

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Université Saad DAHLAB BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département Génie des Procédés**



En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité : Génie Chimique**

Intitulé du mémoire

**Electrodéposition de composites à base du  
Chitosane sur une surface métallique pour  
lutter contre la corrosion acide**

**Présenté par :**

**BOUDALI KAOUTHER  
DJAHMOUN SGHIR AHLEM**

**Encadré par :**

**Dr. HAMITOCHE.H**

Année universitaire : 2024/2025.

في هذا العمل، تم استخراج كيتوسان عالي الجودة من قشور الروبيان باستخدام طريقة جديدة تعتمد على الاستخلاص بمساعدة الموجات الدقيقة. أظهرت النتائج معدل إزالة المعادن بنسبة ٩٤٪، ومعدل إزالة البروتينات بنسبة ٧٨٪، ودرجة نزع الأسيتيل بنسبة ٧٧٪ (DDA).

بطريقة كهربائية كيميائية، في حين (rGO) تم تحضير الغرافين والغرافين المختزل باستخدام طريقة كيميائية، بدرجة أكسدة (GO) تم الحصول على أكسيد الغرافين نجاح تخليق المشتقات الكربونية FTIR و UV-Vis بلغت ٠,٧٣. وقد أكدت تحاليل الثلاثة.

تم تحضير أفلام مركبة من الكيتوسان ومشتقات الكربون بواسطة الترسيب الكهربائي GO. وتُظهر هذه الأفلام التصاقاً جيداً مع الغرافين، ولكن تماسكاً أضعف مع. ولا تزال مسامية الأفلام عاملاً يحتاج إلى تحسين.

**الكلمات المفتاحية:** الكيتوسان، أكسيد الغرافين، أكسيد الغرافين المختزل، الاستخلاص بمساعدة ميكروويف، الترسيب الكهربائي، الالتصاق.

### Abstract:

In this work, high-quality chitosan was extracted from shrimp shells using a novel microwave-assisted extraction method. The results show a demineralization rate of 94%, a deproteinization rate of 78%, and a DDA of 77%.

Graphene and reduced graphene oxide (rGO) were synthesized electrochemically, while graphene oxide (GO) was obtained by a chemical method, with an oxidation degree of 0.83. UV-Vis and FTIR analyses confirmed the successful synthesis of the three carbon-based derivatives. Chitosan/carbon derivative composite films were fabricated by electrodeposition. They exhibit good adhesion with graphene but weaker cohesion with GO. The porosity of the films remains a parameter to be optimized.

**Key words:** chitosan, graphene, graphene oxide (GO), reduced graphene oxide (rGO) extraction microwave-assisted, electrodeposition, adhesion

## **Résumé :**

Dans ce travail, un chitosane de haute qualité a été extrait de carapaces de crevettes par une nouvelle méthode extraction assistée par micro-ondes , les résultats présentes un taux de déminéralisation de 94 %, un taux de déprotéinisation de 78% et un DDA de 77 %.

Le graphène et le graphène réduit (rGO) ont été synthétisés par voie électrochimique, tandis que l'oxyde de graphène (GO) a été obtenu par méthode chimique, avec un taux d'oxydation de 0,83. Les analyses UV-Vis et FTIR ont confirmé la réussite de la synthèse des trois dérivés carbonés. Des films composites chitosane/dérivés carbonés ont été élaborés par électrodéposition. Ils présentent une bonne adhérence avec le graphène, mais une cohésion plus faible avec le GO. La porosité des films reste un paramètre à optimiser.

**Mot clé :** Chitosane, Graphène, Oxyde de graphène (GO), Oxyde de graphène réduit (rGO), Extraction assistée par micro-ondes, Électrodéposition, Adhésion



## **REMERCIEMENT :**

*Avant toute chose, je rends grâce à Allah, Le Tout-Puissant, Le Très-Miséricordieux, pour m'avoir accordé la santé, la patience et la force tout au long de ce travail. C'est par Sa volonté que j'ai pu mener à bien ce mémoire.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Madame H. Hamitouche, mon encadrante, pour sa disponibilité, ses conseils précieux, son suivi rigoureux et son soutien constant. Son encadrement m'a été d'une grande aide à chaque étape de ce travail.*

*Je remercie sincèrement Monsieur R. Issadi pour son accueil au sein de son laboratoire, ainsi que pour son accompagnement, ses conseils techniques et scientifiques, et sa confiance.*

*Je remercie également l'ensemble du personnel du laboratoire, pour leur soutien matériel et moral, ainsi que leur disponibilité.*

*Je n'oublie pas mes collègues et amis pour leur esprit d'équipe, leur soutien et les moments partagés durant cette période.*

*Enfin, je remercie chaleureusement ma famille, en particulier mes parents, pour leur amour, leurs encouragements et leurs prières constantes, qui m'ont porté dans les moments les plus difficiles.*





# Dédicace



À Allah

Le Tout-Puissant, Le Clément, Le Miséricordieux, qui m'a accordé la force, la patience et la sagesse tout au long de ce parcours.

À ma très chère mère

Pour son amour inconditionnel et ses prières sincères.

À mon cher père

Pour ses encouragements, sa patience et ses sacrifices silencieux.

À ma seule sœur

**AMEL**, pour sa tendresse et sa présence irremplaçable.

À mes frères

**CHAWKI** et **ZAKI**, pour leur soutien et leur affection fraternelle.

À mes amies fidèles

**FATIMA**, **HAFSA**, **NOUR**, **ZAINAB** pour leur présence bienveillante et leur amitié sincère.

À ma binôme Ahlem

Pour sa collaboration précieuse, sa patience et son engagement tout au long de ce travail.

À toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce modeste mémoire.

**KAOUTHER**



# Dédicace



## À Allah,

Le Très-Haut, pour la force, la patience et la guidance qu'Il m'a accordées tout au long de ce travail.

## À ma chère maman,

La personne qui a toujours été là pour moi, qui m'a soutenu dans chaque étape, chaque fatigue, chaque difficulté. Celle qui m'a encouragé, réconforté, et surtout qui m'a offert un foyer chaleureux même pendant ma vie universitaire.

Merci pour ta patience, ton amour inconditionnel, et ton immense sacrifice.

Ce travail t'est dédié, du fond du cœur.

## À mon cher papa

Source de sagesse, de force et de sérénité. Merci pour ton soutien discret mais constant, pour tes sacrifices silencieux et ta confiance en moi, même dans les moments les plus difficiles. Ton exemple m'a toujours inspiré à donner le meilleur de moi-même.

À mes sœurs **Meriem**, **Amina**, **Sabrina**, à mon frère **Aïssa**, ainsi qu'à **Chaïma**, **Hafsa** et **Hichem**, pour leur soutien, leurs encouragements et leur présence réconfortante tout au long de ce parcours. Merci du fond du cœur.

À **Kawthar**, mon binôme dévoué, pour son sérieux, sa patience et son travail tout au long de ce projet.

Et à toutes les personnes qui m'ont soutenue de près ou de loin, merci pour votre aide précieuse.

**AHLEM**

## TABLE DES MATIÈRES

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>13</b>
<b>CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>15</b>
1.1.Définition de la corrosion :.....	15
1.2.Processus de la corrosion : .....	15
1.2.1. La corrosion chimique :.....	15
1.2.2. La corrosion électrochimique :.....	15
1.2.3. Morphologies de la corrosion :.....	16
1.3.Moyens des Protection contre la corrosion : .....	16
1.3.1. Protection par inhibiteurs de corrosion : .....	17
1.3.2. La protection électrochimique :.....	17
1.3.3. La protection par revêtements :.....	17
1.4.La protection par revêtement organique.....	18
1.5.Les revêtements inorganiques .....	18
1.6.Les polymères synthétiques dans les revêtements organiques anticorrosion :.....	19
1.7.Toxicité polymères synthétiques : .....	19
1.8.Les biopolymère :.....	20
1.8.1. L'origine de la chitine : .....	20
1.8.2. Les formes polymorphes de la chitine et leurs propriétés :.....	21
1.8.3. Sources de chitosane : .....	22
1.8.4. Les paramètres moléculaires de chitosane : .....	22
1.8.5. Propriétés de chitosane en solution : .....	24
• La viscosité :.....	24
1.8.6. Biologiques du chitosane : .....	25
• Propriétés de biocompatibilité .....	25
1.8.7. Propriétés physicochimiques des films de chitosane .....	25
1.8.8. Méthodes d'extraction de la chitine et du chitosane :.....	26
1.8.9. Méthodes conventionnelles d'extraction du chitosane : .....	28
1.8.10. Extraction assistée par micro-ondes : une alternative prometteuse.....	28
1.8.11. Optimisation du protocole d'extraction : .....	29
1.8.12. Application du chitosane : .....	29
1.9.Définition et principes fondamentaux de l'électrodéposition : .....	30
1.9.1. Mécanisme d'électrodéposition du chitosane : .....	32

1.9.2. Influence des paramètres d'électrodéposition sur les films de chitosane : .....	33
1.10. Le graphène : .....	35
1.10.1. Propriétés de graphène : .....	36
1.10.2. Méthodes de synthèse du graphène : .....	37
1.10.3. Les Applications du Graphène : .....	38
1.10.4. Oxyde de Graphène .....	39
1.10.5. Oxyde de Graphene réduit.....	40
1.10.6. Exfoliation chimique : .....	40
1.10.7. Exfoliation électrochimique : .....	41
1.10.8. Revêtements nanocomposites anticorrosifs à base de graphène .....	41
<b>CHAPITRE 2 : MATEREIL ET METHODE .....</b>	<b>43</b>
2.1. Matériels utilisés : .....	43
2.1.1. Réactifs utilisés avec leurs propriétés : .....	43
2.1.2. Matière première : .....	43
2.1.3. Équipements et verreries utilisés : .....	44
2.2. Procédures opératoires : .....	44
2.3. Synthèse du graphène par la méthode électrochimique : .....	46
2.4. Synthèse de l'oxyde de graphène à partir du graphite : .....	47
2.4.1. Exfoliation chimique (méthode d'Hummers modifiée) : .....	47
2.5. Synthèse de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite : .....	49
2.5.1. Exfoliation électrochimique : .....	49
2.6. Synthèse par l'électrodéposition des dépôts chitosane-graphène, chitosane-OG et chitosane-OGr.....	50
2.6.1. Matériel requis : .....	50
2.6.2. Mode opératoire .....	50
2.7. Caractérisations : .....	51
2.7.1. Taux de cendre : .....	51
2.7.2. Teste de biuret : .....	51
2.7.3. Test solubilité : .....	52
2.7.4. La détermination de degré de désacétylation (DDA) : .....	52
2.7.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) : .....	52
2.7.6. La diffraction des rayons X (DRX) : .....	53
2.7.7. Spectroscopie UV-visible : .....	53
<b>CHAPITRE 3 : RESULTAT ET DISSCUTION.....</b>	<b>55</b>

3.1. La calcination :	55
3.1.1. Discussion :	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
3.2. Caractérisation teste de biuret :	56
3.2.1. Discussion :	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
3.3. Caractérisation par FTIR de la chitine et du chitosane et calcul de leur degré de désacétylation (DDA) :	57
3.3.1. Discussion :	60
3.4. Analyse de la chitine et chitosane par diffraction rayon X :	61
3.5. Caractérisation par UV de Graphène et GO et rGO préparé	63
3.5.1. Graphène	63
3.5.2. Oxyde de graphène :	64
3.5.3. Oxyde de Graphène réduit :	65
3.6. Caractérisation analyse FTIR Graphène et GO et rGO :	66
3.6.1. Graphène :	66
3.6.2. Oxyde de graphène :	68
3.6.3. Oxyde de graphène réduit :	70
3.7. Le degré d'oxydation du GO	71
3.8. L'électrodéposition de Graphene et oxyde de graphène et oxyde de graphène réduit avec chitosane sur surface acier au carbone	71
3.9. Optimisation des conditions d'électrodéposition de films chitosane combinés à différents types de graphène	72
3.9.1. Influence de la tension appliquée :	72
3.9.2. Influence de la température :	73
3.9.4. Influence de la distance entre les électrodes :	73
3.9.5. Influence de la durée de dépôt :	73
3.9.6. Influence du type de matériau carboné :	74
3.9.7. Influence de la concentration :	75
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>77</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE:</b>	<b>79</b>

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1.1:</b> Les trois formes polymorphes de chitine.....	21
<b>Figure 1.2 :</b> Sources de chitine et de chitosane. ....	22
<b>Figure 1.3 :</b> Présente la structure de la chitine et Chitosane. ....	23
<b>Figure 1.4:</b> Les étapes de l'extraction du chitosane des exosquelettes de crevettes (en trois étapes).....	28
<b>Figure 1.5:</b> Les avantages d'extraction assistée par micro-onde.....	28
<b>Figure 1.6:</b> Schéma représentatif du montage d'une cellule d'électrolyse. ....	31
<b>Figure 1.7:</b> Représentation des quatre formes allotropiques du carbone sp <sup>2</sup> : graphène, graphite, nanotube, fullerène. ....	36
<b>Figure 1.8:</b> Différentes méthodes de synthèse du graphène (Chua, 2013)......	37
<b>Figure 1.9:</b> Les domaines d'application du graphène. ....	39
<b>Figure 1.10:</b> Structures comparatives du graphène (A), de l'oxyde de graphène (GO) (B) et de l'oxyde de graphène réduit (rGO) (C). ....	40
<b>Figure 2.1:</b> Les étapes de l'extraction du chitosane par méthode chimique. ....	44
<b>Figure 2.2:</b> micro-onde utilisé .....	45
<b>Figure 2.3:</b> Schéma de la synthèse électrochimique du graphène.....	47
<b>Figure 2.4:</b> Les étapes d'exfoliation chimique. ....	48
<b>Figure 2.5:</b> Evolution de l'exfoliation électrochimique en fonction du temps.....	49
<b>Figure 2.6:</b> Schéma du dispositif d'électrodéposition du chitosane/nano matériaux sur acier au carbone .....	51
<b>Figure 2.7:</b> Principe du test de Biuret.....	52
<b>Figure 3.1:</b> Comparaison des résidus solides avant (a) et après (b) déminéralisation par calcination au four muffle. ....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>
<b>Figure 3.2:</b> Test de biuret de UV Avant la déprotéinisation (AV) et Après la déprotéinisation (AP). ....	56
<b>Figure 3.3 :</b> la courbe d'étalonnage du réactif de Biuret.....	57
<b>Figure 3.4 :</b> Spectre infrarouge de la chitine. ....	58
<b>Figure 3.5 :</b> Le spectre infrarouge du chitosane. ....	59
<b>Figure 3.6 :</b> Le spectre infrarouge du chitosane commercial .....	60
<b>Figure 3.7:</b> Spectre DRX de la chitine. ....	62
<b>Figure 3.8 :</b> Spectre DRX du chitosane.....	63
<b>Figure 3.9 :</b> Spectre d'UV de Graphène. ....	64
<b>Figure 3.10 :</b> Spectre d'UV de GO.....	65
<b>Figure 3.11 :</b> Spectre d'UV de rGO.....	66
<b>Figure 3.12 :</b> Analyse FTIR de graphène. ....	67
<b>Figure 3.13 :</b> Analyse FTIR de GO .....	68
<b>Figure 3.14 :</b> Spectre FTIR de rGO.....	70
<b>Figure 3.15 :</b> Effet de la tension appliquée (0V ,5V, 7V, 10V) sur le dépôt de chitosane/graphène sur acier. ....	73
<b>Figure 3.16 :</b> Effet de la durée de dépôt sur la morphologie du revêtement électrodéposé de chitosane/graphène en conditions modérées. ....	74
<b>Figure 3.17 :</b> Comparaison de l'adhérence du revêtement graphène /chitosane (1) et de OGr /CS (2) et OG/CS (3) sur l'acier.....	75



## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 2.1</b> : Les produits chimiques et leurs propriétés.....	43
<b>Tableau 3.1</b> : Comparaison des taux de cendre avant et après la déminéralisation .....	55
<b>Tableau 3.2</b> : Données de la courbe d'étalonnage du réactif de Biuret.....	56
<b>Tableau 3.3</b> : Comparaison spectrale entre la chitine et le chitosane les bandes principales (FTIR).....	59
<b>Tableau 3.4</b> : Analyse FTIR des groupes fonctionnels présents sur le graphène .....	67
<b>Tableau 3.5</b> : Analyse FTIR des groupes fonctionnels présents sur le GO .....	68
<b>Tableau 3.6</b> : Analyse FTIR des groupes fonctionnels présents sur le rGO.....	70

## **LISTE DES ABRÉVIATIONS**

**NACE** : National Association of Corrosion Engineers

**PIB** : Produit Intérieur Brut mondial

**CS** : chitosane

**GO** : oxyde de graphène

**OGr** : oxyde de graphène réduit

**Gr** : le graphène

**DA** : Le degré d'acétylation

**DDA** : Le degré désacétylation

**CVD** : Dépôt chimique en phase vapeur

**UV** : Ultra-violet

**Aq** : Aqueuse

**nm** : Nanomètre

**FTIR** : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**pH** : Potentiel d'Hydrogène

**Vis** : visible

**°C** : Degré Celsius

**KDa** : Kilo dalton (unité de masse)

**pKa** : potentiel d'acidité

## INTRODUCTION GENERALE

La corrosion constitue un processus naturel irréversible responsable de la dégradation progressive des matériaux métalliques sous l'effet de réactions chimiques et électrochimiques, conduisant à la formation de produits stables tels que les oxydes et les hydroxydes. Ce phénomène, omniprésent dans les environnements industriels et naturels, engendre des répercussions considérables tant sur le plan économique que sur les plans environnemental et sécuritaire. Selon la NACE (National Association of Corrosion Engineers), le coût annuel mondial lié à la corrosion est estimé à environ 3,4 % du produit intérieur brut (PIB). De nombreux paramètres influencent son intensité, notamment le pH, l'humidité relative, la température, ainsi que la composition de l'environnement. En milieu acide, les métaux présentent une réactivité accrue, rendant indispensable le recours à des stratégies de protection adaptées. Parmi les solutions innovantes, l'utilisation de revêtements à base de biopolymères naturels suscite un intérêt croissant en raison de leur caractère durable et respectueux de l'environnement.

Parmi ces biopolymères, le chitosane se distingue comme un matériau prometteur. Issu de la désacétylation partielle de la chitine, il s'agit d'un polysaccharide composé d'unités répétées de D-glucosamine et de N-acétyl-D-glucosamine. Sa structure chimique, riche en groupements fonctionnels tels que les amines primaires ( $-NH_2$ ) et les hydroxyles ( $-OH$ ), lui confère une capacité à interagir avec les substrats métalliques, favorisant ainsi la formation de films protecteurs homogènes. Dans le but d'améliorer ses propriétés barrières, mécaniques et anticorrosion, des formes carbonées dérivés du graphite — notamment le graphène, l'oxyde de graphène (GO) et l'oxyde de graphène réduit (rGO) — ont été incorporés à la matrice polymérique[1].

Ce choix repose sur les propriétés distinctes de ces matériaux :

Le graphène présente une excellente conductivité électrique, une très grande surface spécifique et une bonne stabilité mécanique, ce qui en fait un candidat idéal pour renforcer la matrice polymère.

L'oxyde de graphène (GO) riche en groupes fonctionnels oxygénés (hydroxyles, carboxyles, époxydes), offre une meilleure dispersion dans les milieux aqueux et interagit fortement avec les groupes fonctionnels du chitosane, favorisant l'homogénéité du composite.

L'oxyde de graphène réduit (rGO) présente un équilibre intéressant entre les propriétés du graphène et celles de l'oxyde de graphène, alliant conductivité et réactivité chimique modérée. Cette étude compare le graphène, le GO et le rGO afin d'identifier lequel de ces formes confère la meilleure efficacité anticorrosion lorsqu'il est incorporé dans un revêtement de chitosane déposé électrochimiquement sur un substrat métallique.

**L'objectif principal de ce travail** est de développer un revêtement composite à base de chitosane et des formes carbonées pour la protection contre la corrosion en milieu acide. Pour atteindre cet objectif général, plusieurs objectifs spécifiques ont été définis :

- Extraire le chitosane à partir de carapaces de crevettes en utilisant une méthode innovante basée sur l'assistance par micro-ondes, afin d'obtenir un biopolymère de haute qualité, biodégradable et à faible impact environnemental.
- Préparer différents types des formes carbonées à partir du graphite, notamment Le graphène, L'oxyde de graphène (GO) et l'oxyde de graphène réduit (OGr).
- Réaliser l'électrodéposition de ces composites sur un substrat métallique
- Tenter de tester la résistance à la corrosion des films obtenus dans un milieu acide, en observant notamment leur adhérence, leur porosité et leur stabilité.

Notre manuscrit est subdivisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique portant sur la problématique de la corrosion et la préparation des revêtement biopolymère comme le chitosane plus les différents formes carbonées dérivés du graphite (le graphène, l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphène réduit).

Le deuxième chapitre est consacré aux travaux expérimentaux réalisés en laboratoire. Il décrit tout d'abord l'extraction du chitosane à partir de carapaces de crevettes rouges, suivie de l'exfoliation chimique du graphite en oxyde de graphène (GO), ainsi que la préparation du graphène (G) et de l'oxyde de graphène réduit (OGr). Ensuite, il aborde la synthèse et la caractérisation de différents dépôts composites à base de chitosane combiné à ces formes carbonés : graphène–chitosane, oxyde de graphène–chitosane (GO-CS) et oxyde de graphène réduit–chitosane (OGr-CS), obtenus par la technique d'électrodéposition sur une surface métallique

Le troisième chapitre expose les résultats des expériences et leur interprétation, nous terminons par une conclusion générale et quelques perspectives de notre travail.

# CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

## 1.1. Définition de la corrosion :

La corrosion est une réaction physico-chimique entre un métal, qui joue le rôle d'électrode, et son environnement. En milieu liquide, cette réaction se produit entre le métal et une solution corrosive appelée électrolyte. Elle entraîne une modification des propriétés du métal, pouvant aller jusqu'à sa dégradation. Ce phénomène s'accompagne souvent d'un courant électrique spontané, dû au déplacement des électrons sans besoin de source externe [2].

## 1.2. Processus de la corrosion :

### 1.2.1. La corrosion chimique :

Appelée corrosion sèche, est une réaction d'oxydoréduction qui se produit directement entre le métal (phase solide) et des gaz corrosifs présents dans l'atmosphère, tels que l'oxygène, le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), le dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ) ou l'hydrogène sulfuré ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Elle ne nécessite pas la présence d'un électrolyte et ne s'accompagne pas d'un transfert de charges électriques à grande échelle. Les échanges d'électrons ont lieu localement entre les atomes réactifs, sans génération de courant électrique. Ce type de corrosion se manifeste souvent dans des environnements secs ou faiblement humides, et la formation de rouille peut résulter de l'action combinée de ces gaz acides [2].

### 1.2.2. La corrosion électrochimique :

Appelée corrosion humide, est le mécanisme de corrosion le plus courant, notamment en milieu aqueux. Elle implique une double réaction d'oxydo-réduction :

- La réaction d'oxydation d'un métal est appelée réaction « anodique ».
- La réaction de réduction d'un agent oxydant est appelée réaction « cathodique ».

Où un oxydant (comme  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}^+$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ ) est réduit. Ces deux réactions sont indissociables et nécessitent la présence d'un électrolyte pour permettre le transport des ions, ainsi qu'un chemin conducteur pour le déplacement des électrons, générant ainsi un courant électrique naturel. Ce type de corrosion est très fréquent dans les environnements marins, industriels ou acides, et il représente une cause majeure de dégradation des infrastructures métalliques [2].

### 1.2.3. Morphologies de la corrosion :

La corrosion peut se manifester sous différentes formes, selon les conditions environnementales et les caractéristiques du matériau.

- ❖ **Corrosion uniforme** : Il s'agit d'une perte de matière relativement homogène sur toute la surface du métal. Ce type de corrosion est fréquent sur les métaux exposés à des milieux acides.
- ❖ **Corrosion galvanique** : Aussi appelée corrosion bimétallique, elle résulte de la mise en contact de deux métaux différents dans un électrolyte. Une pile électrochimique se forme, accélérant la dégradation du métal le moins noble.
- ❖ **Corrosion caverneuse** : Elle apparaît dans les zones confinées, telles que les fentes ou interstices, où l'accès à l'oxygène est limité. Cette différence d'aération crée une cellule électrochimique locale qui attaque sélectivement le métal dans ces zones.
- ❖ **Corrosion par piqûres** : Ce type de corrosion, localisé et souvent difficile à détecter, est provoqué par certains anions, notamment les ions chlorure. Il affecte généralement les métaux protégés par une fine couche d'oxyde, créant des cavités de petites dimensions.
- ❖ **Corrosion intergranulaire** : Elle correspond à une attaque sélective au niveau des joints de grains du métal. Elle est souvent causée par la précipitation de phases secondaires lors de traitements thermiques.
- ❖ **Corrosion sélective** : Ce phénomène concerne l'oxydation préférentielle d'un des éléments d'un alliage, ce qui conduit à une structure métallique affaiblie et poreuse.
- ❖ **Corrosion par érosion** : Elle résulte de l'action combinée d'une réaction électrochimique et d'une usure mécanique due à un écoulement rapide de fluide. Elle est fréquente dans les systèmes de tuyauterie ou les pompes.
- ❖ **Corrosion sous contrainte** : Ce type de corrosion se manifeste par l'apparition de fissures dues à l'interaction entre une contrainte mécanique (interne ou externe) et un environnement chimique agressif [2].

### 1.3. Moyens des Protection contre la corrosion :

Lutter contre la corrosion, c'est essentiel à chaque étape, de la conception des équipements jusqu'à leur entretien quotidien. Même s'il existe plusieurs méthodes pour s'en protéger, toutes ont le même but : éviter que les matériaux ne se dégradent, et ainsi prolonger leur durée de vie. La corrosion est causée par des réactions électrochimiques qui abîment le métal il faut donc limiter la circulation des électrons entre deux zones du métal, ce qui empêche son attaque. Comme la corrosion se produit à cause de l'interaction entre le métal (ou l'alliage)

et son environnement (souvent un liquide conducteur), plusieurs solutions peuvent être utilisées pour s'en protéger :

- Protection par inhibiteurs de corrosion.
- Protection électrochimique.
- La protection par revêtements.

### **1.3.1. Protection par inhibiteurs de corrosion :**

Elle est réalisée par l'addition d'un composé chimique appelé l'inhibiteur de corrosion, soit comme protection permanente ou temporaire (stockage, nettoyage ou décapage). Un inhibiteur est un produit chimique ajouté à faible concentration dans l'électrolyte (le milieu corrosif), stopper ou ralentit le processus de corrosion sans affecter les caractéristiques physico-chimiques, en particulier la résistance mécanique d'un métal placé dans ce milieu [3].

### **1.3.2. La protection électrochimique :**

La protection électrochimique est une méthode efficace pour prévenir la corrosion des métaux en contrôlant les réactions électrochimiques à leur surface. Elle repose sur le principe de modification du potentiel du métal à protéger, afin de le rendre thermodynamiquement moins susceptible à l'oxydation. Deux techniques principales sont couramment utilisées :

- ✓ ***La protection cathodique*** : qui consiste à faire du métal à protéger une cathode en le connectant soit à une anode sacrificielle (plus facilement oxydable), soit à une source de courant imposé. Dans les deux cas, la corrosion est déplacée vers une autre zone (l'anode), protégeant ainsi le métal ciblé.
- ✓ ***La protection anodique*** : qui est applicable à certains métaux comme l'aluminium ou l'acier inoxydable. Elle vise à maintenir le métal dans un état passif, en le polarisant anodiquement de manière contrôlée pour former et stabiliser un film protecteur à sa surface [3].

### **1.3.3. La protection par revêtements :**

Le terme revêtement regroupe généralement deux grandes catégories : d'une part, les revêtements organiques, incluant les peintures et les chemisages composites (ou liners), et d'autre part, les revêtements inorganiques, tels que les revêtements métalliques et ceux à base de liants cimentaires. Avant de détailler les différentes familles de revêtements, il est important de rappeler les principes fondamentaux de la protection anticorrosion par revêtement [4].

#### **1.4. La protection par revêtement organique**

Les revêtements organiques sont des matériaux composites composés d'une matrice polymère (organique) dans laquelle sont dispersés des pigments et des charges. Appliqués sur un support métallique, ces revêtements forment une couche protectrice adhérente, grâce aux propriétés mécaniques du film et à son aptitude à se fixer au métal. Plusieurs couches peuvent être superposées pour répondre à différentes fonctions :

- Une couche primaire fortement adhérente à l'acier.
- Une couche externe résistante aux agressions mécaniques.
- Une couche intermédiaire pour assurer la cohésion du système [4].

Parmi les revêtements organiques, les peintures sont les plus courantes. Elles sont généralement appliquées sous forme liquide, pâteuse ou en poudre, puis durcissent pour former une pellicule solide et protectrice.

#### **1.5. Les revêtements inorganiques**

Les revêtements inorganiques regroupent différents types de matériaux comme les métaux, les composés réfractaires (oxydes, carbures, nitrures) ou encore ceux à base de ciment. Ils sont souvent utilisés pour protéger les surfaces métalliques contre la corrosion. Parmi eux, les revêtements métalliques sont formés d'une couche de métal résistant dans le milieu d'usage. En plus de la protection anticorrosion, ils peuvent aussi jouer d'autres rôles comme empêcher la formation de bactéries (effet antibactérien) ou de dépôts marins (effet antifouling). Selon leur nature, ces revêtements protègent le métal soit par un effet cathodique (le métal de revêtement est plus noble), soit par un effet anodique (le revêtement est moins noble et se sacrifie pour protéger le substrat). La différence entre ces deux mécanismes est particulièrement importante si le revêtement présente des défauts (comme des pores). Si le métal déposé est plus noble que le support (effet cathodique), les zones de défaut peuvent provoquer une corrosion localisée du métal de base, souvent invisible à l'œil nu. Ce type d'attaque est redoutable car difficile à détecter. À l'inverse, si le revêtement est moins noble, il se dégrade en premier (on parle d'anode sacrificielle), ce qui protège efficacement le métal sous-jacent. Pour appliquer ces revêtements métalliques, plusieurs techniques existent : projection thermique, dépôts physiques ou chimiques à partir d'une phase gazeuse, dépôt chimique, immersion dans un métal fondu, ou encore électrodéposition [5].

### 1.6. Les polymères synthétiques dans les revêtements organiques anticorrosion :

Les revêtements organiques jouent un rôle essentiel dans la protection des substrats métalliques contre la corrosion. Ils sont constitués d'une matrice polymérique servant de liant, dans laquelle sont dispersés divers pigments, charges et additifs. La matrice organique est généralement formée à partir de polymères synthétiques, qui assurent la formation du film protecteur, l'adhérence au substrat et la résistance aux agressions chimiques et mécaniques de l'environnement. Parmi les polymères synthétiques les plus utilisés dans les formulations de revêtements organiques, on distingue :

- **Les résines époxy** : Polymères thermodurcissables, largement utilisés pour leurs excellentes propriétés mécaniques, leur adhérence au métal, et leur haute résistance chimique. Elles sont très efficaces pour des environnements industriels agressifs.
- **Les résines acryliques** : Réputées pour leur résistance aux UV, leur stabilité de couleur et leur faible jaunissement. Elles sont couramment utilisées dans les peintures à base d'eau, notamment dans les applications extérieures.
- **Les polyuréthanes (PU)** : Offrent une excellente combinaison de flexibilité, de résistance chimique et d'adhérence. Ils sont utilisés pour des structures exposées à des conditions extrêmes (ponts, réservoirs, environnements marins...).
- **Les polyesters** : Fournissent une bonne résistance à l'humidité, à l'abrasion et à la corrosion. Leur structure chimique peut être modifiée pour ajuster les performances selon les exigences du milieu d'utilisation.
- **Les polyoléfines, telles que le polyéthylène et le polypropylène** : Utilisées notamment dans les systèmes de revêtement par extrusion pour pipelines. Leur imperméabilité et leur inertie chimique en font des candidats efficaces pour la protection anticorrosion à long terme.

En complément, l'incorporation de pigments lamellaires (oxydes de fer micacés, silicates, argiles nano composites...) dans la matrice polymérique permet d'améliorer les propriétés barrières du revêtement en augmentant le chemin de diffusion des agents corrosifs (eau, ions chlorures, oxygène) [5].

### 1.7. Toxicité polymères synthétiques :

Les polymères synthétiques, produits en grande quantité (plus de 400 millions de tonnes par an), ont un impact environnemental significatif. Leur persistance dans l'environnement conduit à la pollution, la bioaccumulation et à des risques pour la santé humaine, notamment la

contamination par des microplastiques présents dans l'air, l'eau, les sols, la nourriture et même dans le sang humain. De plus, de nombreux additifs toxiques tels que les phtalates et le bisphénol, utilisés dans ces polymères, peuvent libérer des substances endocrines disruptives, associées à des problèmes de santé comme l'infertilité, l'obésité, le diabète et le cancer. Leur production, leur utilisation et surtout leur mauvaise gestion écologique contribuent ainsi à une dégradation environnementale majeure, avec une projection que d'ici 2050, le plastique pourrait représenter une part importante du budget carbone mondial.

Les recherches actuelles privilégient de plus en plus les biopolymères comme alternatives aux polymères synthétiques dans les revêtements anticorrosion, en raison de préoccupations environnementales, sanitaires et réglementaires [6].

### **1.8. Les biopolymère :**

Un biopolymère est un polymère d'origine naturelle, obtenu à partir de ressources renouvelables, telles que les polysaccharides (par exemple, l'amidon et la cellulose et le chitosane), les protéines (telles que le collagène ou le lactosérum), ou produits lipidiques (comme la cire d'abeille). Ces biopolymères peuvent également être synthétisés chimiquement à partir de monomères issus de ressources naturelles, tels que le polylactide. Ces matériaux présentent de bonnes propriétés écologiques et sont de plus en plus étudiés comme alternatives biodégradables aux plastiques traditionnels dans diverses applications, notamment le conditionnement alimentaire [7].

Parmi ces biopolymères, le chitosane se distingue particulièrement par ses propriétés intéressantes, notamment en matière de protection anticorrosion. C'est dans cette optique que nous nous intéressons à son utilisation comme matrice de revêtement composite, en vue de renforcer la résistance des surfaces métalliques en milieu agressif. Il est important de souligner que le chitosane est obtenu par désacétylation partielle de la chitine.

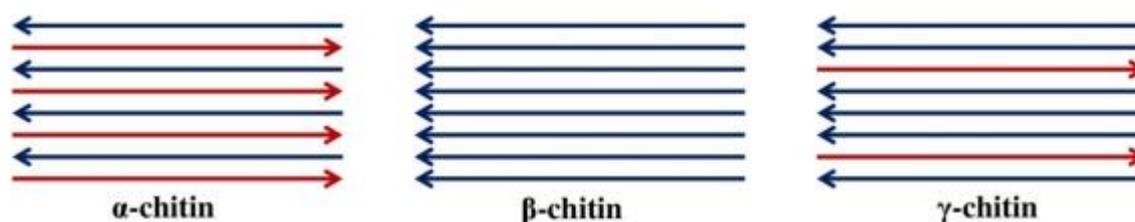
#### **1.8.1. L'origine de la chitine :**

La chitine est le deuxième polysaccharide naturel le plus abondant après la cellulose. Présente dans l'exosquelette des arthropodes, les mollusques et les parois cellulaires des champignons, elle est principalement extraite des carapaces de crustacés et de l'endosquelette de calmars pour des applications industrielles. Ce polymère est constitué d'unités de N-acétyl-D-glucosamine reliées par des liaisons  $\beta(1\rightarrow4)$ , lui conférant une structure similaire à celle de la cellulose [8].

### 1.8.2. Les formes polymorphes de la chitine et leurs propriétés :

La chitine existe sous trois formes polymorphes :

- ❖ **l' $\alpha$ -chitine**, où les chaînes polymères sont antiparallèles la plus abondante dans la nature, Présente dans les coquilles de crustacés (crevettes, crabes) et les champignons structure très stable avec fortes liaisons hydrogène, ce qui la rend insoluble. Cette structure la rend idéale pour des applications nécessitant une grande résistance mécanique, notamment dans les revêtements biomédicaux et les membranes de filtration.
- ❖  **$\beta$ -chitine**, aux chaînes parallèles, Plus souple et plus réactive que l' $\alpha$ -chitine. Trouvée principalement dans les endosquelettes de calmars et seiches présente une flexibilité et une réactivité chimique supérieures, facilitant sa modification pour des applications en biotechnologie.
- ❖  **$\gamma$ -chitine**, un mélange des deux précédentes. Son degré élevé de cristallinité et ses fortes liaisons hydrogène la rendent insoluble dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques. Combinaison des structures  $\alpha$  et  $\beta$ . Certaines chaînes sont parallèles, d'autres antiparallèles. Présente dans certains champignons et insectes offre un équilibre entre rigidité et flexibilité [9].



**Figure 1.1:** Les trois formes polymorphes de chitine.

Le chitosane est un appartenant à la famille des polysaccharides. Ce copolymère de nature linéaire est composé d'unités D-glucosamine (GlcN) et de N-acétyl-D-glucosamine (GlcNAc) reliées par des liaisons glycosidiques de type  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4) (Figure 1). Le chitosane est généralement obtenu par N-désacétylation partielle ou totale de la chitine, l'un des biopolymères naturels les plus abondants dans la biomasse. La chitine est extraite par traitement chimique ou enzymatique des exosquelettes des crustacés, des cuticules des insectes, de l'endosquelette des céphalopodes et de la paroi cellulaire de certains champignons [10].

### 1.8.3. Sources de chitosane :

Le chitosane ne se trouve que rarement dans la nature. Il n'est présent que dans la paroi d'une classe particulière de champignons les Zygomycètes, et chez quelques insectes au niveau de la paroi abdominale des reines termites par exemple [11].

Il n'y a donc pas vraiment de sources primaires de chitosane exploitable, et la source majeure provient de la désacétylation de la chitine obtenue à partir des carapaces de crustacés (crabes, langoustes, crevettes et écrevisses) qui représentent la source naturelle la plus abondante.

Cependant, d'autres sources de chitine (et donc de chitosane) sont apparues au niveau des autres règnes biologiques, elle est signalée dans les parois cellulaires des champignons et de certaines algues chlorophycées, au niveau de l'endosquelette des céphalopodes, ainsi que dans la paroi de certaines levures et bactéries (Figure 1.2).

Le meilleur rendement d'extraction de la chitine est actuellement observé chez les crustacés qui en constituent la principale source au niveau industriel.

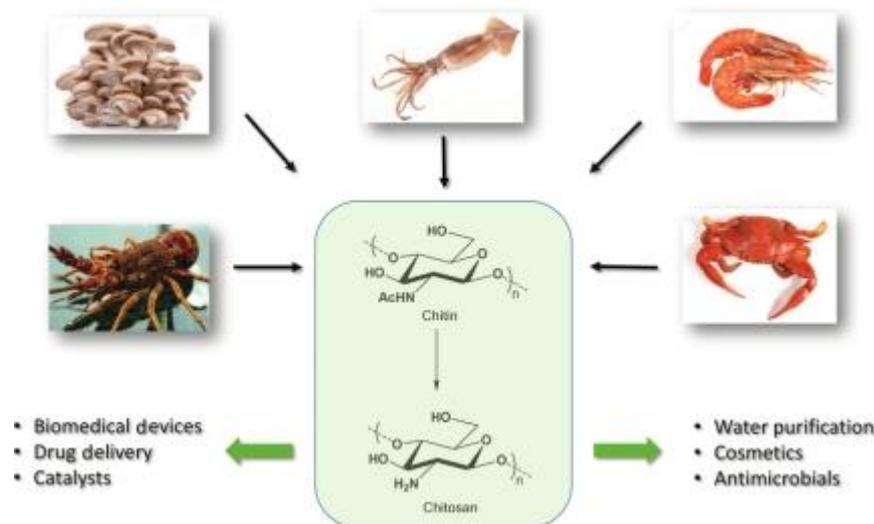
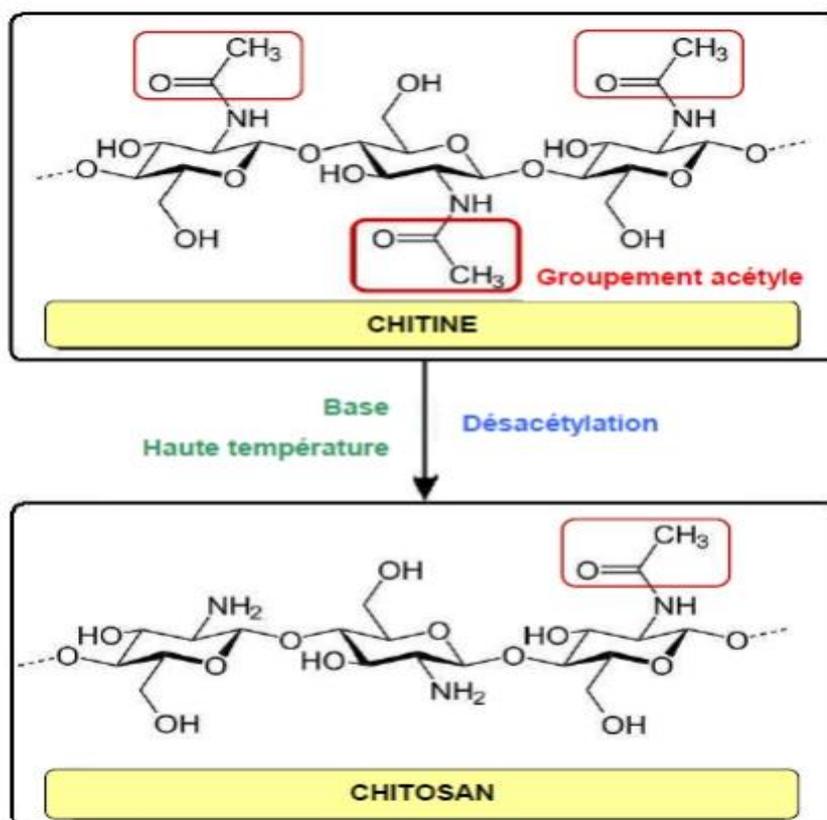


Figure 1.2 : Sources de chitine et de chitosane.

### 1.8.4. Les paramètres moléculaires de chitosane :

Les diverses propriétés attribuées à la chitine et au chitosane sont fortement liées à leurs paramètres moléculaires. Ce lien oblige à connaître de manière précise ces paramètres pour bien comprendre les propriétés physicochimiques et biologiques du chitosane, et en particulier son degré d'acétylation et sa masse molaire [12].



**Figure 1.3 :** Présente la structure de la chitine et Chitosane.

#### Le degré d'acétylation :

Les propriétés électrostatiques, mécaniques, biologiques, physicochimiques, du chitosane dépendent fortement du degré d'acétylation. En effet, en fonction de ce paramètre sont parvenus à définir des intervalles de prédominance de la nature des interactions que possède le chitosane. Ces intervalles sont délimités comme suit :

- Intervalle 1 :  $DA < 20 \%$ . Dans cet intervalle de DA, les chaînes de chitosane ont un caractère polycationique. Les interactions prédominantes sont essentiellement électrostatiques et les chaînes de chitosane sont étirées ;
- Intervalle 2 :  $20 \% < DA < 50 \%$ . Dans cet intervalle intermédiaire, les interactions hydrophiles/hydrophobes se contrebalancent et leurs impacts sur les propriétés sont équilibrés.
- Intervalle 3 :  $DA > 50 \%$ . Dans ce dernier intervalle de DA, les interactions hydrophobes sont fortement prédominantes [12].

#### Masse molaire :

La masse molaire du chitosane, comprise entre 100 et 500 kDa, influence directement ses propriétés physiques (viscosité, adhérence, formation de films). Elle peut être mesurée par des

méthodes comme la viscosimétrie ou la chromatographie d'exclusion stérique couplée à des détecteurs spécifiques. Le choix de la masse molaire dépend de l'application finale : faible pour les usages biomédicaux, élevée pour les revêtements ou l'électrodéposition [12].

### 1.8.5. Propriétés de chitosane en solution :

- Solubilité du chitosane

Le chitosane est un biopolymère dont la solubilité dépend à la fois de sa structure chimique et des conditions du milieu. Sa chaîne contient des groupes fonctionnels (amines, acétamides, hydroxyles, éthers) qui favorisent la formation de liaisons hydrogène interchaînes, rendant le polymère peu soluble en milieu aqueux neutre. En revanche, en présence d'un acide dilué, les groupes amines sont protonés, ce qui génère des répulsions électrostatiques entre les chaînes et favorise leur dispersion en solution. La solubilité du chitosane est également influencée par des paramètres structuraux comme la masse molaire et le degré d'acétylation (DA). Une masse molaire plus faible améliore la solubilité en limitant les interactions intermoléculaires. Quant au DA, son augmentation réduit le nombre de groupes amines protonables, et donc la solubilité. Toutefois, aux alentours de 50 % de DA, le chitosane devient soluble sur une large gamme de pH, traduisant une transition dans ses propriétés physicochimiques. Des études, notamment celles de Sorlier et al., ont montré que cette transition s'accompagne d'une élévation du pKa apparent (pKo), renforçant le caractère cationique du polymère en solution [12].

- Cristallinité :

L'importance de la cristallinité réside dans le fait qu'elle influence plusieurs caractéristiques telles que l'accessibilité des sites internes au sein des chaînes macromoléculaires, elle est déterminée par des analyses de diffraction à rayons X [13], les propriétés de gonflement en milieu aqueux et les propriétés de diffusion [14, 15].

En réalité, le chitosane est habituellement considéré comme une matière semi-cristalline. Il se cristallise dans le système orthorhombique et deux variétés de produits sont identifiées : Le chitosane I (à faible degré de désacétylation, présenté sous forme de sel) présente un désordre plus marqué que le chitosane II (à fort degré de désacétylation, sous forme d'amine libre) [16].

- La viscosité :

Le chitosane à haut poids moléculaire produit généralement des solutions excessivement visqueuses, qui ne sont souvent pas désirables pour le traitement industriel.

Durant le processus de traitement, divers éléments comme le niveau de désacétylation, le poids moléculaire, la concentration de la solution, la force ionique, le pH et la température influencent la viscosité du chitosane. Cette dernière se réduit à mesure que la durée de déminéralisation s'allonge. Dans l'acide acétique, la viscosité du chitosane semble s'accroître lorsque le pH se réduit, tandis que dans le HCl, elle paraît décroître avec une baisse du pH [8].

#### **1.8.6. Biologiques du chitosane :**

- Activité bactériostatique :

Les propriétés physicochimiques et moléculaires du chitosane lui confèrent une capacité d'inhibition contre divers types de bactéries et de champignons. Deux principaux mécanismes expliquant cet effet sont rapportés dans la littérature. La première repose sur le caractère polycationique du chitosane, qui interagit par des forces électrostatiques avec le métabolisme bactérien, perturbant ainsi son fonctionnement. Le second mécanisme implique l'adsorption du chitosane sur l'ADN des bactéries, entravant la transcription de l'ADN en ARN et affectant ainsi leur développement. Il agit différemment sur les bactéries à gram négatif et à gram positif, ces dernières étant généralement plus résistantes. L'efficacité du chitosane varie aussi selon l'âge des bactéries. Toutefois, l'influence de sa masse molaire sur son activité bactériostatique reste débattue dans la littérature [12].

- Propriétés de biocompatibilité

La biocompatibilité est une fonction indispensable des biomatériaux pour leurs applications dans le domaine biomédical. Elle réside dans leur capacité à ne pas produire d'effets toxiques ou nuisibles sur les systèmes biologiques. Cette fonctionnalité peut inclure d'autres aspects des biomatériaux tels que la cytocompatibilité, la non-toxicité. Plusieurs études ont prouvé que cette fonction de biocompatibilité est présente chez le chitosane. En effet, des études menées sous des approches différentes ont confirmé le caractère biocompatible du chitosane pour divers types de cellules [12].

#### **1.8.7. Propriétés physicochimiques des films de chitosane**

- Gonflement des films de chitosane

Le chitosane, en raison de ses propriétés hygroscopiques, gonfle facilement au contact de l'eau, ce qui est crucial pour ses applications biomédicales. Ce gonflement dépend des interactions entre les molécules d'eau et les groupes hydrophiles du polymère, ainsi que de plusieurs paramètres, tels que le degré d'acétylation (DA), la masse moléculaire, la cristallinité,

le pH, la température et l'humidité. Les études montrent que le gonflement des films de chitosane augmente avec la diminution du pH, jusqu'à un seuil où le polymère devient soluble. Par exemple : Dans une solution saline normale et à pH 1.2, les films de chitosane se dissolvent rapidement, un gonflement plus marqué est observé pour les films à masse molaire élevée avec des modifications après 2 h d'immersion pH 1.2, le gonflement diminue après 24 h, dans l'eau distillée, un film avec DA de 48 % présente un gonflement de 49 %. Ces résultats soulignent l'importance des interactions moléculaires et du pH dans la réactivité du chitosane [12].

- Comportement du chitosane en milieu acide

Le chitosane, qui est l'un des rares polyélectrolytes naturels cationiques, a une base faible avec un pKa approximatif de 6,3. Il se solubilise dans un environnement acide grâce à la protonation des groupes amine de la macromolécule. En dessous de ce pKa, les groupes amines se protonent, conférant au chitosane un caractère polyélectrolytique cationique et le rendant soluble dans l'eau acidifiée. Au-delà du pKa, les groupes amines sont déprotonés et le chitosane devient insoluble dans l'eau. Le pKa du chitosane est influencé par le niveau de neutralisation des groupes  $\text{NH}^{3+}$  [16].

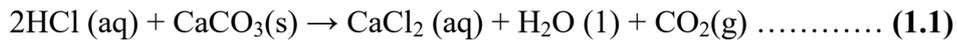
### 1.8.8. Méthodes d'extraction de la chitine et du chitosane :

- Extraction de la chitine

La chitine est présente dans les crustacés, où elle se présente sous la forme de complexes chitine/protéines/minéraux. Plusieurs méthodes d'extraction ont été suggérées pour extraire la chitine des exosquelettes. Habituellement, l'extraction du chitosane est réalisée grâce à une méthode chimique acido-basique qui vise à retirer les protéines, les minéraux et la couleur en trois phases distinctes. Ce protocole commence par un prétraitement des carapaces, comprenant le lavage, le séchage et le broyage. Le produit obtenu est ensuite conservé et stocké. Le processus d'extraction de la chitine se divise en deux phases majeures la déminéralisation et la déprotéinisation, suivies d'une étape supplémentaire de blanchiment ou de décoloration.

- Déminéralisation :

Cette étape consiste à éliminer par un traitement acide sous agitation les 30 à 50 % de carbonate de calcium présentes dans les carapaces des crustacés. Elle se fait à température ambiante, en milieu acide en utilisant :  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCOOH}$  et  $\text{HCl}$  à des concentrations de 1 à 10 M. le  $\text{HCl}$  est le plus couramment employé, suivant la réaction ci-dessous :

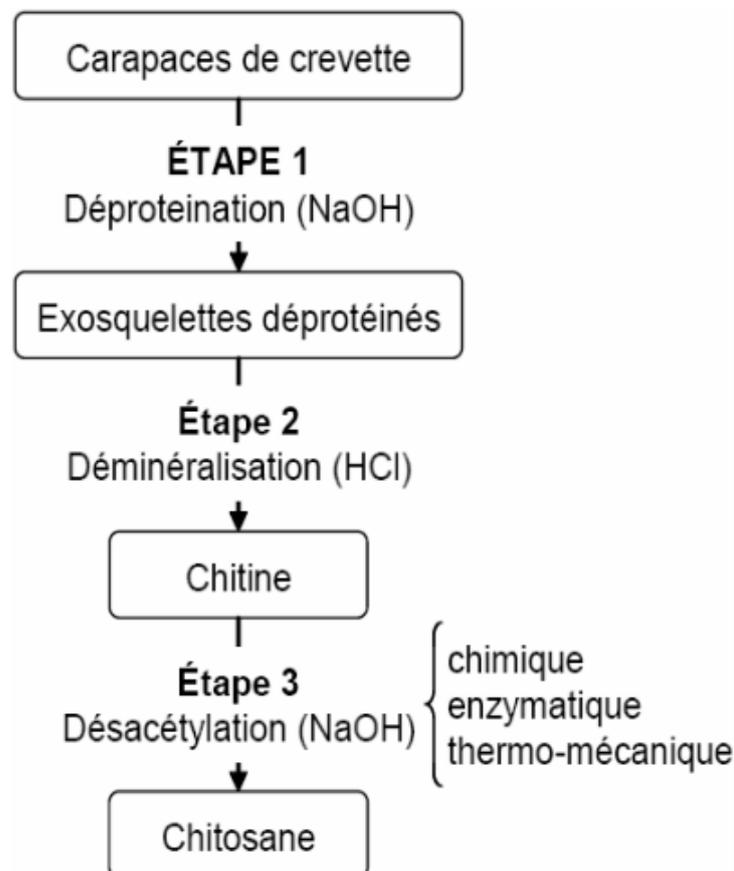


- Déprotéinisation :

Cette étape consiste à éliminer les 30 à 40 % des protéines présents dans la chitine sous forme de chitino-protéines liées par des liaisons covalentes à la chitine dans une solution aqueuse. Elle se fait en milieu basique à température élevée afin de solubiliser les protéines, en utilisant des bases courantes comme :  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}$  ou le plus souvent utilisée  $\text{NaOH}$  [17].

- Décoloration (blanchiment) :

Cette phase facultative est généralement effectuée à l'aide de traitements utilisant des agents oxydants ( $\text{KMnO}_4$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) pour se débarrasser des résidus de pigments présents dans les coquilles, tels que les caroténoïdes. Ce procédé, qui doit être sans incidence sur les caractéristiques physico-chimiques de la chitine et par extension du chitosane, doit durer plus d'une heure pour produire un article blanc acceptable dans le commerce [18].



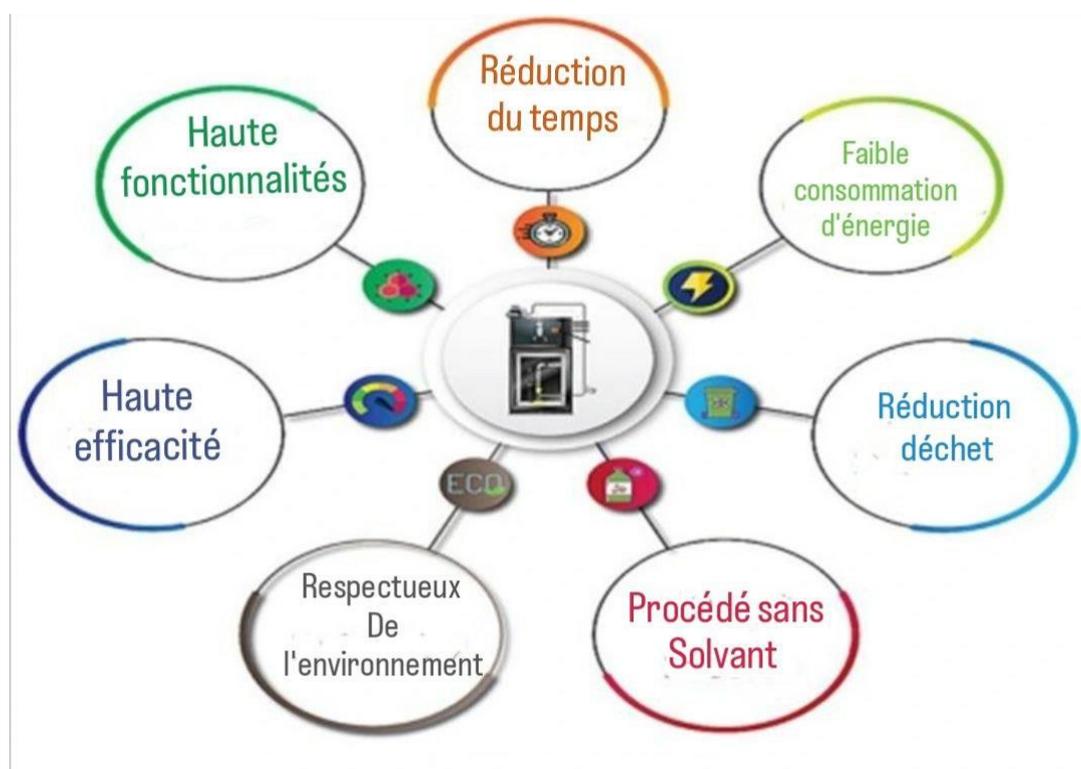
**Figure 1.4:** Les étapes de l'extraction du chitosane des exosquelettes de crevettes (en trois étapes).

### 1.8.9. Méthodes conventionnelles d'extraction du chitosane :

L'extraction alcaline classique du chitosane repose principalement sur l'utilisation de solutions basiques concentrées et de températures élevées afin d'éliminer les minéraux et les protéines, suivie d'une étape de désacétylation [19, 20]. Toutefois, cette approche présente des inconvénients majeurs, notamment une consommation énergétique élevée et un temps de traitement prolongé [21, 22].

### 1.8.10. Extraction assistée par micro-ondes : une alternative prometteuse

En réponse à ces limitations, plusieurs études ont exploré l'utilisation des micro-ondes pour accélérer les différentes étapes d'extraction du chitosane [21, 22]. Contrairement au chauffage conventionnel, où l'élévation de température se fait de manière progressive et hétérogène, le chauffage par micro-ondes permet une montée en température plus rapide et homogène grâce à l'excitation directe des molécules d'eau présentes dans le milieu réactionnel [21].



**Figure 1.5:** Les avantages d'extraction assistée par micro-onde.

### 1.8.11. Optimisation du protocole d'extraction :

El Knidri et ses collègues ont proposé d'abord la déminéralisation avec de l'acide chlorhydrique (HCl 3M) à 650 W, ensuite la déprotéinisation avec de la soude (NaOH 10 %) à 350 W, et enfin la désacétylation avec une solution plus concentrée de soude (NaOH 50 %) à 500 W. Ce procédé permet d'obtenir un chitosane de bonne qualité (avec un degré de désacétylation supérieur à 85 %) en moins de 30 minutes [22]. De leur côté, Ewais et al ont appliqué une méthode similaire sur des carapaces de crevettes, avec des puissances micro-ondes un peu plus élevées de puissance : 750 W pour la déminéralisation, 875 W pour la déprotéinisation et la désacétylation. Leur chitosane avait un degré de désacétylation d'environ 86,6 % et un poids moléculaire bas (14 kDa), ce qui est idéal pour les applications biologiques [23]. Ces deux méthodes montrent que les micro-ondes peuvent rendre l'extraction du chitosane plus rapide, efficace et écologique.

### 1.8.12. Applications du chitosane :

Le chitosane, un biopolymère dérivé de la chitine par désacétylation partielle, présente des propriétés remarquables telles que la biocompatibilité, la biodégradabilité et la non-toxicité. Ces caractéristiques lui confèrent un large éventail d'applications dans divers domaines scientifiques et industriels.

- Application en Protection Contre la Corrosion :

Plusieurs études ont exploré l'utilisation du chitosane comme revêtement protecteur contre la corrosion des métaux. Ait Aghzzaf a développé des microréservoirs d'inhibiteurs de corrosion à base d'argiles naturelles et de chitosane, incorporés dans des peintures anticorrosion. Ses travaux ont montré que ces réservoirs permettent une libération progressive des inhibiteurs, prolongeant ainsi la protection des surfaces métalliques [25].

- Utilisation en Biomédecine :

Gopi D et al ont exploré l'utilisation du chitosane pour la conception de revêtement bioactifs appliqués aux implants médicaux. En modifiant chimiquement le chitosane avec des polymères fonctionnels, ils ont amélioré son adhérence aux surfaces métalliques et renforcé ses propriétés antibactériennes, ce qui en fait un matériau intéressant pour la protection des dispositifs implantables [26].

- Application en Traitement des Eaux :

Le chitosane est également utilisé comme agent de floculation pour l'élimination des métaux lourds et des polluants organiques. Des travaux ont porté sur la fonctionnalisation du chitosane afin d'améliorer ses capacités d'adsorption des contaminants présents dans les eaux industrielles. Ces études ont montré que le chitosane modifié possède une efficacité accrue pour la capture des ions toxiques

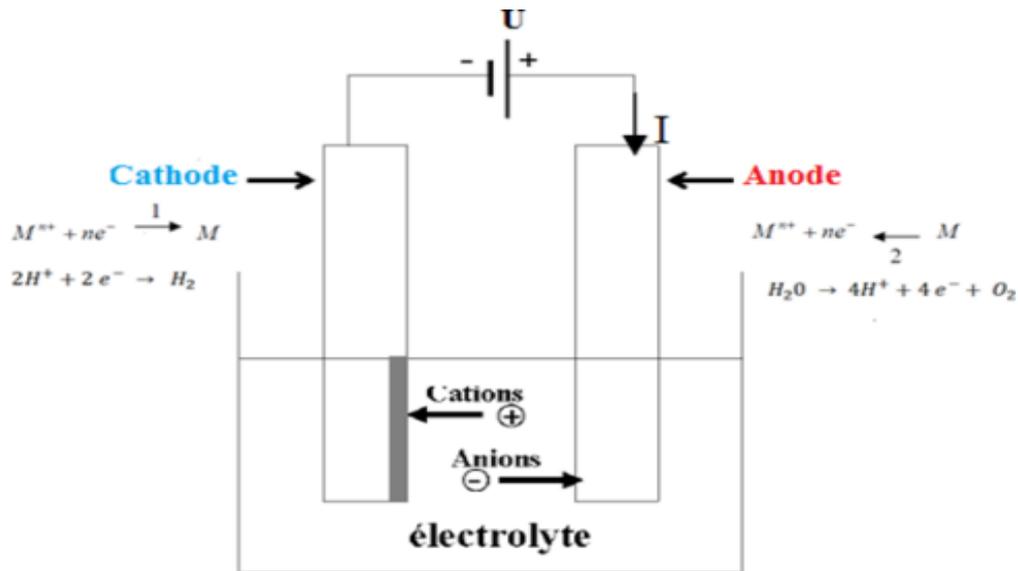
- Utilisation en Agroalimentaire Dans le domaine alimentaire :

Dans le domaine agroalimentaire, le chitosane est de plus en plus valorisé pour ses propriétés fonctionnelles et biologiques. Il est utilisé comme additif, agent de conservation naturel, enrobage comestible, ou encore comme matériau d'emballage biodégradable. Grâce à ses propriétés antimicrobiennes, antifongiques et antioxydantes, il prolonge la durée de conservation des produits frais, limite la contamination microbienne et réduit le recours aux conservateurs chimiques. Sous forme de films ou de revêtements, il permet de créer une barrière contre l'humidité et l'oxygène, ce qui est particulièrement utile pour les fruits, légumes, viandes et poissons. De plus, sa biocompatibilité et sa non-toxicité en font une alternative intéressante aux matériaux plastiques traditionnels dans une optique de durabilité [27].

Par ailleurs, le chitosane présente une aptitude remarquable à l'électrodéposition grâce à sa solubilité en milieu acide et à la présence de groupements amine, facilitant ainsi la formation de films homogènes sur les surfaces métalliques.

### **1.9. Définition et principes fondamentaux de l'électrodéposition :**

L'électrodéposition est une méthode électrochimique utilisée pour déposer une fine couche de matériau sur la surface d'un substrat conducteur. Elle repose sur la réduction d'espèces électroactives dissoutes dans une solution, qu'elle soit aqueuse, organique ou constituée de sels fondus. Le processus implique un système électrochimique comprenant plusieurs éléments. L'électrolyte, généralement un milieu aqueux, assure la conduction ionique nécessaire aux échanges de charges. Deux électrodes sont immergées dans cette solution : l'anode, sur laquelle se produit une réaction d'oxydation (perte d'électrons), et la cathode, aussi appelée électrode de travail, où se produit la réduction des espèces électroactives par gain d'électrons. Un générateur électrique relie ces deux électrodes et assure l'application d'un courant ou d'un potentiel contrôlé, permettant ainsi le déclenchement des réactions électrochimiques. Dans certains cas, une électrode de référence est ajoutée afin de contrôler avec précision le potentiel appliqué à l'électrode de travail, ce qui permet une meilleure reproductibilité des dépôts.

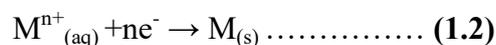


**Figure 1.6:** Schéma représentatif du montage d'une cellule d'électrolyse.

Dans une expérience d'électrodéposition, le substrat agit en tant que cathode dans une cellule électrochimique qui contient un électrolyte chargé d'ions du métal à déposer.

De surcroît, on ajoute fréquemment d'autres espèces à l'électrolyte afin de réguler le pH (un agent tampon), améliorer la conductivité de la solution (un sel porteur) ou optimiser les propriétés des dépôts (des agents complexant ou des additifs). La cellule électrochimique, alimentée par de l'énergie électrique, déclenche des réactions d'oxydo-réduction définies par des couples redox (Ox/Red) qui se manifestent par une transformation chimique impliquant un échange de charge à la frontière entre un conducteur électronique, dénommé électrode, et un conducteur ionique, nommé électrolyte [24].

La réduction des ions métalliques provenant des électrolytes aqueux est à la base de l'électrodéposition des métaux et alliages. À l'interface entre l'électrode et l'électrolyte, un échange électronique a lieu, manifestant un équilibre entre le métal et l'ion métallique :



Cette réaction électrochimique est associée à un potentiel d'équilibre thermodynamique ( $E_{eq}$ ), qui suit la loi de Nernst [Brenner 1963] :

$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \log_{10}[M^{n+}] \dots \dots \dots (1.1)$$

Où :

$E^{\circ}$  : Potentiel standard du couple redox  $Mn^{+}/M$  (V), obtenu à  $P=1\text{atm}$ ,  $T=300^{\circ}\text{K}$ , et  $[Mn^{+}]=1\text{M}$ ,

$R$  : Constante des gaz parfaits ( $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ),

$T$  : Température à laquelle s'effectue la réaction (K),

$n$  : Nombre d'électrons impliqués dans la réaction (I.1),

$F$  : Constante de Faraday ( $F = 96485.34 \text{ C/mole d'électrons}$ ) [24].

### 1.9.1. Mécanisme d'électrodéposition du chitosane :

- Solubilisation du chitosane en Milieu Acide

Le chitosane est un polymère naturel dont les groupes amines ( $-\text{NH}_2$ ) sont protonés en milieu acide ( $\text{pH} < 6$ ) pour former des ions  $-\text{NH}_3^+$ . Cela rend le chitosane soluble dans l'eau acidifiée (ex. acide acétique, HCl).

- Application d'un champ électrique et migration ionique

Lorsqu'un potentiel est appliqué, les molécules de chitosane protonées ( $-\text{NH}_3^+$ ) migrent vers la cathode sous l'effet du champ électrique.

- Réduction de l'eau et augmentation locale du pH à la cathode

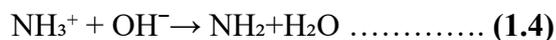
À la cathode, la réaction de réduction de l'eau se produit :



Cette réaction entraîne une augmentation locale du pH au voisinage de la cathode.

- Déprotonation et Précipitation du Chitosane

Avec l'élévation du pH au voisinage de la cathode, les ions  $-\text{NH}_3^+$  du chitosane sont déprotonés en  $-\text{NH}_2$ , ce qui le rend insoluble :



(Le chitosane précipite alors sous forme d'un film adhérent sur la surface de la cathode.)

- Croissance et épaissement du dépôt

Le dépôt de chitosane continue tant qu'il y a assez d'ions  $\text{OH}^-$  pour garder un pH élevé autour de l'électrode. L'épaisseur et la qualité du film déposé dépendent de plusieurs facteurs :

- Le temps de dépôt : plus il est long, plus le film devient épais.
- L'intensité du courant : si elle est trop élevée, le dépôt peut devenir irrégulier.

- La composition de la solution : l'ajout de certains produits, comme des stabilisants ou des nanoparticules, peut améliorer la stabilité et les propriétés du film.
- Séchage et Traitements Post-Dépôt

Après l'électrodéposition, le film de chitosane peut être stabilisé de différentes manières pour améliorer ses propriétés. Un séchage contrôlé permet de renforcer son adhérence à la surface. On peut aussi utiliser des agents chimiques comme le glutaraldéhyde ou le tripolyphosphate pour le réticuler, ce qui le rend plus résistant mécaniquement et chimiquement. Enfin, l'ajout de substances anticorrosion, comme le nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) et le graphène ou des nanoparticules d'oxydes métalliques, peut améliorer la protection du revêtement contre la corrosion [25, 26].

### **1.9.2. Influence des paramètres d'électrodéposition sur les films de chitosane :**

L'électrodéposition du chitosane, un polysaccharide dérivé de la chitine, est un processus électrochimique largement étudié pour la fabrication de revêtements fonctionnels. Ce processus est influencé par plusieurs paramètres, notamment le pH du bain, la concentration en chitosane, la densité de courant, le potentiel appliqué, le type de substrat métallique et la température. Chaque paramètre a un impact direct sur la structure et les propriétés des films déposés. En parallèle, la composition du bain d'électrolyse, le rôle des additifs et les variations de température jouent également un rôle crucial dans la qualité du dépôt et son uniformité.

- Influence du pH et de la concentration en chitosane :

Plusieurs recherches ont montré que le pH et la concentration en chitosane jouent un rôle essentiel dans la qualité du dépôt obtenu. Par exemple, Farghali et al ont observé qu'un pH autour de 4, donc légèrement acide, favorise la solubilité du chitosane en protonant ses groupes amines. Cela permet un dépôt plus homogène sur les surfaces métalliques [30]. En revanche, si le pH est trop bas, le chitosane peut être trop chargé, ce qui nuit à la cohésion du film. De leur côté, Kharitonov et al ont montré que plus la concentration en chitosane est élevée, plus le dépôt devient épais. Mais au-delà d'un certain seuil, la solution devient trop visqueuse, ce qui peut entraîner des dépôts irréguliers [31]. Ce comportement est comparable à ce qu'on observe dans l'électrodéposition des métaux : une concentration trop faible ou trop élevée peut perturber la qualité et l'uniformité du revêtement formé.

- Rôle du potentiel appliqué et de la densité de courant :

Le potentiel appliqué et la densité de courant sont deux paramètres clés qui influencent la formation du film de chitosane. D'après Farghali et al, augmenter le potentiel facilite le déplacement des ions et l'adhésion du chitosane sur la surface métallique [30]. Cependant, si le potentiel est trop élevé, il peut provoquer l'oxydation du polymère, ce qui diminue la qualité d'adhérence du film. De leur côté, Kharitonov et al ont montré que la densité de courant a un effet direct sur l'uniformité du dépôt : si elle est trop faible, le film se forme lentement et reste mince ou bien si elle est trop élevée, le dépôt devient poreux et fragile [31]. Autre travail trouve que la densité de courant influence aussi la taille des grains : à faible densité, les grains sont plus gros et mieux organisés, tandis qu'à forte densité, les grains sont plus fins, mais le film peut perdre en cohésion s'il devient trop poreux. Ces observations montrent l'importance de bien ajuster ces paramètres pour obtenir un revêtement uniforme, adhérent et résistant.

- Effet du type de substrat métallique et de la température :

Selon Farghali et al, l'utilisation de substrats conducteurs comme l'acier inoxydable ou le titane améliore l'adhésion du chitosane grâce à leur faible résistance de surface [30]. Kharitonov et al ont montré que le dépôt anodique permet d'obtenir des films de meilleure qualité en évitant la formation de bulles d'hydrogène [31]. Concernant la température, Geng et al ont observé qu'une température modérée (30–50 °C) favorise la diffusion du chitosane et la formation de films homogènes. En revanche, des températures trop élevées peuvent dégrader le polymère [29].

- Impact des additifs dans le bain d'électrolyse :

Les additifs jouent un rôle clé dans l'électrodéposition en régulant la formation et la croissance des cristaux. L'ajout d'additifs organiques ou inorganiques dans le bain d'électrolyse peut modifier la taille des grains et améliorer la qualité du dépôt. Par exemple, certains additifs favorisent un plus grand nombre de sites de germination, ce qui réduit la taille des grains et peut rendre le film plus dur et plus brillant. Toutefois, certains additifs peuvent aussi perturber la réduction des espèces électroactives, ce qui peut altérer la composition du dépôt. En générale, les additifs sont essentiels pour contrôler la structure, la dureté, la ductilité et la brillance des films déposés [28].

En conclusion, de nombreuses études soulignent l'importance d'un contrôle rigoureux des paramètres d'électrodéposition pour l'obtention de revêtements à base de chitosane performants. des facteurs tels que le pH, la concentration en chitosane, le potentiel appliqué, la densité de courant, la température, la nature du substrat métallique ainsi que l'ajout d'additifs influencent

fortement la morphologie, la structure et les propriétés mécaniques des dépôts obtenus. Une maîtrise fine de ces conditions permet de concevoir des revêtements innovants, adaptés à diverses applications.

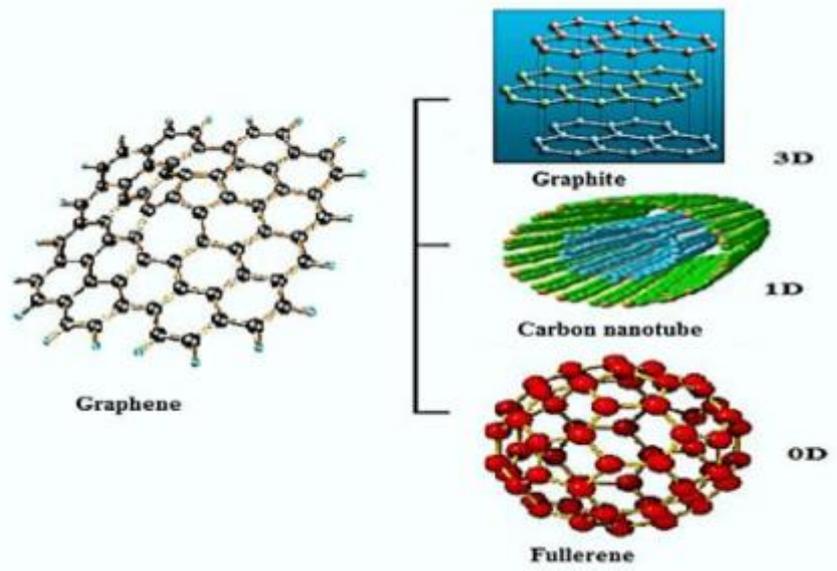
Par ailleurs, l'incorporation de formes carbonées avancées comme le graphène, l'oxyde de graphène (GO) ou son dérivé réduit (rGO) dans la matrice de chitosane au cours de l'électrodéposition contribue à améliorer significativement les propriétés mécaniques, barrières et anticorrosion du revêtement. Cette synergie résulte de l'interaction entre les groupements fonctionnels du chitosane et les surfaces actives de ces matériaux, favorisant une dispersion uniforme et une adhérence renforcée sur le substrat métallique.

### **1.10. Le graphène :**

Le graphène est un matériau bidimensionnel (2D) constitué d'une seule couche d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$ , organisés en un réseau hexagonal semblable à un nid d'abeille. Chaque atome de carbone y est lié de manière covalente à trois autres atomes via des liaisons  $\sigma$ , issues de l'hybridation des orbitales  $s$ ,  $p_x$  et  $p_y$ , tandis que les orbitales  $p_z$ , perpendiculaires au plan, forment des liaisons  $\pi$  délocalisées. Ces liaisons  $\pi$  confèrent au graphène ses propriétés électroniques exceptionnelles. La distance entre deux atomes de carbone dans cette structure est d'environ 1,42 Å.

Le graphène peut être considéré comme la brique de base d'autres formes allotropiques du carbone :

- Fullerènes (0D) : formes sphériques fermées,
- Nanotubes de carbone (1D) : graphène enroulé en cylindre,
- Graphite (3D) : empilement de couches de graphène reliées par des forces de Van der Waals [32].



**Figure 1.7:** Représentation des quatre formes allotropiques du carbone  $sp^2$  : graphène, graphite, nanotube, fullerène.

### 1.10.1. Propriétés de graphène :

- Propriété électronique :

Le carbone possède quatre électrons de valence (configuration électronique :  $1s^2 2s^2 2p^2$ ). Lorsqu'il forme le graphène, les atomes de carbone s'organisent en un réseau hexagonal plat, grâce à une hybridation de type  $sp^2$ . Dans cette hybridation, chaque atome de carbone forme trois liaisons avec ses voisins, disposées à  $120^\circ$ , créant une structure plane et stable. Les électrons restants forment des liaisons  $\pi$  au-dessus et en dessous du plan, ce qui permet la conduction électrique. Ces liaisons  $\pi$  et  $\pi^*$  (antiliantes) sont responsables des propriétés électroniques particulières du graphène. La structure de bande du graphène peut être expliquée à l'aide de la méthode dite « de la liaison forte ».

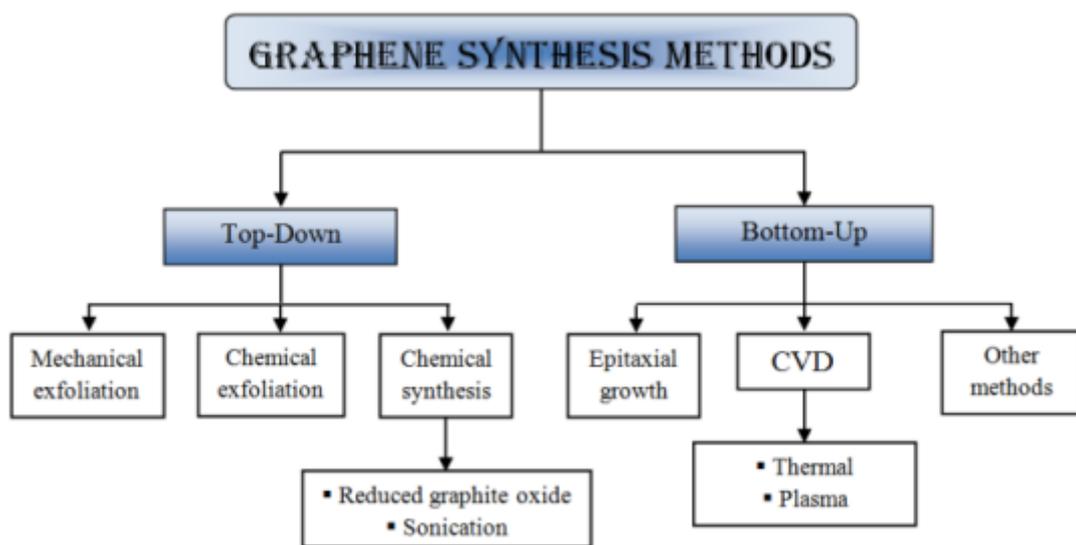
- Propriétés mécaniques et thermiques du graphène

Les propriétés mécaniques exceptionnelles du graphène ont été mises en évidence par Lee *et al.* à l'aide de techniques de nano-indentation couplées à un microscope à force atomique. Ces travaux ont permis d'estimer le module d'Young du graphène à environ 1,0 TPa, une valeur près de cinq fois supérieure à celle de l'acier. Par ailleurs, sa résistance à la rupture atteint 130 GPa, confirmant ainsi sa robustesse mécanique remarquable. Sur le plan thermique, les performances du graphène sont tout aussi impressionnantes. Des études réalisées à l'aide de la spectroscopie Raman sur des feuillets de graphène suspendus ont révélé une conductivité

thermique pouvant dépasser celle du diamant, atteignant jusqu'à  $5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Cette valeur élevée s'explique notamment par l'absence d'interactions intercalaires, qui favorise le transport thermique. Plus récemment, il a été démontré qu'une monocouche de graphène exfoliée sur un substrat de silicium pouvait conserver une conductivité thermique supérieure à celle du cuivre. À ce jour, le graphène est considéré comme l'un des meilleurs conducteurs thermiques connus. Ces propriétés thermiques hors norme laissent entrevoir des perspectives prometteuses pour le contrôle et l'optimisation des transferts de chaleur dans de nombreux domaines technologiques [33].

### 1.10.2. Méthodes de synthèse du graphène :

Le graphène est élaboré selon deux grandes voies : à partir de macro matériaux qui se divisent (Top-down) par exfoliation chimique ou électrochimique et à partir de petites molécules se scinde pour donner le graphène (Bottom -up).



**Figure 1.8:** Différentes méthodes de synthèse du graphène (Chua, 2013).

#### ➤ Technique « Bottom-Up » :

Plusieurs méthodes permettent d'obtenir des feuillets de graphène de haute qualité. Parmi les plus courantes figurent la déposition chimique en phase vapeur (CVD), la décharge d'arc. La technique CVD, bien qu'efficace, requiert l'utilisation d'un catalyseur métallique (comme le nickel ou le cuivre), suivi d'une étape de transfert pouvant introduire des défauts ou des

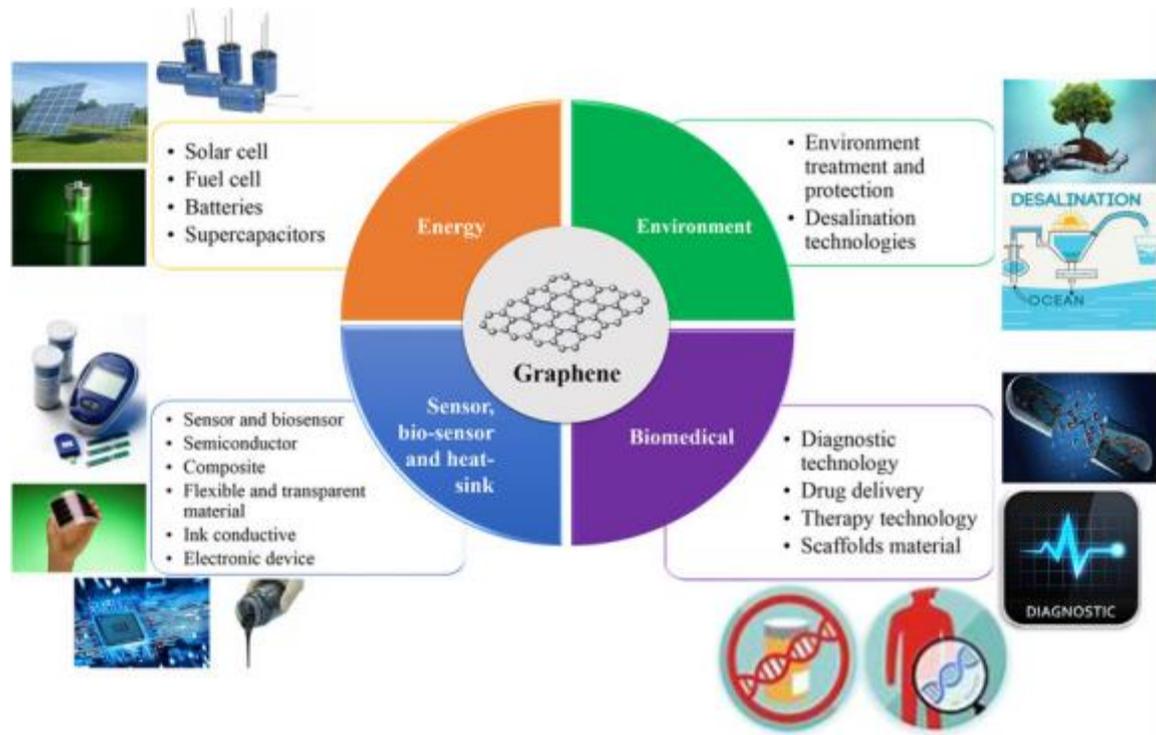
contaminations. Malgré ces limitations, elle demeure l'une des approches les plus prometteuses pour la production à grande échelle de graphène de haute qualité [34].

➤ Technique « Top-Down » :

La plus emblématique est le clivage micromécanique du graphite, aussi appelée exfoliation au ruban adhésif. Cette méthode permet d'obtenir un graphène de très haute qualité cristalline, souvent qualifié de pristine graphène, car exempt d'impuretés ou de défauts. Toutefois, son faible rendement limite toute production à grande échelle. Une autre technique repose sur l'exfoliation en phase liquide, qui consiste à désagréger les couches de graphite par sonication dans un solvant adapté. Cette méthode préserve la structure du graphène, mais présente également un rendement limité. La méthode actuellement la plus répandue pour une production plus conséquente est basée sur la réduction de l'oxyde de graphite (GO). Après une oxydation chimique du graphite, une exfoliation par ultrasons permet d'obtenir des feuillets d'oxyde de graphène, lesquels sont ensuite réduits pour retrouver une structure proche de celle du graphène (méthode Redox) [34].

### **1.10.3. Les Applications du Graphène :**

Le graphène est un matériau exceptionnel avec des propriétés uniques dans plusieurs domaines : électronique, thermique, mécanique et optique. Grâce à ces caractéristiques, il suscite un grand intérêt dans de nombreux secteurs, comme l'électronique, l'énergie, la médecine, l'environnement et l'aérospatial. Il est utilisé pour créer des composants électroniques plus rapides, des capteurs ultra-sensibles, des écrans flexibles et des batteries plus efficaces. Dans le domaine médical, il est étudié pour des traitements contre le cancer et pour des dispositifs neuro technologiques. En environnement, il aide à purifier l'eau et à capturer des polluants comme le CO<sub>2</sub>. Le graphène a donc un potentiel immense, en particulier dans les nanotechnologies [35].



**Figure 1.9:** Les domaines d'application du graphène.

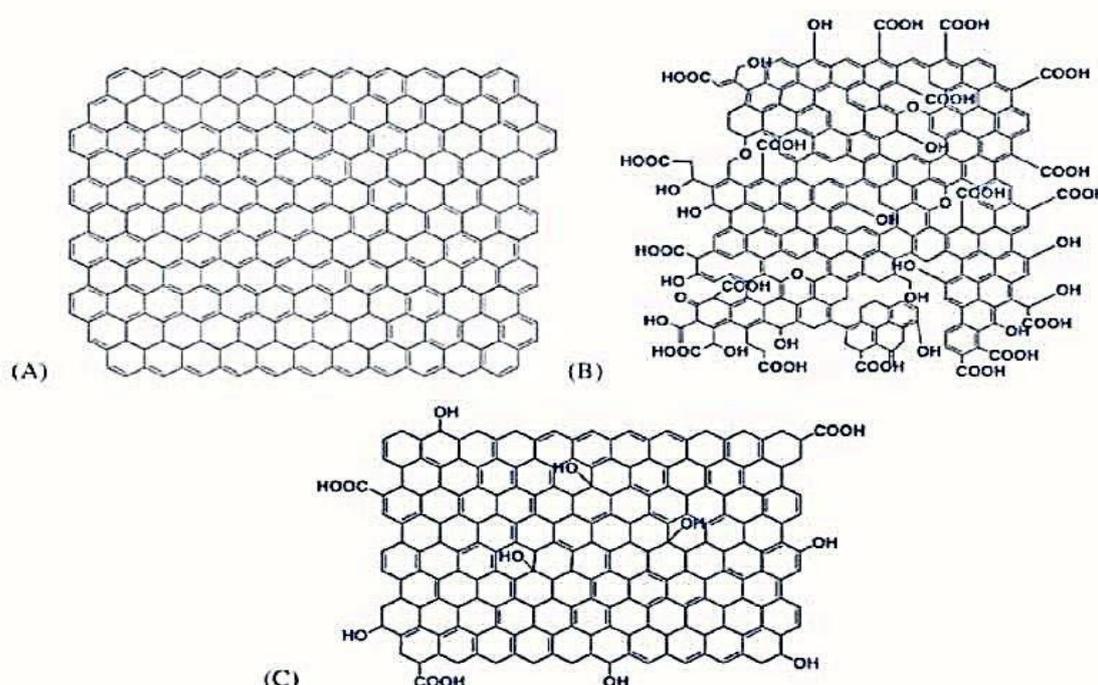
#### 1.10.4. Oxyde de Graphène

L'oxyde de graphène (abrégié OG) est un dérivé du graphène composé d'une unique couche atomique de carbone, mais contrairement au graphène pur, cette couche est fonctionnalisée par divers groupes oxydés. Parmi ces groupements fonctionnels, on retrouve notamment les hydroxyles (-OH), les carbonyles (C=O), les carboxyles (-COOH), ainsi que les époxydes (C-O-C). Ces fonctions chimiques confèrent à l'oxyde de graphène des propriétés hydrophiles et une réactivité chimique bien supérieure à celle du graphène, ce qui en fait un matériau particulièrement intéressant pour de nombreuses applications, notamment dans les domaines de la chimie, des matériaux composites, de la biotechnologie et de l'environnement.

L'oxyde de graphène présente une structure beaucoup plus complexe et désordonnée. L'introduction de groupements oxydés entraîne la présence d'atomes de carbone hybridés  $sp^3$ , dont la proportion varie selon le degré d'oxydation du matériau. Ces groupements fonctionnels ne sont pas répartis de manière homogène : ils se situent aussi bien sur la surface qu'aux bordures des feuillets d'OG. Cela entraîne une perturbation locale de la structure en réseau  $\pi$ -conjugué du graphène, modifiant ses propriétés électroniques, chimiques et mécaniques. L'oxyde de graphène n'est pas un composé uniforme mais un matériau hétérogène, dont la structure dépend fortement des conditions de synthèse et du traitement chimique appliqué [35].

### 1.10.5. Oxyde de Graphene réduit

L'oxyde de graphène réduit (rGO) est un dérivé du graphène obtenu par la réduction chimique, thermique ou électrochimique de l'oxyde de graphène (GO). Ce traitement a pour objectif d'éliminer partiellement les groupes fonctionnels oxygénés (hydroxyles, époxydes, carboxyles) introduits lors de l'oxydation du graphite, permettant ainsi de restaurer partiellement la structure en réseau de carbone  $sp^2$  propre au graphène. Il présente une structure hétérogène constituée de plans basaux similaires à ceux du graphène, mais comportant également des défauts cristallins et des zones résiduelles riches en groupes fonctionnels oxydés. Cette architecture confère au matériau des propriétés mécaniques, électroniques et optoélectroniques intéressantes, proches de celles du graphène, tout en facilitant son intégration dans de nombreuses applications, notamment dans les domaines des capteurs, des dispositifs biologiques, de la catalyse, de l'environnement, du stockage d'énergie et de l'optoélectronique.



**Figure 1.10:** Structures comparatives du graphène (A), de l'oxyde de graphène (GO) (B) et de l'oxyde de graphène réduit (rGO) (C).

### 1.10.6. Exfoliation chimique :

Les étapes de production de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite par l'exfoliation chimique, sont résumées dans le schéma suivant la synthèse du graphène par exfoliation chimique du graphite repose sur la méthode de Hummers modifiée, et se déroule en trois étapes principales :

- ✓ Oxydation du graphite en oxyde de graphite à l'aide d'un mélange acide et oxydant.
- ✓ Exfoliation de l'oxyde de graphite pour obtenir des feuilles d'oxyde de graphène (GO) par des méthodes chimiques, thermiques, ultrasoniques ou électrochimiques.
- ✓ Réduction du GO pour éliminer partiellement les groupements oxygénés, produisant ainsi l'oxyde de graphène réduit (rGO), qui conserve néanmoins quelques fonctions oxydées en surface.

#### **1.10.7. Exfoliation électrochimique :**

L'exfoliation électrochimique du graphite peut être réalisée par un procédé électrochimique en milieu aqueux en utilisant une solution ionique conductrice (électrolyte) tels que :  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KOH}$ ...etc., et une source d'alimentation en courant continu est utilisée pour induire des changements dans la structure et l'exfoliation du précurseur graphitique servant d'électrode, permettant la formation des couches de graphène. Ce procédé permet une vitesse de fabrication rapide, un potentiel élevé de production de masse à température/pression ambiante et la possibilité d'utiliser des produits chimiques respectueux de l'environnement, en éliminant les agents oxydants/réducteurs durs [33].

#### **1.10.8. Revêtements des composites anticorrosifs à base de graphène**

L'incorporation du graphène et de ses dérivés (oxyde de graphène – GO, oxyde de graphène réduit – rGO) dans des revêtements organiques est une méthode prometteuse pour la protection anticorrosion des métaux. Les premières recherches ont montré que ces nanomatériaux, dispersés dans des matrices polymériques comme la polyaniline, renforcent significativement les propriétés barrière des revêtements en limitant la pénétration de l'oxygène et de l'eau, deux agents majeurs de la corrosion. Par la suite, Suhartini et al. ont approfondi cette approche en intégrant du rGO dans une matrice naturelle comme le chitosane. Le rGO, grâce à sa structure en feuillets compacts, agit comme une barrière physique efficace. Il empêche le passage des ions et des électrons nécessaires aux réactions de corrosion, réduisant ainsi l'activité électrochimique à la surface métallique. Cette efficacité se traduit par une augmentation notable de la résistance au transfert de charge, un indicateur clé mesuré par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les films obtenus présentent une structure homogène et stable, capable d'empêcher l'infiltration des espèces corrosives ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ , ions  $\text{Cl}^-$ , etc.).

Les résultats expérimentaux ont montré qu'un ajout de 5 à 10 % de rGO dans le revêtement permettait d'atteindre une efficacité anticorrosion supérieure à 90 % sur l'acier doux. En plus de leurs performances techniques, ces revêtements sont considérés comme des

alternatives écologiques et durables aux revêtements traditionnels à base de polymères synthétiques [36].

## CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES

Dans ce chapitre, nous décrivons tous le matériel et les méthodes utilisés pour réaliser les différentes parties expérimentales de ce travail à savoir :

- L'extraction de la chitosane à partir de la carapace de crevette rouge.
- L'exfoliation chimique du graphite en oxyde de graphène (OG) et produire le graphène et l'oxyde de graphène réduit (OGr) par voie électrochimique.
- Elaborer les différents dépôts de graphène - chitosane (Gr-CS) et oxyde de graphène-chitosane (GO-CS) et oxyde de graphène réduit - chitosane (OGr-CS) par l'électrodéposition.

### 2.1. Matériels utilisés :

#### 2.1.1. Réactifs utilisés avec leurs propriétés :

Tableau 2.1 : Les produits chimiques et leurs propriétés.

Réactif	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )
Acide chlorhydrique	HCl	36.46	~1,18 (à 37%)
Hydroxyde de sodium	NaOH	39,997	2,13 (solide)
Acide acétique glacial	CH <sub>3</sub> COOH	60.05	1.05
Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,01	1,01 (à 3%)
Graphite	C	12.01	2.25 (solide)
Permanganate de potassium	KMnO <sub>4</sub>	158.03	2.70 (solide)
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98.08	1.84
Sodium nitrate	NaNO <sub>3</sub>	84.99	2.26 (solide)

#### 2.1.2. Matière première :

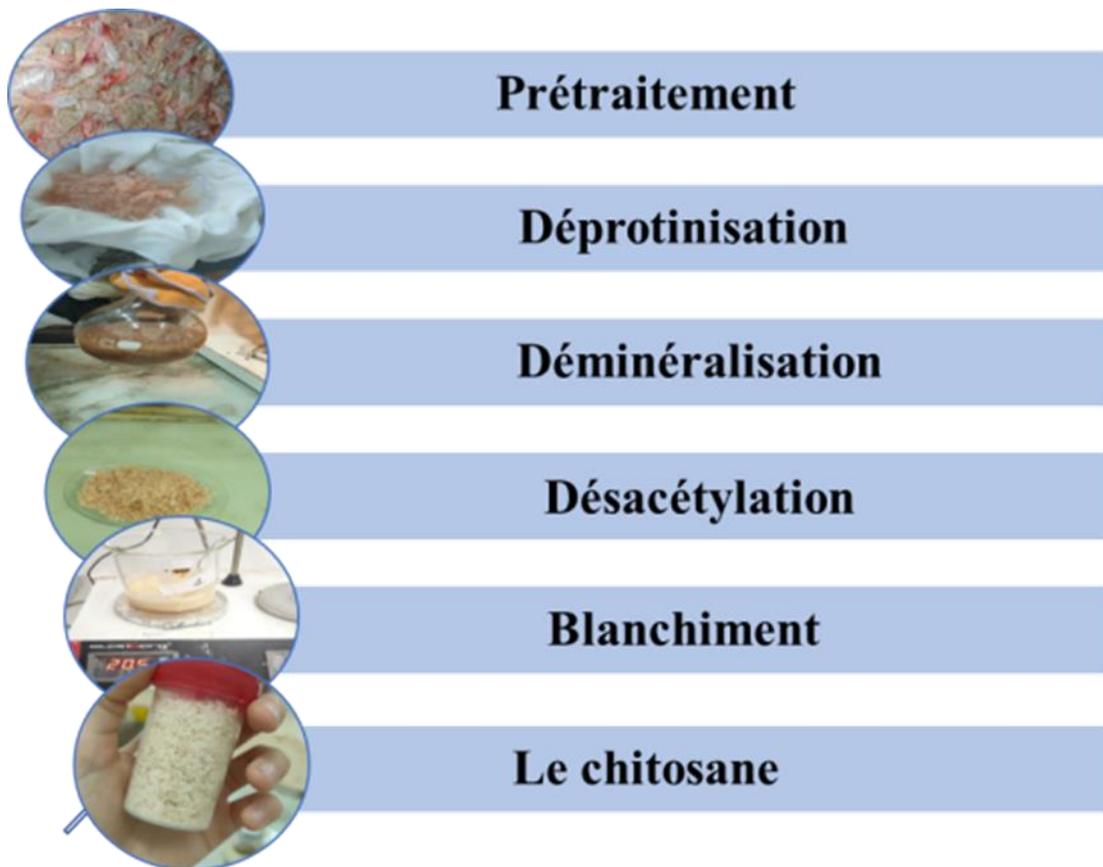
- Carapace de crevette rouge.

### 2.1.3. Équipements et verreries utilisés :

- Béchers,
- Ballon monocol,
- Fioles,
- Agitateur magnétique,
- Four micro-anode,
- Balance,
- pH-mètre,
- Etuve.

### 2.2. Procédures opératoires :

L'extraction du chitosane a été réalisé selon les étapes suivantes :



**Figure 2.1:** Les étapes de l'extraction du chitosane par irradiation micro-onde.



**Figure 2.2:** Micro-onde utilisé dans l'extraction du chitosane.

- **Prétraitement :**

La matière première utilisée c'est la carapace de la crevette rouge, obtenue à partir des poissonneries locales de la ville de Blida. Les carapaces sont d'abord lavées avec de l'eau chaude pour élimination des impuretés et matière organique, puis séchées dans un four à 100°C pendant 1 heure. Après séchage, elles sont broyées manuellement.

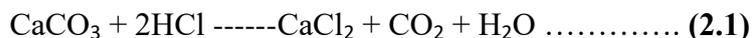
- **Deprotinisation (éliminer les protéines) :**

Nous mettons la poudre dans un ballon monocol et ajoutons une solution à 10 % d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans un rapport de 1 :10 (m/v). Au cours de ce processus, l'échantillon est chauffé dans un four à micro-ondes pendant 11 minutes à une puissance de 450 W. Ensuite, nous procédons à un rinçage répétitif jusqu'à pH=7 après nous le mettons à l'étuve à 80 C° jusqu'à ce qu'il sèche pendant 24h.

- **Déminéralisation (Élimination des sels minéraux) :**

Une solution d'acide chlorhydrique (HCl 3 M) est préparée en diluant 250 ml d'HCl concentré à 37 % dans une fiole jaugée de 1000 ml, puis en complétant avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Ensuite, 50 g de poudre (carapaces broyées) sont introduits dans un ballon monocol de 1 L. Une quantité de solution HCl 3 M est ajoutée dans un rapport de (1:10)

pour effectuer la déminéralisation. La réaction s'accompagne d'un dégagement de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), selon l'équation suivante :



Le mélange est soumis à un traitement par micro-ondes à une puissance de 450 W pendant 11 minutes. Après traitement, plusieurs rinçages sont effectués à l'eau distillée jusqu'à neutralité (pH ≈ 7). Le mélange est ensuite filtré afin de séparer le solide du liquide. Le solide récupéré est séché dans une étuve à 80 °C.

- **Désacétylation :**

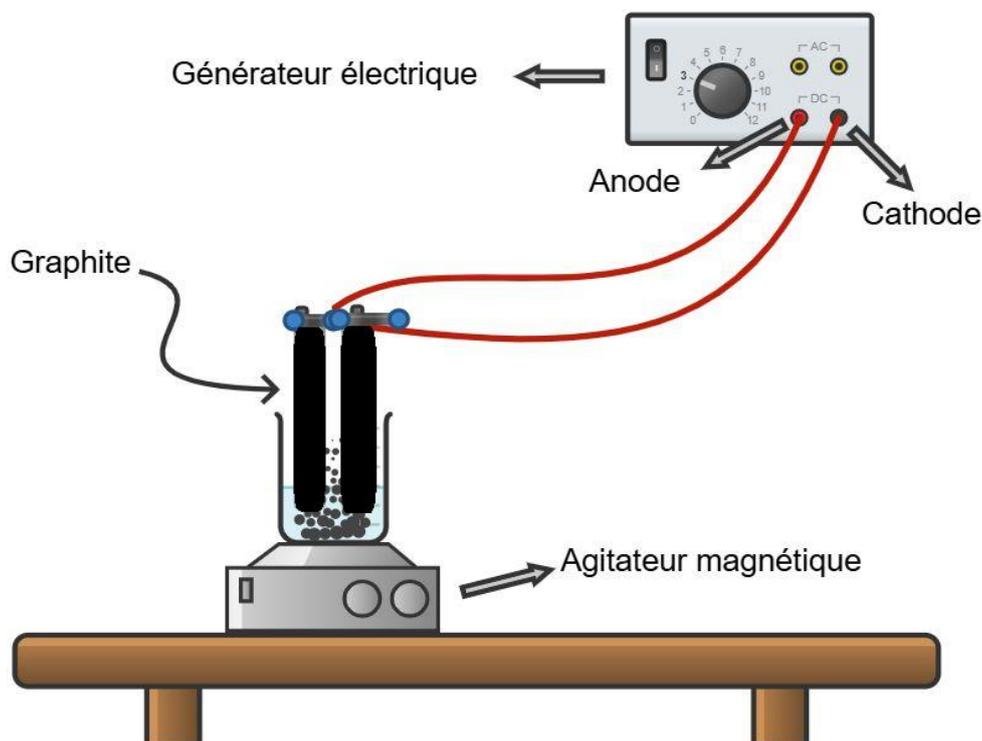
Le chitosane a été préparé par désacétylation de la chitine extraite en utilisant une solution forte de NaOH (50 %) dans un rapport de (1:20). Dans cette étape, l'échantillon est chauffé dans un four à micro-ondes d'une puissance de 600 W pendant 14 min. Il est ensuite nettoyé (jusqu'à pH=7) et filtré pour séparer les solides du liquide. Ensuite, nous le mettons dans une étuve à 80°C.

- **Blanchiment :**

Cette étape consiste à éliminer le pigment des carapaces. Pour obtenir un chitosane presque blanche, ajoutez la matière sèche obtenue à l'étape précédente à 10 % de peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) dans un rapport de 1 :10 (p/v). Laisser reposer 2 h sous agitation magnétique. Égoutter, laver à l'eau distillée et sécher dans une étuve à 80°C.

### **2.3. Synthèse du graphène par la méthode électrochimique :**

Dans le cadre de notre travail, nous avons choisi la méthode d'exfoliation électrochimique, illustrée dans le schéma (**Figure 2.3**), pour la synthèse du graphène. Pour ce faire, du graphite à base de carbone a été utilisé comme matière première, dans un bain électrolytique composé d'acide sulfurique et d'eau distillée. Cette approche a permis d'obtenir une poudre de graphène.



**Figure 2.3:** Schéma de la synthèse électrochimique du graphène.

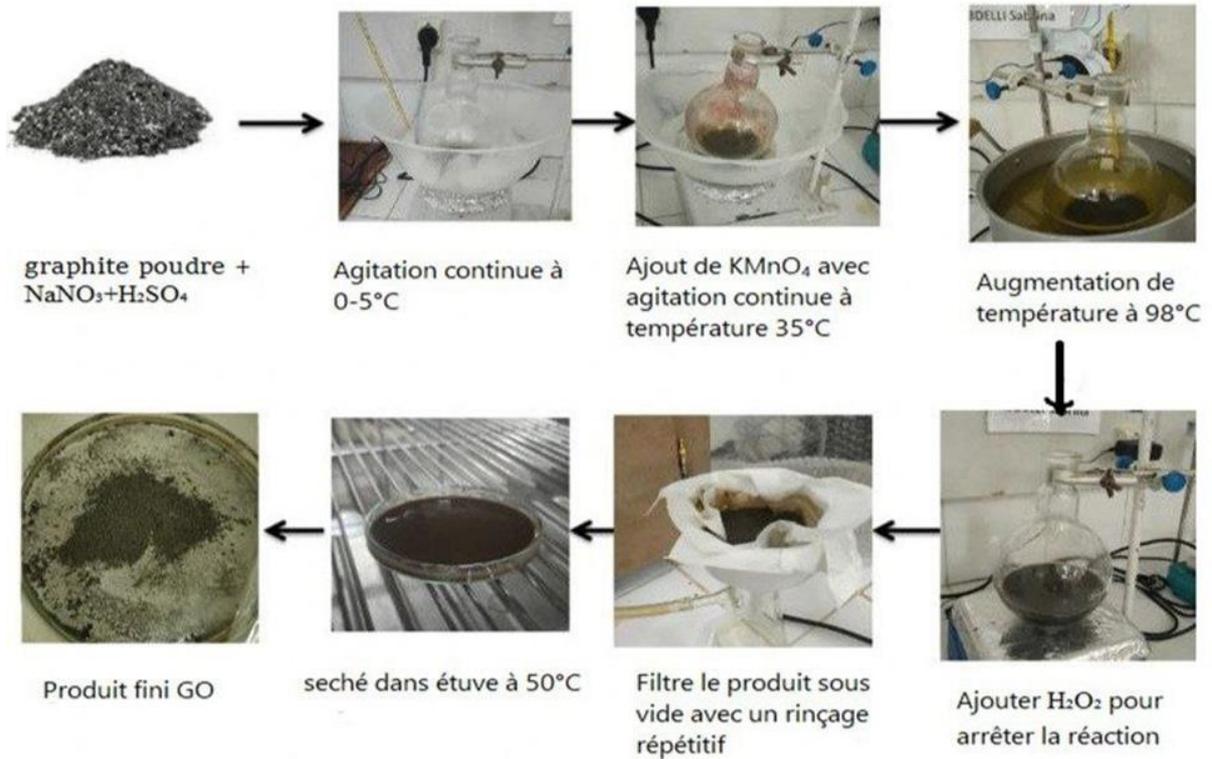
Dans un processus électrochimique typique, un système à deux électrodes est utilisé dans lequel une tige de graphite agit comme une anode et l'autre tige agit comme une cathode dans une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (**Figure 2.3**). L'électrolyte est composé de 100 ml de solution aqueuse avec un rapport volumique de 1/4  $H_2SO_4$  (97 %) et  $H_2O$ . Une tension continue de 3 Volts a été appliquée entre les électrodes de graphite pendant 2 h et demie jusqu'à la conversion totale de la tige de graphite en feuilles de graphène. La solution aqueuse de graphène obtenue est centrifugée et lavée plusieurs fois à l'eau distillée après sonication pendant une demi-heure. Enfin, notre graphène est séché pendant 24 heures à  $60^\circ C$ .

Pendant l'électrolyse, un nuage noir apparaît autour de l'électrode de graphite, indiquant l'exfoliation du graphite en feuillets de graphène. La libération de bulles de gaz ( $H_2$  et  $O_2$ ) est également observée.

## **2.4. Synthèse de l'oxyde de graphène à partir du graphite :**

### **2.4.1. Exfoliation chimique (méthode d'Hummers modifiée) :**

L'exfoliation chimique du graphite en oxyde de graphène (OG) s'effectue à l'aide de la méthode d'Hummer qui implique l'utilisation de  $KMnO_4$  comme agent oxydant en milieu acide de  $H_2SO_4$ . Il est couramment utilisé par les techniciens en ingénierie et en laboratoire comme méthode fiable de production de quantités d'oxyde de graphène.



**Figure 2.4:** Les étapes d'exfoliation chimique.

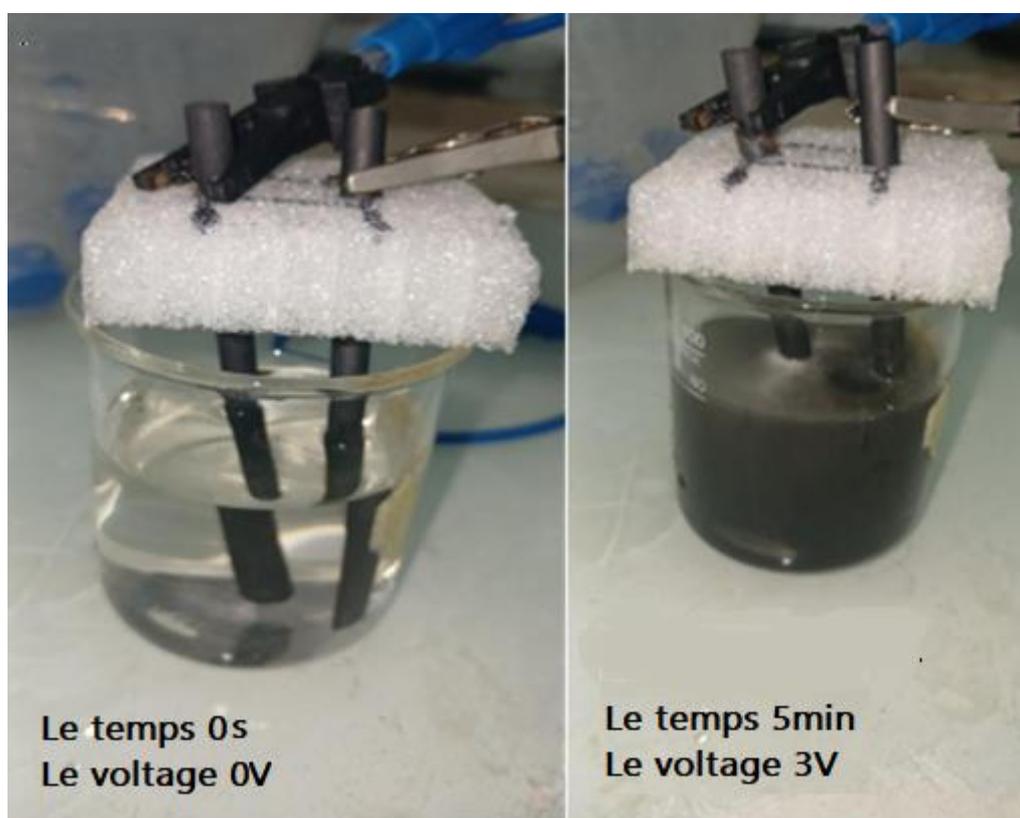
Dans un ballon de 500 ml maintenu à 5 °C dans un bain de glace, on place 1 g de graphite ( $<20 \mu\text{m}$ ) et 0,50 g de  $\text{NaNO}_3$ , puis on ajoute 23 ml d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré sous agitation. On incorpore ensuite progressivement 3 g de  $\text{KMnO}_4$  tout en agitant, sans dépasser 10 °C, et on maintient la suspension à 5 °C pendant 2 h. La température est alors élevée à 35 °C et l'agitation se poursuit 30 min. On verse alors 46 ml d'eau déionisée : la température grimpe spontanément à environ 98 °C, et on agite encore 30 min, ce qui rend la suspension brun foncé. Pour arrêter la réaction, on ajoute 140 ml d'eau déionisée puis 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10 % v/v), ce qui éclaircit la couleur en brun jaune. Le produit est isolé par filtration sous vide, lavé cinq fois avec 200 ml de HCl dilué à 5 %, puis cinq fois avec de l'eau déionisée à 70 °C, et enfin séché d'abord à l'air libre puis 12 h en étuve à 60 °C [38].

## 2.5. Synthèse de l'oxyde de graphène réduit à partir du graphite :

### 2.5.1. Exfoliation électrochimique :

La synthèse de l'oxyde de graphène réduit (OGr) par voie électrochimique, est basé sur l'exfoliation du graphite dans une solution électrolytique de KOH ,le même schéma utilisé dans la (**Figure 2.3**) en appliquant une tension entre les électrodes en graphite.

Dans un bécher de 100 mL à température ambiante, 80 mL d'une solution de KOH 1 M sont introduits. Deux électrodes en graphite sont ensuite immergées dans la solution, en maintenant une distance de 2 cm entre elles, puis connectées à un générateur de courant continu. Une tension de 3 V est appliquée pendant 300 secondes (soit 5 minutes) afin d'assurer l'activation initiale des électrodes. Par la suite, une tension comprise entre 8 et 10 V, avec une intensité de 1 A, est maintenue pendant une heure. Durant cette étape, une sonication par ultrasons est également réalisée pendant une heure afin d'optimiser le traitement électrochimique. Une fois cette étape terminée, le milieu réactionnel est filtré, puis le résidu solide est soigneusement lavé à l'eau distillée, suivi de plusieurs passages avec une solution de HCl 1 M. Enfin, le solide obtenu est séché dans une étuve à 100 °C pendant deux heures.



**Figure 2.5:** Evolution de l'exfoliation électrochimique en fonction du temps et voltage.

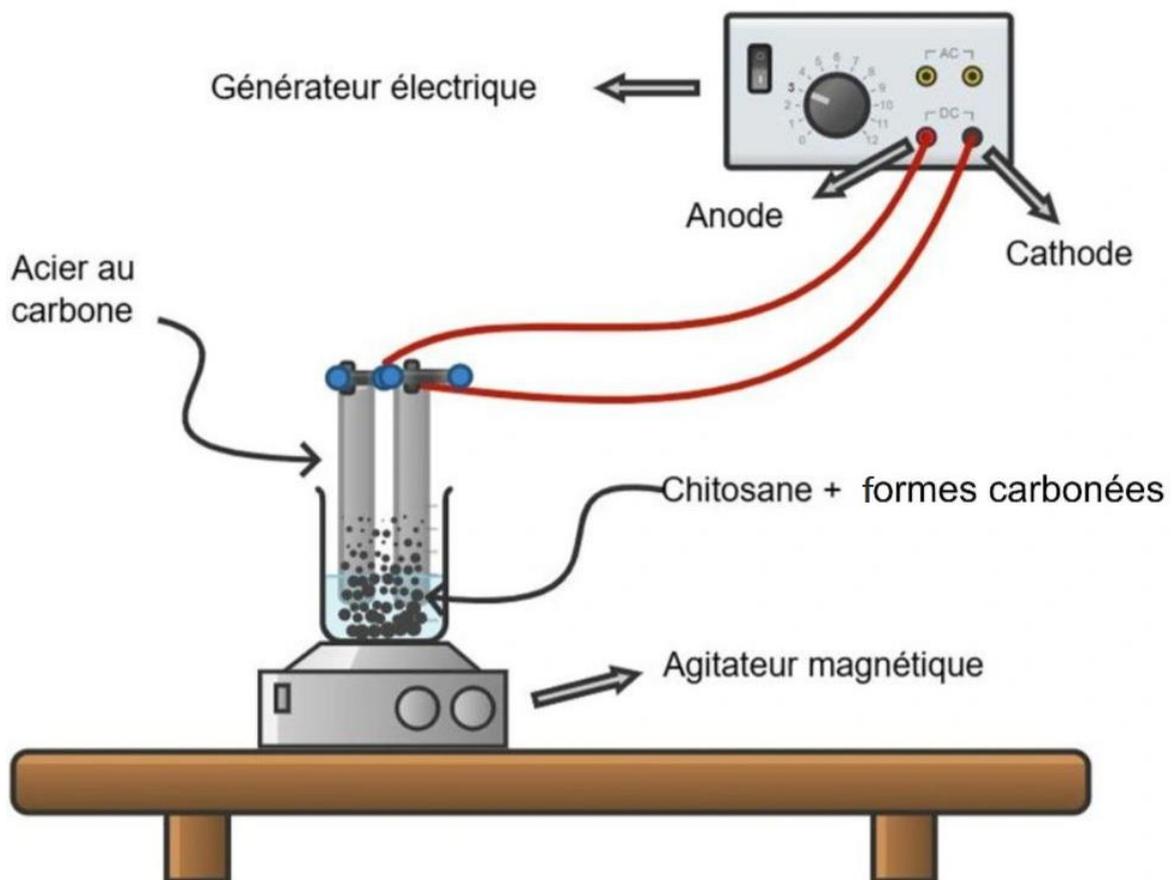
## 2.6. Synthèse par l'électrodéposition des dépôts chitosane-graphène, chitosane-OG et chitosane-OGr

### 2.6.1. Matériels requis :

- Électrode de travail : acier au carbone
- Contre-électrode : graphite.
- Générateur de courant.
- Les cables.

### 2.6.2. Mode opératoire

Trois électrolytes composites différents ont été préparés pour l'électrodéposition. Pour chacun, 1 mg de graphène, d'oxyde de graphène (OG) ou d'oxyde de graphène réduit (OGr) a d'abord été dispersé dans 1 mL d'eau distillée par ultrasonication. Parallèlement, 1 g de chitosane a été dissous dans 100 mL d'acide acétique glacial à 1 % (v/v), puis mélangé avec chaque dispersion de nanomatériau afin d'obtenir trois électrolytes distincts : chitosane/graphène, chitosane/OG et chitosane/OGr. L'électrodéposition de ces solutions a été effectuée sur substrat métallique à une tension constante de 3 V pendant 30 minutes.



**Figure 2.6:** Schéma du dispositif d'électrodéposition du chitosane /formes carbonées sur acier au carbone

## 2.7. Caractérisations du chitosane :

### 2.7.1. Taux de cendre :

La réaction de déminéralisation est appréciée par détermination du taux de cendres, plus le taux de cendres est faible, plus efficace sera la réaction de déminéralisation [39]. Le principe repose sur calcination de 2 g de poudre d'échantillon à 600°C pendant 2 heures dans un four à moufle, conformément aux recommandations officielles. Après refroidissement dans un dessiccateur 1 h, les résidus minéraux sont pesés afin de calculer le pourcentage de cendres selon la formule suivante :

$$\text{Cendres (\%)} = \frac{(R-T)}{(W-T)} \times 100 \dots\dots\dots (2.1)$$

Avec :

**R** : masse du creuset et des cendres après calcination,

**T** : masse du creuset vide

**W** : masse du creuset et de l'échantillon avant calcination.

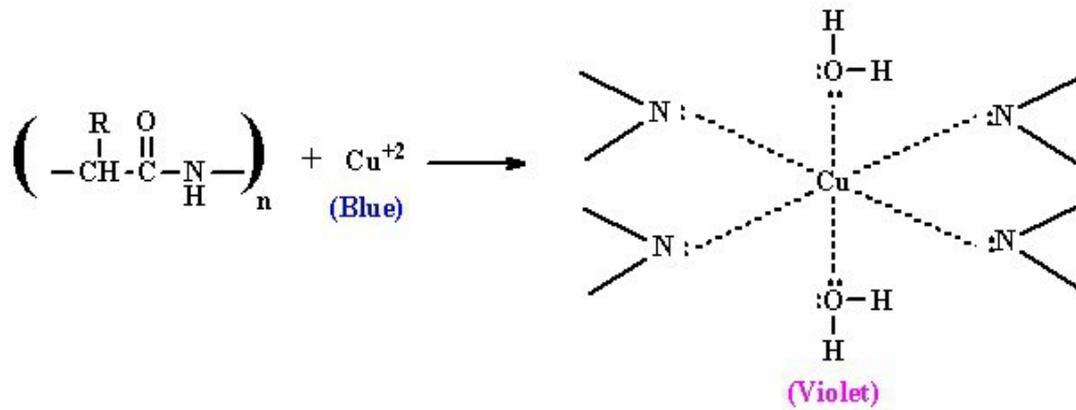
Les cendres obtenues doivent être de couleur blanche ou gris clair

La réaction de déminéralisation est appréciée par la détermination du taux de cendres, plus le taux de cendres est faible, plus efficace sera la réaction de déminéralisation, ce taux a été calculé selon l'équation suivante :

$$\text{Taux déminéralisation} = \frac{\text{taux de cendre initial} - \text{taux de cendre echantillon}}{\text{taux de cendre initial}} \times 100 \dots\dots\dots (2.2)$$

### 2.7.2. Test de biuret :

Le test de Biuret est une méthode qualitative utilisée pour détecter la présence de liaisons peptidiques, caractéristiques des protéines. Lorsqu'une solution contenant des protéines est mélangée avec le réactif de Biuret (généralement une solution alcaline de sulfate de cuivre (CuSO<sub>4</sub>), une réaction chimique se produit entre les ions Cu<sup>2+</sup> et les groupements peptidiques des protéines. Cette réaction forme un complexe de couleur violette en présence de deux ou plusieurs liaisons peptidiques.



**Figure 2.7:** Principe du test de Biuret.

La liaison peptidique (-CO-NH-) des chaînes polypeptidiques réagit avec le sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ) en milieu alcalin pour donner une coloration violette, mesurable à 540 nm par spectrophotométrie.

### 2.7.3. Test solubilité :

- **Préparation de la solution (gel) :**

Dissoudre 0.4g de chitosane dans 20 ml d'une solution d'acide acétique à 1%. Remuer le mélange avec un agitateur magnétique jusqu'à ce que les solides soient complètement dissous. La solution de chitosane ainsi préparée a été laissée au repos jusqu'à ce que les bulles formées lors de l'agitation soient complètement éliminées. La solution de chitosane obtenue était translucide et visqueuse.

### 2.7.4. La détermination de degré de désacétylation (DDA) :

La méthode la plus simple et la plus rapide pour calculer le DDA est la spectroscopie IR. Le DDA des échantillons a été déterminé en utilisant la formule ci-dessous [22] :

$$\text{DDA \%} = 100 - \left[ \frac{\left( \frac{A_{1320}}{A_{1420}} \right) - 0.3822}{0.03233} \right] \dots \dots \dots (2.3)$$

$A_{1320}$  : absorbance à 1320  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à l'amide III.

$A_{1420}$  : absorbance à 1420  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la déformation symétrique de  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$ .

### 2.7.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), est une technique non destructive qui consiste à mesurer l'absorption de rayonnement infrarouge (entre 4000 à 650  $\text{cm}^{-1}$ ) par l'échantillon à analyser. Cette absorption permet de déterminer les groupes

caractéristiques présents dans la molécule et ainsi la famille à laquelle elle appartient. On trouve trois modes utilisés par les appareils FTIR : le mode absorbance, transmittance et réflectance, ce dernier utilise un accessoire ATR (Réflexion Totale Atténuée) diamant qui permet de faire des analyses sur la plupart des échantillons sans préparation particulière. Il permet également d'enregistrer des spectres infrarouges à différentes températures entre 20 et 200°C.

### **2.7.6. La diffraction des rayons X (DRX) :**

Le DRX est une technique d'analyse puissante utilisée pour étudier la structure des matériaux. Les rayons X, qui sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde allant de 0,01 à 100 Å, sont largement utilisés en physique, médecine et industrie.

#### Principe :

La DRX permet d'obtenir des informations précises sur la structure cristalline, la composition chimique, et les propriétés physiques des matériaux. Lorsqu'un matériau cristallin est exposé aux rayons X, ceux-ci sont diffractés par les plans atomiques du cristal. Cette diffraction engendre des interférences constructives produisant des pics caractéristiques dans certaines directions. Chaque cristal, en raison de son organisation atomique spécifique, produit un modèle de diffraction unique.

Les cristaux sont constitués d'atomes disposés de manière régulière dans l'espace, formant des plans cristallins parallèles. Ces plans, agissant comme des miroirs, diffractent les rayons X selon des angles spécifiques, permettant ainsi l'identification du matériau. On a utilisé un diffractomètre Rigaku SmartLab SE (XRD).

### **2.7.7. Spectroscopie UV-visible :**

La spectroscopie UV-visible fait intervenir dans sa gamme les transitions entre les états d'énergie électronique. Les molécules d'un groupe peuvent occuper plusieurs niveaux vibrationnels, qui ne sont séparés que par de faibles variations énergétiques, un tel groupe de molécules subit la même transition électronique ( $\sigma\text{-}\sigma^*$ ,  $n\text{-}\sigma^*\pi\text{-}\pi^*$ ,  $n\text{-}\pi^*$ ) - caractéristique de chaque matériau- il se produit des variations simultanées d'état vibrationnel et rotationnel entraînant des absorptions énergétiques diverses produisant une raie spectrale. L'ensemble de ces raies donne naissance à une bande d'absorption.

Le spectre UV-vis est obtenu en faisant traverser à un échantillon un rayonnement continu en fréquence. Ce spectre provient de l'absorption des rayons UV-Visible par les échantillons étudiés ce qui provoque le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie à des

orbitales plus élevés, et subir diverses transitions électroniques au cours de laquelle un électron est excité monte de l'orbitale de plus haut énergie, grâce au quanta énergétique absorbé. On a utilisé un spectromètre UV-Visible de SHMADZU UV-1280 avec affichage direct de courbe d'absorbance.

## CHAPITRE 3 : RESULTAT ET DISSCUTION

Ce chapitre présente les résultats obtenus au cours de cette étude, incluant la caractérisation des différents produits synthétisés en laboratoire. Il expose également les résultats de l'électrodéposition du graphène, de l'oxyde de graphène et de l'oxyde de graphène réduit en présence de chitosane sur un substrat en acier au carbone. L'étude s'est penchée enfin sur l'influence des paramètres expérimentaux sur la formation et la qualité des dépôts obtenus.

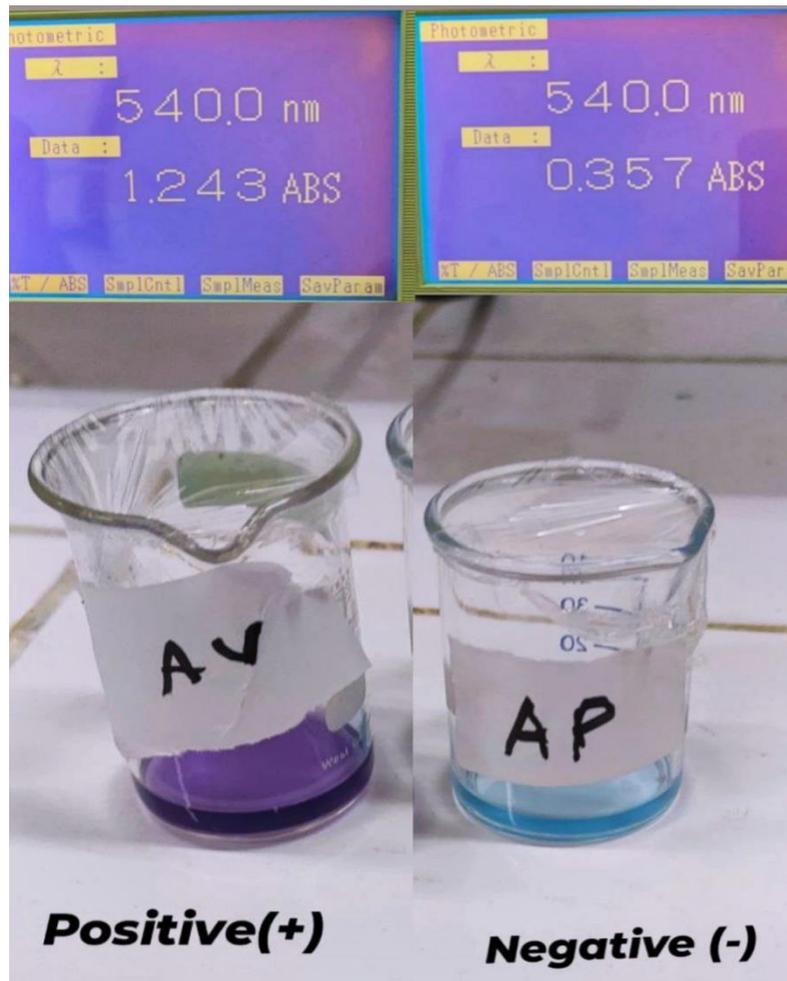
### 3.1. Test de cendre :

La réaction de déminéralisation est appréciée par détermination du taux de cendres, plus le taux de cendres est faible, plus efficace sera la réaction de déminéralisation.

**Tableau 3.1** : Comparaison des taux de cendre avant et après la déminéralisation

Taux de cendre avant déminéralisation	Taux de cendre après déminéralisation	Taux déminéralisation
46%	2,5%	94%

### 3.2. Caractérisation par le test de biuret :



**Figure 3.1:** Test de biuret avant la déprotéinisation (AV) et après la déprotéinisation (AP).

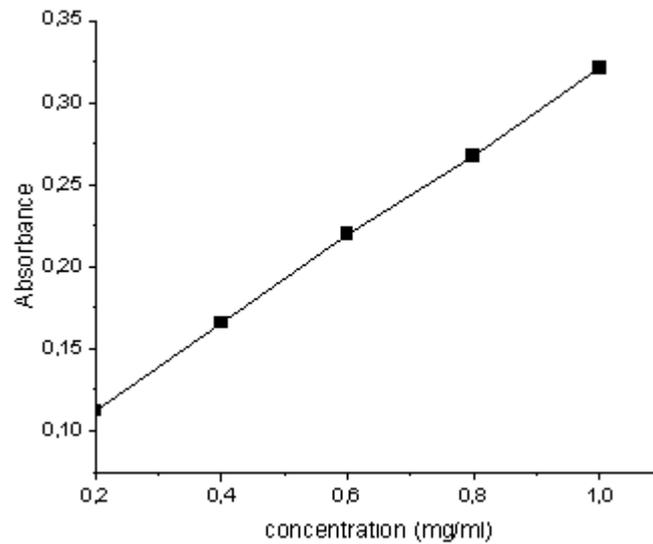
La régression linéaire effectuée montre une excellente corrélation entre concentration et absorbance :

**Équation de la droite :**  $y = 0.2596x + 0.0615$  ..... (3.1)

**Coefficient de détermination ( $R^2$ ) :** 0.9997

**Tableau 3.2 :** Données de la courbe d'étalonnage du réactif de Biuret

Concentration	0.2	0.4	0.6	0.8	1
Absorbance	0.1123	0.1659	0.2197	0.2675	0.3211



**Figure 3.2** : la courbe d'étalonnage du réactif de Biuret

D'après la droite d'étalonnage :  $y = 0,2596x + 0,0615$  avec un  $R^2 = 0,9997$  (ce qui montre une très bonne corrélation. Lors de l'évaluation de la déprotéinisation par le test de biuret, une diminution notable de l'absorbance a été observée, passant de 1.243 avant traitement à 0,357 après traitement.

Le taux de déprotéinisation calculé à partir de la courbe d'étalonnage est d'environ 78 %. Cela indique une élimination efficace de plus des trois quarts des protéines initialement présentes.

### **3.3. Caractérisation par FTIR de la chitine et du chitosane et calcul de leur degré de désacétylation (DDA) :**

Les spectres infrarouges de la chitine (**Figure 3.4**) et le chitosane préparé (**Figure 3.5**) ont été enregistrés afin de vérifier la structure chimique des échantillons et d'estimer le degré de désacétylation (DDA) du chitosane est le paramètre essentiel pour évaluer la qualité du chitosane.

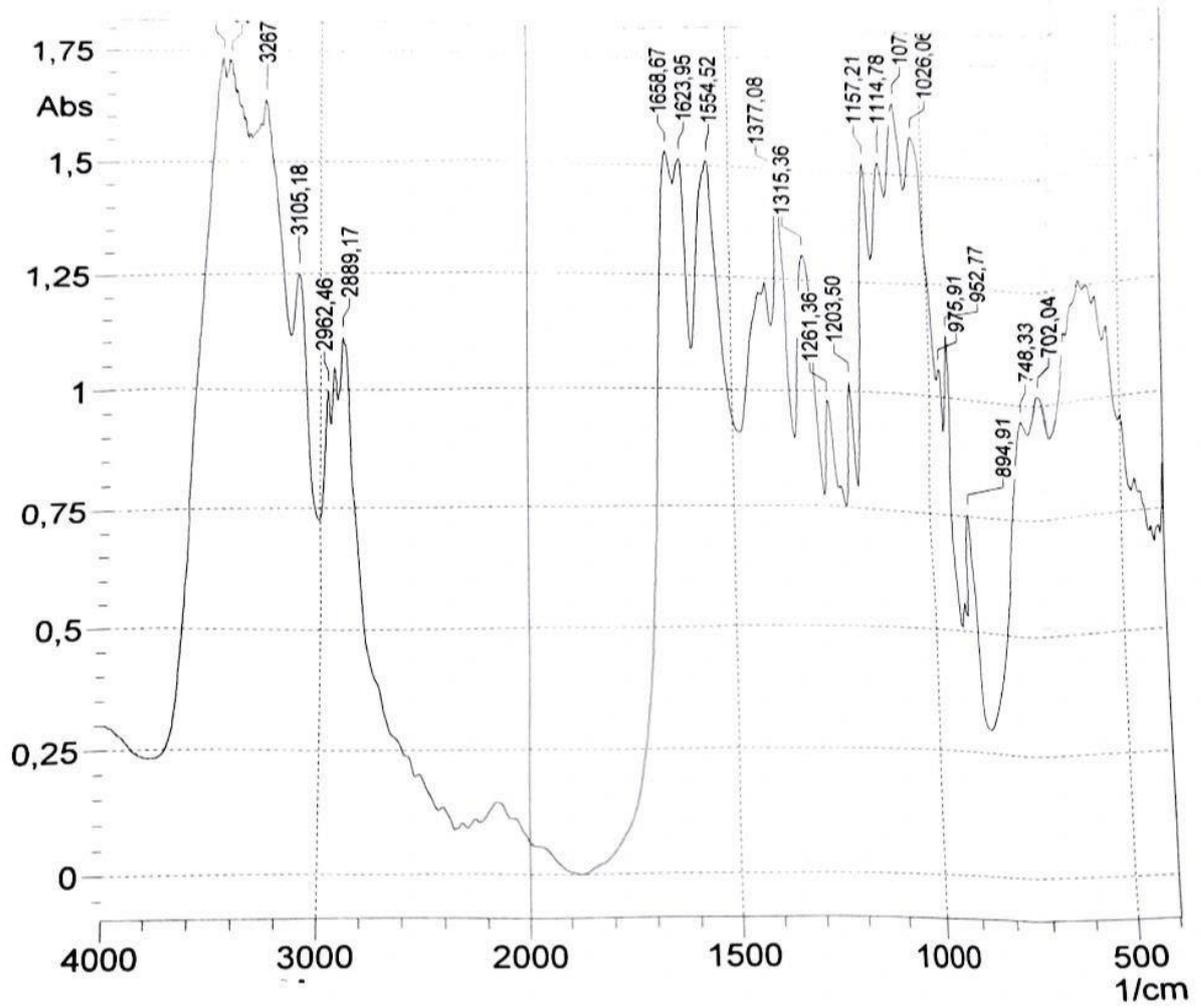


Figure 3.3 : Spectre infrarouge de la chitine.

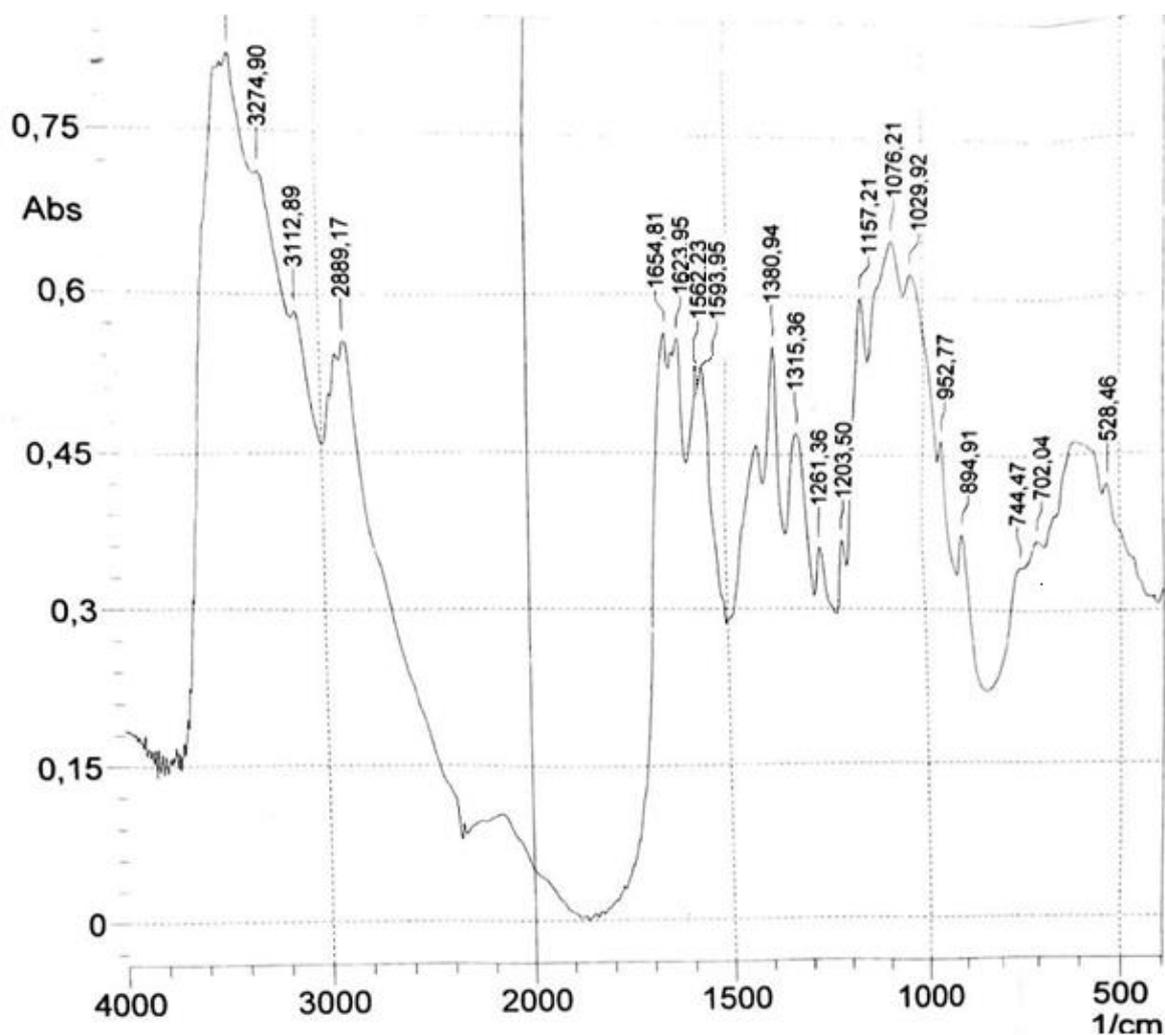


Figure 3.4 : Spectre infrarouge du chitosane.

Tableau 3.3 : Comparaison spectrale entre la chitine et le chitosane les bandes principales (FTIR)

Bande ( $\text{cm}^{-1}$ )	Groupe fonctionnel	Chitine	Chitosane
~3270	O-H / N-H (liaisons H)	Large	Large
~2889	C-H (groupes CH, CH <sub>2</sub> )	Stable	Stable
~1655	C=O (amide I)	Forte	Faible
~1550-1560	N-H (amide II)	Forte	Faible
~1593	NH <sub>2</sub> (amine libre)	Absente	Observé
~1315	C-N / N-H (amide III)	Présente	Présente

Bande (cm <sup>-1</sup> )	Groupe fonctionnel	Chitine	Chitosane
~1025-1076	C-O-C / C-O (polysaccharide)	Présente	Présente
~894	Cycle glucosidique (β-1,4 liaison)	Présente	Présente

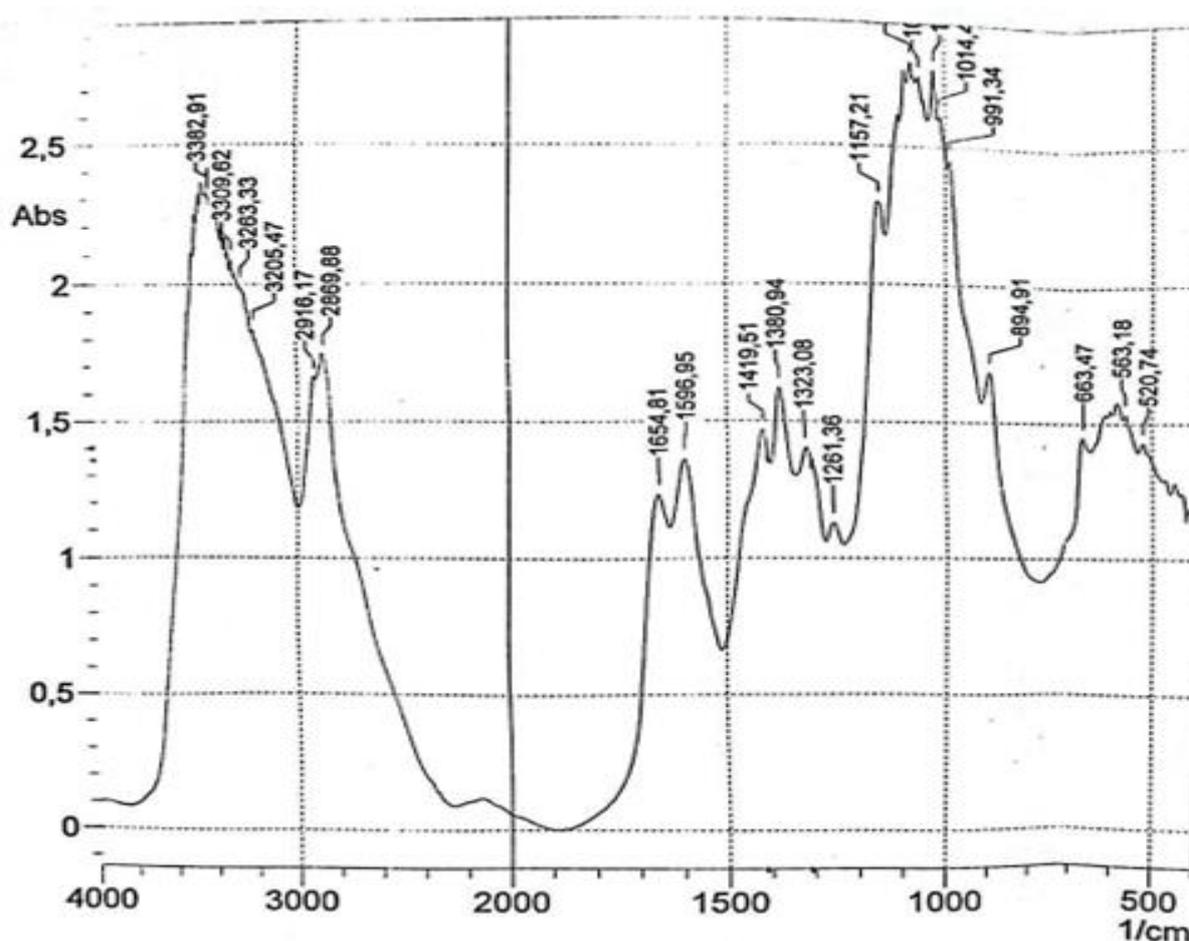


Figure 3.5 : Spectre infrarouge du chitosane commercial

### 3.3.1. Discussion :

L'analyse comparative des spectres infrarouges de la chitine et du chitosane met en évidence des différences notables au niveau des bandes d'absorption, traduisant une modification de la structure chimique induite par la désacétylation. Le spectre de la chitine présente des bandes caractéristiques des groupements amide I (~1655 cm<sup>-1</sup>), amide II (~1550 cm<sup>-1</sup>) et amide III (~1315 cm<sup>-1</sup>), témoignant de la présence de fonctions acétylées. Dans le cas du chitosane, ces mêmes bandes sont toujours présentes mais leur intensité est significativement réduite, ce qui indique une diminution des groupements acétyle suite à la rupture des liaisons amides.

Par ailleurs, le spectre du chitosane révèle un élargissement des bandes autour de  $1590\text{ cm}^{-1}$ , attribuées aux vibrations des groupements amine libres ( $-\text{NH}_2$ ), absents dans le spectre initial de la chitine. L'apparition de ces bandes confirme la conversion partielle de la chitine en chitosane par élimination des groupes acétyle et formation de groupements amine primaires.

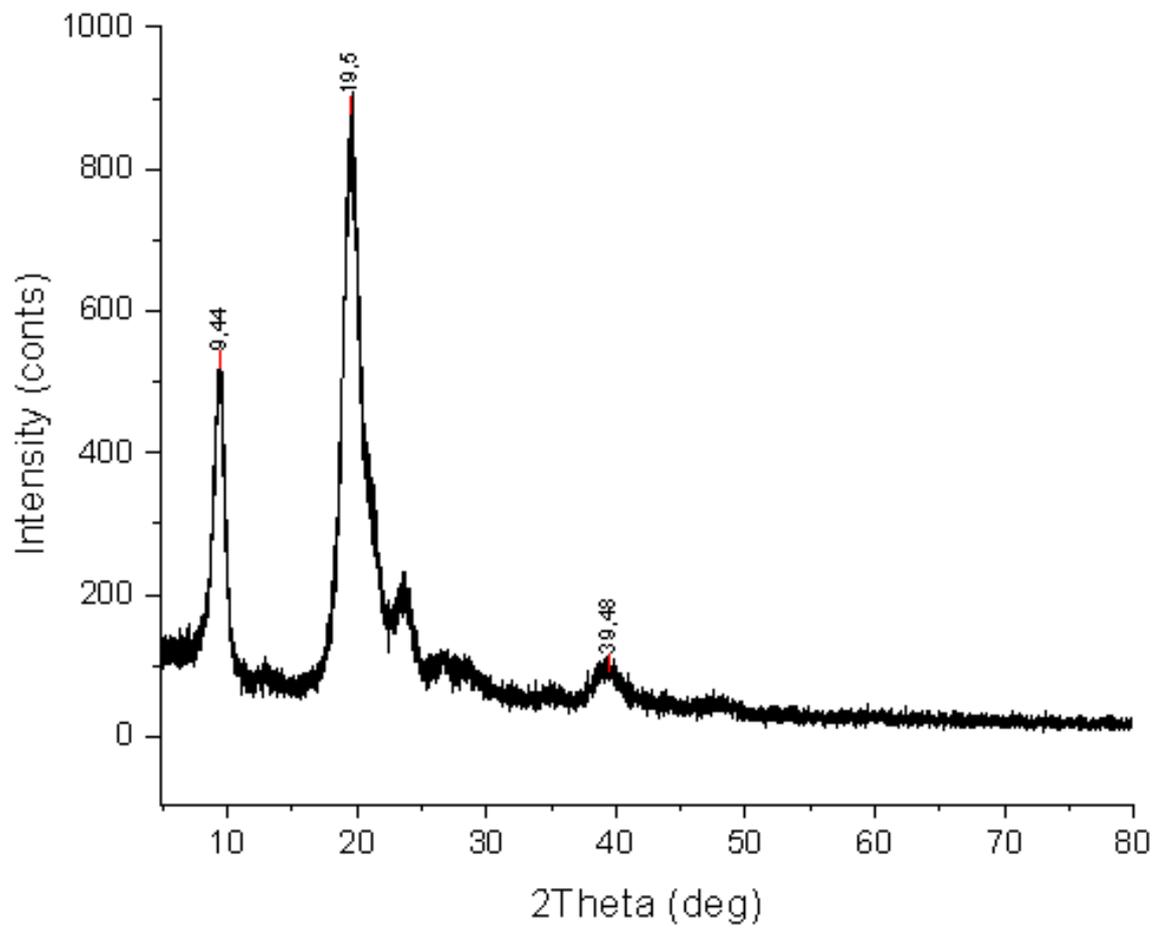
Les résultats obtenus par la formule de (*Brugnerotto et al 2001*) [42].

Pour le chitosane préparé :  $\text{DDA} \approx 77\%$  et chitosane commercial :  $\text{DDA} \approx 76,1\%$

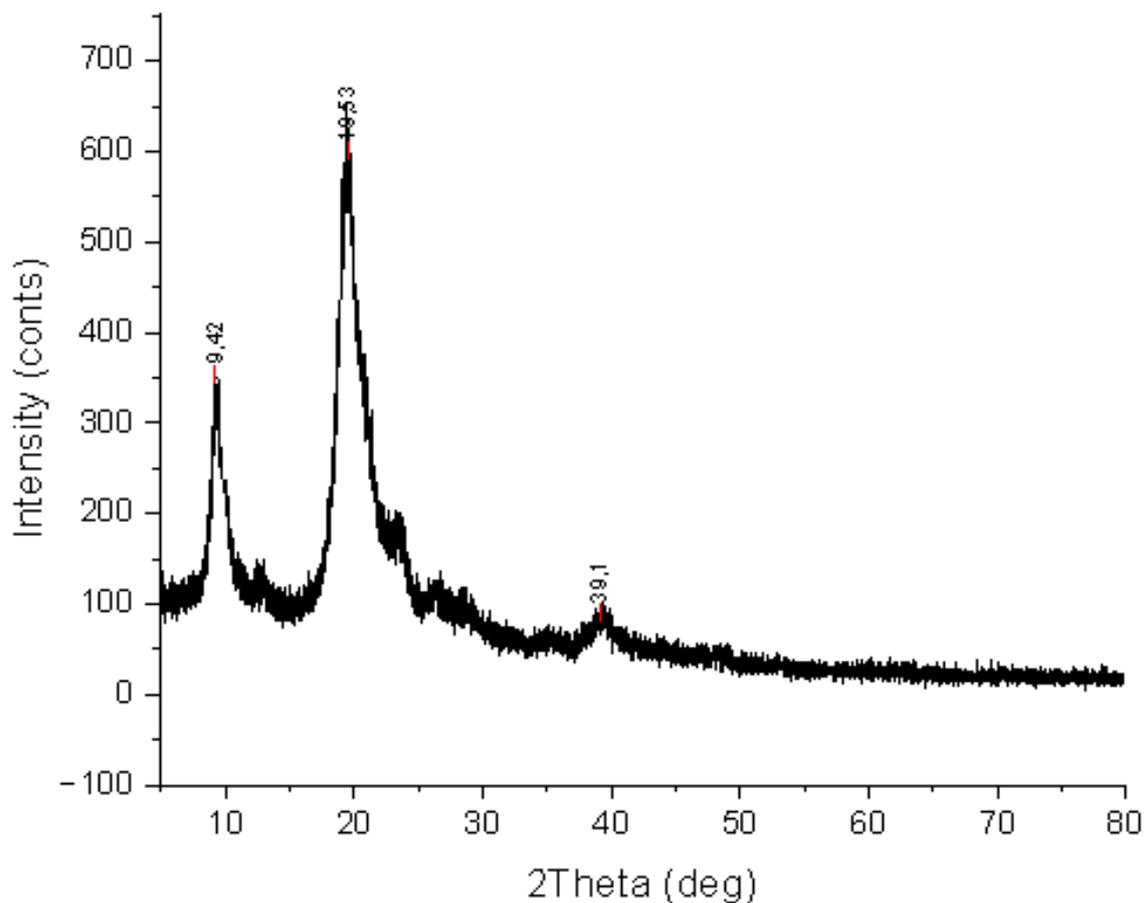
Ces valeurs indiquent que le chitosane extrait au laboratoire présente un degré de désacétylations légèrement supérieur à celui du produit commercial, ce qui reflète une bonne efficacité du procédé d'extraction utilisé. Un DDA élevé est particulièrement favorable pour les applications nécessitant une forte densité de groupes amines libres, tels que l'électrodéposition, la complexation ionique, ou encore les propriétés bioactives.

### **3.4. Analyse de la chitine et chitosane par diffraction rayon X :**

Les figures (3.7) et (3.8) présentent les diffractogrammes de rayons X obtenus respectivement pour la chitine et le chitosane. Ces courbes permettent de comparer le degré de cristallinité des deux matériaux.



**Figure 3.6:** Spectre DRX de la chitine.



**Figure 3.7 :** Spectre DRX du chitosane.

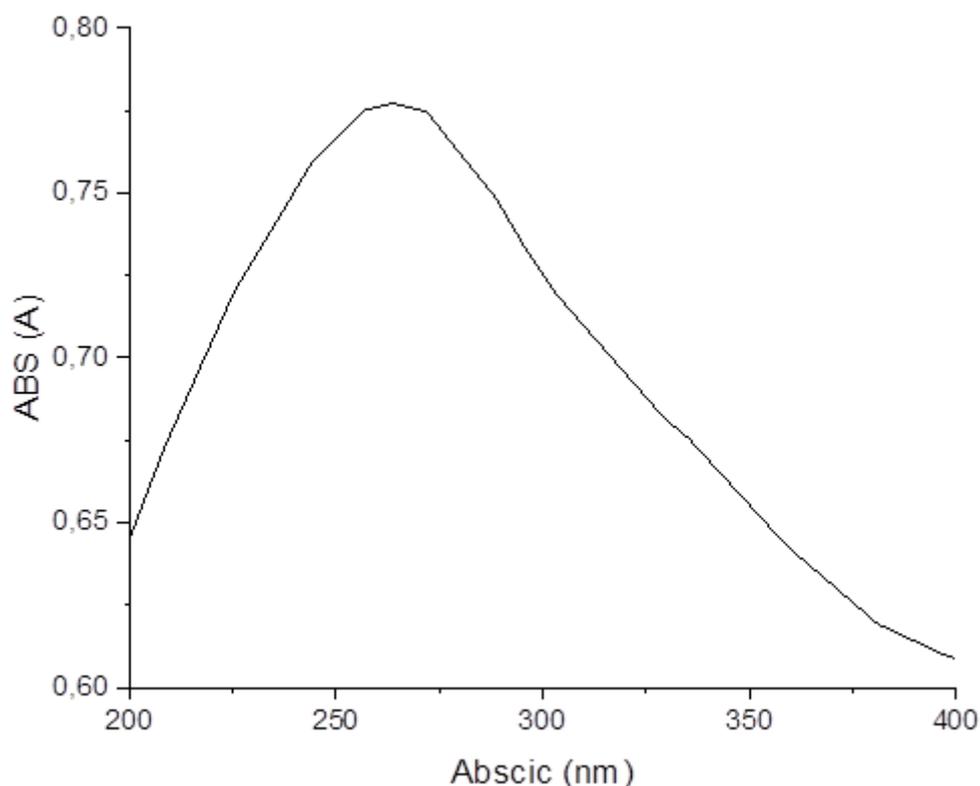
Le diffractogramme de la chitine révèle deux pics principaux situés à  $2\theta \approx 9.4^\circ$  et  $19.5^\circ$ , typiques de la forme cristalline  $\alpha$ . La forte intensité et la netteté de ces pics traduisent une structure hautement cristalline, le diffractogramme du chitosane montre deux pics autour de  $2\theta \approx 9.4^\circ$  et  $19.5^\circ$  avec une intensité plus faible. Cette amorphisation résulte de la désacétylation partielle de la chitine lors de sa transformation en chitosane,

La chitine présente une structure plus cristalline, tandis que le chitosane possède une cristallinité réduite, ce qui améliore sa solubilité et réactivité chimique.

### 3.5. Caractérisation par UV de Graphène et GO et rGO préparé

#### 3.5.1. Graphène

La (Figure 3.8) représente le spectre UV-Visible de graphène préparé par la méthode électrochimique.

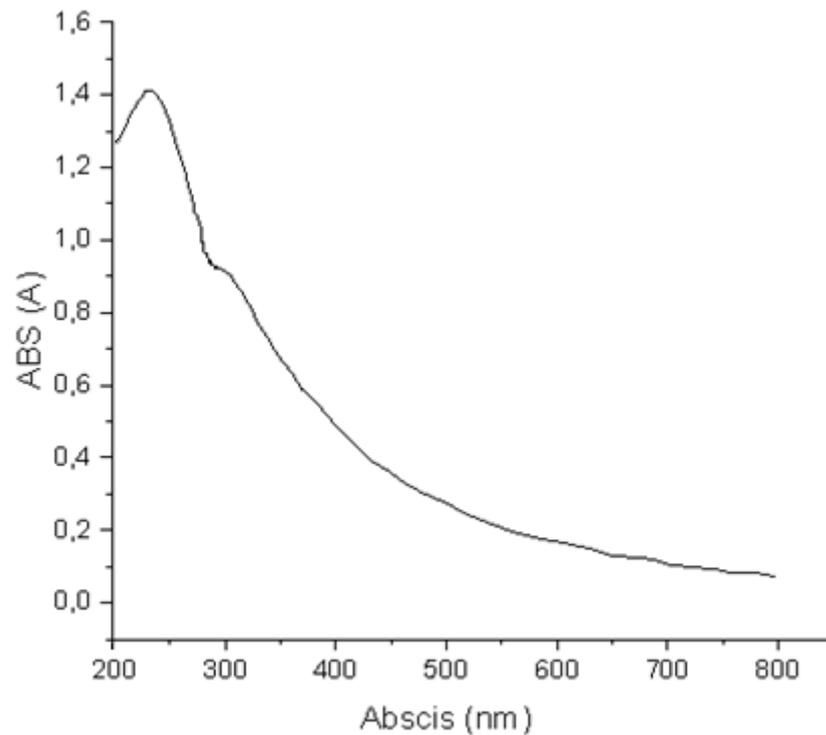


**Figure 3.9 :** Spectre d'UV de Graphène.

Le spectre UV-Visible montre un pic large et peu défini autour de 270 nm, associé uniquement à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  des liaisons C=C aromatiques. L'absence d'épaule à 300 nm indique que le matériau ne contient pratiquement aucun groupe oxydé. Ce type de spectre, caractérisé par une seule bande large et bien marquée, reflète une structure fortement conjuguée et faiblement oxydée, typique du graphène réduit ou du graphène.

### 3.5.2. Oxyde de graphène :

La (Figure 3.10) représente le spectre UV-Visible oxyde de graphène préparé par la méthode chimique.

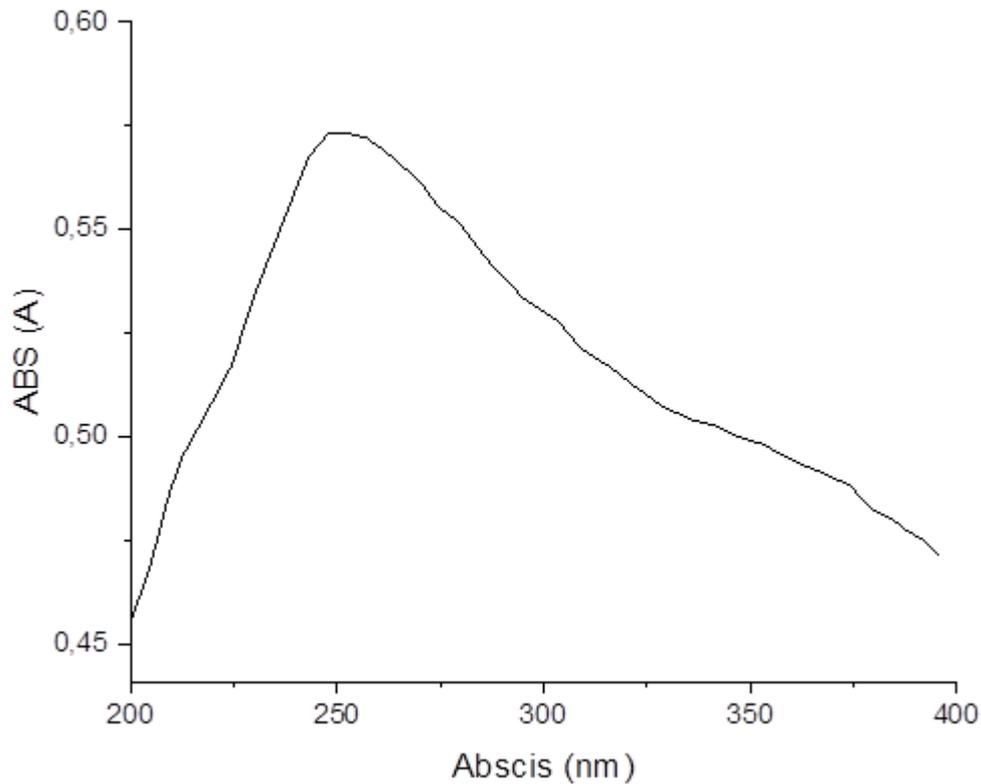


**Figure 3.10 :** Spectre d'UV de GO.

Le spectre UV-Visible de l'oxyde de graphène (GO) présente un pic principal autour de 230 nm, attribué à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  des liaisons C=C aromatiques. Une épaule ou bande secondaire apparaît également entre 300 et 310 nm, correspondant à la transition  $n \rightarrow \pi^*$  des groupes C=O (groupes carbonyles). Dans le cas du graphène oxydé (GO), ces deux signaux sont bien visibles en raison de sa forte oxydation : le matériau est riche en groupes carbonyles, carboxyles et époxy, ce qui modifie profondément sa structure électronique.

### 3.5.3. Oxyde de Graphène réduit :

La (Figure 3.11) représente le spectre UV-Visible oxyde de graphène préparé par la méthode électrochimique.



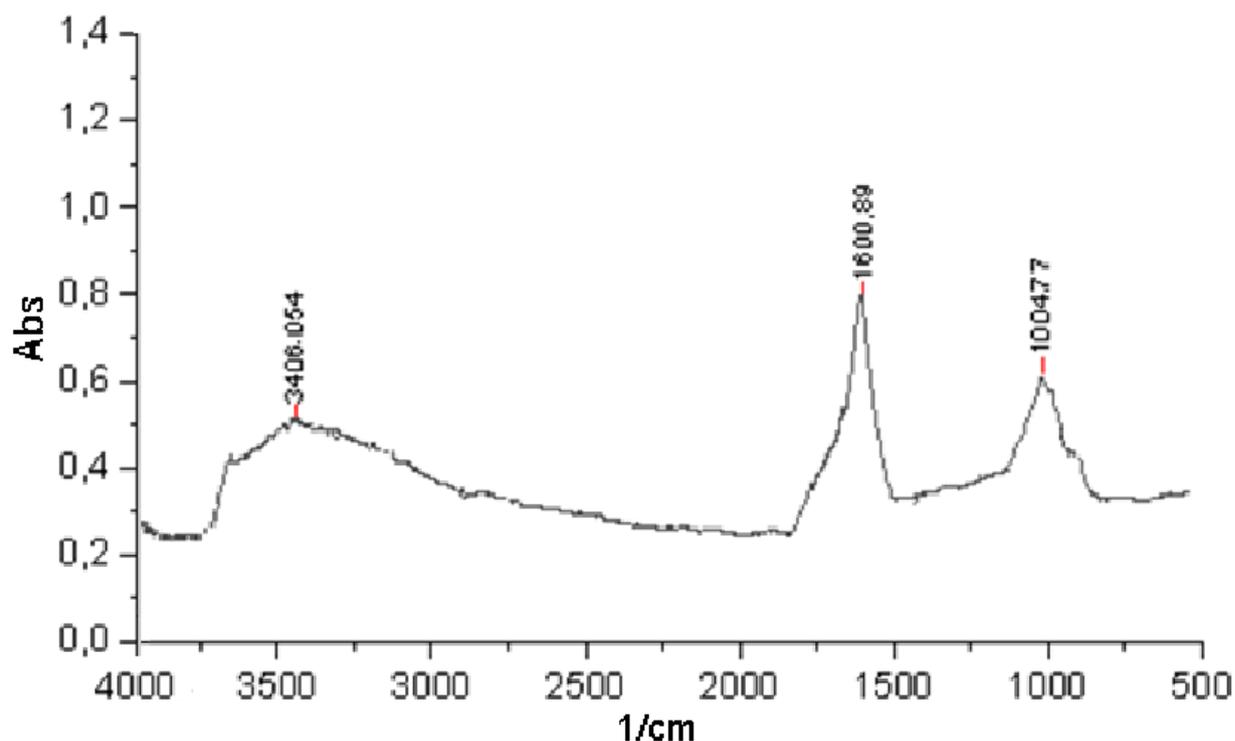
**Figure 3.11** : Spectre d'UV de rGO.

Après réduction du GO, un déplacement du pic principal vers 260–270 nm est observé, traduisant une restauration partielle du réseau  $\pi$ -conjugué. Parallèlement, on note la disparition ou la diminution de l'épaule autour de 300 nm, ce qui indique l'élimination partielle des groupes carbonyles (C=O). Ce pic principal, souvent centré autour de 263 nm, constitue un indicateur clair de la réduction du GO et du retour à une structure plus proche du graphène.

### 3.6. Caractérisation par FTIR des composés carbonés (Graphène et GO et rGO) :

#### 3.6.1. Graphène :

La (Figure 3.12) représente le spectre FTIR du graphène obtenu par exfoliation électrochimique.



**Figure 3.12 :** Analyse FTIR de graphène.

Le spectre FTIR du graphène obtenu par exfoliation électrochimique du graphite révèle une bande marquée autour de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration d'élongation des liaisons C=C caractéristiques des plans graphéniques  $sp^2$ . Cette bande confirme la présence d'un réseau carboné bien conservé. Par ailleurs, la présence de bandes faibles aux alentours de  $3400\text{ cm}^{-1}$  (groupes hydroxyles  $-OH$ ) et  $1047\text{ cm}^{-1}$  (liaisons C-O, type éther ou alcool) suggère la présence résiduelle de quelques groupements oxygénés. Ces derniers sont probablement liés au procédé d'exfoliation électrochimique. Dans l'ensemble, le spectre confirme une structure faiblement fonctionnalisée, ce qui est typique d'un graphène purifié présentant une faible densité de défauts oxydés.

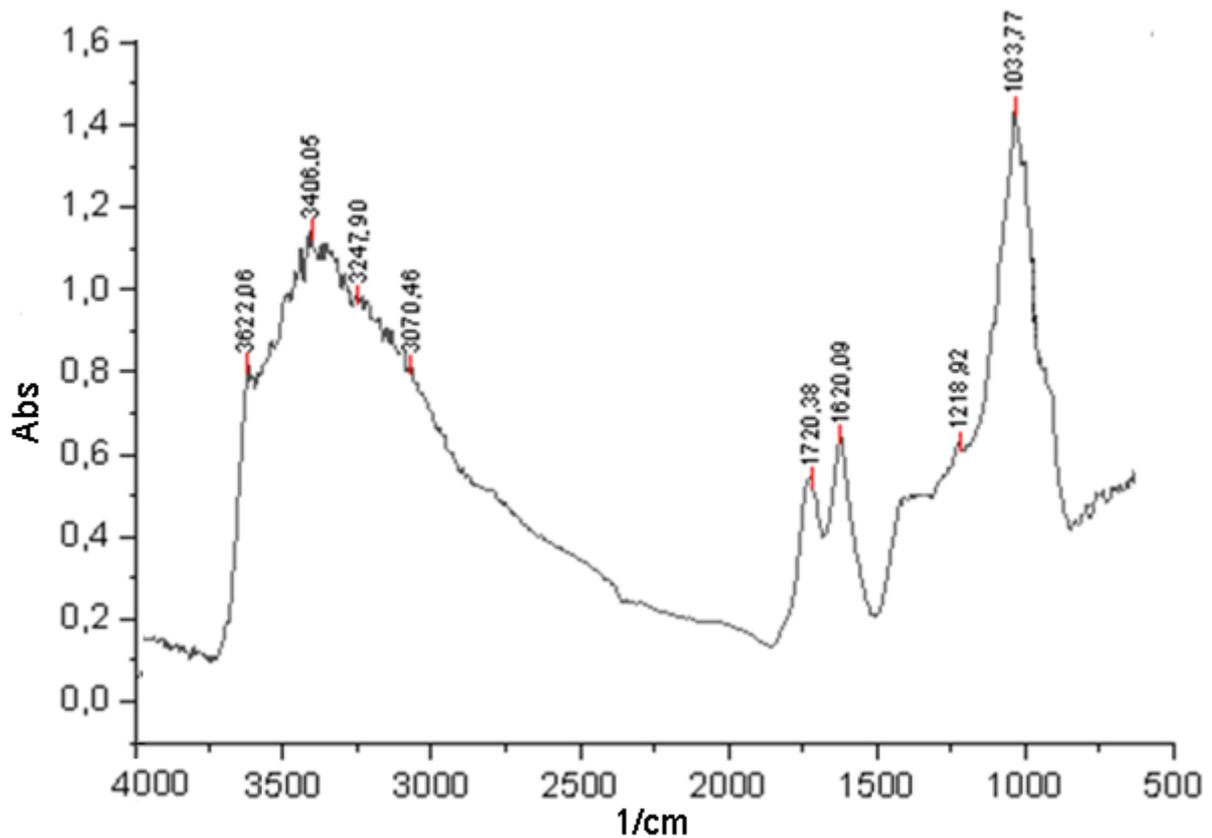
**Tableau 3.4:** Analyse FTIR des groupes fonctionnels présents sur le graphène

Position ( $\text{cm}^{-1}$ )	Groupe fonctionnel	Bande observée
$\sim 3400$	$-OH$ (Hydroxyle)	Large, faible
$\sim 1600$	C=C (aromatique $sp^2$ )	Forte

~1000	C–O (alcool, époxy, ester)	Faible
-------	----------------------------	--------

### 3.6.2. Oxyde de graphène :

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de notre échantillon d'oxyde de graphène préparé révèle plusieurs bandes spectrales (**Figure 3.13**) qui valident la fonctionnalisation réussie de groupes contenant de l'oxygène sur les couches de graphite. Ces signatures spectrales sont en accord avec les principaux modes vibrationnels décrits dans la littérature existante.



**Figure 3.14 :** Analyse FTIR de GO

**Tableau 3.5:** Analyse FTIR des groupes fonctionnels présents sur le GO

Position (cm <sup>-1</sup> )	Groupement fonctionnel	Bande observée
~3400	Liaisons O–H (hydroxyles)	Large, forte

~1720	C=O (carbonyle, ester)	Forte
~1620	C=C (aromatique sp <sup>2</sup> )	Forte
~1200-1000	C–O (époxy)	Forte

Une large bande centrée à 3602 cm<sup>-1</sup> est observée dans le spectre FTIR, correspondant à la vibration d'élongation O–H, caractéristique des groupes hydroxyles et de l'eau physiquement adsorbée à la surface du matériau. Cette signature est cohérente avec les observations de Bhatrola et al [44], qui ont rapporté une bande similaire comprise entre 2885 et 3616 cm<sup>-1</sup> pour de l'oxyde de graphène (GO).

Par ailleurs, un pic bien défini à 1721 cm<sup>-1</sup> est attribué à la vibration d'élongation C=O, associée aux groupes carbonyles ou carboxyles présents en bordure des feuillets oxydés. Cette bande confirme l'introduction efficace de groupes oxygénés, comme également signalé par Bhatrola et al, qui ont détecté un signal analogue autour de 1744 cm<sup>-1</sup>. Anege et al soutiennent cette interprétation en indiquant que la bande C=O se manifeste fréquemment dans la région 1730–1740 cm<sup>-1</sup>.

En complément, la bande située à 1620 cm<sup>-1</sup> correspond à la vibration C=C du réseau aromatique sp<sup>2</sup>, traduisant la présence résiduelle de domaines graphéniques non oxydés. Cette persistance structurale est en accord avec les résultats rapportés dans les deux études mentionnées.

Les vibrations liées aux liaisons C–O, attribuables aux groupes époxy et hydroxyle, sont quant à elles localisées dans la région 1050 à 1250 cm<sup>-1</sup>. Leur présence confirme l'introduction de groupes fonctionnels oxygénés sur les plans basaux du graphène, comme l'ont également observé Bhatrola et al et Anege et al dans leurs travaux respectifs [43, 44].

Ces résultats confirment la formation de l'oxyde de graphène et son enrichissement en groupes fonctionnels oxygénés, ce qui le rend compatible avec des applications nécessitant une bonne dispersion dans l'eau et une fonctionnalisation chimique, comme les revêtements anticorrosion.

### 3.6.3. Oxyde de graphène réduit :

La (Figure 3.14) représente le spectre FTIR de l'oxyde de graphène réduit obtenu par exfoliation électrochimique.

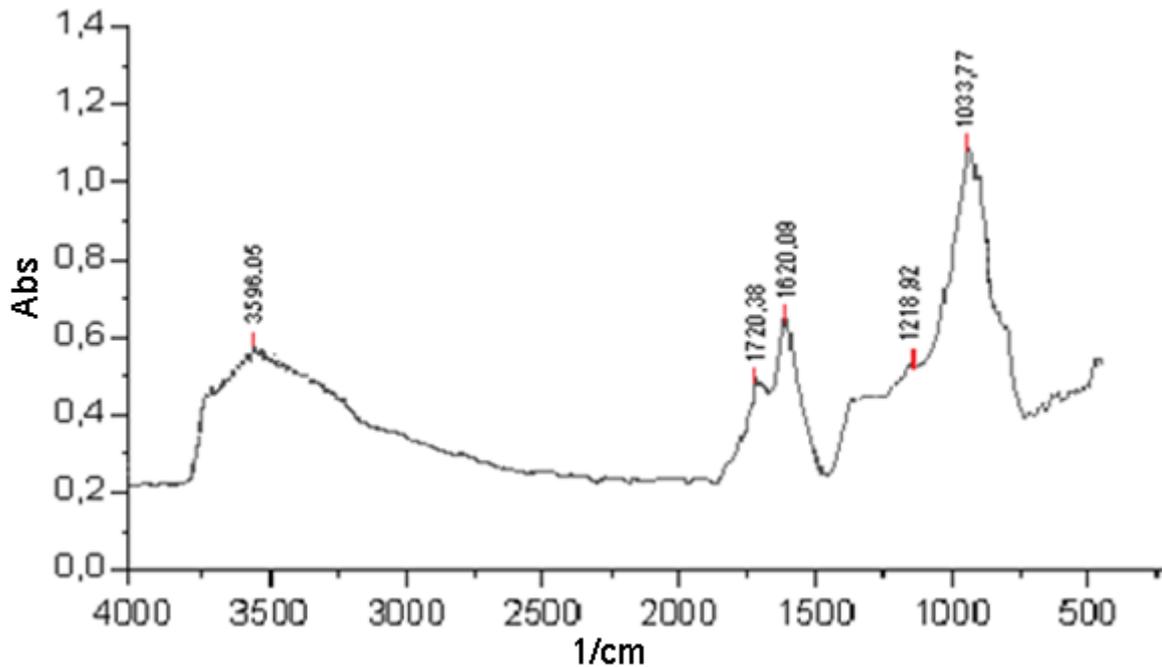


Figure 3.15 : Spectre FTIR de rGO.

Tableau 3.6: Analyse FTIR des groupes fonctionnels présents sur le rGO

Position (cm <sup>-1</sup> )	Groupement fonctionnel	Bande observée
~3596	O-H (liaison hydrogène ou eau)	Large, faible
~1720	C=O (carbonyle)	Moyenne
~1620	C=C (aromatique sp <sup>2</sup> )	Forte
~1200-1000	C-OH ou C-O-C (Alcool et époxy)	Faible

Le spectre FTIR de l'oxyde de graphène réduit (rGO) présente plusieurs bandes caractéristiques témoignant d'une réduction partielle de l'oxyde de graphène (GO). On observe

une bande large à  $3596\text{ cm}^{-1}$ , attribuée aux vibrations de valence O–H, indiquant la présence résiduelle de groupes hydroxyles ou d'eau adsorbée. La bande à  $1720\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence des liaisons C=O, caractéristiques des groupes carbonyles (acides carboxyliques ou cétones), encore présents après la réduction.

La bande située à  $1620\text{ cm}^{-1}$  est associée aux vibrations de valence des doubles liaisons C=C du squelette aromatique  $sp^2$ , ce qui confirme une restauration partielle de la structure graphénique initiale. La présence de pics à  $1218\text{ cm}^{-1}$  et  $1033\text{ cm}^{-1}$  est respectivement liée aux vibrations de liaisons C–O–C (époxy) et C–O (alcool), indiquant que certains groupes oxygénés persistent dans la structure.

Ces résultats confirment que la réduction électrochimique du graphite a permis de restaurer partiellement le réseau conjugué du graphène tout en conservant certains groupements fonctionnels.

### 3.7. Le taux d'oxydation du GO

Le rapport de (Absorbance des pics C=O à  $1720\text{ cm}^{-1}$  vs C=C à  $1620\text{ cm}^{-1}$ ) est couramment utilisé pour évaluer le degré d'oxydation du GO

Selon équation suivante :

$$D_{\text{ox}} = \left( \frac{A_{1720}}{A_{1620}} \right) \dots\dots\dots (3.2)$$

Dans ce cas :

$$A_{1720}=0.51$$

$$A_{1620}=0.61$$

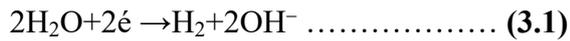
$$D_{\text{ox}} \approx 0.83$$

Le résultat de rapport situé entre 0,5 et 1,0 correspond à un graphène oxydé (GO) modérément oxydé, comme indiqué par Pei & Cheng. Dans notre cas, ce rapport est d'environ 0.83 .Ce qui confirme que la procédure d'oxydation a bien fonctionné et que le GO obtenu présente un taux d'oxydation suffisant.[45]

### 3.8. L'électrodéposition de Graphene et oxyde de graphène et oxyde de graphène réduit avec chitosane sur surface acier au carbone

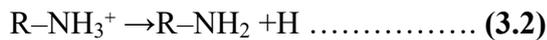
Une tension (3 à 6 V) → cela provoque des réactions électrochimiques : à la cathode : réactions de réduction

La réduction de l'eau se produit :

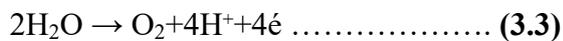


- Des bulles de H<sub>2</sub> apparaissent (visible).
- Le pH augmente localement à la surface de l'électrode.

Le chitosane est soluble en milieu acide grâce à la protonation de ses groupes amines (–NH<sub>3</sub><sup>+</sup>). L'augmentation du pH local provoque la déprotonation de ces groupes :



Le chitosane devient alors insoluble et précipite à la surface de la cathode, formant un film. A l'anode : oxydation de l'eau (si électrode inerte comme graphite ou platine)



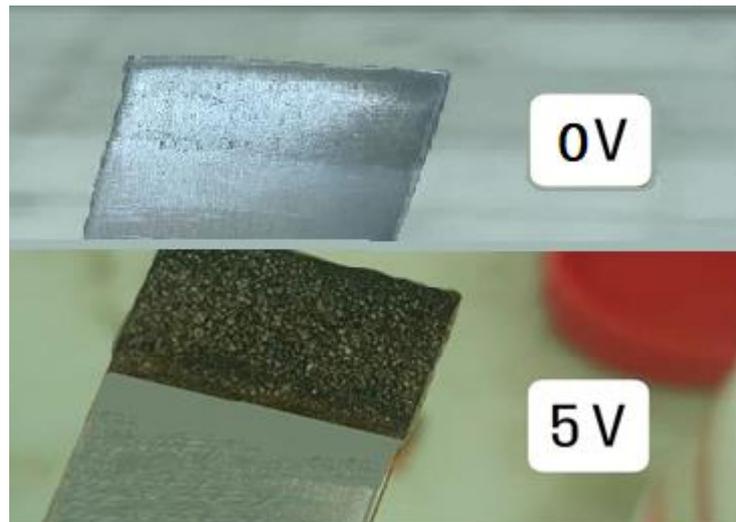
### 3.9. Optimisation des conditions d'électrodéposition de films (chitosane combinés à différents types de graphène).

L'électrodéposition de films composites à base de chitosane et de différents types de graphène (graphène pur, oxyde de graphène (GO), et oxyde de graphène réduit (rGO)) a été étudiée en variant plusieurs paramètres clés : voltage, température, distance inter-électrodes, durée de dépôt, et concentration. Le graphène utilisé a été préalablement dispersé par sonication ultrasonique afin d'assurer une bonne homogénéisation dans le chitosane dissous dans un milieu acide.

L'électrodéposition de films composites à base de chitosane et de matériaux carbonés (graphène, oxyde de graphène – GO, et oxyde de graphène réduit – rGO) a été étudiée en faisant varier plusieurs paramètres opératoires : tension appliquée, température, distance inter-électrodes, durée de dépôt et concentration de l'électrolyte. L'objectif était d'obtenir un dépôt homogène, dense, adhérent et le moins poreux possible, en vue d'applications en protection contre la corrosion.

#### 3.9.1. Influence de la tension appliquée :

. Il a été observé que l'augmentation de la tension accélère la formation du film sur la cathode. Cela s'explique par une génération plus rapide d'ions OH<sup>-</sup> à la surface de l'électrode via la réduction de l'eau, provoquant la précipitation locale du chitosane. Cependant, cette vitesse accrue s'accompagne systématiquement de la formation de bulles d'hydrogène (H<sub>2</sub>), responsables de la porosité du dépôt comme illustré à la (**Figure 3.16**) . Ainsi, bien que le dépôt soit rapide à haute tension, il devient plus poreux et moins compact, dans les trois formes carbonées.



**Figure 3.17 :** Effet de la tension appliquée (0V ,5V) sur le dépôt de chitosane/graphène sur acier.

### 3.9.2. Influence de la température :

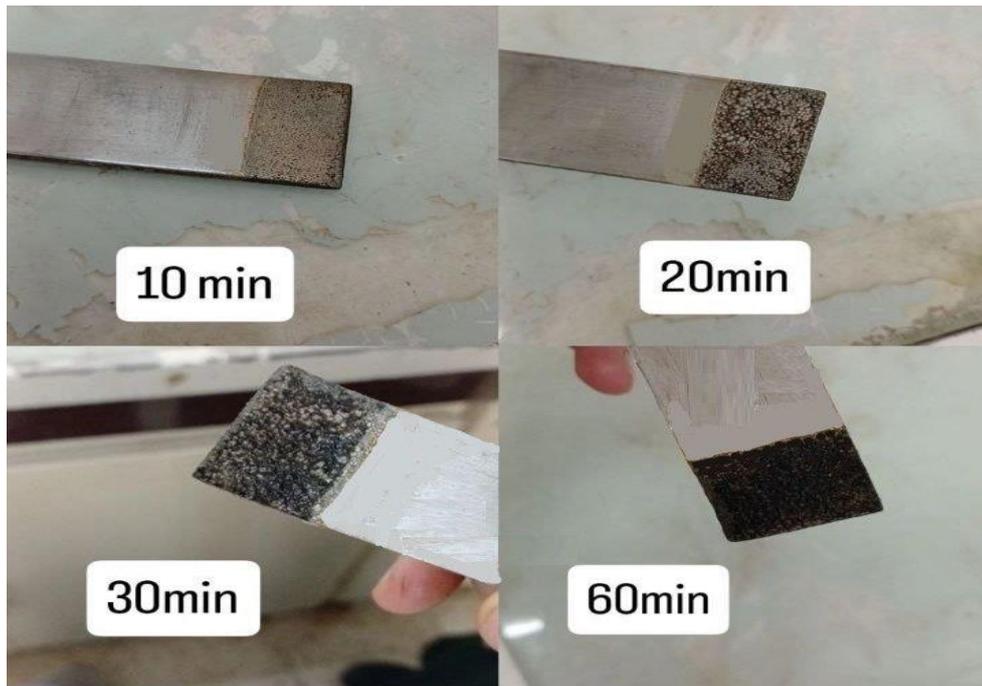
Une augmentation de la température a également favorisé la vitesse de dépôt, probablement en augmentant la mobilité ionique et la cinétique de la réaction. Toutefois, elle a engendré des déformations visibles sur le dépôt ainsi qu'une porosité accrue. Ces effets sont attribués à une précipitation trop rapide du chitosane, perturbée par l'intensification des dégagements gazeux à la surface de l'électrode.

### 3.9.4. Influence de la distance entre les électrodes :

Une distance plus faible entre les électrodes a conduit à une augmentation du dépôt, en raison d'un champ électrique plus intense. Cependant, cela a de nouveau provoqué une croissance rapide et désorganisée, entraînant la formation de dépôts poreux. En revanche, une distance modérée couplée à une tension plus faible et une durée prolongée a permis d'obtenir des films plus homogènes et moins poreux.

### 3.9.5. Influence de la durée de dépôt :

Une durée longue, associée à des conditions modérées (faible tension, température ambiante), a permis une croissance progressive du film, réduisant ainsi la porosité. Cette approche favorise une meilleure organisation du dépôt et un piégeage réduit des bulles de gaz.



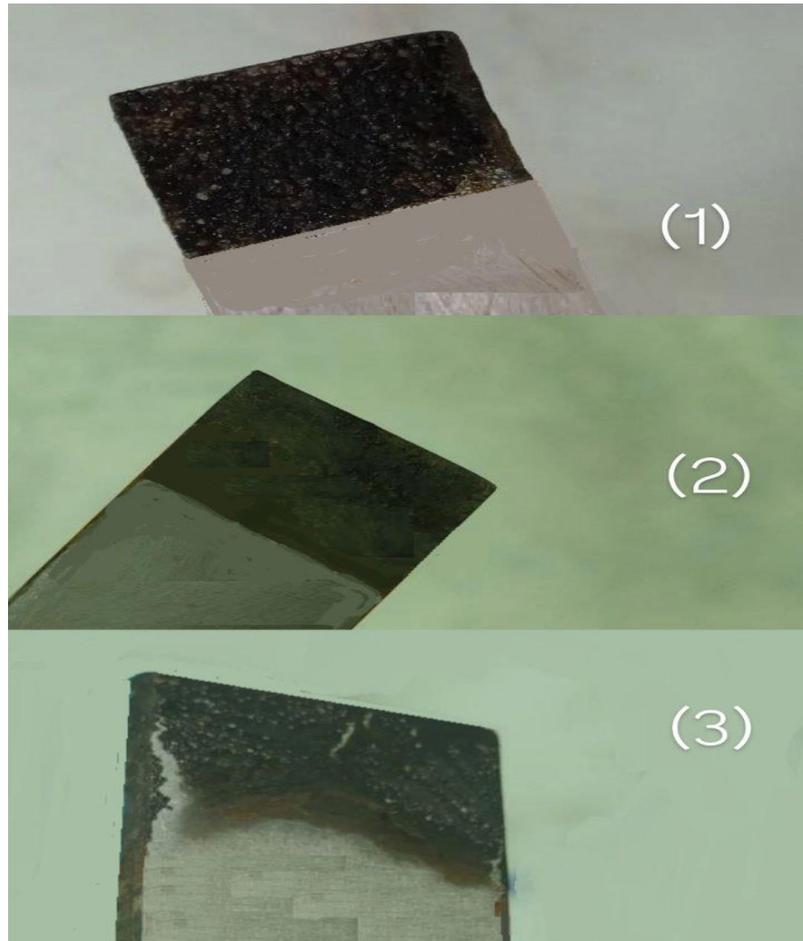
**Figure 3.18 :** Effet de la durée de dépôt sur la morphologie du revêtement électrodéposé de chitosane/graphène en conditions modérées.

L'électrodéposition du chitosane en présence de matériaux carbonés (graphène, GO, rGO) sur acier au carbone a montré une forte dépendance au temps de dépôt. Comme l'illustrent les images à 10, 20, 30 et 60 minutes, plus la durée augmente, plus le film devient épais, mais également plus poreux et moins homogène.

Cette porosité croissante est principalement due au dégagement d'hydrogène à la cathode, favorisé par l'utilisation d'un générateur de courant avec potentiel fixe 5 volt. Les bulles de gaz piégées dans le film perturbent sa croissance et forment des défauts visibles à l'œil nu. Un temps court (10–20 min) permet une meilleure adhérence et une structure plus régulière, tandis qu'un temps long (30–60 min) entraîne un dépôt rugueux, poreux, et potentiellement fragile.

### 3.9.6. Influence du type de matériau carboné :

La figure (**Figure 3.17**) représente des variations modérées ont été constatées selon la nature du carbone employé.



**Figure 3.19 :** Comparaison de l'adhérence du revêtement graphène /chitosane (1) et de OGr /CS (2) et OG/CS (3) sur l'acier

Le film chitosane/graphène a montré une bonne adhérence au substrat, bien que le dépôt reste poreux à haute tension. Le film chitosane/rGO présente également une adhérence correcte, avec une porosité similaire à celle du graphène. En revanche, le film chitosane/GO s'est révélé non adhérent : il se détache facilement de l'électrode après dépôt. Ces observations s'expliquent par les propriétés conductrices des matériaux. Le GO, faiblement conducteur, ne favorise pas une précipitation localisée efficace à la surface de l'électrode. De plus, ses groupes fonctionnels hydrophiles ( $-OH$ ,  $-COOH$ ) limitent les interactions fortes avec le substrat métallique. À l'inverse, le graphène et le rGO, plus conducteurs, facilitent la formation de films adhérents et mieux ancrés.

### 3.9.7. Influence de la concentration :

La modification de la concentration en chitosane ou en matériau carboné, qu'il s'agisse d'une augmentation ou d'une diminution, n'a pas permis de résoudre le problème de porosité. Seule une concentration plus élevée a conduit à un film légèrement plus dense, mais sans amélioration significative de l'homogénéité ni de la compacité globale du dépôt.

- **Discussion**

L'électrodéposition de films chitosane/carbone (graphène, GO, rGO) est fortement influencée par les conditions expérimentales, notamment la tension, la distance entre électrodes, la température et la durée de dépôt. Le facteur majeur affectant la porosité des films reste le dégagement d'hydrogène à la cathode, phénomène accentué à haute tension ou faible distance inter-électrodes, qui provoque la formation de bulles piégées et entraîne des défauts structuraux.

Contrairement aux attentes, l'augmentation de la concentration en chitosane ou en matériau carboné n'a pas permis de diminuer cette porosité, soulignant que le contrôle électrochimique est plus déterminant que la composition. Le choix du matériau carboné influence aussi l'adhérence : le graphène et le rGO, plus conducteurs, favorisent un dépôt plus stable, tandis que le GO, hydrophile mais faiblement conducteur, conduit à un film moins adhérent.

La durée de dépôt doit être optimisée pour équilibrer épaisseur et qualité : trop longue, elle accroît la porosité et les défauts. Ces résultats confirment les difficultés à obtenir des films parfaitement homogènes en galvanostatique et suggèrent l'utilisation future d'un potentiostat pour un meilleur contrôle du potentiel. Enfin, des pistes d'amélioration telles que l'ajout d'agents tensioactifs, la modification chimique du chitosane ou un dépôt en mode pulsé sont envisagées pour optimiser les films, notamment pour des applications anticorrosion.

## CONCLUSION GENERALE

Ce travail de recherche a porté sur le développement de revêtements protecteurs à base de chitosane et de nanomatériaux carbonés, dans le but de lutter contre la corrosion métallique en milieu acide. L'originalité de cette étude réside tout d'abord dans l'extraction du chitosane à partir de carapaces de crevettes en utilisant une méthode innovante basée sur l'application des micro-ondes, permettant un gain de temps, une réduction de consommation chimique et une meilleure qualité du polymère extrait. Les résultats obtenus montrent un taux de déminéralisation de 94 %, un taux de déprotéinisation de 78 % et un degré de désacétylation (DDA) de 77 %, attestant de l'efficacité de la méthode.

Parallèlement, trois dérivés du graphite ont été synthétisés : le graphène et le graphène réduit (rGO) par voie électrochimique, et l'oxyde de graphène (GO) par voie chimique, avec un degré d'oxydation de 0,83. Les analyses UV-Vis et FTIR ont confirmé la réussite de la synthèse de ces nanomatériaux carbonés. Ces matériaux ont ensuite été incorporés séparément dans une solution de chitosane pour élaborer des films hybrides par électrodéposition sur un substrat métallique. L'étude expérimentale a mis en évidence plusieurs observations importantes :

- Le film contenant du graphène a montré une bonne adhérence au substrat, mais une porosité notable, surtout à haute tension ou température.
- Le GO a conduit à un dépôt peu stable, se détachant facilement du métal, malgré une certaine homogénéité.
- Le rGO et le graphène ont offert un compromis intéressant, mais la porosité reste une limite commune aux trois types de dépôts.

De manière générale, la porosité des films composites reste un paramètre à optimiser pour renforcer leurs performances, les conditions opératoires (tension appliquée, température, distance entre électrodes, durée) ont fortement influencé la qualité du dépôt. Une tension modérée, une distance inter-électrodes plus grande et un temps de dépôt prolongé ont permis d'améliorer la densité du film et de limiter la porosité.

Malgré ces ajustements, la porosité reste un obstacle à l'efficacité optimale des revêtements, ce qui réduit leur performance anticorrosion. Ce travail suggère plusieurs pistes d'amélioration, notamment :

- La modification chimique du chitosane pour renforcer sa cohésion et sa barrière contre les ions agressifs.

- L'ajout d'un agent de comblement ou d'un plastifiant pour réduire la porosité ;
- L'exploration d'autres méthodes de dépôt, comme le spin coating ou l'électrophorèse.

En résumé, ce mémoire a permis de mieux comprendre les interactions entre le chitosane et les dérivés du graphène, ainsi que leur comportement lors de l'électrodéposition. Ce travail s'inscrit dans une démarche de valorisation des déchets naturels, de développement durable, et de recherche de solutions innovantes pour la protection des matériaux métalliques. Il pourra servir de base pour des recherches futures plus approfondies dans ce domaine.

## BIBLIOGRAPHIE:

- [1] KUMAR S., ARORA A., MATHUR D., CHAUDHARY A. « A review on chitosan and chitosan-based bionanocomposites: Promising biological macromolecules for sustainable corrosion inhibition », *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 301, (2025), article n° 140392.
- [2] ALLALI M., HADJ ABDERRAHMANE N. « Synthèse bibliographique sur les inhibiteurs pour lutter contre la corrosion électrochimique », mémoire de Master, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2020.
- [3] HENRIQUEZ GONZALEZ M. « Étude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO<sub>2</sub> », thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Université de Toulouse, 2011.
- [4] NGUYEN A. S. « Avancées récentes sur l'analyse des données d'impédance globale et développement de l'impédance électrochimique locale : application aux revêtements utilisés pour la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 », thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, Université de Toulouse, 2016.
- [5] CHAUVIN Y. « Corrosion et dégradation des matériaux métalliques : Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés », Éditions TECHNIP, Paris, 2005.
- [6] KAUR J., SHARMA R., SINGH P. « Biotechnology for Sustainable Materials, Springer, Berlin », 2024, p. 2-3.
- [7] GARAVAND F., ROUHI M., RAZAVI S.H., CACCIOTTI I., MOHAMMADI R. « Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review ». *International Journal of Biological Macromolecules*, 2017, vol. 102, p. 527-553.
- [8] BOUFAS.S.« Etude des Fluides à Rhéologie Complexe : Cas des Biopolymères à base de Chitosane/ Cellulose/ Alginate », diplôme doctorat en science, Université 8 Mai 1945 Guelma ,2021.
- [9] EL KNIDRI H., BELAABED R., ABDELLAH A., LAAJEB A., LAHSINI A. « Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan », *International Journal of Biological Macromolecules*, (2018), p. 1182-1184.
- [10] MICHAEL K., BISHNU A., RABIN B. « Chitin, Chitosan, and Nanochitin : Extraction, Synthesis, and Applications ». *Polymers*, 2022, vol. 14, n° 3989, p. 1181-1183.
- [11] SENG J.M. « Chitine, Chitosane et Dérivés : De nouvelles perspectives pour l'industrie ». *Biofutur*, 1988, vol. 9, p. 40-4.
- [12] MAMOUDO D. « Préparation et caractérisations physicochimiques et biologiques de surfaces modifiées par du chitosane », thèse de doctorat, 2018.
- [13] RINAUDO M. « Chitin and Chitosan: Properties and Applications ». *Progress in Polymer Science*, 2006, vol. 31, p. 603-632.

- [14] ROBERTS G. F. A. Chitin Chemistry, The Macmillan Press, London, 1992, p. 1-110
- [15] KURITA K. « Chitin and Chitosan: Functional Biopolymers from Marine Crustaceans », Marine Biotechnology, vol. 8, p. 203-226, (2006)
- [16] ABDULHADI A. « Fonctionnalisation enzymatique du chitosane par des composés phénoliques : évaluation des propriétés biologiques et physicochimiques de ces nouveaux biopolymères », thèse de doctorat, 2013.
- [17] BOUDOUAIA N. Modification, caractérisation et valorisation d'un matériau d'origine naturelle le chitosane pour la dépollution des eaux, thèse de doctorat, Université Djillali Liabès, Faculté des Sciences Exactes, Sidi Bel Abbès, 2020.
- [18] DHORBANE A. M., MOKHTAR I. Valorisation d'une biomasse marine « plume de calamar » : extraction du chitosane et son incorporation dans la formulation d'un shampoing solide, mémoire de master, Université Saad Dahleb Blida 1, 2022-2023.
- [19] SAGHEER F. A., AL-SUGHAYER M. A., MUSLIM S., ELSABEE M. Z. « Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf », Carbohydrate Polymers, vol. 77, n° 2, (2009), p. 410-419.
- [20] ALISHAHI A., MIRVAGHEFI A., TEHRANI M.R., FARAHMAND H., SHOJAOSADATI S.A., DORKOOSH F.A., ELSABEE M.Z. « Enhancement and characterization of chitosan extraction from shrimp shells by a new microbial fermentation method ». International Journal of Biological Macromolecules, 2011, vol. 48, n° 4, p. 689-695.
- [21] MAHDY S.M., FAKHRY H., ZAYED M. « A study on the extraction of chitosan from shrimp shells using different methods ». Journal of Applied Sciences Research, 2013, vol. 9, n° 3, p. 2138-2146
- [22] EL KNIDRI H., BELAABED R., ADDAOU A., LAAJEB A., LAHSINI A. « Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan », International Journal of Biological Macromolecules, vol. 92, (2016), p. 417-424.
- [23] EWAIS A., SABER R. A., ABDEL GHANY A., SHARAF A., SITOHY M. « High quality, low molecular weight shrimp and crab chitosans obtained by short-time holistic high-power microwave technology », SN Applied Sciences, vol. 5, n° 4, (2023), p. 365
- [24] OUARDA K. « Étude expérimentale et optimisation des paramètres d'électrodéposition des couches minces Cobalt-Argent en utilisant la méthodologie des plans d'expériences », thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2020.
- [25] AIT AGHZZAF A. « Développement de microréservoirs d'inhibiteurs de corrosion à base d'argiles naturelles et de chitosane », thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [26] GOPI D., KARTHIKEYAN P., KAVITHA L. « Functionalized chitosan-based coatings for active corrosion protection ». Materials Science and Engineering: B, 2013, vol. 178, n° 9, p. 603-610.
- [27] ELSABEE M.Z., ABDOU E.S. « Chitosan based edible films and coatings: A review », Materials Science and Engineering: C, vol. 33, n° 4, (2013), p. 1819–1841.
- [28] BOUDJEHEM H. Synthèse et caractérisation des couches minces Ni-Mo et Ni-Mo-W pour application à la réaction de dégagement d'hydrogène en milieu alcalin, thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2023.

- [29] GENG Z., WANG X., GUO X., ZHANG Z., CHEN Y., WANG Y., « Electrodeposition of chitosan films for biomedical applications », *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 4, n° 10, (2016), p. 1-27.
- [30] FARGHALI R.A., FEKRY A.M., AHMED R.A., ELHAKIM H.K.A., « Corrosion resistance of Ti modified by chitosan–gold nanoparticles for orthopedic implantation », *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. xxx, (avril 2015), [pages non spécifiées].
- [31] KHARITONOV D.S., KASACH A.A., GIBALA A., ZIMOWSKA M., KURILO I.I., WRZESIŃSKA A., SZYK-WARSZYŃSKA L., WARSZYŃSKI P., « Anodic electrodeposition of chitosan–AgNP composites using in situ coordination with copper ions », *Materials*, vol. 14, n° 11, (May 2021), p. 2754
- [32] SA D.K., UMADEVI T.U., MATHEW S. « Graphene-based semiconductor nanocomposites for photocatalytic applications ». *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, vol. 19, n° 5, p. 1470-1477.
- [33] KACHI H., KOUAHLA R. « Synthèse de composés à base d'oxyde de graphène réduit par voie chimique via la réaction de Diels-Alder et par voie électrochimique », mémoire de fin d'études, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2025.
- [34] SMAOUI I., EP FRIKHA. « Élaboration et caractérisation de nanocomposites XNBR/graphène pour des applications tribologiques », thèse de doctorat, École Nationale d'Ingénieurs de Sfax, Université de Sfax, 2017.
- [35] BESSIOUD A., HAZEME I. « Synthèse du graphène et de l'oxyde de graphène et fonctionnalisation avec des composés azotés », mémoire de fin d'études, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2019.
- [36] SUHARTINI S., ROHMA N.A., PRATAMA A.P.A., SUNYOTO N.M.S., « Sustainable corrosion protection: Chitosan/reduced graphene oxide nanocomposite coating derived from palm oil empty fruit bunches on low carbon steel ». *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2025, vol. 11, p. 101116.
- [37] BOURICHE S. Élaboration des membranes polymériques à base des nanofeuillets de graphène (GNs) et oxyde de graphène (GONs) - Caractérisations et application, mémoire de doctorat en génie des procédés organiques, Université de BLIDA 1, 2023/2024.
- [38] GUERRERO-CONTRERAS J., CABALLERO-BRIONES F., « Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 149, (2015), p. 315–321.
- [39] THIEX N., NOVOTNY L., CRAWFORD A. « Determination of Ash in Animal Feed: AOAC Official Method 942.05 Revisited ». *Journal of AOAC International*, 2012, vol. 95, n° 5, p. 1392-1397.
- [40] MAHESHA H.B. « Estimation of Protein by Biuret Method », article scientifique, janvier 2012.
- [41] MAMMA T., TERKOUIA B. Valorisation des déchets marins: préparation des bioplastiques, mémoire de master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2018, p. 25-26.
- [42] BRUGNEROTTO J., LIZARDI F.M., GOYCOOLEA W., ARGUELLES-M J., DESBRIERES M., RINAUDO M. « An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization ». *Polymer (Guildf)*, 2001, vol. 42.

- [43] BHATROLA K., MAURYA S.K., KOTHIYAL N.C., « Synthesis of Graphene Oxide via Microwave Assisted Eco-Friendly Method versus Modified Hummer Method », *International Journal of Advanced Research in Science, Communication and Technology*, vol. 12, (2021), p. 138-142.
- [44] ANEGBE B., IFIJEN I.H., MALIKI M., UWIDIA I.E., AIGBODION A.I., « Graphene oxide synthesis and applications in emerging contaminant removal: à comprehensive review », *Environmental Sciences Europe*, vol. 36, article 15, (2024), p. 1-34.
- [45] PEI S., CHENG H.-M., « The reduction of graphene oxide », *Carbon*, vol. 50, n° 9, (August 2012), p. 3210–3228