

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

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU



*Domaine : Science de la matière*  
*Filière : Chimie*  
*Spécialité : Chimie Physique*

---

## MEMOIRE DE MASTER

---

### Thème

Elaboration et caractérisation d'un détecteur d'éthanol à base d'un biocomposite kératine /nanoparticules d'argent

Présenté par : LANI Sifax / BENTRA Lynda

*Soutenu publiquement, le 29 / 09 / 2022, devant le Jury composé de :*

<i>CHAOUCHI Ahcène</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Président</i>
<i>DOUANI Rachida</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Promotrice</i>
<i>CHEKNOUN Salem</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examineur</i>
<i>SAIDI Malika</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>
<i>HAMMOUCHE Hayat</i>	<i>Docteur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Co-promotrice</i>

*Année universitaire 2021/2022*

## *Remerciement*

*Ce travail a été réalisé au sein de Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC), sous la direction de Monsieur le Professeur CHAOUCHI Ahcène.*

*Nous remercions Monsieur **CHAOUCHI Ahcene** Professeur à l'Université **Mouloud MAMMERRI** de Tizi-Ouzou, de nous avoir offert l'opportunité de réaliser ce mémoire de fin d'étude au sein de laboratoire de recherche. Nous le remercions aussi pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de notre soutenance.*

*Nous tenons à remercier plus particulièrement notre promotrice, Madame **DOUANI Rachida** maître de conférences "A" à l'Université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou pour avoir accepté de nous encadrer, qui depuis le début, n'a cessé de nous faire bénéficier de ses nombreux conseils, de ses critiques, de sa compétence et de son soutien et surtout sa gentillesse. Qu'elle trouve ici nos sincères impressions de gratitude et de respect.*

*Nous tenons aussi à remercier madame **HAMMOUCHE Hayat** Docteur à l'université de Tizi-Ouzou, pour avoir accepté de nous Co-encadrer et de nous avoir accompagné et orienté dans nos recherches, nous avoir fait profiter de ses connaissances ; pour sa gentillesse, son écoute et sa patience.*

*Nous exprimons également notre gratitude aux membres de jury, madame **SAIDI Malika** et monsieur **CHEKNOUN Salem** maître de conférences "B" à l'Université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou qui nous ont honoré en acceptant de juger ce modeste travail.*

*Nous souhaitons exprimer toute notre reconnaissance et notre affection à madame **AMAOUZ Nouara** Professeur à l'Université Mouloud MAMMERRI de Tizi-Ouzou pour toute l'aide qu'elle nous a offert pendant notre parcours universitaire.*

## ***Dédicaces***

*Je dédie ce travail*

***A mon très cher père***

*Tu as toujours été pour moi un exemple du père respectueux, honnête, de la personne méticuleuse, je tiens à honorer l'homme que tu es. Grâce à toi papa j'ai appris le sens du travail et de la responsabilité. Je voudrais te remercier pour ton amour, ta générosité, ta compréhension... Ton soutien fut une lumière dans tout mon parcours. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour toi.*

***A ma très chère mère***

*Aucune dédicace très chère maman, ne pourrait exprimer la profondeur des sentiments que j'éprouve pour toi, tes sacrifices innombrables et tes dévouements firent pour moi un encouragement. Tu as guetté mes pas, et m'as couvé de tendresse, ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Vous m'avez aidé et soutenu pendant de nombreuses années avec à chaque fois une attention renouvelée. Puisse Dieu, tout puissant vous combler de santé, de bonheur et vous procurer une longue vie.*

***A ma chère sœur***

*A tous les moments d'enfance passés avec toi, en gage de ma profonde estime pour l'aide que tu m'as apporté. Tu m'as soutenu, réconforté et encouragé. Puissent nos liens fraternels se consolider et se pérenniser encore plus.*

***Sifax***

*C'est avec une immense joie que je vais dédier ce modeste travail*

***A mes chers parents***

*Pour leur soutien et amour, leur confiance et patience et pour leurs sacrifices infinis, qui m'ont apporté toutes les encouragements nécessaires pour faire ce parcours d'étude dans de bonnes conditions. Que dieu les protège et leur donne une longue et joyeuse vie.*

***A mon cher frère Marzouk***

*A tous les moments d'enfance passés avec toi mon frère, en gage de ma profonde estime pour l'aide que tu m'as apporté. Tu m'as soutenu, réconforté et encouragé. Puissent nos liens fraternels se consolider et se pérenniser encore plus*

***A tous mes amis***

*Sarah, Kenza, Nabila, Farah, Wanys, Hocine, Brahim*

*A mon cher binôme Syphax*

*Pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension tout au long de ce projet.*

*A tous ceux que j'aime*

***Lynda***

## *Liste des abréviations*

**NPs** : Nanoparticules

**COV** : composé organique volatil

**MEB** : Microscopie électronique à balayage

**PVA** : Poly (vinyle alcool)

## Liste des figures

### Chapitre I

<i>Figure I.1. Schéma représentatif des différentes parties composant un détecteur de gaz</i> .....	4
<i>Figure I.2 : Exemples d'électrodes : (a) et (b) parallèles, (c) spirale rectangulaire, (d) interdigitée</i> .....	5
<i>Figure I.3 : Représentation schématique d'un pont disulfures.</i> .....	9
<i>Figure I.4 : Schéma des structures de la kératine en hélice (α) et en feuille bêta (β)</i> .....	10
<i>Figure I.5 : Structure et composition d'une fibre de laine.</i> .....	11
<i>Figure I.6 : Structure du cortex de laine.</i> .....	12
<i>Figure I.7 : Catégories des nanomatériaux</i> .....	13
<i>Figure I.8 : Schéma illustratif d'un matériau composite.</i> .....	15

### Chapitre II

<i>Figure II.1 : Plante du romarin</i> .....	18
<i>Figure II.2 : Différentes étapes de préparation de l'extrait du romarin : (a) La poudre du romarin. (b) chauffage du mélange. (c) filtration du mélange. (d) l'extrait du romarin.</i> .....	19
<i>Figure II.3 : Etapes de synthèse des nanoparticules d'argent : (a) extrait du romarin. (b) mélange extrait- AgNO<sub>3</sub>. (c) réaction à l'obscurité. (d) récupération du dépôt.</i> .....	19
<i>Figure II.4 : Mécanisme de formation des nanoparticules d'argent</i> .....	20
<i>Figure II.5 : Photographie de la laine préparée</i> .....	20
<i>Figure II.6 : Etapes d'extraction de la kératine : (a) La laine. (b) l'hydroxyde de sodium. (c) chauffage pendant 2 h. (d) gel de kératine.</i> .....	21
<i>Figure II.7 : Photographie de l'appareil UV-Visible de type UV-1601 SHIMADZU.</i> .....	22
<i>Figure II.8 : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier de type IRAffinity-1S.</i> ..	23
<i>Figure II.9: Microscopie Electronique à Balayage de type Philips ESEM XL.</i> .....	23
<i>Figure II.10 : Impédancemètre type HP 4284A</i> .....	24
<i>Figure II.11 : Photographie des électrodes</i> .....	25
<i>Figure II.12 : Capteurs à base de la kératine pure et du composite kératine/ nanoparticules d'argent (10%)</i> .....	25
<i>Figure II.13 : Dispositif de détection de gaz</i> .....	26

### **Chapitre III**

<b>Figure III.1 : Spectre d'absorption UV-Visible de la kératine pure</b> .....	<b>28</b>
<b>Figure III.2 : Spectre d'absorption UV-Visible des nanoparticules d'argent.</b> .....	<b>29</b>
<b>Figure III.3: Spectre FTIR de la kératine pure.</b> .....	<b>30</b>
<b>Figure III.4 : Spectres FTIR de la kératine et nanoparticules d'argent</b> .....	<b>31</b>
<b>Figure III.5 : Images MEB des fibres de la kératine obtenu par hydrolyse par NaOH</b> .....	<b>31</b>
<b>Figure III.6 : Image MEB de la kératine plus les nanoparticules d'argent.</b> .....	<b>32</b>
<b>Figure III.7 : Variation de la sensibilité en fonction de la température des capteurs : (a) .....</b> <b>kératine pure, (b) kératine/10%- NPs d'argent.</b> .....	<b>33</b>
<b>Figure III.8: Effet de l'ajout des nanoparticules d'argent sur la sensibilité des couches</b> <b>sensibles à 275 ppm.</b> .....	<b>34</b>
<b>Figure III.9: Variation de la sensibilité des deux capteurs en fonction de la concentration du</b> <b>gaz d'éthanol</b> .....	<b>35</b>
<b>Figure III. 10 : Schéma représentant les mécanismes de réaction d'éthanol avec un capteur</b> <b>de gaz.</b> .....	<b>36</b>

### **Liste des tableaux**

<b>Tableau II-1 : caractéristiques physico-chimiques des réactifs utilisés dans les synthèses</b> ..	<b>18</b>
--	-----------

## Sommaire

<i>Introduction générale</i> .....	1
<i>Chapitre I : études bibliographiques</i>	
<i>I-1. Capteurs de gaz</i> .....	4
<i>I-1-1. Définition</i> .....	4
<i>I-1-2. Constitutions d'un capteur</i> .....	4
<i>I-1-3.Principe de détection d'un capteur de gaz</i> .....	5
<i>I-1-4. Principales caractéristiques d'un capteur</i> .....	6
<i>a) Sensibilité</i> .....	6
<i>b) Sélectivité</i> .....	6
<i>c) Stabilité</i> .....	6
<i>d) Reproductibilité</i> .....	7
<i>e) Temps de réponse</i> .....	7
<i>f) Température de fonctionnement</i> .....	7
<i>I-1-5. Interactions gaz-capteur</i> .....	7
<i>I-1-6. Grandeurs d'influence sur les performances d'un capteur</i> .....	7
<i>I-1-7. Domaines d'applications des capteurs de gaz</i> .....	8
<i>I-2. Kératine</i> .....	8
<i>I-2-1. Définition et origines de la kératine</i> .....	8
<i>I-2-2. Composition de la kératine</i> .....	9
<i>I-2-3. Familles de kératine</i> .....	9
<i>a) Alpha-kératine (<math>\alpha</math>) :</i> .....	9
<i>b) Bêta-kératine (<math>\beta</math>) :</i> .....	10
<i>I-2-4. Application de la kératine</i> .....	10
<i>I-2-5. Laine - source de kératine</i> .....	10
<i>a) Cuticule</i> .....	11
<i>b) Cortex</i> .....	11
<i>c) Moelle</i> .....	12
<i>I-3. Nanoparticules d'argent</i> .....	12
<i>I-3-1. Définition d'un nanomatériau</i> .....	12
<i>I-3-3. Généralités sur les nanoparticules d'argent</i> .....	13

<i>I-3-4. Synthèse des nanoparticules d'argent</i>	13
<i>a) Synthèse par voie physique</i>	13
<i>b) Synthèse par voie chimique</i>	13
<i>c) Réduction par voie biologiques</i>	13
<i>I-3-5. Applications des nanoparticules d'argent</i>	14
<i>1-4. Matériaux composites</i>	14
<i>I-4-1. Définition</i>	14
<i>I-4-2. Constituants des matériaux composites</i>	14
<i>a) Matrice</i>	14
<i>b) Charges</i>	14
<i>I-5. Composés organiques volatils (COVs)</i>	15
<i>I-5-1. Définition</i>	15
<i>I-5-2. Sources de COVs</i>	15
<i>I-5-3. Impacts des COVs</i>	15

## *Chapitre II : procédés de synthèse et technique de caractérisation*

<i>II.1- Procédés de synthèse</i>	18
<i>II.1.1- Synthèse des nanoparticules d'argent</i>	18
<i>a- Description de la plante du romarin</i>	18
<i>b- Préparation de l'extrait du romarin</i>	19
<i>c- Synthèse des nanoparticules d'argent</i>	19
<i>d- Mécanisme de formation des nanoparticules d'argent</i>	19
<i>II.1-2. Extraction de la kératine</i>	20
<i>a- Préparation de la laine</i>	20
<i>b- Procédé d'extraction de la kératine – hydrolyse alcaline</i>	20
<i>II-2. Techniques de caractérisation</i>	21
<i>II-2-1. Spectroscopie UV-Visible</i>	21
<i>II-2-2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)</i>	22
<i>II-2-3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)</i>	23
<i>II-2-4. Spectroscopie d'Impédance</i>	24
<i>II-3. Conception des capteurs de gaz</i>	24
<i>II-3-1. Préparation des électrodes / couches sensible</i>	24
<i>a- Couche sensible à base de la kératine pure</i>	25
<i>b- Couche sensible à base du composite kératine/ nanoparticules d'argent (10%)</i>	25

<i>II-3-2. Dispositif de détection du gaz</i> .....	25
---	----

### *Chapitre III : Résultats et discussions*

<i>III-1. Caractérisations structurale et morphologique des matériaux élaborés</i> .....	28
<i>III-1-1. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible</i> .....	28
<i>a. Spectre UV-Visible de la kératine de la kératine pure</i> .....	28
<i>b. Spectre UV-Visible des nanoparticules d'argent</i> .....	29
<i>III-1-2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)</i> .....	29
<i>a-Spectre FTIR de la kératine pure</i> .....	29
<i>b. Spectre FTIR du composite kératine / nanoparticules d'argent</i> .....	30
<i>III-1-3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)</i> .....	31
<i>a-Caractérisation de la kératine</i> .....	31
<i>b. caractérisation du composite kératine / nanoparticules d'argent</i> .....	32
<i>III-2. Etude des propriétés de détection du gaz d'éthanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)</i> .....	32
<i>III-2-1. Effet de l'ajout des nanoparticules d'argent sur la température de fonctionnement du capteur</i> .....	33
<i>III-2-2. Effet de l'ajout des nanoparticules d'argent sur la sensibilité du capteur</i> .....	33
<i>III-2-3. Effet de la concentration du gaz d'éthanol sur la sensibilité des capteurs</i> .....	35
<i>III-2-4. Mécanisme de détection du gaz d'éthanol</i> .....	36
<i>Conclusion generale</i> .....	37

### ***Reference bibliographiques***

### ***Resumé***

*Introduction*  
*Générale*

La pollution atmosphérique est une conséquence directe et inévitable de l'activité humaine. Elle résulte de la production d'énergie et des émissions de procédés de l'industrie lourde et de l'industrie chimique. Beaucoup de composés émis ont été identifiés comme toxiques et demandent dès lors un contrôle très rigoureux. Parmi eux, les Composés Organiques Volatils (COV), qui sont largement utilisés et produits par les activités industrielles et domestiques.

Les COVs sont susceptibles d'avoir des effets sur la santé humaine ; des effets aigus liés à une exposition à une forte dose sur une courte période, mais aussi des effets chroniques liés à des expositions à de faibles doses sur de longs termes [1]. Leur présence dans l'atmosphère peut également entraîner des réactions chimiques, qui peuvent aboutir à la formation ou l'accumulation dans l'environnement d'autres composés nocifs, tels que l'ozone [2].

La détection des composés organiques volatils (COV) en temps réel a été un sujet de recherche pendant les dernières décennies. En conséquence, une attractive méthode qui consiste en l'utilisation des capteurs chimiques qui peuvent être placés in situ a été développée [3].

Cependant l'utilisation de la kératine comme couche sensible dans les capteurs de gaz est limitée par ses faibles propriétés mécaniques et électriques. Afin, de remédier à ces problèmes certaines équipes de recherche proposent l'incorporation des nanocharges dans le biopolymère pour former des nanocomposites ou bien des biocomposites qui seront mieux adoptés à la détection de gaz.

Ce projet de fin d'étude vise à valoriser un biopolymère qui est la kératine à partir de la laine du mouton et d'élaborer un biocomposite kératine/nanoparticules d'argent pour leur utilisation comme couches sensibles dans le domaine de la détection du gaz d'éthanol.

Ce manuscrit sera structuré en trois chapitres et une conclusion générale. Il récapitulera l'ensemble des travaux effectués au cours de ce projet.

Le premier chapitre sera consacré à la présentation de quelques notions bibliographiques sur les composés organiques volatils (COVs) et les matériaux utilisés au cours de cette étude (la laine, la kératine et les nanoparticules d'argent). Nous présenterons également les caractéristiques des capteurs chimiques, leur principe de détection, les principaux facteurs qui influencent leurs performances ainsi que leurs domaines d'application.

Le deuxième chapitre sera divisé en deux parties. Dans la première, nous aborderons les procédés expérimentaux : l'extraction de la kératine à partir de laine de mouton et la biosynthèse

des nanoparticules d'argent en utilisant l'extrait du romarin. Dans la deuxième partie, nous décrirons les différentes techniques physico-chimiques utilisées dans la caractérisation des matériaux élaborés ; la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR), la spectrophotométrie UV-Visible et la spectroscopie d'impédance. Elle détaillera également les étapes de conception des capteurs de gaz.

Le troisième chapitre sera consacré à la présentation et l'interprétation des résultats obtenus.

Nous terminerons ce manuscrit par une conclusion générale qui sera une synthèse des principaux résultats obtenus dans le cadre de cette étude.

**Chapitre I**  
**Etude bibliographique**

Dans ce chapitre, nous allons présenter une étude bibliographique des propriétés principale des matériaux étudiés au cours de ce travail et leurs domaines d'application

## I-1. Capteurs de gaz

### I-1-1. Définition

Un capteur de gaz peut être décrit comme un système capable de réagir et de nous avertir de la présence d'un gaz, grâce à la modification d'une ou plusieurs de ses propriétés aisément mesurables des substances telles que l'humidité et le gaz (CO, COVs).

Dans un premier temps, le matériau hôte du capteur va recevoir et réagir avec le gaz environnant (Figure I.1.a), l'information résultante de l'interaction entre les deux sera ensuite détectée et analysée (Figure I.1.b). La réception et l'analyse des informations seront finalement effectuées au moyen d'un appareil de mesures spécifique qui dépend du type des réactions mises en jeu (Figure I.1.c) [4].

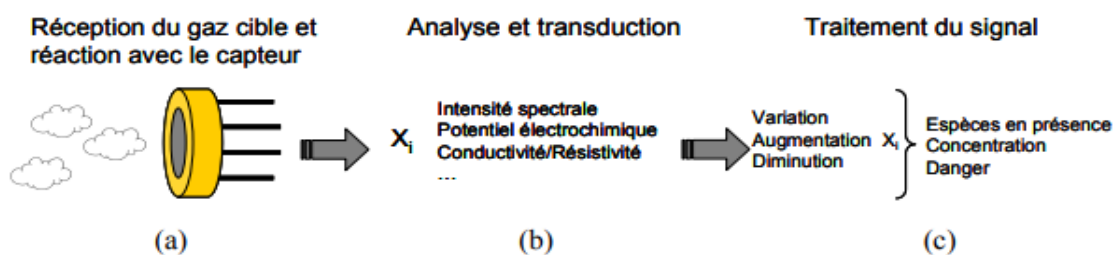


Figure I.1. Schéma représentatif des différentes parties composant un détecteur de gaz

### I-1-2. Constitutions d'un capteur

La majorité des capteurs sont composés de trois parties chacune ayant un rôle bien défini :

#### a) Couche sensible (matériau hôte)

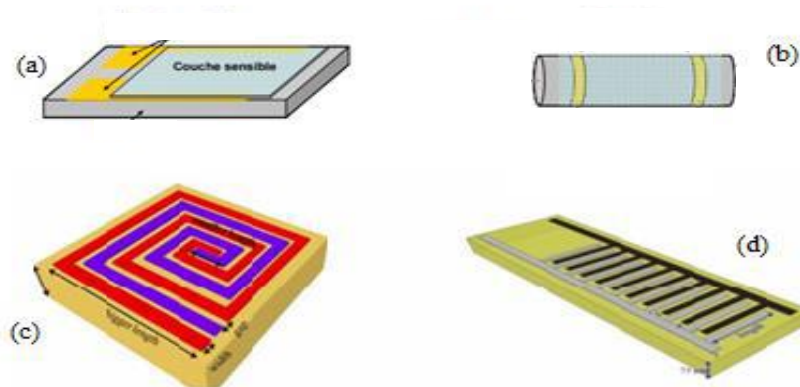
La couche sensible est la base du fonctionnement des capteurs, elle est choisie pour entrer en réaction spécifique avec l'analyte (gaz cible), ce qui assure une bonne sensibilité et une bonne sélectivité. Pour cela, plusieurs revêtements ont été développés dans lesquels le choix du matériau utilisé comme couche sensible se fait selon le type des molécules à détecter. Parmi les matériaux utilisés, on trouve les polymères, les oxydes métalliques, les matériaux semi-conducteurs, les matériaux hybrides (composites), ... etc.

#### b) Electrodes

Les électrodes permettent d'établir un contact électrique avec la couche sensible de manière à mesurer sa réponse au gaz en conduisant les charges du matériau hôte au circuit de mesure extérieur. La géométrie et la nature du matériau choisi pour les électrodes doivent favoriser le

transfert d'un maximum de charges de la couche sensible vers le circuit de mesure. Le matériau le plus couramment utilisé pour réaliser les électrodes est l'or (Au) pour sa stabilité à long terme en milieu gazeux et sous température. Bien que d'autres éléments tels que le platine (Pt) ou l'aluminium (Al) soient également employés pour l'élaboration des électrodes dans les capteurs [5].

La Figure I.2 représente quelques exemples de géométries d'électrode parmi les plus répandues dans la littérature [6].



**Figure I.2 : Exemples d'électrode : (a) et (b) parallèles, (c) spirale rectangulaire, (d) interdigitée [11].**

### I-1-3. Principe de détection d'un capteur de gaz

Le principe de fonctionnement des capteurs de gaz repose sur la variation de la conductivité due à l'adsorption du gaz cible sur la surface du matériau hôte. Le mécanisme réactionnel qui se déroule entre le capteur et le gaz cible (ou l'air), repose sur l'interaction entre ce dernier et les espèces oxygénées adsorbées à la surface du capteur. L'oxygène est donc le précurseur de la réaction de détection [7].

La résistance du capteur dépend de la nature et de la quantité de gaz adsorbé, ainsi que de type du matériau hôte.

#### ✓ *Matériau hôte est un semi-conducteurs de type n*

Selon la nature du gaz, on distingue deux cas :

*\*Le gaz cible est un oxydant (accepteurs d'électrons) : les gaz oxydants vont interagir avec la surface de la couche sensible. Le gaz arrache des électrons de la couche au lieu de les libérer. Ce qui produit par la suite l'augmentation de la résistance. Ceci est dû au fait que la zone de*

déplétion devient plus épaisse en raison de la diminution de la concentration du porteur ce qui conduit à l'augmentation de la résistance.

\* *Le gaz cible est un réducteur (donneurs d'électrons)* : la réaction des gaz réducteurs avec la couche sensible, va entraîner une augmentation de la conductivité par la libération des électrons dans la zone de déplétion qui provient de l'interaction des molécules du gaz avec les molécules d'oxygène absorbées précédemment à la surface.

✓ **Matériau hôte est un semi-conducteurs de type p**

Le mécanisme de réaction dans les semi-conducteurs de type p est opposé à celui des semi-conducteurs de type n, puisque la conduction est lacunaire, c'est-à-dire que les gaz oxydants augmentent la conductivité alors que les gaz réducteurs la réduisent [8].

#### I-1-4. Principales caractéristiques d'un capteur

Les principales performances recherchées pour ce type de capteurs sont la sensibilité, la sélectivité, la stabilité, la reproductibilité et le temps de réponse [7].

##### a) Sensibilité (S)

Elle est définie comme étant le rapport entre la résistance du capteur sous air ( $R_{air}$ ) et sa résistance en présence d'une certaine concentration de gaz ( $R_{gaz}$ ) dans l'air.

La sensibilité change d'un matériau à un autre. Elle dépend généralement de la concentration du gaz et suivant la tendance oxydante ou réductrice du gaz la résistance du capteur augmente ou diminue. Elle est donnée par les relations suivantes :

🌿 Si le gaz à détecter est un gaz oxydant (équation I-1, I-1')

$$S = \frac{R_{gaz} - R_{air}}{R_{gaz}} \dots \dots \dots \text{(I-1)}, \text{ ou } S = \frac{R_{gaz}}{R_{air}} \dots \dots \dots \text{(I-1')}$$

🌿 Si le gaz à détecter est un gaz réducteur (équation I-2, I-2')

$$S = \frac{R_{air} - R_{gaz}}{R_{air}} \dots \dots \dots \text{(I-2)}, \text{ ou } S = \frac{R_{air}}{R_{gaz}} \dots \dots \dots \text{(I-2')}$$

##### b) Sélectivité

La sélectivité de détection représente la capacité à pouvoir détecter un gaz parmi d'autres. Elle est définie comme étant le rapport de la sensibilité à un gaz sur la sensibilité à un autre gaz. Elle constitue la plus grande limitation au développement des capteurs de gaz.

### *c) Stabilité*

La stabilité est associée aux problèmes de dérives dans le temps à court et long terme. Ces derniers peuvent avoir plusieurs origines liées aussi bien au matériau sensible qu'au système de chauffage.

### *c) Reproductibilité*

La reproductibilité est l'étroitesse de l'accord entre les résultats de mesures successifs d'une même grandeur effectuée avec la même méthode, par le même observateur, avec les mêmes instruments de mesure et quel que soit le nombre de mesures et le temps entre les mesures.

### *d) Temps de réponse*

Le temps de réponse qui correspond au temps met par le capteur pour réagir suite a la mise en contact d'un gaz.

Après interaction avec le gaz à détecter, le capteur met un temps pour réagir, c'est le temps de réponse nécessaire pour que la réponse atteigne 90% de la réponse en régime établi.

### *e) Température de fonctionnement*

Le processus d'adsorption et de désorption des molécules de gaz à la surface du capteur dépend fortement de sa température de fonctionnement. Sa réduction entrain une diminution de la puissance électrique consommé. Dans ce but, des recherches sur des capteurs fonctionnant à des températures plus basses sont en cours.

## **I-1-5. Interactions gaz-capteur**

L'adsorption est la fixation d'une fraction de la phase gazeuse (adsorbat) sur la surface du solide (adsorbant). Elle est souvent accompagnée par un dégagement de chaleur qui est l'enthalpie ( $\Delta H$ ), et selon la valeur de cette dernière on distingue deux types d'absorption.

### ❖ **Adsorption physique (physisorption) $\Delta H < 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$**

Les forces d'interaction entre les molécules de gaz et le solide sont des forces physiques du type Van Der Waals [9]. Elle se produit à des températures basses ou ambiantes. la physisorption est en général un phénomène réversible.

### ❖ **Adsorption chimique (chimisorption) $\Delta H > 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$**

Elle fait appel aux énergies de liaisons fortes (liaisons chimiques) et engendre une modification de la répartition des charges électroniques des molécules absorbées. Elle se produits à des températures élevées. La chimisorption est en général un processus irréversible.

### **I-1-6. Grandeurs d'influence sur les performances d'un capteur**

Parmi les nombreux paramètres qui peuvent altérer les performances d'un capteur quel que soit son type, on distingue :

- ❖ La température qui modifie les caractéristiques électriques et mécaniques des composantes du capteur.
- ❖ La pression, susceptibles de créer dans certains éléments constitutifs du capteur des déformations et des contraintes qui altèrent la réponse.
- ❖ L'humidité à laquelle certaines propriétés électriques comme la constante diélectrique ou la résistivité peuvent être sensibles, et qui risque de dégrader l'isolation électrique entre les composants du capteur ou entre le capteur et son environnement [4].

### **I1-1-7. Domaines d'applications des capteurs de gaz**

Les capteurs de gaz ont des domaines d'applications très variés comme :

- la détection du méthane dans les mines, des gaz dans les chaufferies, le secteur industriel du pétrole et du gaz, et les tunnels, des gaz explosifs ou nocifs dans le domaine militaire, etc;
- la mesure des émissions de gaz à effet de serre ;
- dans un laboratoire, les risques sont très élevés tels que la toxicité et l'accumulation des vapeurs inflammables donc les manipulations et expériences doivent être surveillées à l'aide d'un détecteur de gaz.
- dans l'agroalimentaire se place aussi sur le devant de la scène avec des normes de plus en plus strictes sur la qualité des produits. Les capteurs d'hygrométrie et de température dans les serres et les capteurs de composés organiques volatils pour le contrôle de la fraîcheur des fruits et légumes, des poissons, des produits laitiers [10,11].

## **I-2. Kératine**

### **I-2-1. Définition et origines**

La kératine est une protéine fibreuse riche en soufre et reliée par des acides aminés. C'est une molécule insoluble qui représente les principaux constituants structuraux des phanères (cheveux, ongles, griffes, sabots, écailles, plumes, cornes, bec, ...etc.) [12], ce qui justifie la grande résistance aux attaques chimiques et enzymatiques. Cette résistance est due à sa forte teneur en cystéine, un acide aminé soufré qui est à l'origine de la formation de ponts disulfure (cystéine) qui créent une grande stabilité.

Elle fournit un moyen de défense et une fonction de protection dans l'adaptation des vertébrés vis-à-vis l'environnement extérieur [12].

On distingue deux sortes de kératine : la kératine molle (dans les couches superficielles de la peau) et de la kératine dure (dans les ongles, les plumes, la laine, les poils, les griffes et les cheveux) [13].

### I-2-2. Composition

La kératine est un biopolymère complexe d'une structure fibreuse construite à partir d'hélices  $\alpha$  ( $\alpha$ -kératine) ou des feuilles  $\beta$  plissées ( $\beta$ -kératines) maintenues ensemble par des liaisons hydrogène et des ponts disulfures (S-S). La présence des liaisons disulfures et hydrogène dans la kératine lui confère une stabilité mécanique, rigidité extraordinaire et résistance à la dégradation par les enzymes protéolytiques [14].

La chaîne d'acides aminés constituant la protéine de la kératine peut varier d'un tissu à l'autre en nombre et en séquence, ainsi qu'en polarité, charge et taille, ce qui influence leurs propriétés et leur fonction.

Cependant, la présence des groupes fonctionnels réactifs, en particulier le squelette peptidique, les ponts disulfures (S-S), la fonction amine ( $-\text{NH}_2$ ), et l'acide carboxylique ( $-\text{COOH}$ ), rend la kératine chimiquement réactive dans des conditions favorables [12].

Les ponts disulfures peuvent se former entre deux groupements cystéine. Il se forme alors le motif di peptidique appelé cystine. C'est la forte teneur en cystine dans les fibres kératiniques, impliquant une grande quantité de liaisons covalentes entre les chaînes peptidiques, qui est à l'origine de la stabilité dimensionnelle de la kératine et donc de son insolubilité dans les solvants. La quantité de cystéine change selon la source de kératine [14].

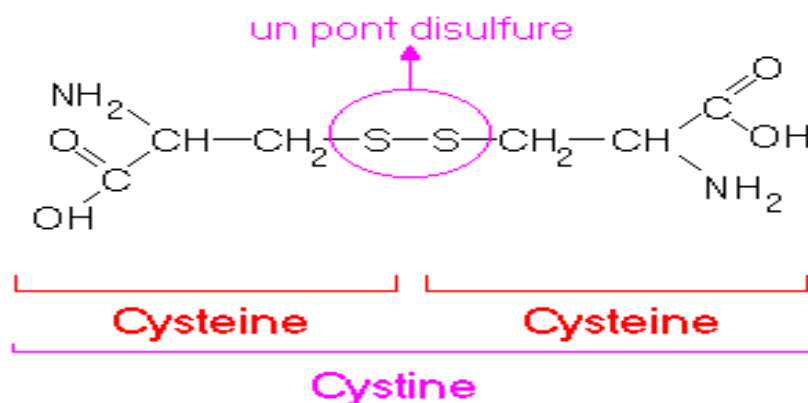


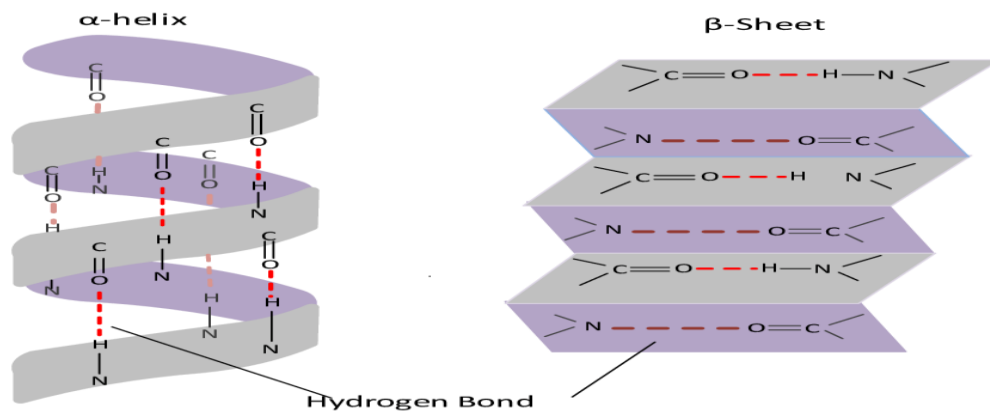
Figure I.3 : Représentation schématique d'un pont disulfures.

### I-2-3. Familles de kératine

Les kératines sont généralement classées en deux familles, en fonction de l'abondance de leur proportion dans les structures de type hélices (alpha) ou feuillettes (bêta).

**a) Alpha-kératine( $\alpha$ ) :** l'alpha-kératine a dans ses chaînes des résidus d'acides aminés (monomères) de la cystéine, qui forment des ponts disulfures, pour donner appeler le groupe cystine. Les ponts disulfures assurent la rigidité et la résistance à l'alpha kératine [15]. L'hélice est stabilisée par des liaisons hydrogène entre les groupement NH et CO de la chaîne principale [5]. La kératine  $\alpha$  se trouve dans les poils, les cornes, les ongles, les cheveux, les plumes, et d'autres matières d'origines animales [15].

**b) Bêta-kératine( $\beta$ ) :** la bêta-kératine ne présente pas de cystéine, ou en très faible proportion, par conséquent elle contient peu de réticulations inter macromoléculaires à travers des ponts disulfure (cystine). Cependant, la kératine de type bêta a une proportion plus élevée de plis de forme de feuillet  $\beta$  et elle est stabilisée par des liaisons hydrogène entre CO et NH. Ce type de kératine est présent dans des matériaux à haute résistance tels que la soie d'araignée, becs et griffes aviaires et les griffes et écailles reptiliennes[15].



**Figure I.4 : Schéma des structures de la kératine en hélice ( $\alpha$ ) et en feuille bêta ( $\beta$ )**

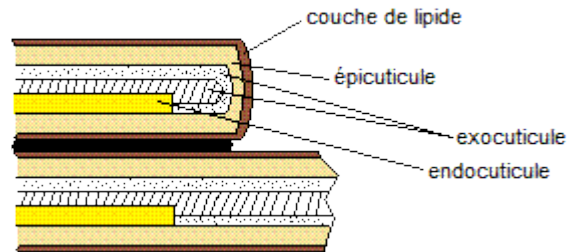
#### I-2-4. Applications de la kératine

La kératine est une protéine fibreuse résistante et peut être modifiée et développée sous diverses formes telles que des gels, des films et des nano – microparticules. Elle représente une source importante de matière première renouvelable et durable pour de nombreuses applications telles que la chimie verte, l'agroalimentaire, le biomédicale et le cosmétique, le domaine de la santé, pharmaceutique...etc. [14]. Son caractère hydrophobe lui confère la capacité d'absorber de l'eau sans se dissoudre, cette propriété a permis de l'utiliser dans la fabrication des détecteurs d'humidité [5].

#### I-2-5. Laine- source de kératine

La laine fait partie de la famille des fibres protéiques. Elle est composée d'environ 97% de kératine, les 3% restants étant des lipides (2%) et des sels minéraux (1%) [35].

Une fibre de laine a presque la même structure d'un cheveu. Elle est constituée de trois types de cellules.



**Figure I.5 : Structure et composition d'une fibre de laine.**

#### **a) Cuticule**

La cuticule compte environ 10% de la masse totale de la fibre de laine. Ces cellules sont en forme d'écailles à la surface de la fibre, et chaque cellule cuticulaire est composée de trois couches ayant des teneurs en différentes cystines.

##### **➤ L'épicuticule**

Elle contient des acides gras qui recouvrent toute la surface de la membrane. C'est la partie responsable du caractère hydrophobe marqué de laine. En plus, c'est cette partie externe qui lui confère sa résistance aux agressions chimiques et environnementales.

##### **➤ L'exocuticule**

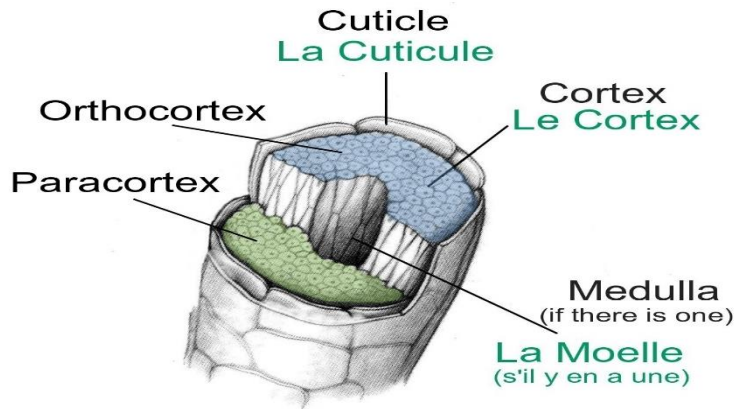
Elle représente près de 60% de la cuticule. Elle est résistante à de nombreux traitements enzymatiques et chimiques car elle contient une forte concentration en cystéine entre les quelles se forment des ponts disulfures assurant le maintien de la structure.

##### **➤ L'endocuticule**

C'est la partie interne de la cuticule. Elle est sensible aux attaques enzymatiques car elle présente une faible teneur en soufre. Les cellules cuticulaires ont une structure amorphe. [1]

#### **b) Cortex**

Il représente la plus grande partie de la fibre (environ 86,6% de la fibre). Le cortex est responsable de la majorité des caractéristiques mécaniques de la fibre comme l'élasticité. Il se divise en deux types de cellules, le para et l'ortho-cortex qui diffèrent par leur composition notamment leur teneur en cystine.



**Figure I.6 : Structure du cortex de laine.**

Les cellules corticales sont constituées de 5 à 8 macro fibrilles, elles-mêmes composées de 500 à 800 filaments intermédiaires de kératine appelés microfibrilles. Une microfibrille contient des protofibrilles qui sont constituées de protofilaments. Ces dernières sont constituées de deux chaînes polypeptides de kératine (hélice  $\alpha$ ) enroulées en spirale

#### c) *Moelle*

La moelle, ou canal médullaire, quasi-inexistant pour la fibre de laine, est formée d'un réseau assez lâche de filaments qui limitent des cavités remplies d'air, La moelle sert à remplir l'espace vide de la fibre [16].

### I-3. Nanoparticules d'argent

#### I-3-1. Définition d'un nanomatériau

Un nanomatériau est un matériau composé ou constitué de nano-objets dont l'une au moins des trois dimensions physiques est comprise entre 1 et 100 nm. Ces nano-objets peuvent être répertoriés en termes de dimensionnement des nanostructures impliquées sous trois catégories :

- Les nanoparticules : sont des nano-objets dont les trois dimensions sont à l'échelle nanométrique, par exemple : oxyde de zinc.
- Les nano fibres, nanotube : sont rapportés à des nano-objets dont deux dimensions sont à l'échelle nanométrique.
- Les nano-feuillets : qui définissent des nano-objets dont une dimension à l'échelle nanométrique [17].

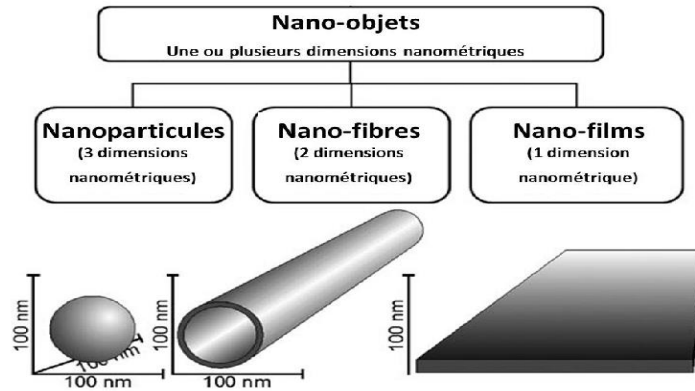


Figure I.7 : Catégories des nanomatériaux

### I-3-3. Généralités sur les nanoparticules d'argent

Les nanoparticules d'argent présentent plusieurs propriétés physiques remarquables qui les rendent très importantes dans divers domaines tels que la médecine, l'électronique, etc. Les nanoparticules d'argent peuvent être produites avec différentes tailles et formes en fonction de l'approche de synthèse et de la méthodologie. [18].

### I-3-4. Procédés de synthèse des nanoparticules d'argent

Les nanoparticules d'argent sont des objets relativement fréquents produites soit à partir du métal naturel, soit à partir de l'argent ionique. Elles peuvent être préparées par des méthodes physiques, chimiques et biologiques.

#### a) Synthèse par voie physique

Les méthodes de synthèse physiques sont basées sur la décomposition d'un matériau massif afin d'en réduire sa taille. Les nanoparticules sont principalement fabriquées par réduction de taille des fragments de métal ou de ses oxydes.

#### b) Synthèse par voie chimique

Les méthodes chimiques de préparation des nanoparticules d'argent incluent la réduction chimique en solution aqueuse ou organique, la réduction électrochimique, et la réduction biochimique. Elle repose principalement sur l'utilisation de trois composants indispensables : un précurseur, un agent réducteur (chlorhydrate d'hydroxylamine, citrate de sodium, diméthylacétamide, ...etc.) et un agent stabilisant.

#### c) Réduction par voie biologique

Les produits chimiques utilisés lors de la synthèse chimique sont toxiques et non respectueux à l'environnement. Récemment, les méthodes de la biosynthèse utilisant des agents d'origine naturelle à pouvoir réducteur tels que les polysaccharides, les microorganismes, les

bactéries, les champignons et les extraits de plantes, sont apparues comme une alternative simple et viable aux procédures de synthèse chimique. Cette méthode est considérée comme prometteuse en raison de ses avantages particuliers tels que l'absence d'additifs chimiques, des sources suffisantes de matériaux [17].

### **I-3-5. Applications des nanoparticules d'argent**

- Les nanoparticules d'argent ont des applications potentielles dans divers domaines techniques tels que la photonique, la microélectronique, la photocatalyse, la lithographie comme matériaux de biocapteurs.

- En raison de leurs propriétés antibactériennes spécifiques, elles ont été largement utilisées dans les outils ménagers, les industries de la santé, le stockage et l'emballage des aliments, et elles ont également des applications biomédicales [19].

## **1-4. Matériaux composites**

### **I-4-1. Définition**

Un matériau composite est un matériau constitué de l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux de natures différentes afin d'obtenir un matériau présentant des caractéristiques que les deux matériaux utilisés n'avaient pas seuls. Ces derniers sont constitués d'un renfort et d'une matrice.

Les biocomposites sont une catégorie des matériaux composites dont l'une des parties au moins, renfort ou matrice, est issue de ressources renouvelables. Vu leurs nombreux avantages, ils entrent en forte compétition avec les matériaux classiques déjà existant sur le marché [20].

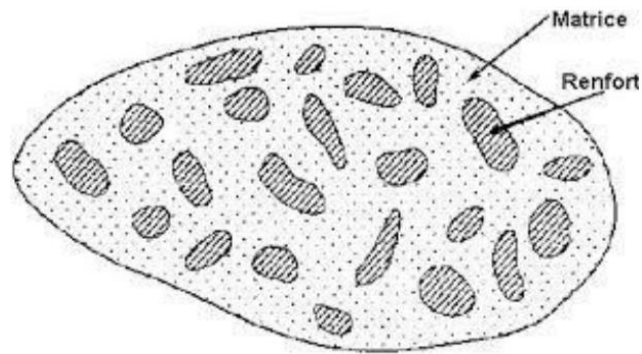
### **I-4-2. Constituants des matériaux composites**

#### **a) Matrice**

C'est la phase majoritaire du composite, son rôle est de maintenir les renforts en place et assurer la protection chimique contre les agents agressifs extérieures tels que les acides, l'humidité...etc. [21]. La matrice est généralement homogène et isotrope et on distingue : les matrices céramiques, les matrices métalliques, les matrices minérales et les matrices organiques [22].

#### **b) Charges**

Ce sont des composés de matériau plus dur que la matrice, ils peuvent se présenter sous forme de particules ou de fibres. L'ajout de charges conductrices dans une matrice isolante permet d'augmenter et d'améliorer les propriétés électriques de la matrice [23].



*Figure I.8 : Schéma illustratif d'un matériau composite.*

## **I-5. Composés organiques volatils (COVs)**

### **I-5-1. Définition**

Le terme "composés organiques volatils" (COVs) désigne les composés organiques présents dans l'atmosphère, mais qui seraient liquides ou solides dans des conditions normales de température et de pression. Ils ont un point d'ébullition aussi bas, ceci signifie qu'ils s'évaporent facilement dans l'air ambiant.

Ce sont des petites molécules, qui possèdent peu de liaisons intermoléculaires. Ils appartiennent à des familles chimiques très diverses telles que les hydrocarbures (alcanes, alcènes, alcynes, hydrocarbures aromatiques), les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les esters, les éthers, les dérivés chlorés, nitrés et aminés, ... etc.

### **I-5-2. Sources des COVs**

Les composés organiques volatils sont utilisés dans de nombreux procédés, essentiellement comme solvant, dégraissant, dissolvant, agent de nettoyage, disperser, conservateur, agent de synthèse, ... etc. Ils concernent plusieurs secteurs dans les domaines de la métallurgie, l'imprimerie, la mécanique, la plasturgie, la construction automobile, l'agroalimentaire, le textile, le bâtiment, la pharmacie, la chimie, ... etc.

### **I-5-3. Impacts des COVs**

Les composés organiques volatils (ou COVs) se caractérisent par leur grande volatilité et se répandent aisément dans l'atmosphère, entraînant ainsi des impacts directs et indirects sur les êtres vivants et l'environnement.

#### **• Effets des COVs sur l'environnement**

Dans l'atmosphère, les composés organiques volatils se dégradent et contribuent à perturber les équilibres chimiques avec, pour conséquence, la formation ou l'accumulation dans l'environnement d'autres composés nocifs, tels que l'ozone. Cette surproduction d'ozone a un

effet néfaste sur la végétation (altération de la résistance des végétaux, par exemple) et accélère la dégradation de certains matériaux comme le plastique.

● *Effets des COVs sur la santé*

Les COVs sont des polluants directs pour les hommes et les végétaux, et contribuent également à la pollution olfactive. Plusieurs manifestations sont possibles : toux, inconfort thoracique, gêne douloureuse en cas d'inspiration profonde, mais aussi essoufflement, irritation nasale, oculaire et de la gorge. Ces effets diffèrent toutefois en fonction des individus et de leur état de santé.

**Chapitre II**  
**Procédés de synthèse et**  
**Techniques de caractérisation**

Dans ce chapitre, nous allons aborder les procédés de synthèse des nanoparticules d'argent et de l'extraction de la kératine, ainsi que les différentes techniques utilisées dans la caractérisation des matériaux élaborés. Les étapes de conception des capteurs de gaz seront également détaillées.

## II.1- Procédés de synthèse

Le tableau ci-dessous (tableau II.1) regroupe les caractéristiques physico-chimiques des réactifs utilisés dans les différentes synthèses.

**Tableau II-1 : caractéristiques physico-chimiques des réactifs utilisés dans les synthèses**

Nom commercial	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Etat physique	Pureté (%)
Nitrate d'argent	AgNO <sub>3</sub>	169.88	Solide	99.9
Hydroxyde de sodium	NaOH	169.88	Solide	98
Éthanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46,07	Liquide	95,6

### II.1.1- Synthèse des nanoparticules d'argent

Les nanoparticules d'argent ont été synthétisées par le procédé dit «la synthèse verte » en utilisant les feuilles du romarin.

#### *a- Description de la plante du romarin*

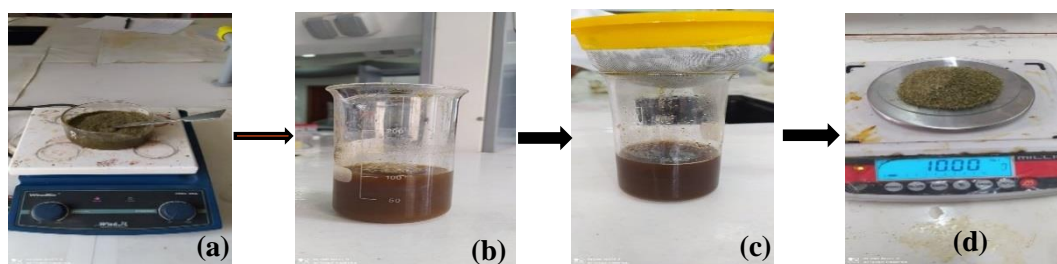
Le romarin du latin *Rosmarinus OFFICINALIS* « rosée de la terre » est l'une des plantes les plus populaires, puisqu'on le trouve dans tous les jardins et les parcs en bordure. Cette plante appartient à la famille des Labiées, elle se présente sous forme d'arbuste, sous-arbrisseau ou herbacée. Ses feuilles sont étroitement lancéolées linéaires, friables et coriaces, ses fleurs sont d'un bleu pâle, maculées de violet et disposées en grappes. Il possède d'excellentes propriétés anti-oxydantes grâce à sa richesse en certains composés tels que : le carnosol, l'acide carnosique, l'acide ursolique, l'acide bétulinique, le rosmaridiphénol et le rosmanol.



**Figure II.1: Plante du romarin**

**b- Préparation de l'extrait du romarin**

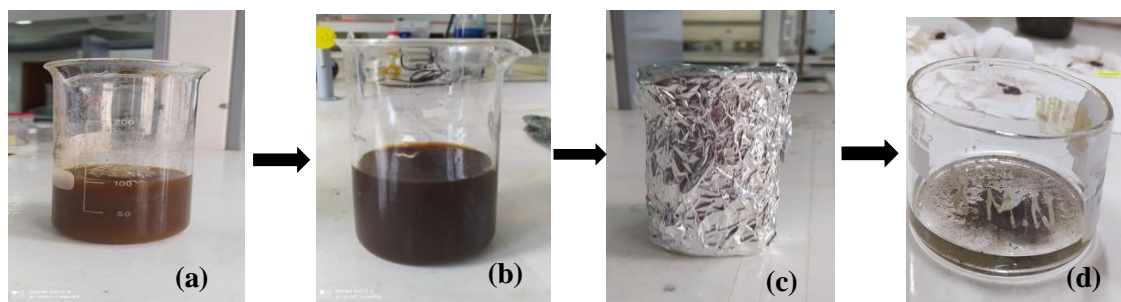
Une masse de 10g de la poudre des feuilles du romarin finement broyées est introduite dans un cristalliseur contenant 125 ml d'eau distillée. L'ensemble est placé sur une plaque chauffante et porté à l'ébullition pendant 5 minutes. Le mélange est ensuite refroidi à température ambiante, puis filtré à l'aide d'une passoire et du papier filtre pour récupérer l'extrait du romarin. Les différentes étapes de l'extraction sont illustrées dans la figure II-2.



**Figure II.2 :** Différentes étapes de préparation de l'extrait du romarin : (a) La poudre du romarin. (b) chauffage du mélange. (c) filtration du mélange. (d) l'extrait du romarin.

**c- Synthèse des nanoparticules d'argent**

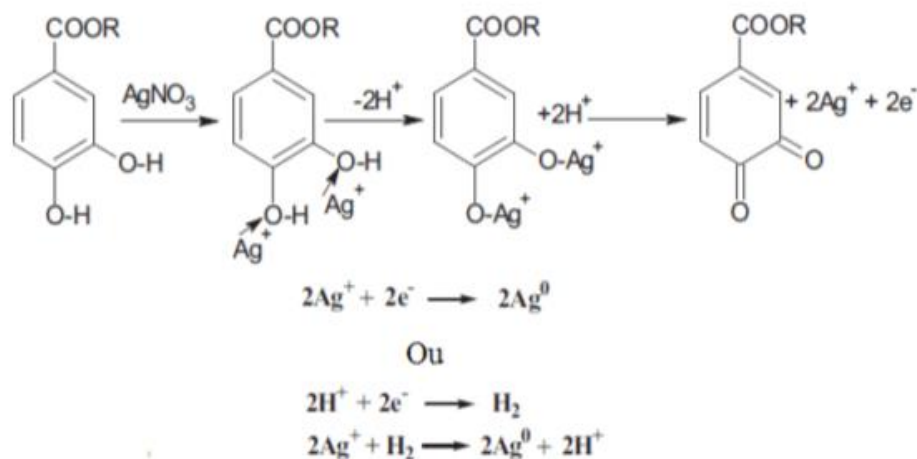
Dans le bécher contenant initialement l'extrait du romarin on a rajouté 0,085g de  $\text{AgNO}_3$ , une solution de couleur marron est ainsi obtenue et laissée réagir à l'obscurité pendant 24h. Un dépôt gris s'est formé, ce dernier est récupéré après plusieurs lavages à l'eau distillée suivi d'un chauffage à  $100^\circ\text{C}$ . Les différentes étapes de synthèse sont illustrées dans la figure (II-3).



**Figure II.3 :** Etapes de la synthèse des nanoparticules d'argent : (a) extrait du romarin. (b) mélange extrait-  $\text{AgNO}_3$ . (c) réaction à l'obscurité. (d) récupération du dépôt.

**d- Mécanisme de formation des nanoparticules d'argent**

La figure II.4 illustre le mécanisme de formation des nanoparticules d'argent à partir des ions  $\text{Ag}^+$  issus de la dissociation de  $\text{AgNO}_3$  et les polyphénols présents dans l'extrait du romarin. La présence de  $\text{Ag}^+$  provoque l'oxydation des groupements hydroxyles des polyphénols pour former un complexe d'argent intermédiaire, puis une quinone, des ions  $\text{Ag}^+$  et des électrons en solution. Les ions  $\text{Ag}^+$  sont ensuite réduits en Ag métallique en présence d'électrons libres.



**Figure II.4 : Mécanisme de formation des nanoparticules d'argent [36]**

### II-1-2. Extraction de la kératine

La kératine utilisée dans cette étude a été extraite à partir de la laine du mouton.

#### a- Préparation de la laine

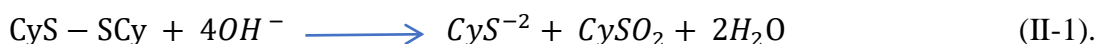
Une masse de laine du mouton préalablement nettoyée avec un détergent et rincée avec de l'eau puis séchée à l'air libre est coupée en fibres très courtes de longueur d'environ de 1 mm.



**Figure II.5: Photographie de la laine préparée**

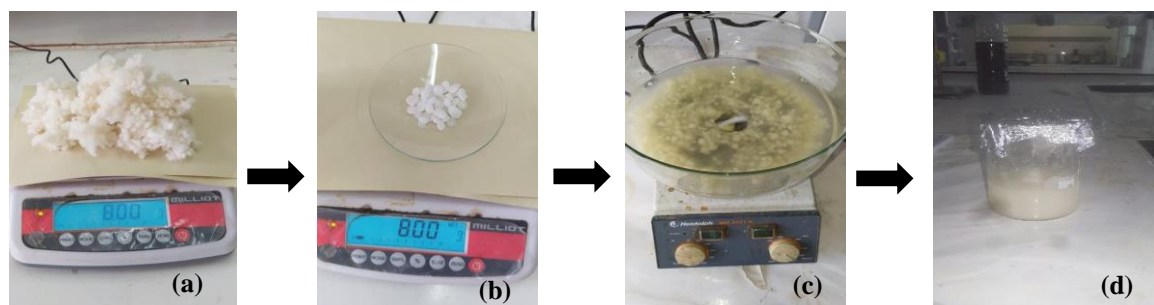
#### b-Procédé d'extraction de la kératine – hydrolyse alcaline

L'hydrolyse alcaline est un traitement chimique réalisé dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) de faible concentration (0.5 N, 0.1N). Elle provoque essentiellement la rupture des ponts de cystines (équation II-1) en préservant les autres liaisons peptidiques de la protéine.



Une solution diluée de NaOH est préparée avec l'agitation de 8 g du sel dans 400 ml d'eau distillée sous agitation magnétique. Puis, 8g de laine sont introduites dans la solution en maintenant l'agitation pendant 20 minutes. Le mélange est ensuite placé dans une étuve réglée

à 60°C pendant 2 heures jusqu'à l'obtention d'un gel de couleur jaune. Le gel est rincé abondamment avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre, puis placé dans un ultrason pendant 15 minutes afin de récupérer le maximum de molécules d'acides aminés gras. Enfin, le produit est filtré à l'aide d'une passoire pour éliminer toutes les impuretés. La figure II-6 illustre les différentes étapes du procédé d'extraction



**Figure II.6 :** *Étapes d'extraction de la kératine : (a) La laine. (b) l'hydroxyde de sodium. (c) chauffage pendant 2 h. (d) gel de kératine.*

## II-2. Techniques de caractérisation

### II-2-1. Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique de caractérisation simple, facile, rapide et sensible. Elle met en jeu des photons incidents dont les longueurs d'ondes sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm – 1400 nm).

Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre la lumière et l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée par l'échantillon et l'autre partie sera transmise. Lorsque la substance à analyser absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie.

Cette technique est généralement utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la loi de Beer-Lambert (équation II-2).

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon l C \quad (\text{II-2})$$

Avec :

$A$  : absorbance

$I_0$  : intensité lumineuse incidente,

- ✚  $I$  : intensité lumineuse transmise,
- ✚  $\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire ( $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ),
- ✚  $\ell$  : longueur du trajet optique (en  $cm$ ),
- ✚  $C$  : concentration de la solution ( $mol. L^{-1}$ ).

L'appareil utilisé dans cette étude est de type *UV-1601 SHIMADZU*



**Figure II .7 : Photographie de l'appareil UV-Visible de type *UV-1601 SHIMADZU*.**

### **II-2-2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)- Réflectance totale atténuée(ATR)**

Les spectres les plus couramment utilisés en analyse fonctionnelle sont les spectres Infrarouge qui correspondent à la variation simultanée des énergies de vibration et de rotation des liaisons chimiques.

Son principe est basé sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé dans la gamme de longueur d'onde allant de 2.5 à 50 $\mu m$ . Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence du champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction crée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons.

Cette technique est très sélective et couramment utilisée pour l'identification décomposés mais elle permet également d'obtenir des informations très importantes sur les interactions inter- et/ou intramoléculaires, sur la conformation des molécules et l'organisation de la matière.

L'appareil utilisé dans cette étude est de type SHIMADZU IRAffinity-1S.



*Figure II.8: Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier de type SHIMADZU IRAffinity-1S.*

### II-2-3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie de surface à haute résolution, et à fort grossissement d'un échantillon en balayant sa surface avec un faisceau d'électrons focalisé. Lorsque la source d'excitation frappe l'échantillon, elle produit divers signaux, appelés signaux diffusés, que le microscope électronique à balayage tente de capter et de traduire en une image. Dans cette technique ce sont les électrons secondaires ou rétrodiffusés qui permettent de constituer l'image qui reflète les détails topographiques de la surface de l'échantillon.

L'appareil utilisé dans cette étude de type Philips ESEM XL.



*Figure II.9: Microscopie Electronique à Balayage de type Philips ESEM XL.*

### II-2-4. Spectroscopie d'Impédancemètrie

La spectroscopie d'impédance est une technique d'analyse non destructive qui a présenté une large contribution à la recherche et au développement des propriétés des matériaux tels que : la corrosion, les propriétés diélectriques et l'influence de la composition sur la conductivité électrique des solides. Elle consiste à appliquer une tension sinusoïdale aux bornes de

l'échantillon étudié dans une gamme de fréquence puis mesurer l'impédance électrique  $Z$  et la capacité  $C$  en fonction des fréquences d'entrée.

L'appareil utilisé dans cette étude de type HP 4284A.



Figure II.10 : Impédancemètre type HP 4284A

### II-3. Conception des détecteurs de gaz

#### II-3-1. Préparation des électrodes / couches sensibles

L'électrode est constituée d'un tube en alumine et d'un fil résistif d'alliage nickel chrome. Pour assurer le contact électrique nous avons appliqué au préalable la laque d'argent sur les bornes des tubes, puis l'ensemble est séché dans une étuve portée à 100°C pendant 1 heure.



Figure II.11: Photographie des électrodes

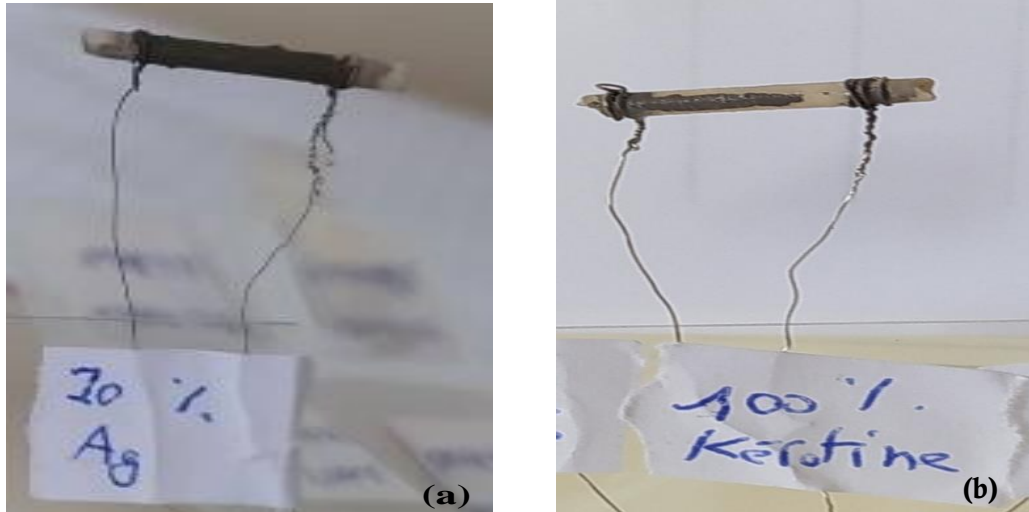
Deux types de couches sensibles ont été déposés :

##### a) Couche sensible à base de la kératine pure

Une masse de 0,125 g de kératine est mélangée avec une goutte d'alcool polyvinylique (PVA) sur un verre de montre. Le mélange est ensuite étalé sur l'électrode qui est ensuite séchée à 150°C pendant 2 heures.

**b) Couche sensible à base du composite kératine/ 10% NPs d'argent**

Une masse de 0,125 g de kératine et 0,0075 g de nanoparticules d'argents sont mélangées avec une goutte d'alcool polyvinylique sur un verre de montre. Le mélange est ensuite étalé sur l'électrode pour obtenir le capteur qui est séché à 150°C pendant 2heures.



**Figure II.12 : Capteurs à base : a) kératine pure b) kératine/ 10% -NPs d'argent**

**II-3-2. Dispositif de détection du gaz d'éthanol**

Le dispositif de détection du gaz d'éthanol, comprend une étuve dans laquelle on place un ballon monocol de volume égale à 4,2 L. Les capteurs sont introduits dans le ballon puis connectés à l'aide de deux fils électriques à l'impédancemètre, qui nous a permis de prélever les valeurs de l'impédance ( $Z$ ) à différentes températures (30,50,60, 80, 100, 120,140, 160, 180 et 200°C) et à différentes concentrations du gaz d'éthanol (75, 125, 175, 225 et 275 ppm). Sous une fréquence de 1KHz.

Le volume d'éthanol à injecter dans la chambre est calculé par l'équation suivante (équation II-3) :

$$V_{liq} = \frac{V \times C \times M}{22.4 \times P \times \rho} 10^{-6} \quad (\text{II-3})$$

Avec :

22,4 : volume molaire des gaz parfait dans des conditions normales de température (0°C) et de pression (1 atm)

$V_{liq}$  : volume de l'éthanol à injecter en (L),

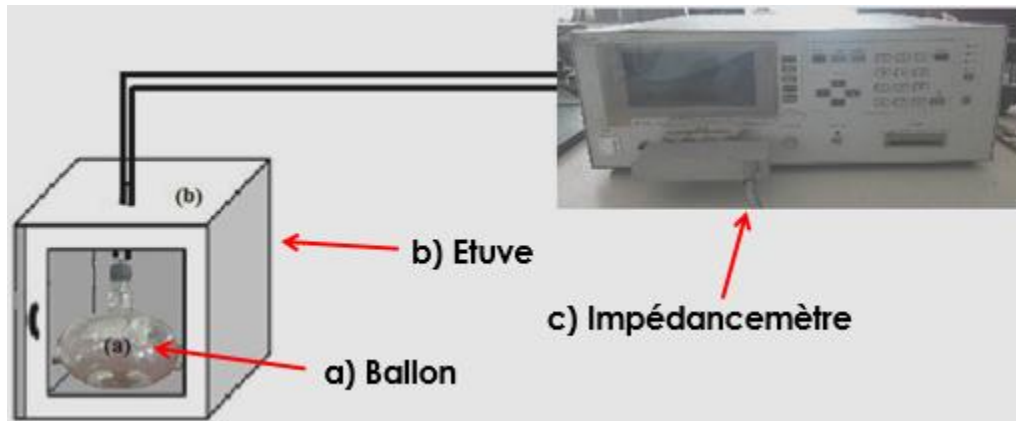
$V$  : volume de la chambre de test en (L)

$C$  : concentration du gaz testé en (ppm),

$M$  : masse moléculaire du liquide (g/mol),

$\rho$  : densité du liquide (g/ml),

$P$  : pourcentage de pureté du liquide.



FigureII.13 : Dispositif de détection de gaz

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussion**

Ce chapitre, sera consacré dans sa première partie à la présentation et l'interprétation des résultats des caractérisations spectroscopiques (IRTF et UV-Visible) et morphologique (MEB) des matériaux élaborés au cours de cette étude. Sa deuxième partie quant à elle, elle sera dédiée à l'exploitation des résultats obtenus par la spectroscopie d'Impédancemétrie et l'évaluation de la réponse des différents capteurs vis à vis du gaz d'éthanol.

### III-1. Caractérisations structurale et morphologique des matériaux élaborés

#### III-1-1. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

##### a. Spectre UV-Visible de la kératine pure

Le spectre d'absorption UV-Visible obtenu pour le gel de la kératine pure est représenté dans la figure III.1. Le spectre montre la présence d'un pic d'absorption de forte intensité autour de 200 nm. Cette bande correspond à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  des liaisons peptidiques [21,22]. Un deuxième pic de faible intensité est observé aux environ de 285nm, correspondant à l'absorption des séquences d'acides aminés aromatiques (le tryptophane, la tyrosine et la phénylalanine) [23].

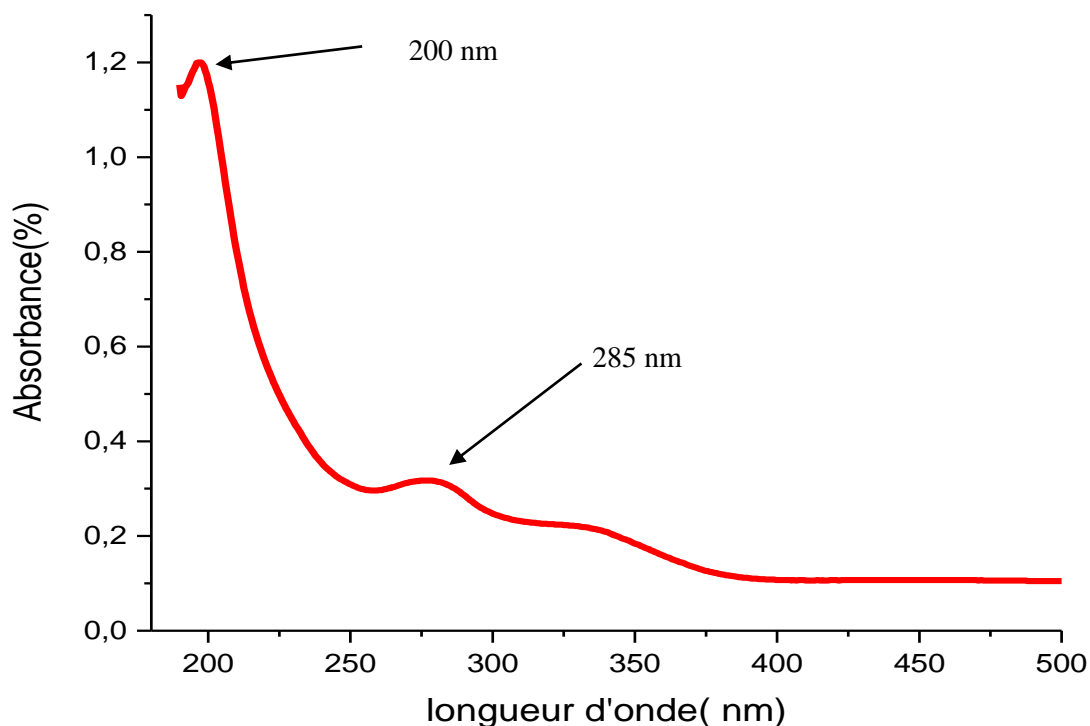
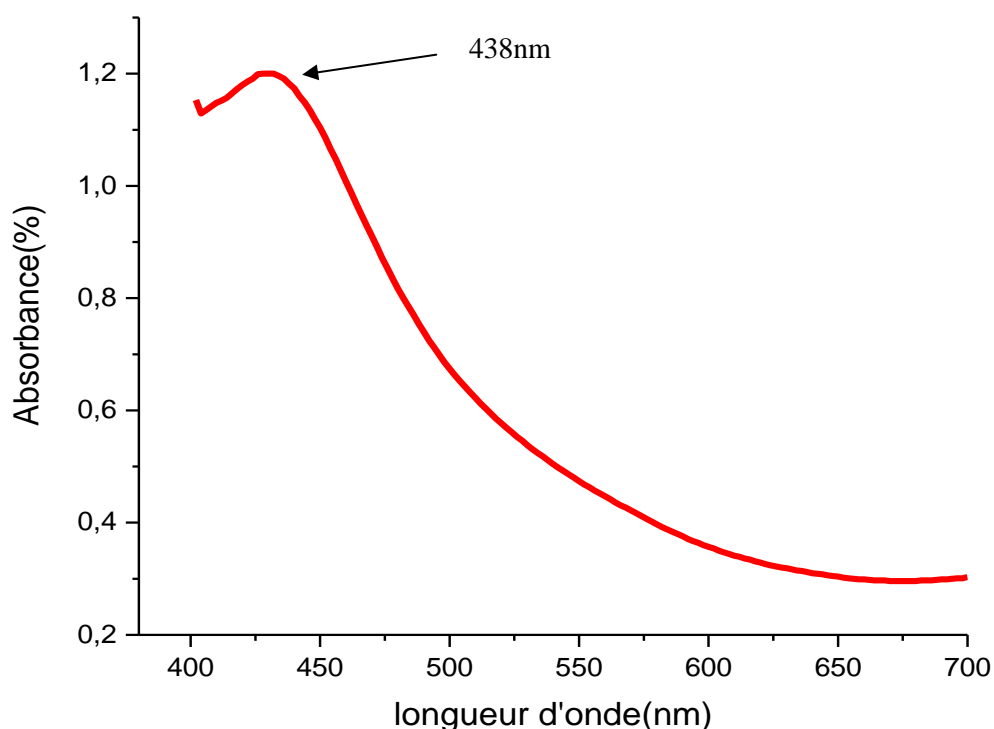


Figure III.1 : Spectre d'absorption UV-Visible de la kératine pure

### ***b. Spectre UV-Visible des nanoparticules d'argent***

La figure III.2 illustre les résultats de l'analyse UV-Visible des nanoparticules d'argent. Les résultats révèlent l'apparition d'une bande d'absorption dans la gamme de longueur d'onde allant de 350 à 600 nm avec un pic à 438 nm [24].

Selon la théorie de Mie [25], un seul pic est attendu dans les spectres d'absorption des nanoparticules métalliques sphériques. Ce qui suggère que les nanoparticules synthétisées sont probablement de forme sphérique.



***Figure III.2 : Spectre d'absorption UV-Visible des nanoparticules d'argent.***

### **III-1-2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)**

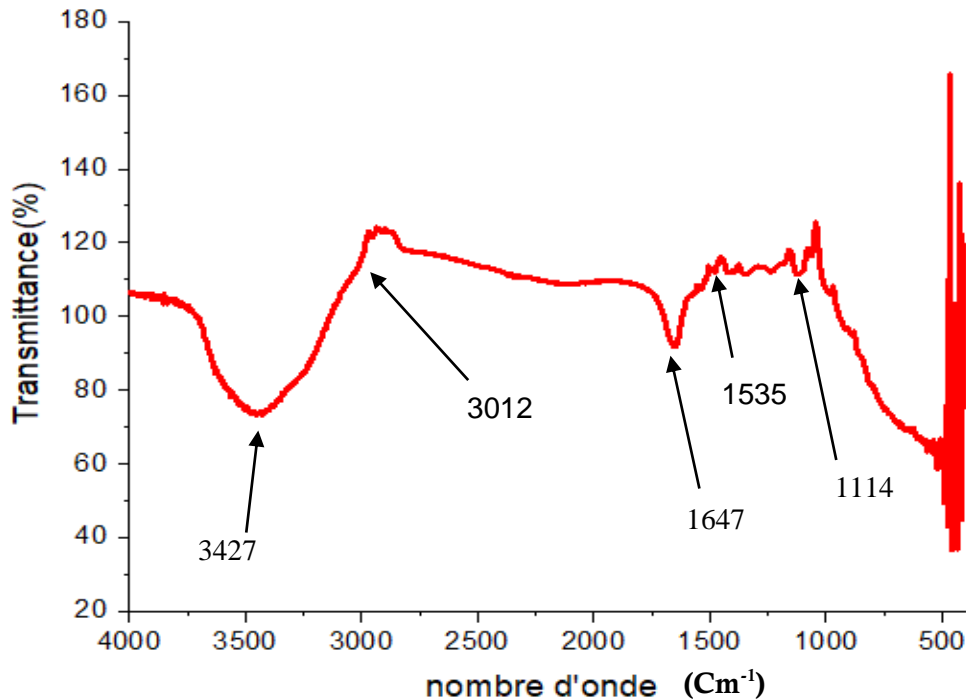
#### ***a-Spectre IRFT de la kératine pure***

Les résultats de la spectroscopie IRTF sont présentés sur la figure III.3. Ces derniers montrent l'apparition de trois bandes d'absorption correspondant aux amides (I, II et III) qui caractérisent les protéines.

De plus, des bandes caractéristiques similaires correspondant aux liaisons peptidiques (-CONH) provient des bandes appelées amide A, amide I, amide II et amide III ont été observées.

La bande d'absorption à  $3427\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode d'étirement de la liaison N-H à laquelle s'ajoute une forte contribution de la liaison O-H.

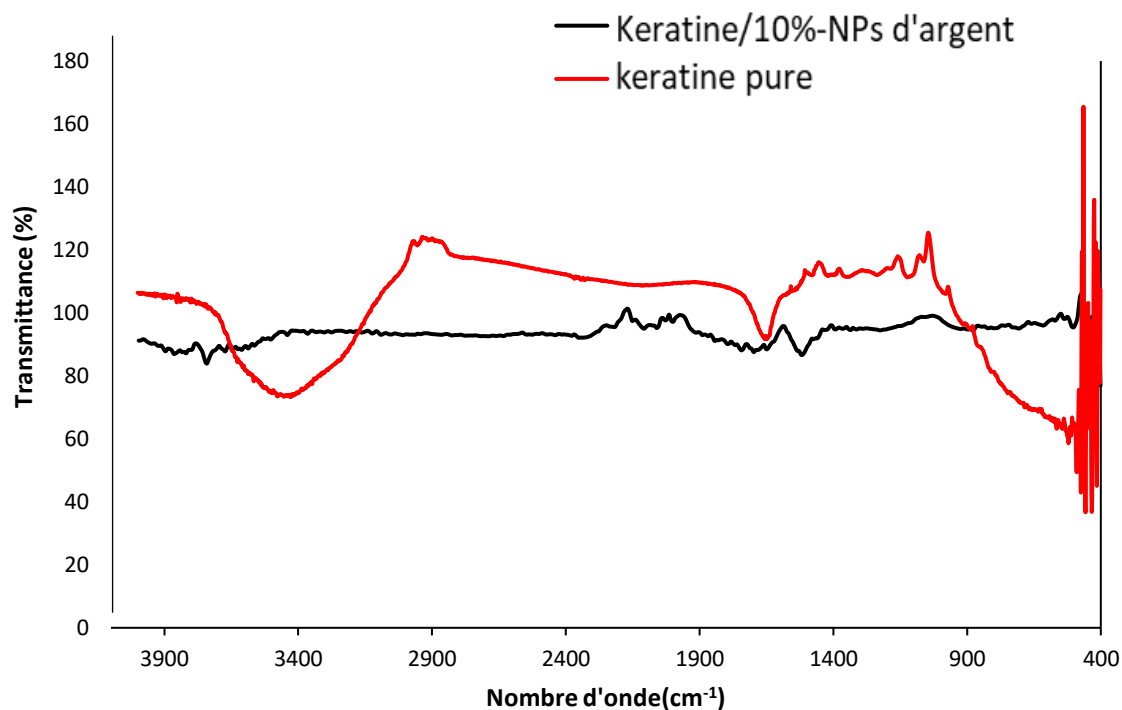
- ✓ La bande d'absorption de faible intensité (épaulement) à  $3012\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'étirement de la liaison N-H de l'amide A.
- ✓ La bande d'absorption à  $1647\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode d'élongation de la liaison C=O des chaînes polypeptidiques de l'amide I.
- ✓ La bande d'absorption à  $1535\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'amide II.
- ✓ La bande d'absorption à  $1114\text{ cm}^{-1}$  liés aux états vibrationnels de C-N et N-H et de flexion C-O caractéristiques de l'amide III.



*Figure III.3: Spectre IRFT de la kératine pure.*

#### **b. Spectre IRFT du composite kératine / nanoparticules d'argent**

La figure III.4 présente la superposition des spectres IRTF observés en transmittance du film de la kératine et du composite kératine/NPs d'argent. Les résultats montrent que l'intensité des bandes caractéristiques de la kératine diminue d'une façon remarquable après l'incorporation des nanoparticules d'argent. Avec un décalage des bandes. Ces changements sont probablement dû à l'adsorption des chaînes polypeptidique de la kératine sur la surface des nanoparticules d'argent. Les groupements d'amides interagissent facilement avec les atomes d'argent ce qui conduit à la rupture de la majorité des liaisons hydrogène qui lient les groupements amides et provoquent ainsi un décalage des bandes. Les résultats obtenus confirment l'interaction les chaînes polypeptidiques de la kératine avec les nanoparticules d'argent [24].

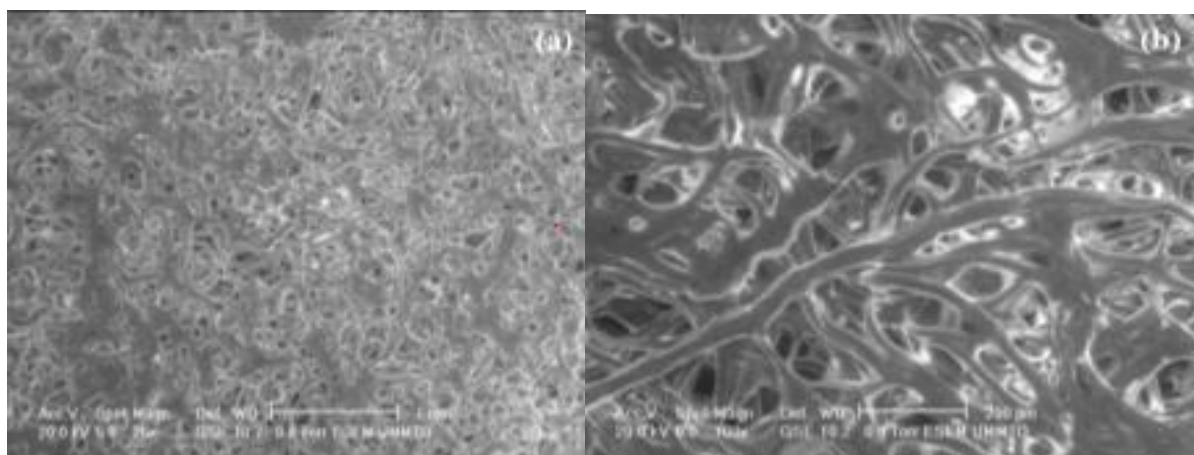


*Figure III.4 : Spectres FTIR de la kératine et nanoparticules d'argent.*

### III-1-3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

#### *a- Caractérisation de la kératine*

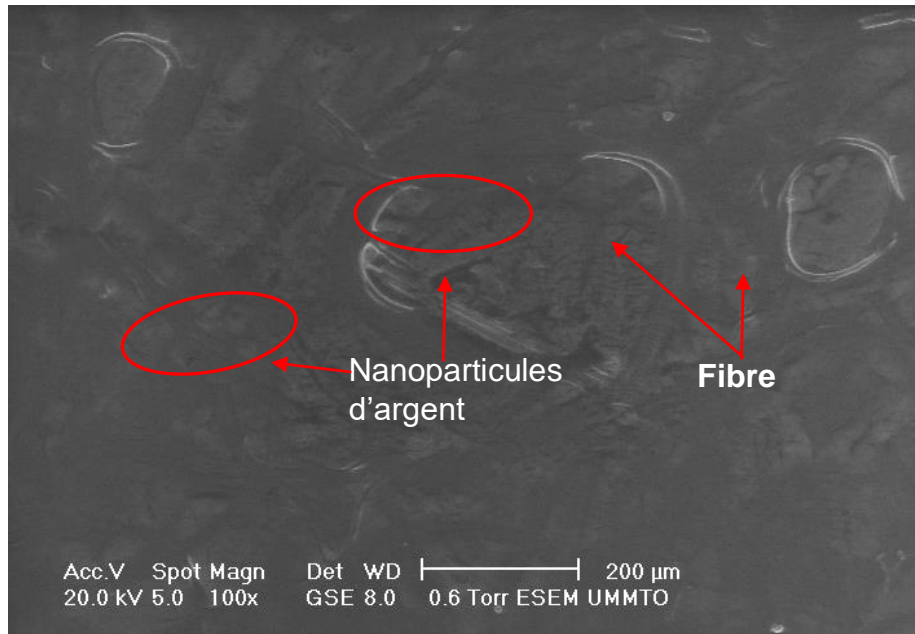
Les résultats de l'analyse par microscopie électronique à balayage (figure III.5) montrent une surface poreuse constituée de fibres dégonflées et lisses. Ils révèlent l'absence des écailles à la surface de la cuticule, car ces dernières ont été détruites lors de l'hydrolyse alcaline des fibres de laine.



*Figure III.5 : Images MEB des fibres de la kératine obtenue par l'hydrolyse alcaline.*

### ***b. caractérisation du composite kératine / nanoparticules d'argent***

La Figure III.6 montre l'image MEB obtenue à partir de la surface du film du biocomposite kératine /NPs d'argent. Contrairement au film des matrices vierges qui, le film biocomposite après la dispersion des nanoparticules d'argent dans la matrice présente une surface non poreuse.



***Figure III.6 : Image MEB du composite kératine/ NPs d'argent.***

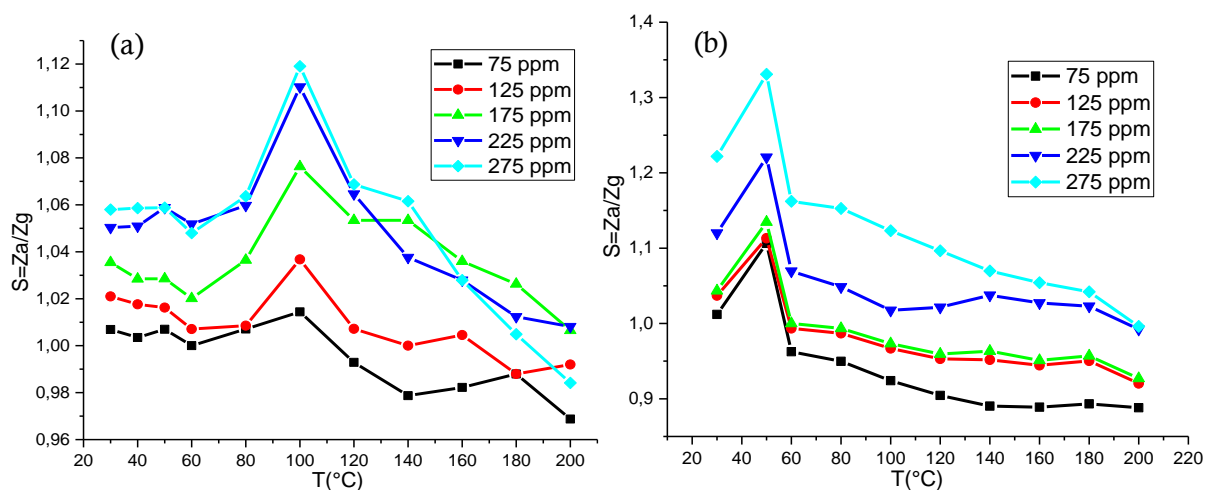
### **III-2. Etude des propriétés de détection du gaz d'éthanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)**

Afin de déterminer la température de fonctionnement optimale des deux capteurs (capteur à base de la kératine/ X%-nanoparticules d'argent, X=0 et 10%), des mesures d'impédance électrique ont été effectuées dans une gamme de température allant de 30 à 200°C. Les capteurs ont été mis dans le système de détection de gaz d'éthanol et testés à différentes concentrations d'éthanol (75 , 125 , 175 , 225 et 275 ppm), sous une fréquence de 1 KHz .L'impédance (Z) mesurée pour chaque structure a été transformée en une valeur de sensibilité, en calculant le rapport d'impédance de la couche sensible mesuré en présence du gaz cible (Z<sub>g</sub>) et l'impédance mesurée sous air (Z<sub>a</sub>) en utilisant la formule suivant (équation III-1):

$$S = Z_a / Z_g \quad (III-1)$$

### III-2-1. Effet de l'ajout des nanoparticules d'argent sur la température de fonctionnement du capteur

La variation de la sensibilité en fonction de la température des capteurs à base de la kératine pure et du biocomposite kératine /10%- NPs d'argent, est présentée sur les figures III.7a et III.7b, respectivement. Elle révèle une augmentation de la valeur de sensibilité avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale à 100°C pour la kératine pure contre seulement une valeur à 50°C pour la couche sensible à base du biocomposite kératine/10%- NPs d'argent. Au-delà de ces températures, on observe en générale une diminution progressive de la sensibilité pour les deux capteurs. Les résultats révèlent également que la sensibilité maximale est atteinte pour la même température quelle que soit la concentration du gaz d'éthanol.

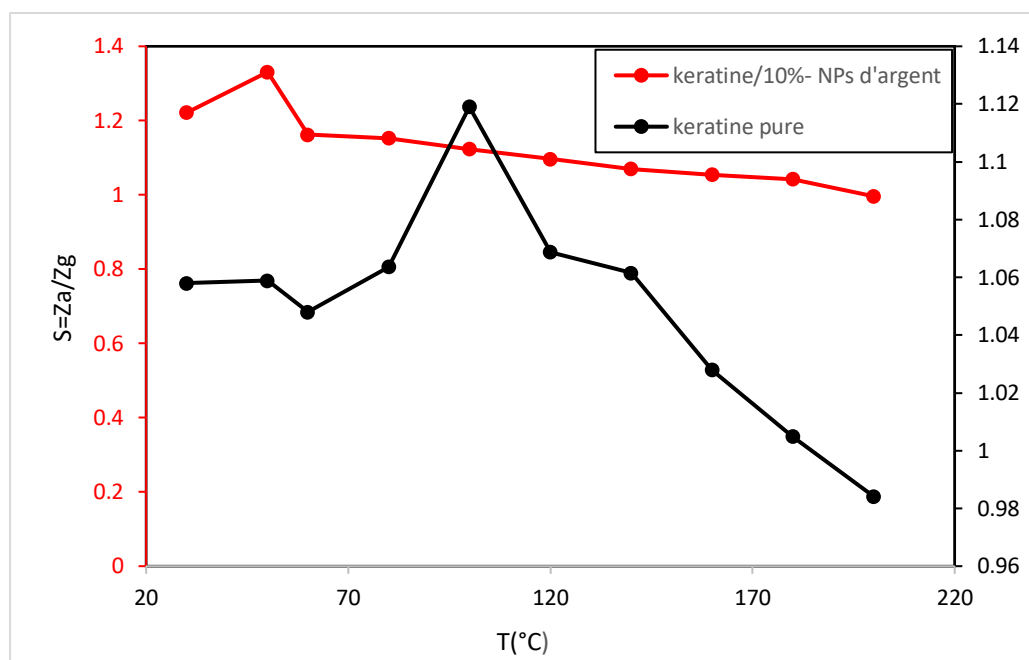


**Figure III.7 : Variation de la sensibilité des capteurs en fonction de la température : (a) capteur à base kératine pure, (b) : capteur à base de biocomposite.**

A partir de ces résultats on peut conclure que l'ajout des nanoparticules d'argent dans la matrice kératine diminue considérablement la température de fonctionnement de notre capteur.

### III-2-2. Effet de l'ajout des nanoparticules d'argent sur la sensibilité du capteur

La figure III.8 illustre la variation de la sensibilité des deux capteurs en fonction de la température pour la concentration de 275 ppm d'éthanol. Les résultats montrent une légère amélioration de la sensibilité de la kératine par l'incorporation des nanoparticules d'argent.



**Figure III.8:** Effet de l'ajout des nanoparticules d'argent sur la sensibilité des couches sensibles à 275 ppm.

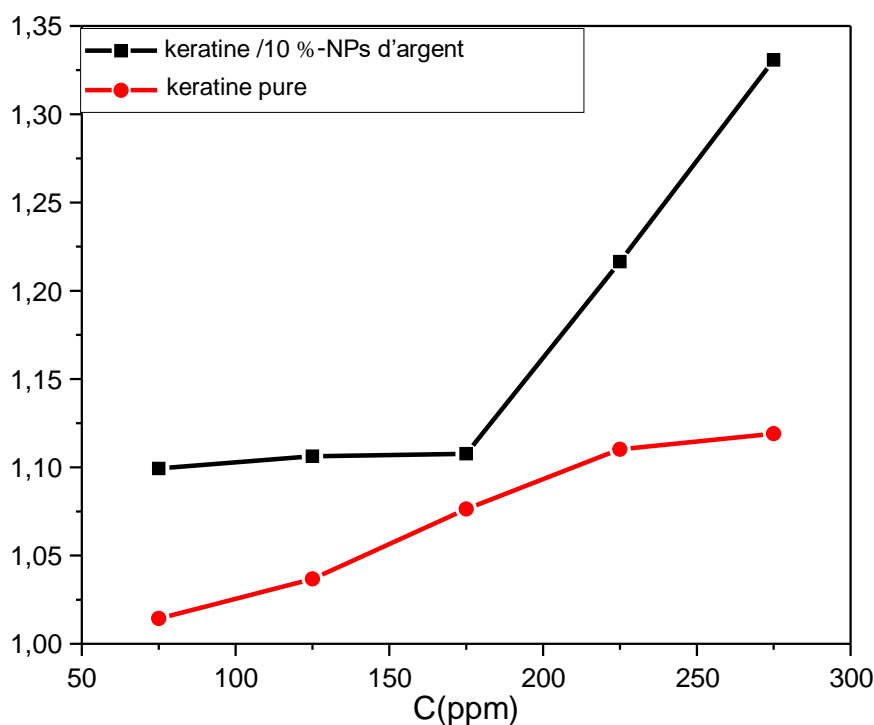
La température de fonctionnement du capteur correspond à la température optimale à laquelle l'énergie d'activation de la réaction de décomposition du gaz d'éthanol est atteinte. Elle se traduit par l'apparition d'un maximum sur la courbe de la variation de la sensibilité en fonction de la température. La diminution de la température de fonctionnement (figure III.7) et l'amélioration de la sensibilité (figure III.8) du détecteur avec l'incorporation des nanoparticules d'argent signifie que les molécules du gaz d'éthanol s'adsorbent à la surface du capteur à une température plus basse comparé au cas du capteur à base de la kératine pure.

L'interaction gaz/matériau hôte se fait en présence des molécules d'oxygène ( $O_2$ ) qui s'adsorbent à la surface du matériau pour générer des espèces d'oxygène chimisorbées ( $O_2^-$  et  $O^-$ ) en capturant des électrons de la bande de conductance de ce dernier. Etant donné que, l'oxygène possède une électronégativité supérieure à celle de l'argent, il y donc un transfert supplémentaire d'électrons qui se produit, des nanoparticules d'argent vers les molécules d'oxygène. Ceci conduit à des régions appauvries en électrons à la surface des nanoparticules d'argent (zone de déplétion), fournissant ainsi des sites d'adsorption efficaces pour la réduction des molécules du gaz d'éthanol [28]. Le phénomène d'adsorption peut être accentué par l'apparition des sites actifs tels que les défauts et les hétérojonctions créés aux interfaces nanoparticules d'argent et la kératine [16].

### III-2-3. Effet de la concentration du gaz d'éthanol sur la sensibilité des capteurs

La figure III.9 représente la variation de la sensibilité des différents capteurs en fonction de la concentration d'éthanol.

Les tracés montrent que la sensibilité du capteur à base du biocomposite augmente avec l'augmentation de la concentration du gaz d'éthanol de 75 à 275 ppm. Cette tendance est due à l'activation en continu de sites d'adsorption et à la non saturation de la surface en molécules de gaz adsorbées. Par contre, pour le capteur à base de kératine pure, on remarque une légère augmentation de la sensibilité avec l'augmentation de la concentration, puis elle tend à se stabiliser (début de formation d'un pallier), ce qui est probablement dû à la saturation de la surface du détecteur en molécules d'éthanol [31,32].

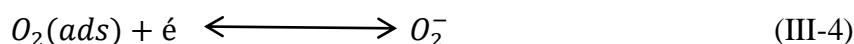
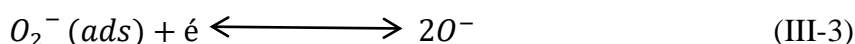
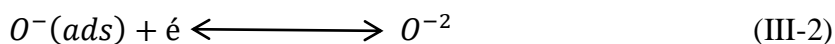
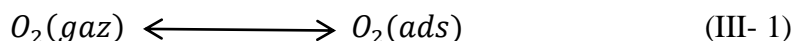


**Figure III.9: Variation de la sensibilité des deux capteurs en fonction de la concentration du gaz d'éthanol**

Les résultats révèlent qu'à partir d'une concentration de 175 ppm d'éthanol que la sensibilité du capteur à base du biocomposite commence à évoluer d'une façon significative, ceci est probablement dû au fait qu'à la température de fonctionnement de ce capteur qui est de 50°C, l'éthanol se trouve à l'état de traces dans l'air, car à cette température il est toujours à l'état liquide.

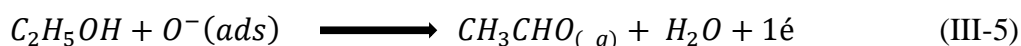
### III-2-4. Mécanisme de détection du gaz d'éthanol

Lorsque le capteur de gaz est exposé à l'air. Les espèces d'oxygène actives comme les ions  $O_2^-$ ,  $O^{2-}$  et  $O^-$  sont adsorbées à la surface en arrachant des électrons du matériau hôte du capteur, ce qui entraîne une augmentation de la résistance du capteur. Il en résulte une diminution du flux d'électrons à l'intérieur du matériau de détection. Selon les réactions suivantes :



Plusieurs mécanismes réactionnels sont proposés dans la littérature pour le gaz d'éthanol :

En présence d'un gaz réducteur tel que l'éthanol (donneur d'électron). Les molécules de ce dernier réagissent avec l'oxygène adsorbé pour former l'acétaldéhyde à la surface du capteur et les électrons retenus par l'oxygène adsorbé sont libérés dans le matériau de détection en diminuant ainsi la résistance du capteur. Lorsque la concentration de l'éthanol augmente, la résistance du capteur diminue encore, ce qui permet un courant encore plus important [29, 33].



Santra et al. ont proposé un mécanisme passant par une dégradation de l'éthanol pour former du gaz carbonique et de l'eau suivant la réaction suivante [30] :

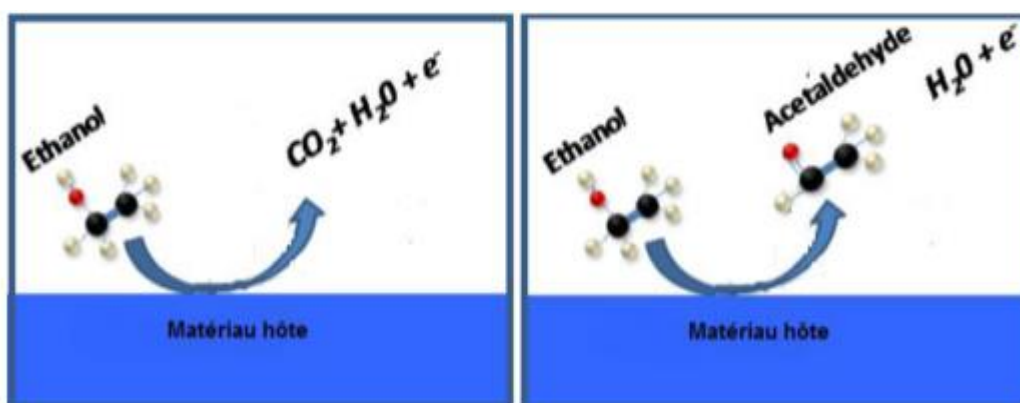
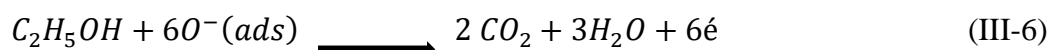


Figure III. 10 : schéma représentant les mécanismes de réaction d'éthanol avec un capteur de gaz [34].

*Conclusion*  
*Générale*

Dans ce travail nous avons procédé à l'extraction de la kératine à partir de la laine du mouton par la méthode d'hydrolyse alcaline douce, et à la biosynthèse des nanoparticules d'argent en utilisant l'extrait du romarin. Les matériaux ainsi synthétisés ont été utilisés dans la réalisation des capteurs de gaz d'éthanol.

Les matériaux élaborés ont été caractérisés par la spectrophotométrie UV-Visible, la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRFT) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Les résultats de l'analyse UV-Visible de la kératine ont révélé la présence d'une bande d'absorption de forte intensité à 200nm caractéristique de la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  des liaisons peptidiques. Une autre bande attribuée à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  des acides aromatiques (le tryptophane, la tyrosine et la phénylalanine) est observée à 285 nm. Tandis que, les analyses UV-Visible des NPs d'argent ont confirmé la formation des nanoparticules d'argent par l'apparition d'une bande de résonance dans la gamme de longueur d'onde de 350-600 nm avec un pic à 438 nm.

La caractérisation par la spectroscopie IRTF de la kératine a montré la présence de plusieurs bandes d'absorptions caractéristiques. On a remarqué l'apparition de bandes aux environs de  $3427\text{ cm}^{-1}$ ,  $3012\text{ cm}^{-1}$ ,  $1647\text{ cm}^{-1}$ ,  $1535\text{ cm}^{-1}$  et  $1114\text{ cm}^{-1}$ , attribuées aux liaisons N-H et O-H de l'amide A, amide I (vibration C=O), amide II et amide III (états vibrationnels de C-N et N-H et de flexion C-O), respectivement. On peut conclure que le traitement alcalin utilisé n'a pas dégradé ni le squelette carboné du polypeptide ni la structure secondaire (amide I, amide II, et amide III) qui caractérise les protéines.

La caractérisation par la spectroscopie IRTF du biocomposite kératine/ NPs d'argent a montré que l'intensité des bandes caractéristiques de ce film diminue avec un décalage remarquable par rapport à celles observées dans la kératine pure. Ce changement se traduit par l'adsorption des chaînes polypeptidique de la kératine à la surface des nanoparticules d'argent. Les groupements amides réagissent facilement avec les atomes d'argent ce qui conduit à la rupture de la majorité des liaisons (H) qui lient les groupements amides et provoque un décalage des bandes d'absorptions.

Les analyses MEB ont montré que le film de kératine obtenu présente une surface poreuse produite par aplatissement des fibrilles issues de la réaction d'hydrolyse de la laine. Par contre, le film biocomposite après la dispersion nanoparticules d'argent au sein de la matrice présente une surface non poreuse.

Dans la troisième partie de ce travail, nous avons étudié la sensibilité des capteurs de gaz d'éthanol à base de deux couches sensibles : kératine pure et un biocomposite kératine/10%-NPs d'argent. Chaque couche sensible a été déposée sur des électrodes parallèles constituées d'un tube d'alumine et d'un fil résistif d'alliage nickel-chrome.

Les matériaux ainsi synthétisés sont utilisés dans l'élaboration de deux type de capteur de gaz d'éthanol ; un détecteur à base de la kératine pure et un autre à base du biocomposite kératine/10% - NPs d'argent. Les valeurs de l'impédance ( $Z$ ) sont prélevées à des températures allant de 30 à 200°C pour différentes concentrations du gaz d'éthanol (75ppm, 125 ppm, 175 ppm, 225 ppm et 275 ppm) sous une fréquence de 1KHz.

Les résultats obtenus après l'exposition au gaz d'éthanol ont montré que la température de fonctionnement du capteur a diminué considérablement après l'ajout des nanoparticules d'argent, elle passe de 100 à 50°C. En terme de sensibilité, les résultats obtenus, ont montré que le capteur à base de biocomposite kératine/10%-NPs d'argent est plus sensible aux molécules d'éthanol que le film de kératine pure.

D'après les résultats de cette étude, on conclut que l'incorporation des nanoparticules d'argent à la matrice kératine génère un nouveau biocomposite fonctionnel qui non seulement diminue la température de fonctionnement de l'éthanol, mais également augmente la sensibilité du capteur en lui permettant de détecter le gaz à l'état de traces.

*Références  
bibliographiques*

- [1] R. CHEM, S. SEMPLE, F. DICK, A. SEATON. Nasal, eye, and skin irritation in dock yard painters. *Occupational and Environmental Medicine*. Vol. 58, (2001).
- [2] Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), Les impacts des COV. (2005).
- [3] M. KOLEVA, D. ZHELEVA. Methods for obtaining of keratin hydrolysates from sheep wool. *University of Chemical Technology and Metallurgy*. (2021).
- [4] CÉSAR C. C. Élaboration et caractérisation de capteurs de gaz à base de nanofils de ZnO. Thèse de doctorat. *Université Paris-Est*. (2013).
- [5] AIT MENGUELLET, I. TABANI, K. Élaboration d'un capteur de gaz d'éthanol à base d'un biocomposite kératine / fibre de Carbone fonctionnalisée. *Université Mouloud MAAMERI Tizi-Ouzou*. (2021).
- [6] A. AGNAOU, Elaboration et caractérisation de AZO 2% en couches minces et son application à la détection de gaz par la mesure du bruit basse fréquence. Thèse de doctorat. *Université du Littoral Côte d'Opale*. (2019).
- [7] O. BOUCHOUL. Capteur de gaz à nanostructure. *Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF*. (2019).
- [8] H. METIAZ, M. BOUDIBA, A. Synthèse et caractérisation des nanoparticules d'argent a base d'extrait des feuilles de plantes et évaluation de leur activité anti-oxydante et antimicrobienne, *université de Ghardaïa*, (2020).
- [9] M. MOUSSOUNI, A. Etude d'un capteur de gaz à base de TCO : cas du SnO<sub>2</sub> obtenu par APCVD. *Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou* (2010).
- [10] BOUCHOUL, O. Capteur de gaz à nanostructure. *Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF*. (2012).
- [11] REGORY "TORTISSIERPOUR étude et développement d'une plateforme de détection des ondes acoustiques de surface pour environnement sévère haute température "thèse doctorat, *université bordeaux*, (2009).
- [12] AZABI, M. extraction et caractérisation chimique et biochimique de la kératine de plume et de volailles". *Université SAAD Dahleb Blida*. (2020).
- [13] H. HAMOUCHE. conception et réalisation d'un capteur d'humidité a base des polymères hygroscopiques. Thèse de doctorat. *Université Mouloud MAAMERI Tizi-Ouzou* (2019).
- [14] BOUCHAMA, A. BOUDJETTO, A. Extraction et caractérisation de la kératine et optimisation de la production de la kératinase. *Université SAAD Dahleb Blida*. (2021).
- [15] article d'aquapotrail.com, kératine : définition et explication, (2019).

- [16] HAMOUCHE, H. Caractérisation des fibres kératiniques en vue de leur utilisation comme capteur d'humidité. Mémoire magister. (2012).
- [17] AFFANE, R. HAMADOU, L. Etude sur la préparation des nanoparticules d'argent par chimie ". Université SAAD Dahleb Blida. (2021).
- [18] LEKHAL, N. LAIDI, B. Synthèse et caractérisation des nanoparticules par un procédé de chimie verte ". Université SAAD Dahleb Blida. (2021).
- [19] Zhi Zhang, Wenfei Shen, Jing Xue. Recent advance in synthetic methods and applications of silver nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*. (2018).
- [20] BAYART, M. Elaboration et caractérisation de biocomposites à base d'acide polylactique et de fibres de lin : comptabilisation inter faciale par dépôt de revêtements à base d'époxy, de dioxyde de titane, de lignine ou de tanin. Thèse de doctorat, Sherbrooke (Québec) Canada. (2019).
- [21] GENDRE, L. Matériaux composites et structures composites. *Articles d'université Paris – SACLAY*. (2011).
- [22] BERTHELOT, J.M. *Composite Materials Mechanical Behavior and Structural Analysis*. Mechanical engineering series. (1999).
- [23] ACHEMANE, B. Analyse expérimentale du comportement mécanique d'un Matériau composite soumis à des sollicitations d'impacts. Thèse de Doctorat. (2013).
- [24] NIEZBORALA, C. Dynamique de repliement des protéines étudiées par dichroïsme circulaire résolu en temps. Thèse de doctorat. Ecole Polytechnique. (2008).
- [25] SIONKOWSKA, A., SKOPINSKA-WISNIEWSKA, J., KOZLOWSKA, J. PLANECKA, A., & KURZAWA, M. Photo chemical behavior of hydrolyzed keratin, (2011).
- [26] WANG, D. TANG, C. « Dissolution of wool in the choline chloride/oxalic acid deep eutectic solvent» *Materials Letters*. (2018).
- [27] IDER, M. Elaboration et caractérisation des nanomatériaux à base de métaux noble. Le Mans université. Juillet (2017).
- [28] AUFFAN M, Rose J, Bottero JY, Lowry GV, Jolivet JP, Wiesner MR, Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nat Nanotechnology* 4. (2009).
- [29] J. CARDAMONE. Investigation the microstructure of keratin extracted from wool: Peptide sequence (MALDI–TOF/TOF) and protein conformation (FTIR), *J. Molecular Structure*, (2010).
- [30] S.S. SHANKAR, A. Rai, A. Ahmad, M. Sastry, *Biotechnol. Prog.* 19 (2003).
- [31] S.J YOUNG. H LUIZ.D, L KUMKUM Ahmed, MD Nahin Islam Shiblee, Sean Romanuik, Praveen Kumar Sekhar, Thomas Thundat, Larry Nagahara, Sandeep Arya, Rafiq Ahmed, Hidemitsu Furukawa, and Ajit Khosla. Multi-Walled Carbon Nanotubes Decorated with Silver Nanoparticles for Acetone Gas Sensing at Room Temperature. *Journal of The Electrochemical Society*, 2020 167 167519 *International Journal of Cosmetic Science*, vol. 33, no 6, p. 503-508. (2011).

- [32] F. MECHID. Etude des caractéristiques d'un capteur d'humidité à base d'un biocomposite kératine /Ag, université MMTO. (2021).
- [33] A. A. AGNAOU. Elaboration et caractérisation de AZO 2% en couches minces et son application à la détection de gaz par la mesure du bruit basse fréquence. Thèse de doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale (2019).
- [34] C. C CÉSAR. Élaboration et caractérisation de capteurs de gaz à base de nanofils de ZnO. Thèse de doctorat. Université Paris-Est. (2013).
- [35] CARDAMONE, M. JEANETTE, Nuñ, Alberto, Garcia, A. Rafael., et al. Characterizing wool keratin. *Advances in Materials Science and Engineering*. (2009).

## **RESUME**

*Le présent travail a pour objectif l'élaboration et la caractérisation du biocomposite kératine/X- NPs d'argent ( $X=0,1$ ) afin de les utiliser comme couche sensible pour la détection du gaz d'éthanol. La kératine a été extraite à partir de la laine du mouton avec un traitement alcalin doux et les nanoparticules d'argent ont été synthétisées en utilisant l'extrait du romarin.*

*Les matériaux élaborés ont été caractérisés par ; MEB, UV-Visible, IRTF et impédancemétrie. De point de vu morphologique et structural, les résultats obtenus ont confirmé la structure de la kératine et la formation des nanoparticules d'argent. Les valeurs de l'impédance ( $Z$ ) ont été prélevées à des températures allant de  $30^{\circ}\text{C}$  à  $200^{\circ}\text{C}$  pour des différentes concentrations du gaz d'éthanol à 1 KHz. D'après les résultats obtenus, Nous avons constaté que le capteur a base du biocomposite kératine/10%- NPs d'argent a une meilleure température de fonctionnement qui est de  $50^{\circ}\text{C}$  contre  $100^{\circ}\text{C}$  pour le capteur à base de la kératine pure. Nous avons également obtenu une meilleure sensibilité avec ce capteur. En conclusion, le biocomposite kératine/10% NPs d'argent est un candidat prometteur pour la détection du gaz d'éthanol.*

**Mots clés :** *kératine, nanoparticules d'argent, biocomposite, spectroscopie d'impédance, capteur de gaz, hydrolyse alcaline, biosynthèse. Composé organique volatile.*

## **ABSTRACT**

*The objective of the present work is the development and characterization of keratin/X-silver NPs biocomposite ( $X=0.1$ ) for use as a sensitive layer for ethanol gas detection. Keratin was extracted from sheep wool with mild alkaline treatment and silver nanoparticles were synthesized using rosemary extract. The elaborated materials were characterized by; SEM, UV-Visible, FTIR and impedancemetry. From morphological and structural point of view, the results obtained confirmed the structure of keratin and the formation of silver nanoparticles. The impedance values ( $Z$ ) were taken at temperatures ranging from  $30^{\circ}\text{C}$  to  $200^{\circ}\text{C}$  for different concentrations of ethanol gas at 1 KHz. According to the results obtained, we found that the sensor based on the biocomposite keratin/10% silver NPs has a better operating temperature of  $50^{\circ}\text{C}$  against  $100^{\circ}\text{C}$  for the sensor based on pure keratin. We also obtained a better sensitivity with this sensor. In conclusion, the keratin/10% silver NPs biocomposite is a promising candidate for ethanol gas detection.*

**Keywords:** *keratin, silver nanoparticles, biocomposite, impedance spectroscopy, gas sensor, alkaline hydrolysis, biosynthesis. Volatile organic compound*