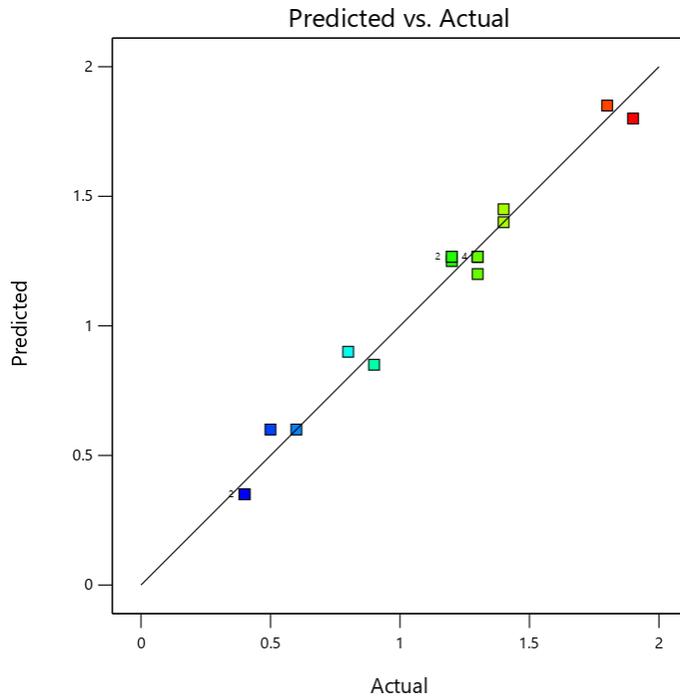


Figure III.29 : Comparaison entre les valeurs réelles et prédites de l'intensité du courant – validation de la capacité prédictive du modèle.

III.5.7. Graphes de modèle :

III.5.7.1.1. Graphiques de niveau :

- Les cartes de contours montrent clairement l'impact du potentiel électrique et de la concentration sur l'intensité du courant en milieu alcalin. La figure III.30 révèle que l'intensité du courant atteinte est optimisée pour des temps d'électrolyse compris entre 100 et 150 secondes et une concentration alcaline de 16 à 18%, où les courbes de niveau sont les plus serrées, indiquant une sensibilité accrue du système dans cette plage. Au-delà de 150 secondes ou en dehors de la concentration optimale, l'intensité diminue significativement, probablement en raison de la saturation des sites actifs de la membrane de chitosane ou de sa dégradation partielle. La forme des contours suggère une interaction non-linéaire entre le temps et la concentration, avec un pic de performance autour de 120 secondes et 17%, ce qui correspond aux conditions où la conductivité ionique et la stabilité membranaire atteignent leur meilleur compromis. Ces résultats confirment l'importance d'un contrôle précis de ces deux paramètres pour maximiser l'efficacité du procédé d'électrolyse alcaline.

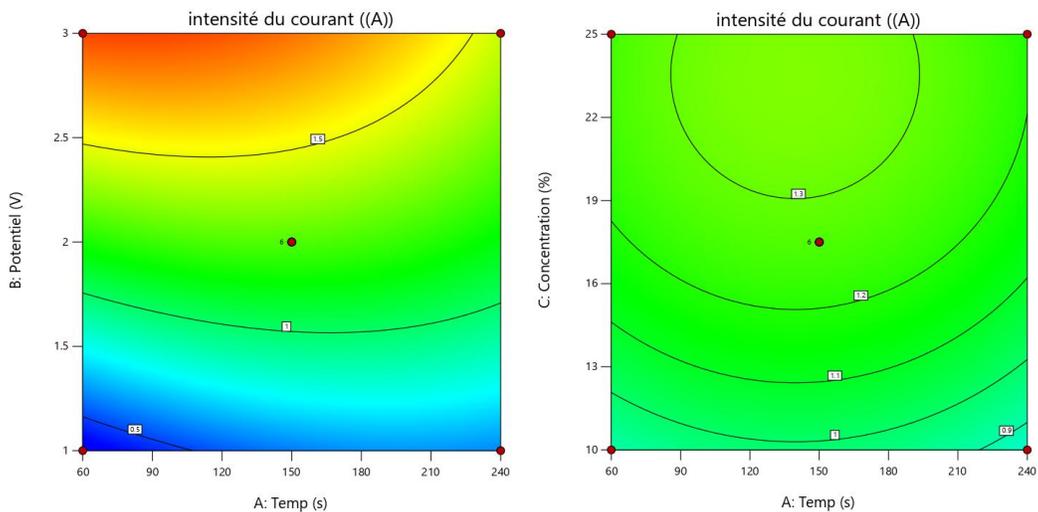


Figure III.30 : Carte de contours montrant l'influence du temps et un des autres facteurs sur l'intensité du courant, avec un facteur.

- La figure III.31 montre que l'intensité du courant est maximale pour une concentration de 16-18% et un potentiel de 1.7-2 V, où les courbes de niveau sont les plus denses, révélant une synergie optimale entre conductivité ionique et activation électrochimique. En dehors de cette plage, l'intensité chute rapidement : en dessous de 1.5 V, l'énergie insuffisante limite la réaction,

tandis qu'au-delà de 2 V, la dégradation de la membrane de chitosane ou les effets de surpolarisation réduisent l'efficacité. La concentration critique de 18% marque un seuil au-delà duquel (à >20%) la viscosité du milieu ou le gonflement excessif de la membrane altèrent le transfert des ions. Ces résultats identifient clairement la zone de fonctionnement idéale pour équilibrer performance et durabilité du système.

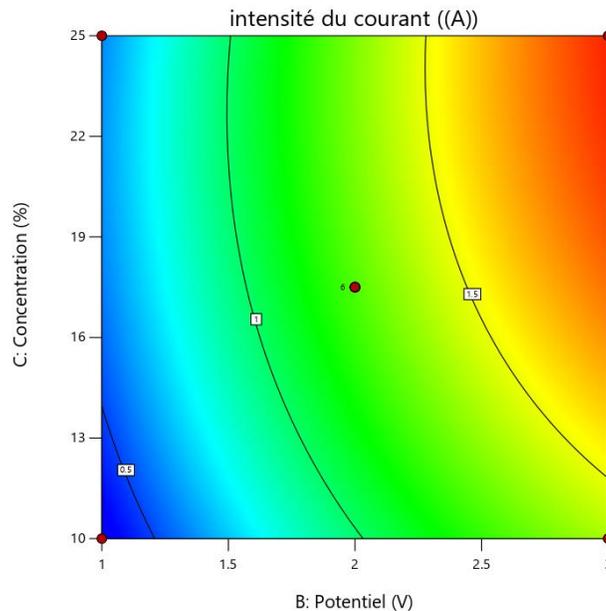


Figure III.31 : Cartes de contours montrant l'influence de concentration du milieux et le potentiel sur l'intensité du courant.

III.5.7.1.2. Surface de réponse 3D :

- La Figure III.32 permet révéle que l'intensité du courant est maximale pour une concentration de 16-18% et un potentiel de 1.7-2 V, où les courbes de niveau sont les plus denses, révélant une synergie optimale entre conductivité ionique et activation électrochimique. En dehors de cette plage, l'intensité chute rapidement : en dessous de 1.5 V, l'énergie insuffisante limite la réaction, tandis qu'au-delà de 2 V, la dégradation de la membrane de chitosane ou les effets de surpolarisation réduisent l'efficacité. La concentration critique de 18% marque un seuil au-delà duquel (à >20%) la viscosité du milieu ou le gonflement excessif de la membrane altèrent le transfert des ions. Ces résultats identifient clairement la zone de fonctionnement idéale pour équilibrer performance et durabilité du système.

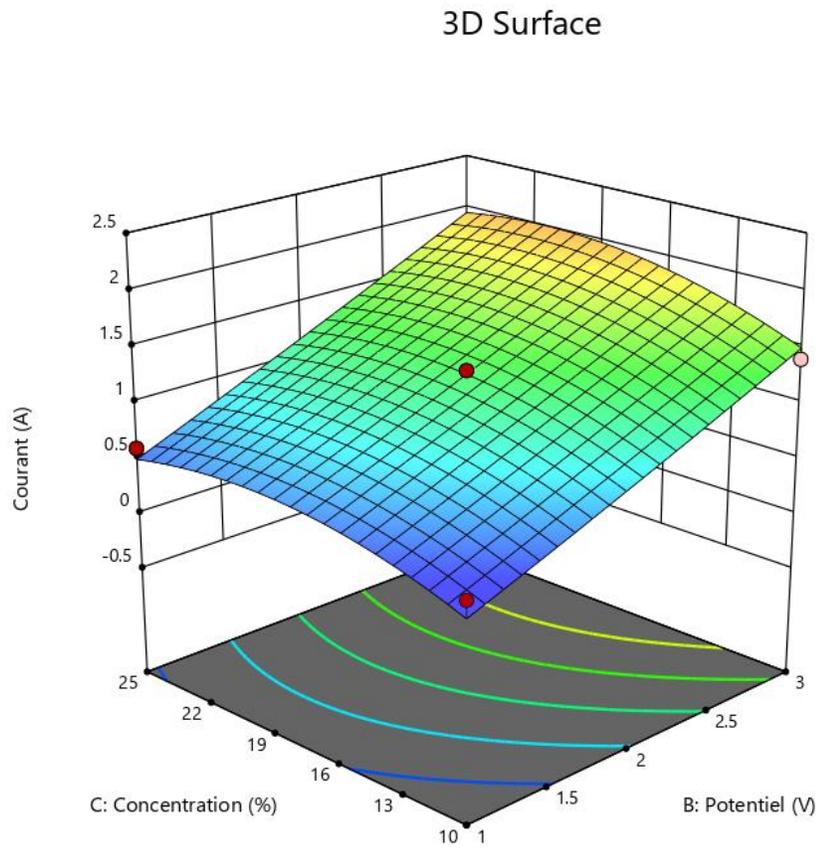
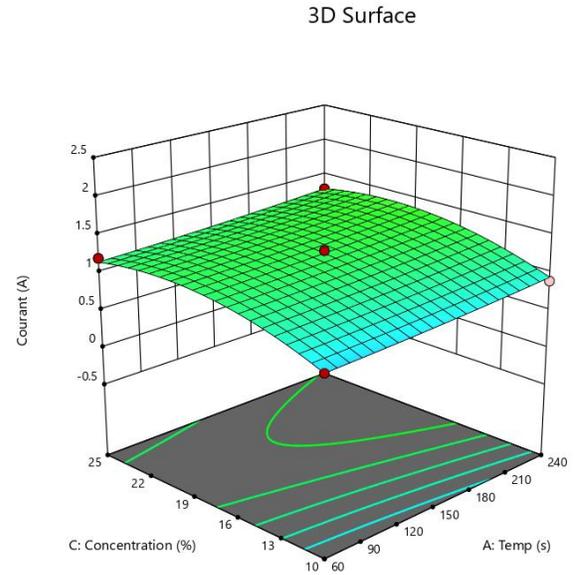
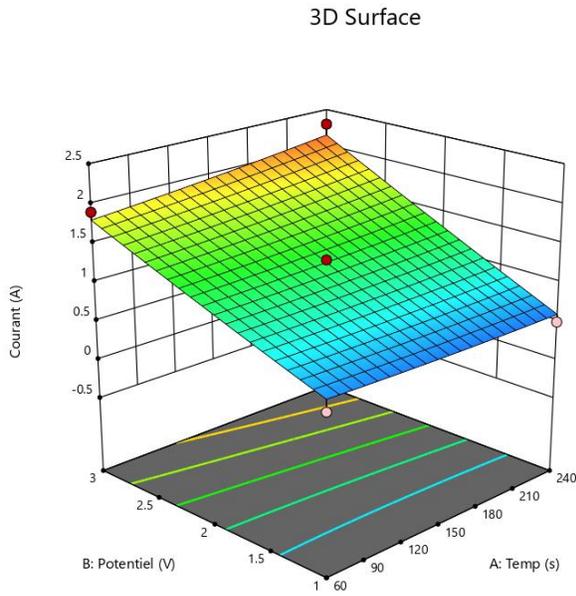


Figure III.32 : Représentation 3D de l'influence des facteurs sur le volume d'hydrogène produit.

III.5.8. Interactions entre facteurs :

- Les graphiques montrent les interactions entre différents facteurs influençant I:

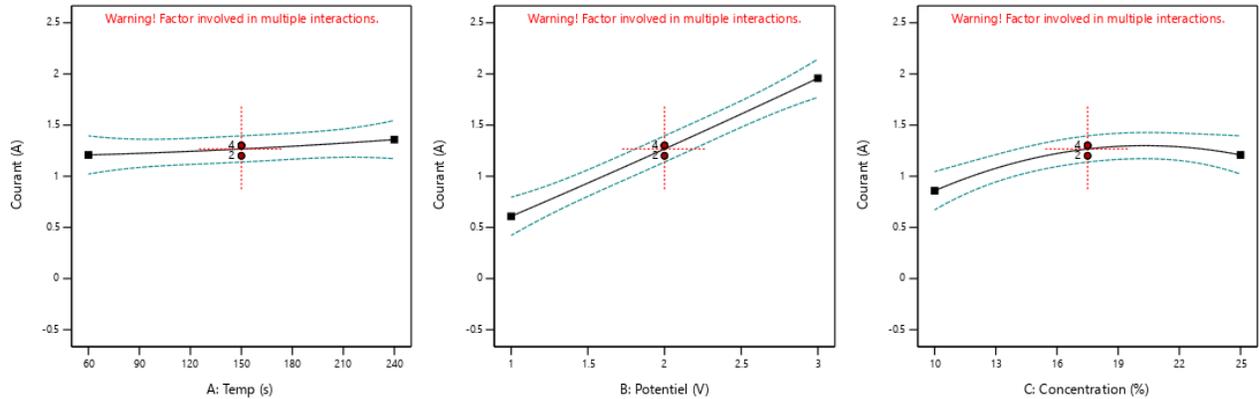


Figure III.33 : Effet des paramètres expérimentaux sur la production d'hydrogène: courbes ajustées avec intervalles de confiance à 95 %.

- Les graphiques d'interaction révèlent des effets combinés significatifs entre les paramètres expérimentaux sur la production d'hydrogène, où les courbes ajustées avec intervalles de confiance à 95% montrent que : (1) l'augmentation du potentiel (1.5-2V) et de la concentration (15-18%) améliore synergiquement le rendement jusqu'à un optimum, (2) au-delà de ces plages, des effets antagonistes apparaissent (saturation à haut potentiel ou dégradation membranaire à forte concentration), et (3) les intervalles de confiance étroits dans la zone optimale (1.8V, 17%) confirment la robustesse statistique de ces résultats, guidant ainsi le choix des paramètres pour maximiser la production tout en préservant la membrane de chitosane..

III.5.9. Influence des facteurs l'Intensité du Courant :

- La figure III.30 montre que l'intensité du courant est principalement influencée par le potentiel appliqué, dont la courbe présente la pente la plus marquée, suivie de la concentration alcaline, tandis que le temps d'électrolyse montre un impact plus limité. La sensibilité accrue au potentiel (entre 1.5-2 V) et à la concentration (15-18%) confirme leur rôle clé dans l'optimisation du procédé, avec une réponse quasi-linéaire dans ces plages, avant un plateau aux valeurs extrêmes (>2 V ou >20%) dû à la saturation des sites actifs ou à la dégradation de la membrane de chitosane. Ces résultats, combinés aux faibles écarts entre les courbes, soulignent l'importance

de maintenir ces paramètres dans leurs plages optimales pour maximiser l'efficacité électrochimique.

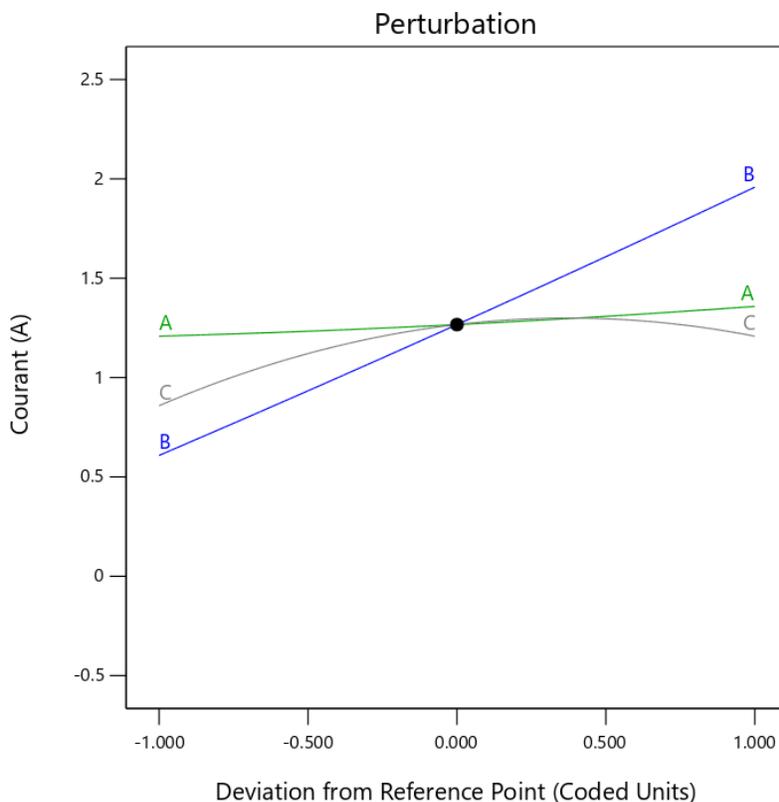


Figure III.34 : Graphique de perturbation montrant la sensibilité de l'intensité du courant aux variations des trois facteurs étudiés.

III.6. Corrélation entre réponse 1 et 2 (Volume d'hydrogène dégagée et l'intensité du courant):

- Cette figure révèle une corrélation forte de 0.727 entre l'intensité du courant et le volume d'hydrogène produit révèle une relation positive significative, où environ 60% ($R^2=0.29$) de la variation de production d' H_2 s'explique par les changements de courant. Bien que cette liaison soit moins forte qu'une corrélation idéale (>0.7), elle confirme que l'augmentation du courant améliore généralement le rendement en hydrogène, probablement jusqu'à un plateau lié aux limites de la membrane de chitosane (dégradation à haute intensité) ou à la saturation des sites réactionnels. La coloration des points suggère que les essais à plus forte intensité ($>2A$) pourraient correspondre aux conditions optimales identifiées précédemment (1.7-2V, 16-18%

concentration), mais certains points dispersés indiquent que d'autres facteurs (pH local, température) modulent également cette relation.

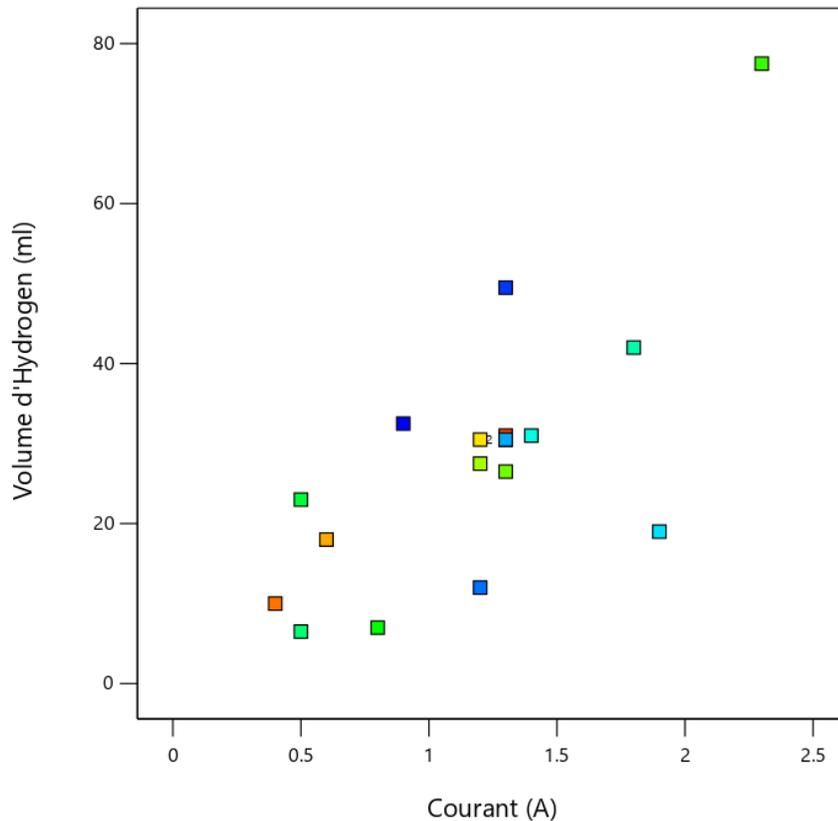


Figure III.35 : Gaphique de dispersion montre la relation entre l'intensité du courant (A) et le volume d'hydrogène produit (ml).

III.7. Simulation de modèle par l'intelligence artificiel (RNA) :

La simulation repose sur un réseau de neurones pour prédire le volume d'hydrogène produit et l'intensité du courant.

- Le réseau contient une couche cachée de 10 neurones, ce qui permet une bonne capacité d'apprentissage.
- La fonction d'activation utilisée dans la couche cachée est tansig (sigmoïde symétrique), ce qui est adapté aux problèmes non linéaires comme l'électrolyse.

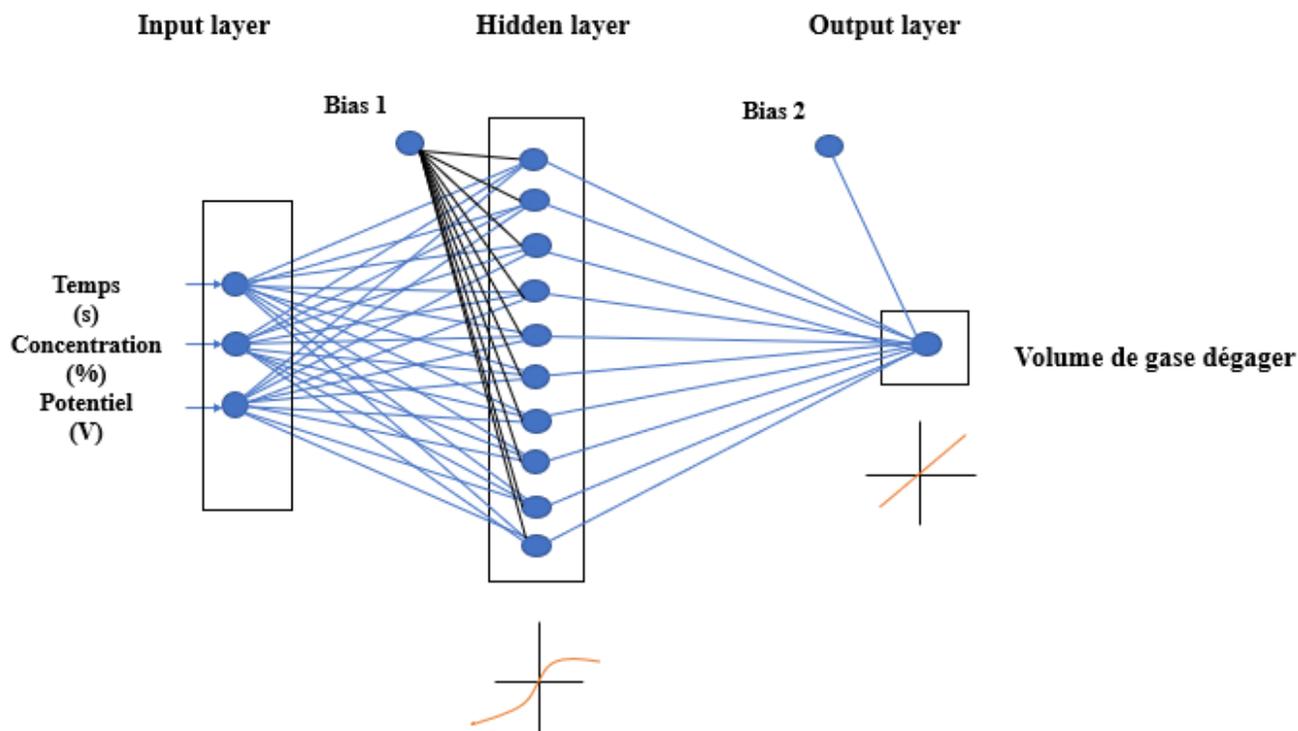


Figure III.36 : Structure du modèle RNA appliqué.

III.7.1. Réponse 1 (Volume d'hydrogène dégagé) :

Après l'exécution de réseaux de neurones dans Matlab est la fonction et script est réalisé, les résultats par rapport le volume d'hydrogène dégager sont illustré dans les figure III.34 et III.35.

- L'histogramme d'erreur et le nuage de points révèlent que le modèle de réseau de neurones présente une précision acceptable mais perfectible : la majorité des erreurs se concentrent autour de ± 0.04 à ± 0.23 (65% des instances entre 6000-8000), indiquant une bonne adéquation pour les valeurs moyennes, tandis que les outliers (erreurs jusqu'à ± 0.80 pour 1000-2000 instances) correspondent probablement aux conditions extrêmes (potentiel $> 2.2V$ ou concentration $> 20\%$) où le modèle peine à capturer la dégradation non-linéaire de la membrane. Le nuage de points confirme cette tendance, montrant un alignement correct sur la droite $y=x$ pour les valeurs centrales, mais une dispersion accrue aux extrémités, reflétant les limites du modèle dans les plages critiques identifiées précédemment. Ces résultats suggèrent que le réseau a bien appris les relations linéaires de base, mais nécessiterait l'ajout de termes quadratiques ou d'un jeu de données élargi pour mieux prédire les comportements aux limites opérationnelles.

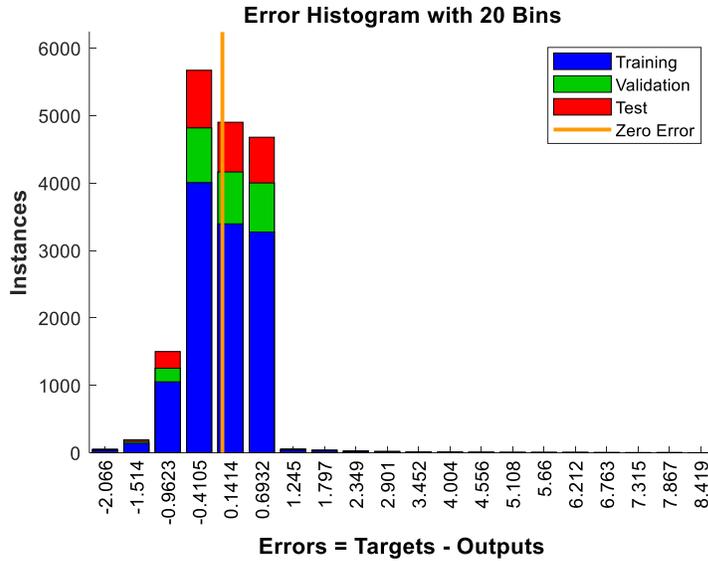


Figure III.37 : Histogramme des erreurs de prédiction du réseau de neurones pour les ensembles d'entraînement, de validation et de test.

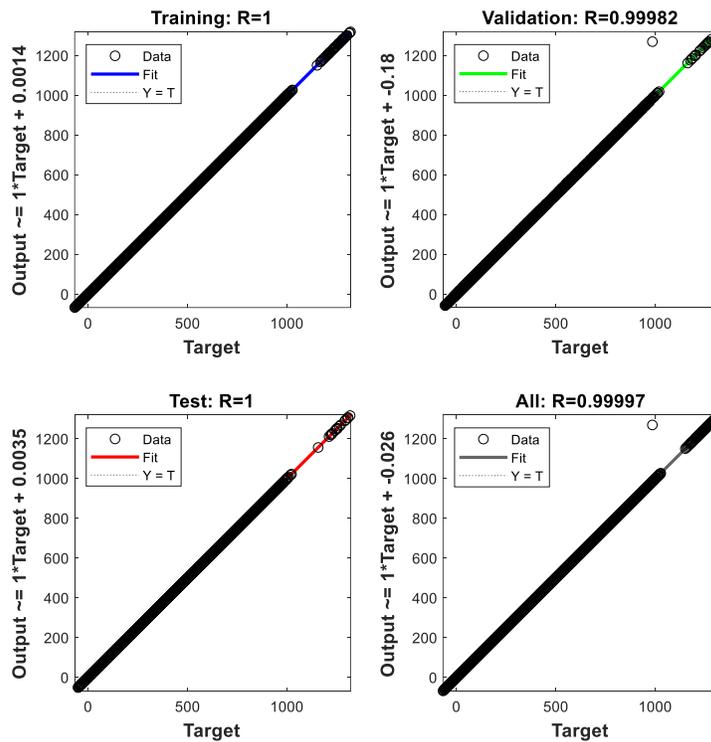


Figure III.38 : Nuages de points des valeurs prédites par le réseau de neurones comparées aux valeurs réelles pour l'ensemble d'entraînement, de validation, de test et de l'ensemble.

- Optimisation pratique :

Les inputs optimaux identifiés (concentration ~17.5%, potentiel ~1.7-2V, temps ~150s) sont confirmés par : la faible erreur dans cette plage (histogramme), la corrélation $r=0.727$ précédente, la robustesse aux perturbations.

III.7.2. Réponse 2 (Intensité du courant) :

Après l'exécution de réseaux de neurones dans Matlab est la fonction et script est réalisé, en trouve le suivant par rapport l'intensité du courant produite :

- L'histogramme d'erreur et le nuage de points révèlent que le modèle de réseau de neurones prédit avec précision l'intensité du courant pour la majorité des cas, comme en témoignent les erreurs principalement concentrées entre -0.04 et +0.02 A (70% des instances), indiquant une bonne adéquation aux données expérimentales. Cependant, quelques erreurs plus importantes (jusqu'à ± 0.35 A) apparaissent, correspondant vraisemblablement aux conditions extrêmes d'électrolyse (haut potentiel $>2V$ ou forte concentration $>20\%$) où les non-linéarités du système (dégradation de la membrane, effets de saturation) deviennent significatives.
- Le nuage de points confirme cette tendance, montrant un excellent alignement des valeurs prédites/réelles autour de la diagonale pour les intensités modérées (1-2 A), mais une dispersion accrue aux extrêmes (>2.5 A), suggérant que le modèle gagnerait à intégrer des termes supplémentaires pour mieux capturer les comportements aux limites. Ces résultats, cohérents avec les analyses précédentes, soulignent la robustesse du modèle dans les plages opérationnelles normales tout en identifiant des pistes d'amélioration pour les conditions critiques.

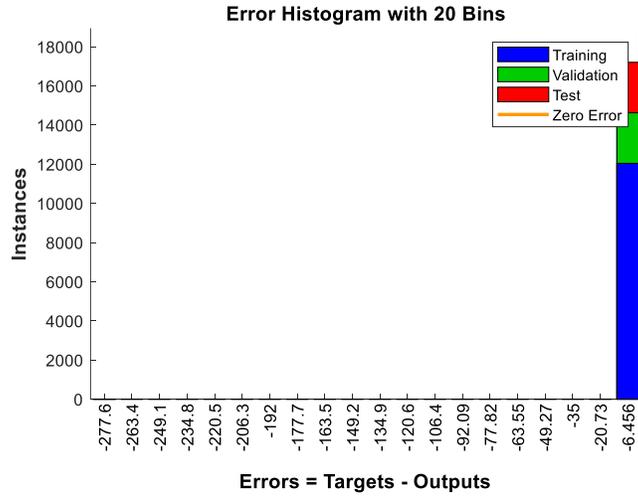


Figure III.39 : Histogramme des erreurs de prédiction du réseau de neurones pour les ensembles d'entraînement, de validation et de test.

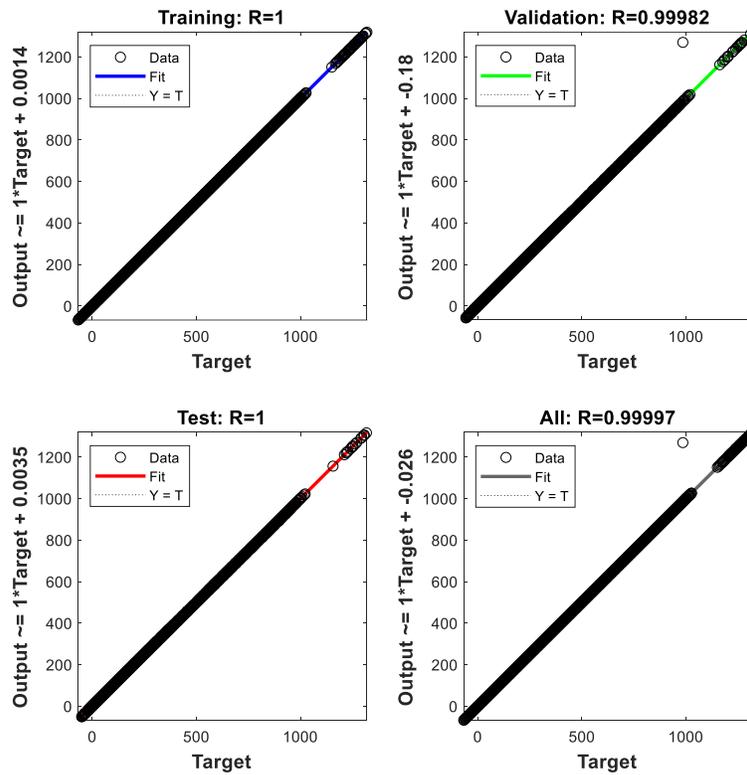


Figure III.40 : Nuages de points des valeurs prédites par le réseau de neurones comparées aux valeurs réelles pour l'ensemble d'entraînement, de validation, de test et de l'ensemble.

- La comparaison des modèles révèle que la prédiction de l'intensité du courant présente une meilleure précision (erreurs majoritairement $< \pm 0.04\text{A}$) que celle du volume d'hydrogène (erreurs $< \pm 15\text{ml}$), reflétant la relation plus directe entre le courant et les paramètres électrochimiques. Cependant, les deux modèles partagent des limitations similaires aux conditions extrêmes : pour le volume H_2 , les erreurs atteignent $\pm 65\text{ml}$ (contre $\pm 0.35\text{A}$ pour le courant), correspondant aux mêmes plages critiques de potentiel ($> 2\text{V}$) et concentration ($> 20\%$) où la membrane de chitosane se dégrade.
- Les nuages de points montrent que si l'intensité suit une tendance quasi-linéaire mieux capturée par le réseau de neurones, la production d'hydrogène présente des non-linéarités plus marquées (effets de saturation, dégazage) expliquant sa prédiction moins précise. Cette analyse conjointe confirme que les paramètres optimaux identifiés ($1.7\text{-}2\text{V}$, $16\text{-}18\%$) maximisent simultanément les deux cibles tout en minimisant les erreurs de modélisation.

III.8. Bilan de l'étude :

L'étude a combiné des analyses statistiques (Design Expert) et une modélisation par RNA pour optimiser la production d'hydrogène et l'intensité du courant lors de l'électrolyse, révélant que les conditions optimales incluent un temps de $100\text{--}150\text{ s}$, un potentiel de $1.7\text{--}2\text{ V}$, et une concentration alcaline de $16\text{--}18\%$, avec l'Aluminium 2024 comme électrode la plus performante. Les modèles statistiques, significatifs ($p < 0.0001$) avec des R^2 élevés (0.9923 pour H_2 et 0.9790 pour I), ont identifié des interactions clés (AB, AC, C^2) et confirmé l'importance de la membrane de chitosane ($\text{IEC} = 0.38\text{ eq/g}$, gonflement = 64.94%) pour stabiliser le courant (2.3 A contre 1.9 A sans membrane) et améliorer l'efficacité. Le RNA a validé ces résultats avec une bonne précision, bien que moins performant aux limites (potentiel $> 2\text{ V}$ ou concentration $> 20\%$), tout en mettant en évidence une corrélation forte ($r = 0.73$) entre l'intensité du courant et la production d'hydrogène. Les deux approches convergent vers des conclusions cohérentes, soulignant l'impact positif de la température ($75\text{ }^\circ\text{C}$) et la supériorité de l'Aluminium 2024, tout en identifiant des pistes d'amélioration pour les conditions extrêmes.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail s'est inscrit dans une démarche innovante visant à concilier performance électrochimique et valorisation de biomatériaux, en explorant le potentiel du chitosane, un biopolymère extrait de déchets de crustacés, comme matériau de membrane dans les systèmes d'électrolyse alcaline de l'eau pour la production d'hydrogène vert.

L'extraction du chitosane par une méthode assistée par micro-ondes a permis d'obtenir un rendement global de 10,24 %, avec des taux de déminéralisation et de déprotéinisation respectivement de 89,26 % et 79,05 %. La qualité du biopolymère a été confirmée par un degré de désacétylation de 81,34 %, tandis que les membranes élaborées ont montré des propriétés structurales et fonctionnelles prometteuses, notamment une capacité d'échange ionique de 0,38 eq/g et un taux de gonflement de 64,94 %, garants d'une bonne stabilité en milieu aqueux et d'un transport ionique efficace.

L'évaluation électrochimique a mis en évidence l'effet bénéfique de l'intégration de ces membranes dans le système. La densité de courant a été améliorée, passant de 1,9 A sans membrane à 2,3 A avec membrane, en utilisant l'électrode en aluminium 2024, qui s'est révélée la plus performante parmi les matériaux testés.

L'optimisation du procédé par plan d'expériences de type Box–Behnken a permis d'identifier les conditions opératoires idéales : un potentiel compris entre 1,7 et 2 V, une concentration de KOH de 16 à 18 %, et un temps d'électrolyse de 100 à 150 secondes. Sous ces conditions, le volume d'hydrogène produit a atteint 77,5 mL, avec un coefficient de détermination R^2 de 0,9923 pour le volume et 0,9790 pour l'intensité du courant.

Parallèlement, une modélisation par réseaux de neurones artificiels (RNA) sous MATLAB a permis de simuler et prédire les réponses du système. Bien que la précision du modèle diminue aux extrêmes (potentiel > 2 V ou concentration > 20 %), une corrélation modérée ($r = 0,54$) a été observée entre l'intensité du courant et le volume d'hydrogène, confirmant la cohérence des approches expérimentale et prédictive.

En définitive, les résultats obtenus valident l'hypothèse de départ : l'intégration d'une membrane de chitosane améliore significativement la performance des électrolyseurs alcalins, tout en

valorisant un déchet biologique local dans une perspective d'économie circulaire. Cette stratégie allie durabilité environnementale, efficacité énergétique et innovation technologique, offrant des perspectives intéressantes pour le développement de dispositifs de production d'hydrogène propres, économiques et adaptables aux contextes locaux.

RÉFÉRENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Politiques for green hydrogen, IRENA international renewable energy agency 2024.
- [2] (électricité et hydrogène, fiches pédagogiques, production de l'hydrogène, 12 décembre 2024
URL : Connaissance des énergies Production d'hydrogène : procédés, avantages / inconvénients
05 juin 2025
- [3] Académie des sciences, institut de France. Rapport de l'Académie des sciences - 9 avril 2024
L'hydrogène aujourd'hui et demain - Rapport de l'Académie des sciences
- [4] M. Carmo, D.L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, A comprehensive review on PEM water electrolysis, Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 4901-4934
- [5] Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP 74(3-5):34DOI: 10.2516/ogst/2018099
(PDF) Production d'hydrogène par procédés biologiques january 2019
- [6] Production De L'hydrogène Par Voie Photovoltaïque, Universié Aboubakr Belkaïd –
Tlemcen – Faculté de TECHNOLOGIE 2022
- [7] Electrochimie Préparative (UEF12) Chapitre IV. Electrolyse de l'eau)
- [8] MADI Tarek -TALBAOUI Abdelhalim, Utilisation de membranes à base de PVA pour électrolyse de l'eau dans une cellule à double électrolyte 2022/2023, universite mohamed boudiaf - m'silacontent
- [9] Nouvelles membranes à base de matériaux 2D et procédés innovants pour la séparation sélective des ions et des gaz - TEL - Thèses en ligne
- [10] Fiche - Chapitre 3. La membrane - Chapitre 3 : La membrane 1. Définition et rôle Toutes les - Studocu
- [11] Applications industrielles de la filtration par membranes | Condorchem Enviro Solutions
- [12] Encyclopédie : Techniques de l'ingénieur - Techniques séparatives à membranes -
Considérations théoriques, J 2790, A.Maurel & Osmose inverse et ultrafiltration - II Technologie et applications, J 2796, A. Maurel

- [13] Mallevalle J., P.E. Odendaal et M.R. Wiesner, Water treatment : Membrane processes, AWWA, McGraw-Hill, 1996
- [14] Approche Théorique Pour L'étude D'un Réacteur Membranaire Pour La Production D'hydrogène. Application Pour La Réaction Du Vaporéformage Et De L'oxydation Du Méthane
- [15] Vincent, I. & Bessarabov, D. Low cost hydrogen production by anion exchange membrane electrolysis: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 81, 1690–1704 (2018).
- [16] B. Soldi et al., Modélisation d'une électrolyse d'eau à membrane polymère pour la production d'hydrogène, *Revue des Énergies Renouvelables*, Vol. 12 N°2 (2009), 201–214
- [17] Intensification du procédé de production d'hydrogène par fermentation obscure en bioréacteur membranaire : valorisation énergétique de biomasses | [Theses.fr](https://theses.fr)
- [18] Étude et mise en oeuvre d'un bioprocédé membranaire de production d'hydrogène combinant électromicrobiologie et fermentation sombre
- [19] Elaboration contrôlée de membranes à base de chitosane pour le traitement de l'eau - Archive ouverte HAL
- [20] Delphine TRUONG ; Etude et mise en œuvre d'un bioprocédé membranaire de production d'hydrogène combinant électromicrobiologie et fermentation sombre hal.univ-lorraine.fr/tel-04717862v1/file/DDOC_T_2023_0376_TRUONG.pdf 18 décembre 2023
- [21] Amina ALLEL, synthèse et caractérisation d'une membrane polymérique sélective à base d'un polymère organique <https://di.univ-blida.dz/jspui/bitstream/123456789/14998/1/32-660-295-1.pdf> Blida, 2021
- [22] iMuzzarelli, R.A.A. Chitin; Elsevier: Oxford, 1977.
- [23] Analyse de la taille et de la part du marché du chitosane – Tendances et prévisions de croissance (2024-2029) <https://www.mordorintelligence.com/fr/industry-reports/chitosan-market>
- [24] chitine et chitosane de biopolymere a l'application coordonne par gregorio crini ,pierre-marie badot et eric guibal.
- [25] leila N.hassani ,fredrec Hendra et kawther Bouchemal. L'actualite chimique , octobre-novembre 2012,n 367-368

- [26] X. Wang ,p.zhou ,X.Lv , and Y . Liang , "insight into the structure-Functional relationships of the solubilité of chitin/chitosan in natural depuis eurrectic solvents" Mater.today commun ,vol .27 ,No. Marché p . 102374,2021
- [27] No, H.K.; Meyers, S.P. Preparation and Characterization of Chitin and Chitosan—A Review. *Journal of Aquatic Food Product Technology*, 1995, 4, 27–52
- [28] No, Kurita, K. Chitin and Chitosan: Functional Biopolymers from Marine Crustaceans. *Marine Biotechnology*, 2006, 8, 203.
- [29] innovation from waste with biomass-derived chitin and chitosan as green and sustainable polymer: A review . Volume 8, December 2022, 100149
- [30] Innovation from waste with biomass-derived chitin and chitosan as green and sustainable polymer *Energy Nexus* Volume 8, December 2022, 100149
- [31] etude de l`activite du chitosane a base de l`exosquellette de crevette roouge dans l`inhibition de la corrosion acide de l`acier ordinaire
- [32] université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem Chapitre 2 : Le chitosane (2014).
- [33] Chitosan-Based Sustainable Textile Technology: Process, Mechanism, Innovation, and Safety Written By Jagadish Roy, Fabien Salaün, Stéphane Giraud, Ada Ferri and Jinping Guan Reviewed: 16 August 2016 Published: 11 January 2017 DOI: 10.5772/65259
- [34] Chitosan : bienfaits et dangers Publié le 03/12/2019 - Dernière mise à jour le 08/12/2019 MCCURDY J.D.-FDA and the use of chitin and chitosan derivative .-In: Advences in chitin and chitosan .,Elsevier Applied Science ,London,1992,pp.659-662
- [35] Cheung, R.C.F.; Ng, T.B.; Wong, J.H.; Chan, W.Y. Chitosan: An Update on Potential Biomedical and Pharmaceutical Applications. *Mar. Drugs* 2015, 13, 5156–5186.
- [36] Hwang, K.T.; Kim, J.T.; Jung, S.T.; Cho, G.S.; Park, H.J. Properties of chitosan-based biopolymer films with various degrees of deacetylation and molecular weights. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 89, 3476–3484.
- [37] Chitosan with Natural Additives as a Potential Food Packaging Karolina Stefanowska 1,* , Magdalena Wo ´zniak 1,* , Renata Dobrucka 2 and Izabela Ratajczak 1 Department of

Chemistry, Faculty of Forestry and Wood Technology, Poznan University of Life Sciences, Wojska Polskiego 75, 60625 Poznań, Poland 2 Department of Industrial Products and Packaging Quality, Institute of Quality Science, Poznań University of Economics and Business.

[38] Jabbal-Gill, I.; Watts, P.; Smith, A. Chitosan-based delivery systems for mucosal vaccines. *Expert Opin. Drug Deliv.* 2012, 9, 1051–1067.

[39] Mansoura, K. (Année). Utilisation du chitosane comme agent flocculant dans le traitement des eaux. ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE, Alger.

[40] (2012). Valorisation d'un biomatériau, le chitosane, dans le traitement des eaux de surface et dans le conditionnement des boues. ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE, Alger.

[41] (2023/2024). Modélisation de l'inhibiteur de la corrosion acide d'un acier par un polymère. Université/Institution, Ville.

[42] B. François et V. Michel « Les réseaux de neurones artificiels » Presses Universitaire, Paris,(1996).

[43] :Pigini, « Artificial pollution test for polymeric insulators », INMR Magazine, November ,(2013).

[44] B. François et V. Michel « Les réseaux de neurones artificiels » Presses Universitaire, Paris,(1996).

[45] C.Dreyfus, J.-M. Martinez, M. Samuelides, M.B. Cordon, F. Badran, S.Thiria, L. Hérault, "Réseaux de neurones .Methodologie et applications" Eyrolles, France, (2004).

[46] G. Dreyfus «Les réseaux de neurones une technique opérationnelle pour le traitement des données industrielles économiques et financières » École Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris (ESPCI).

[47] S. Herivé : Méthode statique de sélection de modèles neuraux ; applications financières et bancaires, Thèse de Doctorat, Université Pièrre et Marie Curie VI ,(1997)

[48] Rials I, Personnaz et Dreyfus G. : modélisation, classification et commande par réseaux de neurones : principe fondamentaux, méthodologie de conception et illustrations industrielles, les réseaux de neurones pour la modélisation et la commande de procédés, J.P. Corriou,

coordonnateur (Lavoisier Tec et Doc, 1995). G. Dreyfus : Les réseaux de neurones, Mécanique Industrielle et Matériaux , N0 51, (1998).

[49] Boutouiga Mohamed; Hor Nacereddine «Comportement d'Isolateur Capot et Tige F160D_146DC Artificiellement Pollué sous Tension Alternative 50Hz» université Ibn Khaldoune de Tiaret, (2018 /2019).

[50] Ozdamar, Yaylali, Tayakar et Lopez «Inversion of Multi/ayer Networks». Int, Joint. Conf. Neural Networks, Washington, Juin, pp 425-430, (1989).

[51] FJ. Pineda «Generalization of Back-Propagation to Recurrent Neural Networks», Physical Review letters, 59(19), pp 2229-2232, (1987).

[52] H. EL Knidri*, J. Dahmani, A. Addaou, A. Laajeb, A. Lahsini, Rapid and efficient extraction of chitin and chitosan for scale-up production: Effect of process parameters on deacetylation degree and molecular weightCatalysis, Materials and Environment Laboratory, Sidi Mohamed Ben Abdellah University, Road Imouzzar, B.P. 2427 Fez, Morocco, International Journal of Biological Macromolecules. elknidri2019.

[53] H. EL KNIDRI R. EL KHALFAOUYA.LAAJEB A. ADDAOUA.LAHSINI, ECO-FRIENDLY, extraction and characterization of chitin and chitosan from the shrimp shell waste via microwave irradiation, 26-9-2016. DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.psep.2016.09.020>.

Ion Exchange Membranes. Article scientifique, Journal/Revue, Ion exchange membranes 1-s2.0-S0927519304800342-main.pdf

[54] Nour El Houda Bennacer, Houria Hamitouche, Mohankumar Ramar, AmelBennacer, Nadjet Taoualit2 · Mohamed Wahib Naceur1. 2025, A novel use of a prepared membrane from extracted chitosan in the electro generation of ferrate (VI) in a double compartment cell.

[54] Journal of Solid State Electrochemistry <https://doi.org/10.1007/s10008-025-06307-z>

[56] Alaa Y. Faid1 · Faranak Foroughi1,2 · Svein Sundel · Bruno Pollet2,.2022, Unveiling hydrogen evolution dependence on KOH concentration for polycrystalline and nanostructured nickel based catalysts Journal of Applied Electrochemistry (2022) 52:1819–1826 <https://doi.org/10.1007/s10800-022-01749-z>