

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences  
Département de Chimie



*Domaine : Science de la matière.*

*Filière : Chimie.*

*Spécialité : Chimie physique.*

**Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme**

**MASTER**

***Thème***

*Elaboration et caractérisation d'un détecteur de gaz d'acétone à base d'un biocomposite kératine/ (x%)-fibres de carbone fonctionnalisées.*

Présenté par :

**BOUZEGRA Dalila**

Soutenu publiquement, le 01 /10/2022, devant le jury composé de :

<b>AMAOUZ Nouara</b>	<b>Professeur</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Présidente</b>
<b>SAIDI Malika</b>	<b>MCB</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>BOZETINE Hakima</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>DOUANI Rachida</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Encadreur</b>
<b>HAMMOUCHE Hayat</b>	<b>Doctorante</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Co-Encadreur</b>

Session :2021/2022

## *Remerciements*

*Ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire pédagogique et du laboratoire de chimie appliquée et génie chimique (LCAGC) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.*

*Je tiens à remercier Mr CHAOUCHI Ahcène pour son accueil au sein du laboratoire (LGAGC), pour son aide durant ce travail.*

*Je remercie Mme AMAOUZ Nouara qui m'a fait l'honneur de s'intéresser à ce travail, de présider son jury et pour sa bienveillance.*

*Mes vifs remerciements à ma promotrice Mme DOUANI Rachida pour m'avoir accordé le sujet, et le suivi constant de ce travail. Je lui exprime toute ma gratitude et mon estime.*

*J'exprime également mes remerciements à ma Co-promotrice Mme HAMMOUCHE Hayat pour ses qualités humaines, d'avoir fait preuve de patience et de m'avoir donné des conseils avisés. Je lui exprime ainsi toute ma reconnaissance.*

*Que Mme SAIDI Malika et Mme BOZETINE Hakima, trouvent ici toute ma reconnaissance de m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce modeste travail.*

*Je remercie enfin tous les membres de l'équipe du laboratoire pour leur accueil, leur sympathie à mon égard et pour leur contribution au bon déroulement de ce travail.*

*Dédicaces*

*Je dédie ce travail à :*

*Mon père, ma source d'inspiration.*

*Ma mère, mon exemple de patience.*

*Ma chère sœur Amel et mon cher frère Mohand Arezki, pour leur appui et leur encouragement.*

*Ma grand-mère qui m'a toujours encouragé.*

*Ma Tante Salima, pour son soutien et son aide inestimable.*

*Mme D.BOUZAR et Mr Malki, qui ont été source d'espoir et de courage.*

**DALILA**

## Liste des figures

Figure I-1 : Schéma du principe de fonctionnement d'un capteur.....	3
Figure I-2 : Exemples de configurations d'électrodes .....	4
Figure I-3 : Schéma illustrant la différence entre une chimisorption et une physisorption.....	6
Figure I-4 : Représentation de la structure de la kératine en hélice $\alpha$ et en feuillet ( $\beta$ ).....	9
Figure I-5 : Constituants d'une fibre de laine.....	11
Figure I-6 : Illustration de la rupture des ponts disulfure lors de l'extraction de kératine.....	11
Figure I-7 : Filaments de fibres de carbone.....	12
Figure I-8 : Structure de la fibre de carbone.....	13
Figure I-9 : Schéma de fonctionnalisation acide des fibres de carbone.....	14
Figure II-1: Fibres de laine découpée.....	17
Figure II-2 : Formule chimique de la Cystine montrant le pont disulfure.....	17
Figure II-3 : Préparation de la solution de NaOH (2%).....	18
Figure II-4 : Etapes d'extraction de la kératine.....	18
Figure II-5 : Etapes de fonctionnalisation des fibres de carbone .....	19
Figure II-6 : Conception des électrodes parallèles.....	19
Figure II-7 : Conception des capteurs à base de kératine pure et de biocomposite kératine/ (10%)-fibres de carbone fonctionnalisées.....	20
Figure II-8 : Schéma illustratif du dispositif de détection du gaz d'acétone.....	21
Figure II-9 : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier de type IRAffinity-1S.....	22
Figure II-10 : Spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU UV-1800.....	23
Figure II-11 : Microscope Electronique à Balayage de type Philips ESEM XL.1.....	23
Figure II-12 : Impédance mètre de type HP 4284A.....	24
Figure III-1 : Image MEB des fibres de laine.....	25
Figure III-2 : Image MEB des fibres de laine découpée.....	25
Figure III-3 : Image MEB d'un film kératinique obtenu par hydrolyse alcaline.....	26
Figure III-4 : Image MEB d'un film biocomposite kératine/FCF.....	26
Figure III-5 : Spectre IRTF de la kératine pure.....	27
Figure III-6 : Spectres IRTF des fibres de carbone et des fibres de carbone fonctionnalisées..	28
Figure III-7 : Spectre IRTF du biocomposite kératine/fibre de carbone.....	29

Figure III-8 : Spectre UV- Visible de la kératine pure.....	30
Figure III-9 : Variation de l'impédance en fonction de la température.....	30
Figure III-10: Variation de la sensibilité des capteur en fonction de la température.....	32
Figure III-11 : Effet de l'ajout des fibres de carbone sur la sensibilité des couches sensibles à 200 ppm.....	33
Figure III-12 : Variation de la sensibilité en fonction de la concentration du gaz d'acétone....	34
Figure III-13 : représentation schématique de la réaction d'un gaz réducteur avec la surface d'un capteur de gaz.....	35
Figure III-14: Schéma illustratif du mécanisme de détection du gaz d'acétone.....	36

## Liste des tableaux

<b>Tableau I-1</b> : Equations d'adsorption liées, à la température du capteur .....	7
<b>Tableau I-2</b> : Quelques caractéristiques des fibres de carbone .....	13
<b>Tableau II-1</b> : Caractéristiques physico-chimiques des réactifs utilisés.....	16

# **Table des matières**

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b>	
I-1. Généralités sur les capteurs de gaz.....	3
I-1-1. Définition d'un capteur de gaz.....	3
I-1-2. Facteurs influençant les propriétés d'un capteur.....	3
a-Electrodes.....	4
b-Couche sensible.....	4
I-1-3. Principales caractéristiques d'un capteur.....	5
I-1-4. Interaction gaz/surface d'un capteur.....	6
I-1-5. Mécanisme d'adsorption sur un capteur de gaz.....	6
I-2. Matériaux composites.....	8
I-2-1. Définition.....	8
I-2-2. Constituants d'un matériau composite.....	8
a- Matrice.....	8
b- Renfort.....	8
I-3-Kératine.....	8
I-3-1. Définition.....	8
I-3-2. Types de kératine.....	9
I-3-3. Structure de la kératine.....	9
I-3-4. Propriétés et applications de la kératine.....	10
I-3-5. Sources de la kératine-Laine de mouton.....	10
I-3-6. Procédé d'extraction de la kératine.....	11
I-4. Fibres de carbone .....	12
I-4-1. Présentation des fibres de carbone .....	12
I-4-2. Structure des fibres de carbone.....	12
I-4-3. Caractéristiques et applications des fibres de carbone.....	13
I-4-4. Matériaux composites à base de fibres de carbone.....	13
I-4-5. Méthodes de fonctionnalisation des fibres de carbone.....	14
a- Voie humide.....	14
b- Voie gazeuse .....	14
I-5. Composés organiques volatils (COVs).....	15
I-5-1. Définition.....	15
I-5-2. Sources des COVs.....	15

I-5-3. Impact de diffusion des COVs.....	15
--	----

## **Chapitre II : Procédés expérimentaux et techniques de caractérisation**

II-1. Procédés expérimentaux.....	16
II-1-1. Produits chimiques utilisés.....	16
II-1-2. Extraction de la kératine.....	16
II-1-3. Fonctionnalisation des fibres de carbone.....	19
II-2. Elaboration des capteurs de gaz.....	19
II-2-1. Conception des électrodes.....	19
II-2-2. Dépôt des couches sensibles sur les électrodes.....	20
II-2-3. Dispositif de détection du gaz d'acétone.....	20
II-3. Techniques de caractérisation.....	21
II-3-1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	21
II-3-2. Spectrophotométrie UV –Visible.....	22
II-3-3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	23
II-3-4. Spectroscopie d'impédance.....	23

## **Chapitre III : Résultats et discussion**

III-1. Caractérisations morphologiques.....	25
III-1-1. Caractérisation MEB de la laine.....	25
III-1-2. Caractérisation MEB de gel de kératine.....	26
III-1-3. Caractérisation du biocomposite kératine/fibres de carbone fonctionnalisées.....	26
III-2. Caractérisation structurale.....	27
III-2-1. Caractérisation IRTF de la kératine pure.....	27
III-2-2. Spectres IRTF des fibres de carbone.....	28
III-2-3. Caractérisation IRTF du biocomposite kératine/10%- fibres de carbone.....	28
III-2-4. Caractérisation de la kératine par spectroscopie UV- visible.....	29
III-3. Etude de la détection du gaz d'acétone par les différents capteurs élaborés.....	30
III-3-1. Caractère réducteur du gaz d'acétone.....	30
III-3-2. Effet de l'ajout des fibres de carbone fonctionnalisées sur la température de fonctionnement du capteur.....	31
III-3-3. Effet de l'ajout des fibres de carbone sur la sensibilité du capteur.....	32
III-3-4. Effet de la concentration du gaz d'acétone sur la sensibilité des capteurs.....	33
III-4. Mécanisme de détection de l'acétone.....	34

<b>Conclusion générale.....</b>	<b>37</b>
---------------------------------	-----------

<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>39</b>
---	-----------

# **Introduction générale**

Les polluants atmosphériques tels que les composés organiques volatils présentent des effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine. C'est pour cela que plusieurs normes environnementales et sécuritaires ont été définies, ayant pour but de contrôler la concentration des émissions industrielles et domestiques et de se protéger des risques explosifs et mortels [1].

Afin d'assurer une bonne qualité d'air un engouement croissant des scientifiques sur la technologie des capteurs chimiques en général et des capteurs de gaz en particulier a été enregistré ces dernières années.

Les capteurs de gaz ont de nombreux domaines d'applications : domestique, industriel, automobile, environnemental, militaire et recherche. Cette liste non exhaustive d'applications montre le réel besoin d'une technologie fiable en la matière de détection.

L'émergence des nanotechnologies, grâce à des méthodes d'élaboration contrôlées, a montré une amélioration des performances des capteurs de gaz constitués de matériaux composites grâce à leur grand rapport Surface/Volume qui assure une augmentation de la sensibilité [2]. Parmi ces matériaux composites, on cite les biocomposites qui sont définis comme des matériaux dont au moins un des constituants est dérivé de la nature. Aujourd'hui, dans la perspective du développement durable, l'intérêt s'est accru pour l'utilisation des polymères issus de la biomasse (kératine, cellulose, soie, lignine...), en raison de leur nature biodégradable, de leur faible coût et de leur efficacité [3].

Les composites renforcés de fibres de carbone sont des candidats idéaux pour remplacer les matériaux d'ingénierie traditionnels en termes de légèreté. Bien qu'ils soient très prometteurs, les propriétés mécaniques, électriques et chimiques de ces matériaux peuvent être considérablement améliorées. De ce fait, la modification chimique de la fibre, via le greffage de molécules en surface (fonctionnalisation), est une stratégie possible pour améliorer les interactions entre la fibre et le polymère et contribue à l'amélioration des propriétés de la matrice [4].

Les objectifs spécifiques de cette recherche sont énoncés comme suit :

- Valorisation de la kératine extraite de la laine de mouton, qui est généralement considérée comme un déchet.
- Fonctionnalisation acide des fibres de carbone.
- Caractérisation des matériaux synthétisés par MEB, IRTF et UV-Visible.
- Conception des capteurs du gaz d'acétone à base d'un biocomposite kératine/fibres de carbone fonctionnalisées ( $x=0$  et 10%)

Ce manuscrit sera divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à l'étude bibliographique détaillée des capteurs de gaz et leurs caractéristiques. Ensuite, nous aborderons les principales propriétés de la kératine et des fibres de carbone. Enfin, nous le terminerons par définir les composés organiques volatils.

Le deuxième chapitre sera dédié aux procédés expérimentaux d'extractions de kératine, de fonctionnalisation des fibres de carbone et la conception des capteurs de gaz. Enfin, nous citerons les différentes techniques de caractérisation des différents matériaux synthétisés.

Pour terminer, on se focalisera, dans le troisième chapitre, sur la présentation et l'interprétation des résultats obtenus.

# **Chapitre I : Etude bibliographique**

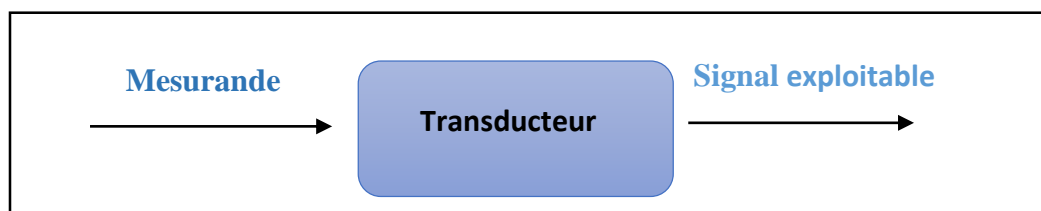
Dans ce chapitre, nous aborderons les notions générales nécessaires pour la compréhension de la problématique étudiée. Dans la première partie, nous présenterons un aperçu sur les capteurs de gaz, leurs différents composants et leur mode de fonctionnement, ainsi que le mécanisme d'interaction gaz/surface du capteur. Dans la deuxième partie, nous donnerons quelques notions sur les matériaux composites, des notions générales sur la kératine comme matière de base. Enfin, nous terminerons ce chapitre par la présentation d'un aperçu sur les fibres de carbone et la définition des composés organiques volatils, leurs sources et leur impact.

## **I-1. Généralités sur les capteurs de gaz**

### **I-1-1. Définition d'un capteur de gaz**

Un capteur de gaz est défini comme un composant dont au moins une de ses propriétés physiques change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux. D'une manière générale, un capteur est composé de deux éléments principaux : l'élément sensible et le transducteur.

- L'élément sensible ou matériau hôte est le cœur du capteur, sur lequel se passe la réaction avec l'espèce gazeuse.
- Le transducteur est le dispositif permettant la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal facilement mesurable (signal électrique ou optique) [5].



*Figure I-1 : Schéma du principe de fonctionnement d'un capteur.*

Il existe plusieurs types de capteurs de gaz qui sont classés selon leur principe de détection tels que : les capteurs électrochimiques, les capteurs piézoélectriques et les capteurs optiques, ...etc.

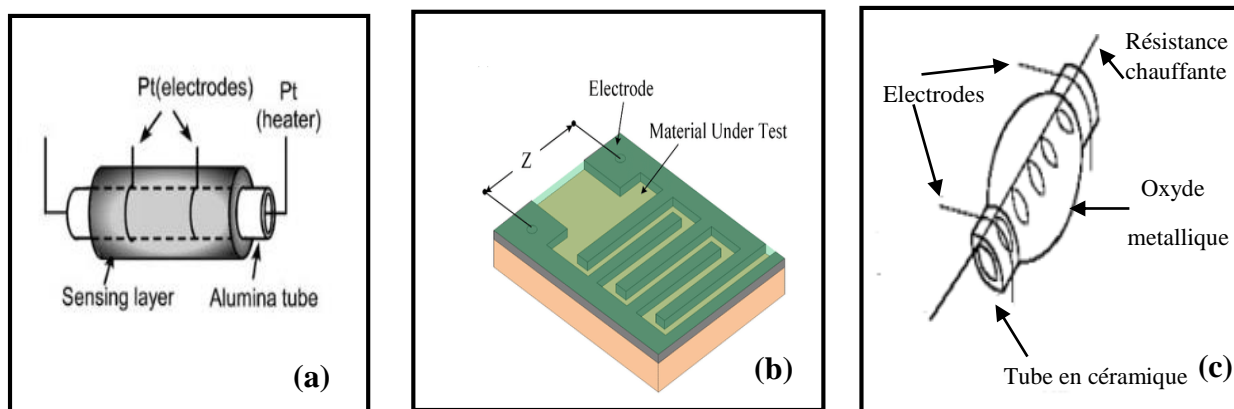
### **I-1-2. Facteurs influençant les propriétés d'un capteur**

L'étude d'un capteur porte principalement sur l'étude de ces constituants : l'électrode et la couche sensible.

### a- Electrodes

Les électrodes utilisées dans un capteur permettent d'établir un contact électrique avec la couche sensible afin de mesurer les propriétés électriques. Elles permettent la conduction des charges du matériau vers le circuit qui récupère le signal. Les paramètres qui entrent en jeu dans la conception des électrodes sont la géométrie et le métal utilisé.

- La géométrie des électrodes détermine les lignes de courant (les chemins possibles pour les porteurs de charges) dans le matériau. Les paramètres de conception sont la surface, la forme et l'espacement inter-électrodes. Il existe dans la littérature plusieurs configurations d'électrodes telles que les électrodes parallèles, interdigitées et tubulaires (**Figure I-2**).
- Les métaux recherchés doivent être de bons conducteurs et stables au cours du temps et surtout en température très élevée. Les choix se portent sur des métaux comme l'Aluminium (Al, simple), l'Or (Au, noble), le Platine (Pt, noble) [6].



**Figure I-2 : Exemples de configurations d'électrodes :a-parallèles, b- interdigitées. c- tubulaire.**

### b-Couche sensible

Le principe de fonctionnement de la plupart des capteurs chimiques repose sur une interaction physique et/ou chimique entre un matériau sensible et l'espèce chimique cible. De nombreux capteurs de gaz utilisent les oxydes métalliques ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ) pour détecter un certain nombre de gaz.

Les inconvénients de ces matériaux sont leur faible sélectivité et leur fonctionnement à haute température ( $> 200\text{ }^\circ\text{C}$ ), ce qui peut poser des problèmes d'autonomie en vue du développement d'un capteur portable. Les films minces élaborés à base de biopolymère et leurs composites sont plus répandus à l'heure actuelle car ce sont plus souvent des matériaux poreux riche en groupements fonctionnels permettant une grande sensibilité aux gaz d'environnement [7].

### I-1-3. Principales caractéristiques d'un capteur

La performance d'un capteur de gaz repose sur différentes caractéristiques comme : la sensibilité, la sélectivité et le temps de réponse et la reproductibilité.

#### \* 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. Afin de garantir une bonne réversibilité des phénomènes d'adsorption et de désorption. La réduction de la température de fonctionnement entraîne une diminution de la puissance électrique consommée. Dans ce but, des recherches sur des capteurs fonctionnant à des températures plus basses ou à température ambiante sont en cours [5].

#### \* La sensibilité

La sensibilité, par définition, est le rapport de la variation de la réponse électrique (Résistance, intensité ou la tension) du capteur à celle de la concentration du gaz :

$$S = \frac{\Delta X}{\Delta C}$$

Cependant, dans le domaine des capteurs, on utilise parfois d'autres paramètres pour traduire la sensibilité du capteur :

$$\text{Gaz oxydant: Réponse relative} = \frac{R_{\text{gaz}}}{R_{\text{air}}} \quad (\text{I-1})$$

$$\text{Gaz réducteur: Réponse relative} = \frac{R_{\text{air}}}{R_{\text{gaz}}} \quad (\text{I-2})$$

Où :

$R_{\text{air}}$  et  $R_{\text{gaz}}$  représentent respectivement, la résistance du capteur sous air et sa résistance en présence d'une certaine concentration de gaz [8].

#### \* La sélectivité

On définit la sélectivité comme étant le rapport de la sensibilité d'un capteur à un gaz sur sa sensibilité à autre gaz calculées dans les mêmes conditions de mesure.

On dit que le capteur est sélectif s'il présente une aptitude à détecter un gaz bien précis dans un mélange inconnu, c'est le problème majeur que rencontrent actuellement les concepteurs des capteurs [9].

#### \* Temps de réponse et de recouvrement

Le temps de réponse correspond au temps requis pour atteindre 90 % de la réponse après mise en contact avec le gaz à détecter. De la même manière, le temps de recouvrement est le temps mis pour revenir dans la configuration initiale une fois le gaz à détecter est disparu [8].

#### I-1-4. Interaction gaz/surface d'un capteur

L'adsorption gaz/solide est la fixation de molécules à la surface d'un substrat solide et l'opération inverse s'appelle la désorption. Cette réaction est exothermique et provoque un dégagement de chaleur. L'adsorption dépend des propriétés chimiques et physiques de la surface du solide et de la nature de la molécule adsorbée [10]. Selon l'énergie d'adsorption, on distingue l'adsorption physique et chimique.

##### ✓ L'adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la fixation est le résultat des liaisons de type Van Der Waals [11]. La physisorption se produit sans modification de la structure moléculaire et est le plus souvent réversible.

##### ✓ L'adsorption chimique (chimisorption)

Elle fait appel aux énergies des liaisons fortes (liaisons chimiques) et engendre une modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Cela se traduit par une modification du nombre d'électrons et un changement de conductivité mesurable du matériau [8]. Contrairement à la physisorption, la chimisorption est un processus irréversible.

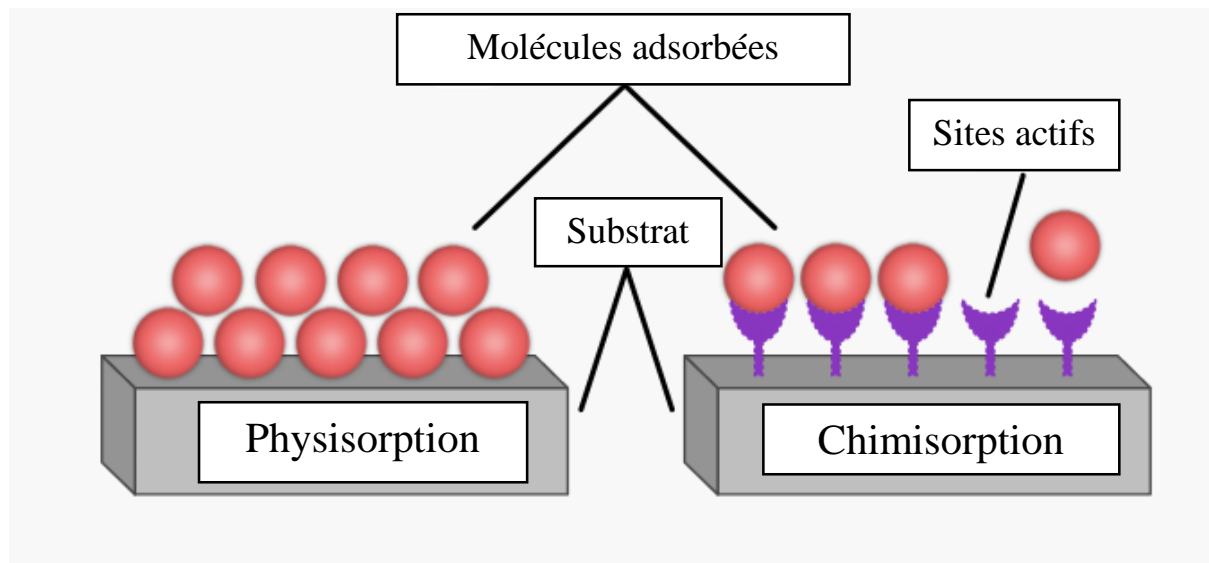


Figure I-3 : Schéma illustrant la différence entre une physisorption et une chimisorption.

#### I-1-5. Mécanisme d'adsorption sur un capteur de gaz

Le mécanisme de détection se déroule en deux étapes :

##### ❖ Adsorption de l'oxygène de l'air

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 matériau hôte (couche sensible) : L'oxygène est donc le précurseur de la réaction de détection.

L'oxygène présent dans la phase gazeuse est à tout instant en équilibre avec l'oxygène adsorbé sur la surface du matériau hôte. De ce fait, tout phénomène à l'origine d'une variation de la quantité d'oxygène (en phase gazeuse ou adsorbé) entraîne une variation de la résistance du capteur.

Lorsque la température change, les ions oxygènes peuvent alors être de nature différente. Le **tableau(I-1)** présente les différentes équations d'adsorption des entités d'oxygène liées au capteur de gaz [12].

Intervalle de température	Equation d'adsorption
25 - 150 °C	$O_{2\text{ gaz}} \leftrightarrow O_{2\text{ ads}}$
150 - 200 °C	$O_{2\text{ ads}} + e^- \longrightarrow O_2^-$
200 - 500 °C	$O_{2\text{ ads}} + 2 e^- \longrightarrow 2 O^-_{\text{ads}}$
> 500 °C	$O^-_{\text{ads}} + e^- \longrightarrow O^{2-}_{\text{ads}}$

**Tableau I-1 : Equations d'adsorption liées à la température du capteur.**

Si la température dépasse les 500 °C les deux entités  $O^-$  et  $O^{2-}$  peuvent se désorber et sont instables donc n'interviennent pas dans la détection du gaz.

#### ❖ Adsorption du gaz cible

Suivant leur caractère oxydant ou réducteur, les gaz peuvent être classés en deux catégories :

- **Les gaz oxydants** : tels que l'ozone  $O_3$ , le dioxyde d'azote  $NO_2$ , le dichlore  $Cl_2$ , ...etc, ils captent les électrons de la bande de conduction du matériau hôte. Dans le cas de la détection dans l'air, des oxygènes sont adsorbés sur la surface du matériau hôte et le gaz va interagir avec ces oxygènes et piéger des électrons. La zone de déplétion devient plus épaisse en raison de la diminution de la concentration du porteur dans le matériau hôte, ce qui conduit à l'augmentation de la résistance.

- **Les gaz réducteurs** : tels que l'éthanol, l'acétone, l'ammoniac, le monoxyde de carbone, le benzène, l'hydrogène...etc, vont interagir avec les oxygènes adsorbés en surface et libérer les électrons précédemment capturés par ces derniers. Ces électrons vont alors peupler la zone de déplétion et augmenter la densité électronique dans cette région ce qui a pour conséquence d'augmenter la conductivité à la surface du matériau hôte et de diminuer sa résistance [12].

## **I-2. Matériaux composites**

### **I-2-1. Définition**

Un matériau composite est défini comme étant un assemblage de deux matériaux dont les propriétés individuelles se combinent pour former un matériau hétérogène ayant des performances globales fortement améliorées. Les matériaux composites, en fonction de leurs constituants, présentent un grand nombre d'intérêts. D'un point de vue mécanique, ils offrent d'excellentes propriétés en traction, flexion, compression, légèreté ainsi qu'une excellente absorption aux chocs. D'un point de vue physico-chimique, ils s'adaptent parfaitement aux différents milieux ambiants et peuvent être très performants en termes de résistance aux produits chimiques, au feu, à la corrosion... etc [13 ,14].

Parmi ces matériaux, on peut citer les biocomposites qui sont des matériaux constitués d'une matrice biopolymère dans laquelle sont dispersées des particules inorganiques ou organiques [15].

### **I-2-2. Constituants d'un matériau composite**

Un matériau composite est constitué de la matrice et le renfort

#### **a- Matrice**

La matrice est un matériau qui permet d'assurer la tenue chimique et la cohésion du matériau tout en donnant la forme souhaitée au produit final. La matrice entoure et protège le renfort.

#### **b- Renfort**

Les charges (renforts) sont généralement des substances solides, inorganiques ou organiques, qui sont dispersées dans une matrice sous forme de poudres ou de fibres [16]. Leur rôle dans les matériaux composites est essentiellement d'accroître leurs propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté... etc.) et d'améliorer leurs propriétés physiques, tels que le comportement au feu et à l'abrasion [17], mais également leurs propriétés électriques.

## **I-3. Kératine**

### **I-3-1. Définition**

La kératine est un polymère biologique qui constitue la majeure partie des appendices épidermiques des mammifères, aviaires et reptiliens, notamment les ongles, les poils, la couche externe de la peau, les plumes, les becs, les cornes, les sabots, les griffes et les écailles.

Elle montre une grande résistance aux attaques chimiques et enzymatiques. Cette résistance est due à la présence des ponts disulfures en grande quantité (7-20% du total des résidus d'acides aminés), lui conférant une grande insolubilité dans les solvants classiques [18].

### I-3-2. Types de kératine

On distingue deux sortes de kératine selon leurs caractéristiques physiques et leurs compositions chimiques : il s'agit de la kératine molle et de la kératine dure. Le premier type de kératine se rencontre dans les couches superficielles de la peau, et le second, on le trouve dans les ongles, les plumes, la laine, les poils, les griffes et les cheveux [10].

### I-3-3. Structure de la kératine

La kératine est un biopolymère complexe d'une structure fibreuse construite à partir d'hélices  $\alpha$  ( $\alpha$ -kératine) ou des feuilles  $\beta$  ( $\beta$ -kératine) maintenues ensemble par des liaisons hydrogène et des ponts disulfures (S-S) [17].

#### ✚ Kératine alpha (hélice $\alpha$ )

L'hélice est une structure secondaire en forme de ressort. La structure est stabilisée par les liaisons hydrogène à l'intérieur de la chaîne d'hélice, ce qui fait que la chaîne se tord et présente une forme hélicoïdale. Les atomes sont bien compactés, ce qui est favorable aux interactions de Van der Waals. L'atome d'oxygène d'un groupement carbonyle participe dans une liaison hydrogène avec le groupement (-NH) [19].

#### ✚ Kératine Béta (feuille $\beta$ )

Le feuillet  $\beta$  est une autre structure secondaire où les chaînes primaires ne s'enroulent pas mais il se forme des liaisons hydrogène entre les chaînes voisines disposées parallèlement les unes par rapport aux autres et l'ensemble forme un feuillet plissé.

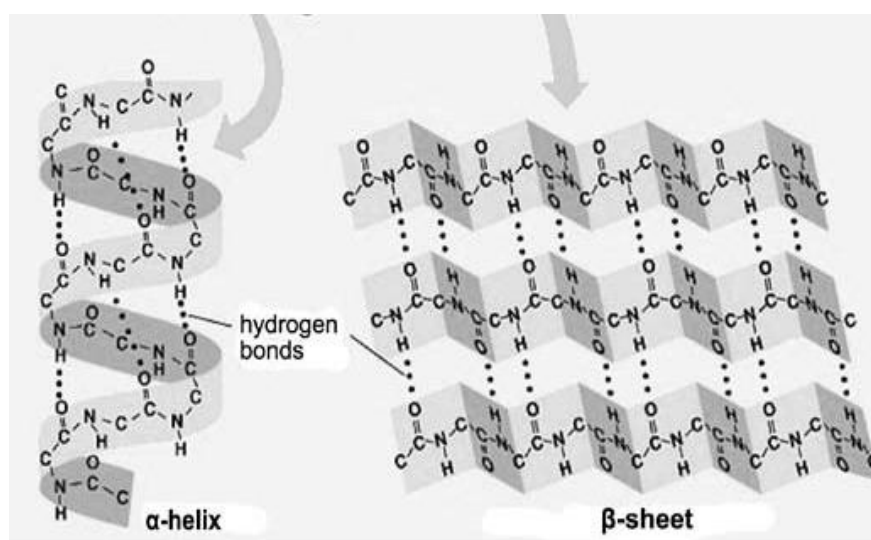


Figure I-4 : Représentation de la structure de la kératine en hélice  $\alpha$  en feuillet  $\beta$  [21].

#### I-3-4. Propriétés et applications de la kératine

La kératine est un matériau hydrophobe et hydrophile à la fois présente une affinité particulière pour l'eau sans se dissoudre. Cette propriété a été exploitée dans l'élaboration des couches actives pour les capteurs d'humidité [21]. Son caractère isolant qui piège facilement l'électricité statique permet l'utilisation des films kératiniques comme des couches diélectriques pour la fabrication des transistors organiques [22].

En outre, la kératine possède des groupements fonctionnels (OH, SH, COOH, NH<sub>2</sub>) qui sont responsables de la fixation des métaux lourds (Cr, Pb) et de piéger les molécules organiques volatiles comme le toluène et le butoxethanol et la filtration d'air [22].

Dans le domaine biomédical, la solution de kératine peut être utilisée pour former des films utiles pour la culture cellulaire et la fabrication des films antibactériens [23].

Les composés à base de kératine peuvent, aussi, être utilisés pour la peau et les cheveux humains comme cosmétique [24].

#### I-3-5. Sources de la kératine-Laine de mouton

Les matières d'origine kératinique sont la laine, les cheveux, les plumes, les cornes, les sabots d'animaux, ...etc. Les différences existantes entre ces matières se situent essentiellement au niveau de leur composition en acides aminés par contre les propriétés morphologiques, physiques et chimiques sont presque les mêmes [11].

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%). Elle est donc considérée comme une protéine fibreuse [11].

On peut en simplifiant considérer qu'une fibre de laine est un cylindre de 20 microns environ de diamètre et 4 à 6 cm de long, formé de 3 couches concentriques qui sont, en allant de l'extérieur vers l'intérieur, la cuticule, le cortex et la moëlle.

- **La cuticule** : Elle représente de 7 à 10% de la masse d'une fibre ; elle est constituée d'écailles, assemblées à la façon des tuiles d'un toit, qui protègent entièrement la fibre. A noter que ces écailles se recouvrent sur une longueur d'environ 1µm. La cuticule est composée de plusieurs éléments ayant des rôles différents :

- Une couche kératinisée, élément de soutien.
- Une membrane majoritairement constituée d'acides gras qui vont donner à la cuticule son caractère hydrophobe [25].

- **Le cortex** : C'est le noyau de la fibre forme environ 90% du volume de la fibre, il est composé d'innombrables, longues cellules en forme de fuseau ou de cellules corticales. Il se compose de deux régions appelées ortho et para cortex. Les ortho et para cortex spiralent l'un

autour de l'autre. Les fibres de laine fine ont environ 20 cellules de ce type, tandis que les fibres de laine grossière ont environ 50 cellules corticales sur le diamètre de leur section transversale [26].

- **La moelle** : Elle n'existe que dans les fibres épaisses, elle est constituée de cellules sans noyau servant à combler l'espace central vide éventuel de la fibre [27].

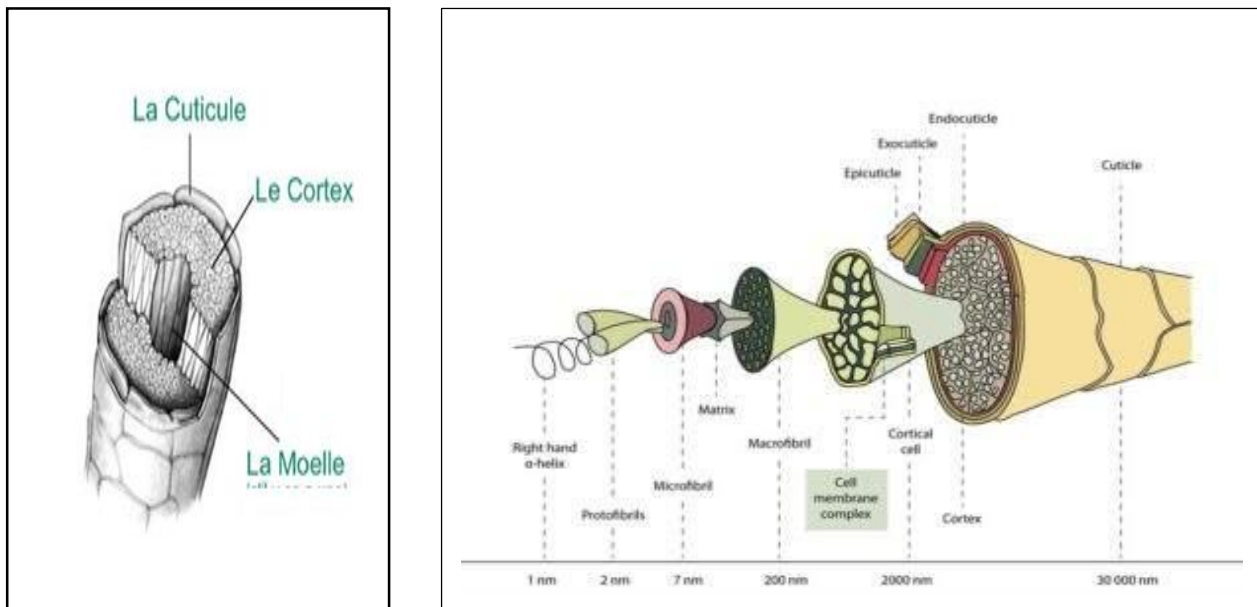


Figure I-5 : Constituants d'une fibre de laine.

### I-3-6. Procédés d'extraction de la kératine

Pour extraire la kératine des déchets kératiniques, il faut appliquer une transformation chimique pour casser les liaisons intramoléculaires à l'origine de cette stabilité comme les ponts disulfures et les liaisons qui sont de type Van der Waals, sans toucher aux liaisons peptidiques. Dans la littérature, on trouve plusieurs méthodes d'extraction de la kératine comme : la réduction, l'oxydation et l'hydrolyse alcaline (figure I-6) [24].

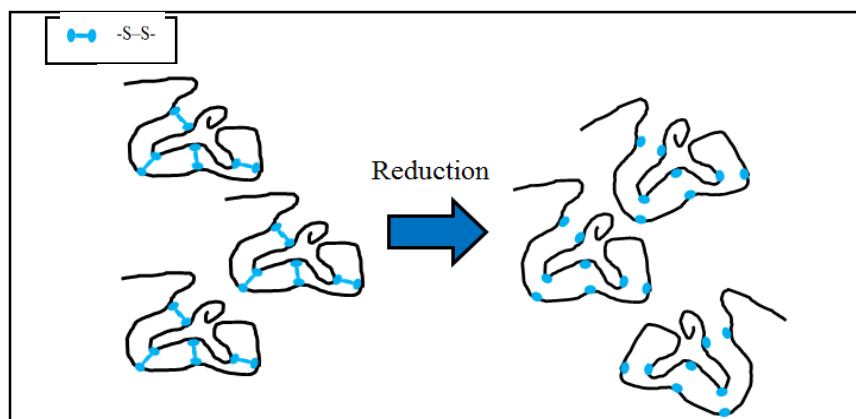
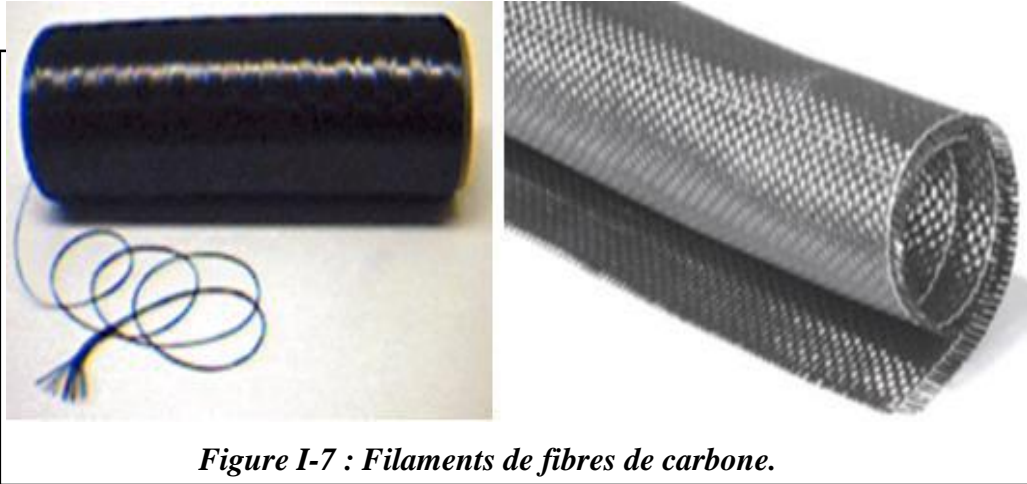


Figure I-6 : Illustration de la rupture des ponts disulfure lors de l'extraction de la kératine.

## I-4. Fibres de carbone

### I-4-1. Présentation des fibres de carbone

Les fibres de carbone ont fait leur apparition en 1880 grâce à T. Edison qui les utilisa comme filament dans les lampes. Ces fibres sont en général fabriquées sous la forme de filaments très longs et très fins dont le diamètre est de 10  $\mu\text{m}$  environ. Ces filaments sont ensuite transformés en fils, mèches ou encore en tissus (**figure I-7**), ce matériau contient principalement 92% de carbone, moins de 10% d'azote, environ 1% d'oxygène et moins de 1% d'hydrogène.

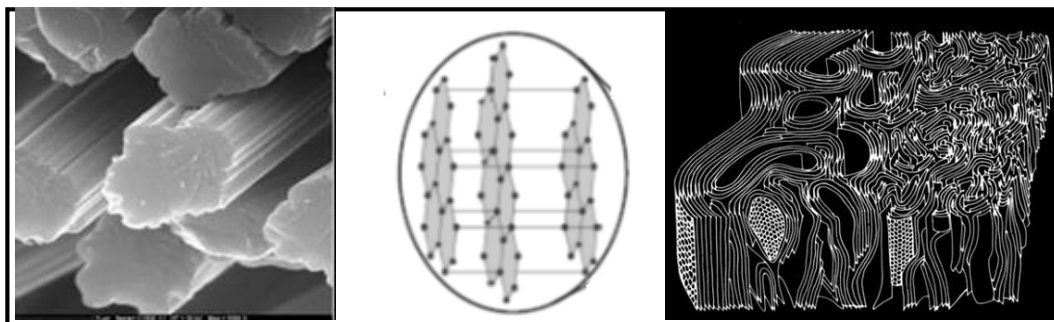


*Figure I-7 : Filaments de fibres de carbone.*

Les précurseurs utilisés pour la production des fibres de carbonées sont la rayonne (cellulose régénérée), le brai (issu de résidu de houille de pétrole) et la polyacrylonitrile (PAN). A l'heure actuelle les fibres de carbone sont fabriquées à partir de PAN. Ce type de fibres est le plus répandu en raison du haut rendement en carbone du précurseur, de son point de fusion élevé, de son existence sous forme de fibres textiles et de la possibilité d'orienter fortement les molécules de PAN lors de l'étape de stabilisation [28].

### I-4-2 . Structure des fibres de carbone

La structure des fibres de carbone peut être cristalline, amorphe ou partiellement cristalline similaire à celle du graphite. Elle est composée d'une superposition de microcristaux longs et plats alignés parallèlement à l'axe des fibres [29]. La figure I-8 montre la structure de fibres de carbone fabriquées à partir du PAN.



*Figure I-8 : Structure de la fibre de carbone [30].*

### I-4-3. Caractéristiques et applications des fibres de carbone

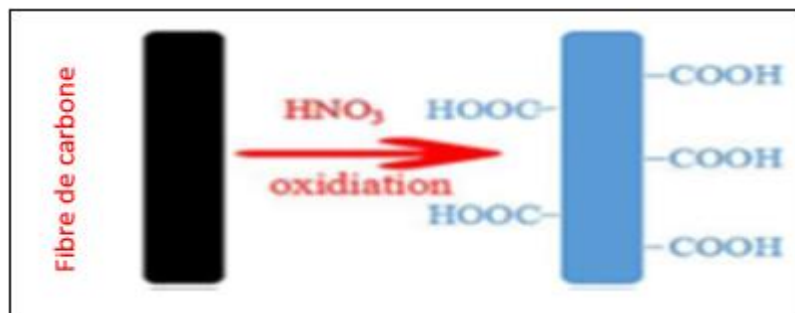
Les fibres de carbone sont utilisées dans les industries de haute technologie où des structures légères et solides sont nécessaires. Par exemple les domaines automobiles, aéronautiques et équipement pour le sport. Les principaux atouts des fibres de carbone sont leurs excellentes propriétés mécaniques telles que la rigidité, la résistance à la traction, leur faible densité, leur haute stabilité thermique et leur conductivité électrique [30].

Caractéristiques	Diamètre	Densité	Résistance à la traction	Module de Young
Valeurs	5-10 ( $\mu\text{m}$ )	1.8 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	2410-5790(MPa)	230-825(GPa)

*Tableau I-2 : Quelques caractéristiques des fibres de carbone [24].*

### I-4-4. Matériaux composites à base de fibres de carbone

Les propriétés des composites dépendent fortement de la nature et de la qualité de l'interface renfort/matrice et donc de la qualité du transfert de charges entre les deux. Le carbone présente naturellement une faible adhérence vis-à-vis d'une matrice polymérique car la surface des fibres de carbone est hydrophobe. Cette adhérence peut être améliorée par la fonctionnalisation de la fibre en surface par voie chimique ou bien gazeuse. Ces traitements permettent une meilleure adhérence par la création de fonctions chimiques polaires à la surface de ces fibres (**figure I-9**).



*Figure I-9 : Schéma de fonctionnalisation acide des fibres de carbone.*

#### I-4-5. Méthodes de fonctionnalisation des fibres de carbone

##### a- Voie humide

On distingue :

###### \* Traitement chimique

Des études ont démontré que la surface des fibres de carbone est inerte chimiquement. L'ajout d'atomes d'oxygène (oxydation) à la surface des fibres offre de meilleures propriétés chimiques. En général, les groupements contenant de l'oxygène augmentent la force interfaciale adhésive avec la matrice en se comportant comme des acides ou des bases, qui possèdent des propriétés d'échange d'ions et d'électrons. Parmi les traitements d'oxydation, l'oxydation acide est la méthode la plus largement utilisée [30]. Elle consiste à traiter les fibres de carbone dans un acide fort sous une température de 60°C. La fonctionnalisation avec un mélange  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  est la méthode de fonctionnalisation du carboxyle la plus utilisée. Les groupes à base d'oxygène conduisent à une réduction des forces de Van der Waals, ce qui leur confère une meilleure adhésion.

###### \* Traitement électrochimique

C'est un traitement de surface de fibres de carbone, il consiste essentiellement à immerger les fibres dans une solution d'électrolyte en les polarisant positivement par rapport à une cathode. On obtient en particulier une bonne adhérence en utilisant comme électrolytes des sulfates et bisulfates d'ammonium et de sodium, qui sont des électrolytes salins forts. Ces électrolytes comportent des anions oxygénés et conduisent au greffage de groupes oxygénés sur les fibres de carbone. Ces groupes oxygénés améliorent l'adhérence des fibres à une matrice, mais le procédé de traitement peut donner lieu dans certains cas à une dégradation des propriétés mécaniques des fibres de carbone [31].

##### b- Voie gazeuse (traitement au plasma)

Le plasma est un gaz partiellement ou totalement ionisé contenant des électrons, des ions et

des atomes ou molécules neutres, il est également appelé le quatrième état de la matière. Le plasma gazeux peut être produit en introduisant le gaz souhaité (comme l'Argon) dans une chambre à vide, généralement de 0,1 à 10 Torr, et en excitant ensuite le gaz à l'aide d'énergie radiofréquence. Les radicaux libres et les électrons créés dans le plasma entrent en collision avec la surface exposée du matériau [30].

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

### **I-5-1. Définition**

Un Composé Organique Volatil (COV) est une molécule constituée d'atomes de carbone et d'hydrogène, et éventuellement d'hétéroatomes (oxygène, azote, halogènes), avec une pression de vapeur saturante supérieure à 10 Pa dans les conditions normales de pression et de température (CNTP). Les plus connus sont le butane, le toluène, l'éthanol (alcool à 90°), l'acétone et le benzène que l'on retrouve dans l'industrie [32].

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

Selon le Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique (CITEPA), les sources naturelles de COV représentent à l'échelle planétaire environ 90 % des rejets non méthaniques mais, dans les régions industrialisées, à cause de la part importante des émissions anthropiques, ces sources deviennent minoritaires .

Plus de 500 COV ont été décelés dans l'environnement intérieur comprenant des substances des différentes familles (Alcools cétones, aldéhydes ...etc.). Les émissions sont générées par les matériaux de construction, les meubles, les produits de traitement et de décoration, les produits d'entretien, les cosmétiques, les carburants, les combustions de gaz, fuel, bois, charbon et tabac, l'activité culinaire [33].

### **I-5-3. Impact de diffusion de COVs**

Sous l'effet des rayonnements ultraviolets (UV) solaires, les COV engendrent la formation d'ozone troposphérique qui est à la fois un polluant et un gaz à effet de serre, sa présence avec une concentration élevée dans les basses couches provoque une augmentation de la température moyenne de la planète, provoquant ainsi un déséquilibre dans les écosystèmes.

Dans l'environnement intérieur, l'ozone réagit aussi avec certains COV (terpènes, styrène, acides gras insaturés...), pour donner des composés ayant un effet sur la santé humaine comme le formaldéhyde, l'acroléine, le peroxyde d'oxygène, certains acides organiques qui peuvent causer des irritations respiratoires. Les COVs sont aussi classés comme des agents cancérigènes et mutagènes [34].

## **Chapitre II : Procédés expérimentaux et techniques de caractérisation**

Dans la première partie de ce chapitre, nous détaillerons les protocoles expérimentaux utilisés pour l'extraction de la kératine à partir de la laine, la fonctionnalisation des fibres de carbone et la conception des détecteurs de gaz. Dans la seconde partie, nous décrirons les techniques de caractérisation utilisées pour explorer les propriétés physicochimiques et électriques de nos matériaux.

## II-1. Procédés expérimentaux

### II-1-1. Produits chimiques utilisés dans l'élaboration des matériaux

Les produits chimiques utilisés dans les différentes synthèses réalisées ainsi que leurs propriétés physico-chimiques sont regroupés dans le **tableau (II-1)**.

Nom commercial	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Etat physique	Pureté(%)	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )
Hydroxyde de sodium	<b>NaOH</b>	<b>40.00</b>	<b>Solide</b>	<b>98%</b>	<b>2.13</b>
Acide sulfurique	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>98.08</b>	<b>Liquide</b>	<b>95-97 %</b>	<b>1.83</b>
Acide nitrique	<b>HNO<sub>3</sub></b>	<b>63.01</b>	<b>Liquide</b>	<b>65%</b>	<b>1.51</b>
Acétone	<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O</b>	<b>58.08</b>	<b>Liquide</b>	<b>99%</b>	<b>0.789</b>

**Tableau II-1 : Caractéristiques physico-chimiques des réactifs utilisés dans l'élaboration des matériaux.**

### II-1-2. Extraction de la kératine

#### *a- Nettoyage et préparation de la laine*

La première étape consiste à nettoyer la laine avec un détergent, la rincer abondamment avec de l'eau puis la sécher à l'air libre. La deuxième étape consistait à éliminer les impuretés restantes et à couper la laine en fibres très courtes de longueur d'environ 1 mm afin de faciliter sa manipulation.

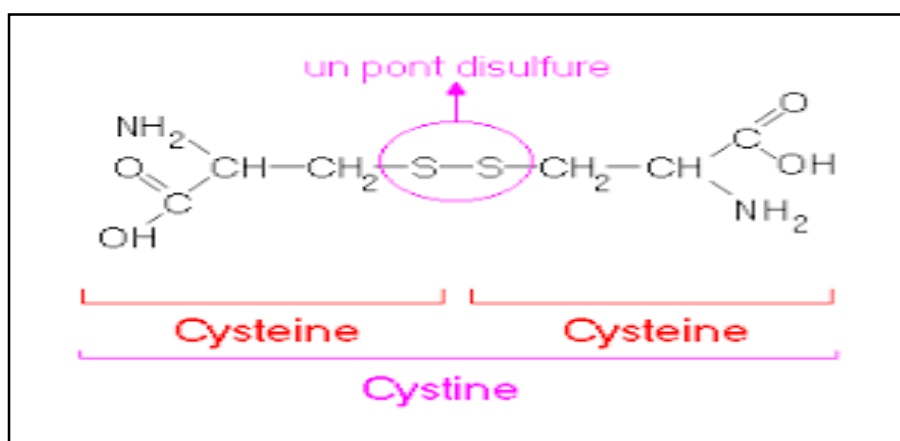
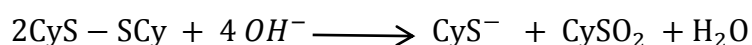


**Figure II-1 : Fibres de laine découpée.**

**b- Procédé d'extraction de la kératine**

Il existe diverses méthodes d'extraction de la kératine. Dans notre travail, la kératine utilisée a été extraite par l'hydrolyse alcaline douce.

La Cystine est un acide aminé majeur de la laine, elle possède d'importantes propriétés nutritionnelles pour la peau et les cheveux. Par conséquent, sa préservation pendant le processus d'extraction est d'une grande importance. Ce composant est très sensible aux solutions alcalines concentrées et se décompose très rapidement. Pour résoudre ce problème, des solutions de NaOH de faibles concentrations (0,5 N, 0,1N) vont être utilisées. Cette solution contribue à la rupture des ponts disulfure de Cystines qui se fait suivant la réaction chimique ci-dessous:

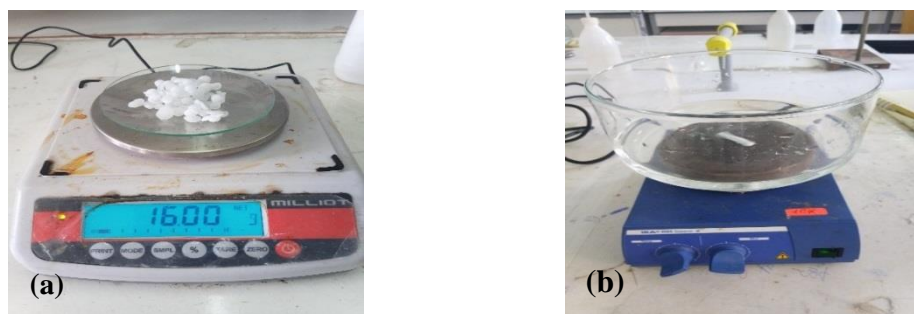


**Figure II-2 : Formule chimique de la Cystine montrant le pont disulfure.**

Le protocole de l'extraction de la kératine à partir de la laine est réalisé suivant deux étapes :

- ❖ **Etape 1 : Préparation de la solution de NaOH (2%)**

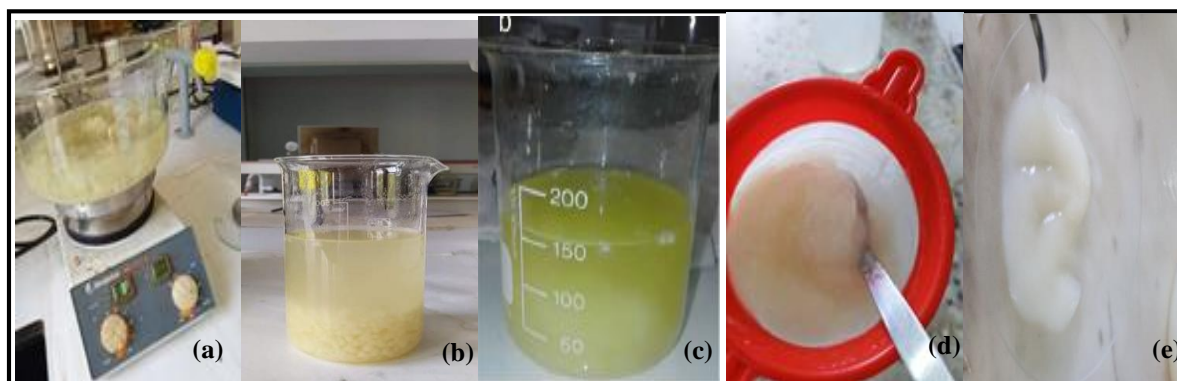
Dans le laboratoire, la soude se présente sous forme de pastilles avec une masse molaire de 40.01 g/mole et doit être dissoute pour obtenir une solution aqueuse avec la concentration désirée. La préparation de la solution de NaOH (2%) est effectuée dans un cristalliseur en verre en mettant 16 g de NaOH dans 800 mL d'eau distillée sous agitation magnétique pendant 10 minutes.



**Figure II-3 : Préparation de la solution de NaOH : (a) NaOH, (b) Solution de NaOH.**

❖ **Etape 2 : Hydrolyse alcaline de la laine**

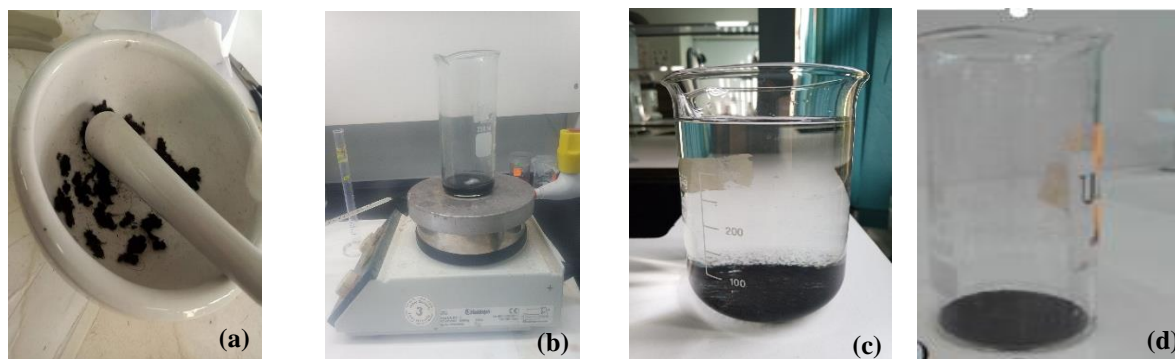
Une quantité de 16g de fibres de laine ont été introduites dans un cristalliseur contenant 800 mL de la solution de NaOH (2%), l'ensemble est soumis à une agitation pendant 20 minutes (figure II-4a, b). Le mélange est ensuite placé dans un bain marie réglé à 60°C pendant environ 1 heure. A la fin de l'opération, un gel d'une couleur jaunâtre (figure II-4c) s'est formé, cette couleur est due aux acides aminés gras présents à la surface de la cuticule. Le produit récupéré est filtré puis rincé abondamment avec de l'eau distillée jusqu'à pH neutre (figure II-4d). Le gel est ensuite placé dans un appareil ultrason afin d'homogénéiser sa texture. Enfin, le mélange est filtré pour obtenir le produit final qui est le gel de kératine (figure II-4e).



**Figure II-4 : Etapes d'extraction de la kératine : (a) mélange laine-solution NaOH. (b) mélange après agitation. (c) mélange après le chauffage. (d) gel après filtration. (e) gel de kératine.**

### II-1-3. Fonctionnalisation des fibres de carbone

Une quantité de 0.06 g de fibres de carbone est découpée et broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre fine puis introduite dans un bécher contenant un mélange de 10 ml d'acide sulfurique et d'acide nitrique (3:1). Le mélange est ensuite chauffé à 60°C sous agitation pendant 5 heures. Le produit récupéré est lavé à l'eau distillée jusqu'à pH neutre puis séché.

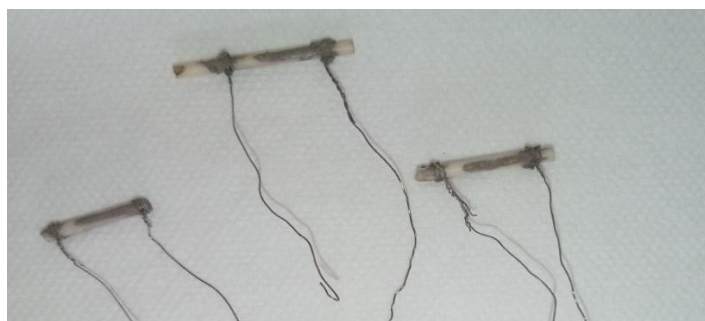


*Figure II-5 : Etapes de fonctionnalisation des fibres de carbone. (a) poudre des fibres de carbone. (b) fibres de carbone/acides. (c) lavage des fibres. (d) fibres de carbonées fonctionnalisées après séchage.*

## II-2. Elaboration des capteurs de gaz

### II-2-1. Conception des électrodes

Dans cette étude nous allons utiliser des électrodes parallèles, elles sont réalisées par l'application de la laque d'argent sur le tube en alumine. 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 extrémités des tubes, puis l'ensemble est séché dans une étuve chauffée à 100°C pendant 1heure.



*Figure II-6 : Conception des électrodes parallèles.*

### II-2-2. Dépôt des couches sensibles sur les électrodes

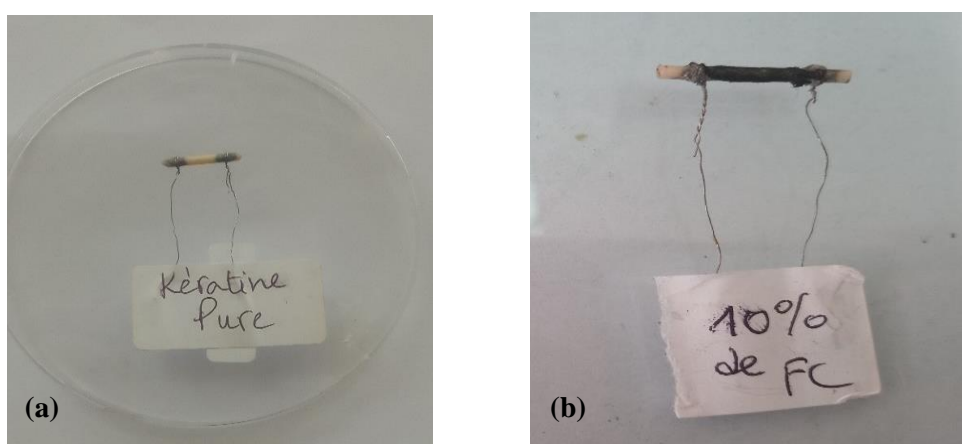
Nous avons déposé deux types de couches minces : Kératine pure et composite Kératine/ 10%-Fibres de carbone fonctionnalisées (FCF).

#### a- Capteur à base de la kératine pure

Une masse de 0.125 g de kératine pure est mélangé avec une goutte d'alcool polyvinylique (PVA) sur un verre de montre. Puis le mélange est étalé sur l'électrode.

#### b- Capteur à base du composite kératine/ 10%-fibres de carbone fonctionnalisées

Une masse de 0.0125 g de fibres de carbone et 0.125 de kératine sont mélangées avec une goutte d'alcool polyvinylique sur un verre de montre, puis étalé sur l'électrode.



**Figure II-7 : Conception du capteur à base de (a) kératine pure. (b) biocomposite kératine/ 10%-fibres de carbone fonctionnalisées.**

Les deux structures kératine pure et kératine/10%- fibres de carbone sont séchées à 150°C pendant une heure pour éliminer 95% du PVA.

### II-2-3. Dispositif de détection du gaz d'acétone

Le dispositif de détection est composé d'une chambre de test comportant une étuve dans laquelle est placé un ballon unicol de volume de 4,2 litres contenant le gaz à tester. Les capteurs sont ensuite introduits dans le ballon et relié à l'impédance mètre afin de prélever les valeurs d'impédance ( $Z$ ) à différentes concentrations du gaz (100, 150, 175 et 200 ppm) et à plusieurs températures (50, 65, 80, 95, 110, 125, 140, 155, 170, 185 et 200°C) en variant la fréquence de 1 à 1MHz.

Le volume d'acétone à injecter dans le ballon est calculé à l'aide de l'équation II-1 :

$$V(\text{Liq}) = \frac{V(\text{chambre}) \times C \times M}{22.4 \times \rho \times P} 10^{-6} \quad \text{(II-1)}$$

Avec :

$V(\text{Liq})$  : volume du gaz à état liquide (L),

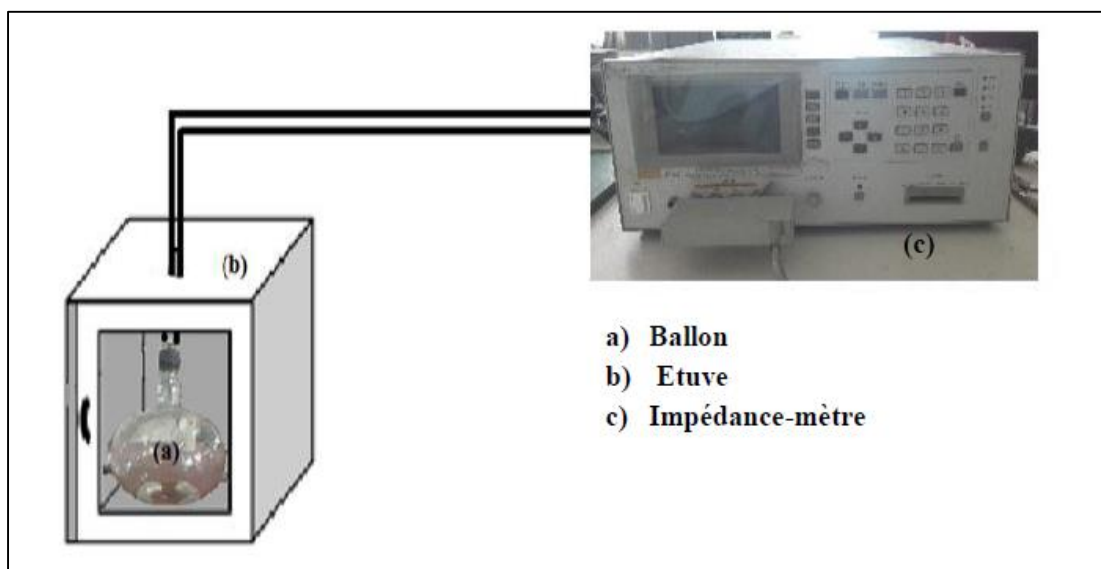
$V(\text{Chambre})$  : volume du ballon (L),

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

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

$\rho$  : masse volumique du liquide (g/mL),

$P$  : pourcentage de pureté du liquide.



*Figure II-8 : Schéma illustratif du dispositif de détection du gaz d'acétone.*

### II-3. Techniques de caractérisation

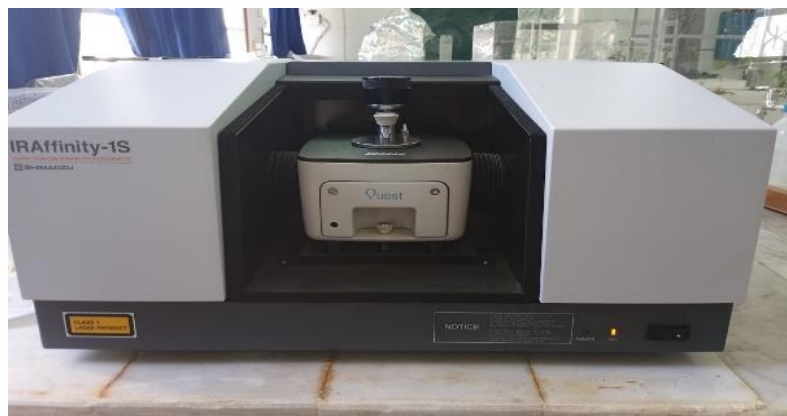
Dans le cadre de cette étude, plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser les produits synthétisés.

#### II-3-1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

C'est une méthode d'analyse non destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques dans la région infrarouge allant de 2.5 à 25  $\mu\text{m}$ .

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la liaison, cette dernière va absorber le rayonnement permettant, ainsi, de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en identifier les groupements moléculaires [35].

Dans cette étude, l'appareil utilisé est un spectromètre IRTF de type IRAffinity-1S sa gamme spectrale s'étend de 7800 à 350  $\text{cm}^{-1}$  et la résolution maximale est de 0,5  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure II-9 : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier de type IRAffinity-1S.**

### II-3-2. Spectrophotométrie UV –Visible

La spectroscopie UV-visible est une méthode analytique et quantitative non destructive qui permet de caractériser une molécule en identifiant ses groupements fonctionnels. Elle est basée sur le principe d'absorption d'un photon d'une énergie définie par une espèce qui passe d'un état électronique fondamental à un état excité. Le spectre UV-Visible d'une molécule en solution se définit comme la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ) de la lumière incidente. Le domaine de longueur d'onde de l'Ultraviolet se situe entre 10 à 400 nm et celui du visible se situe entre 400 à 800 nm [36].

Le phénomène d'absorption peut être évalué par le rapport entre intensité incidente  $I_0$  et l'intensité transmise  $I$  du faisceau transmis dans la même direction. L'absorbance ( $A$ ) ou densité optique est donnée par loi de BEER Lambert (équation II-2).

$$A = \log_{10}(I_0/I) = \varepsilon CL \dots \dots \dots \text{(II-2)}.$$

Avec :

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ );

$C$  : concentration de la solution ( $mol \cdot L^{-1}$ )

$L$  : longueur de la cuve contenant la solution (cm).



*Figure II-10 : Spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU UV-1800*

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

La Microscopie Electronique à Balayage est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle apporte des informations sur la structure et la texture d'un échantillon, mais aussi sur la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi.

Elle est fondée sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un faisceau très fin d'électrons primaires qui balaye la surface d'un échantillon où se produisent des interactions électrons-matière. Ces derniers sont détectés par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons [37].



*Figure II-11 : Microscope Electronique à Balayage de type Philips ESEM XL1.*

### **II-3-4. Spectroscopie d'impédance**

La Spectroscopie d'impédance est une technique d'analyse puissante non destructive, elle est largement répandue dans différents secteurs de recherche tel que le génie électrique,

l'électrochimie, la micro-électronique, l'industrie pharmaceutique, ...etc. Elle est aussi utile comme procédé pour le contrôle de qualité, et peut contribuer à l'interprétation des processus électrochimiques [38].

Le résultat d'impédance est obtenu sous forme de graphes. Ainsi, il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physiques et chimiques du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électriques équivalents adaptés composés de résistances, de capacités et de condensateurs traduisant le caractère résistif ou capacitif du matériau.



**Figure II-12 : Impédancemètre de type HP 4284A.**

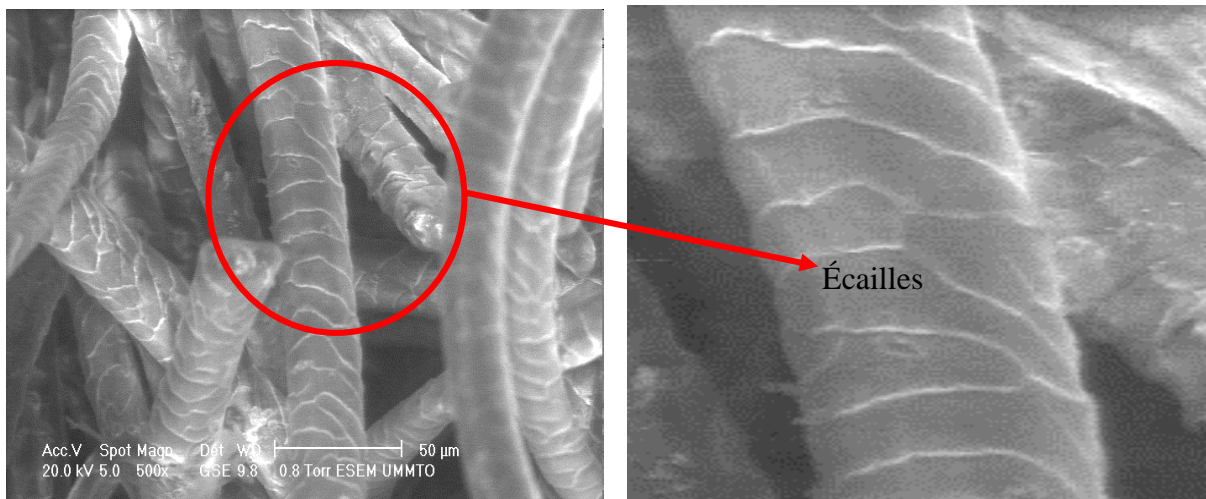
## **Chapitre III : Résultats et discussion.**

Au cours de ce chapitre, nous exposerons les principaux résultats obtenus durant notre étude. On commencera par l'interprétation des résultats des différentes caractérisations morphologiques (MEB) et structurales (UV-Visible et IRTF) des matériaux élaborés. Ensuite, nous aborderont les résultats de l'étude de la réponse des capteurs élaborés dans le cadre de la détection du gaz d'acétone.

### III-1. Caractérisations morphologiques

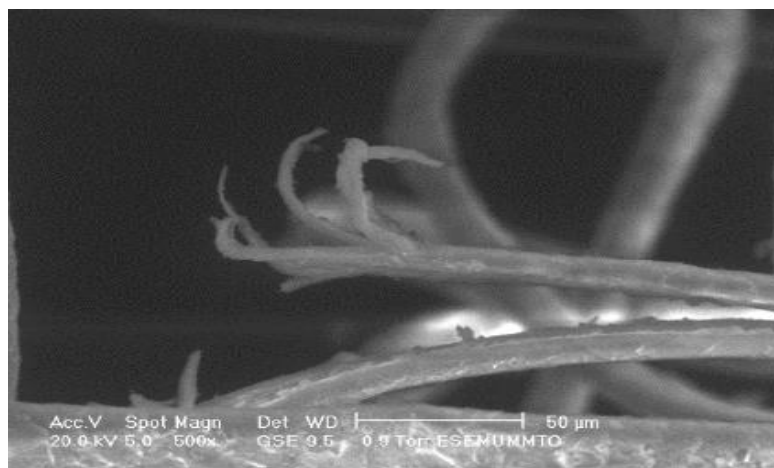
#### III-1-1. Caractérisation MEB de la laine

L'état de surface de la laine a été exploré par un microscope électronique à balayage (MEB) et les résultats sont présentés sur la figure III-1. Les images révèlent que la laine est constituée des fibres de diamètre d'environ 20 à 25 micromètres avec une cuticule idéalement recouverte d'écailles.



*Figure III-1 : Images MEB des fibres de laine.*

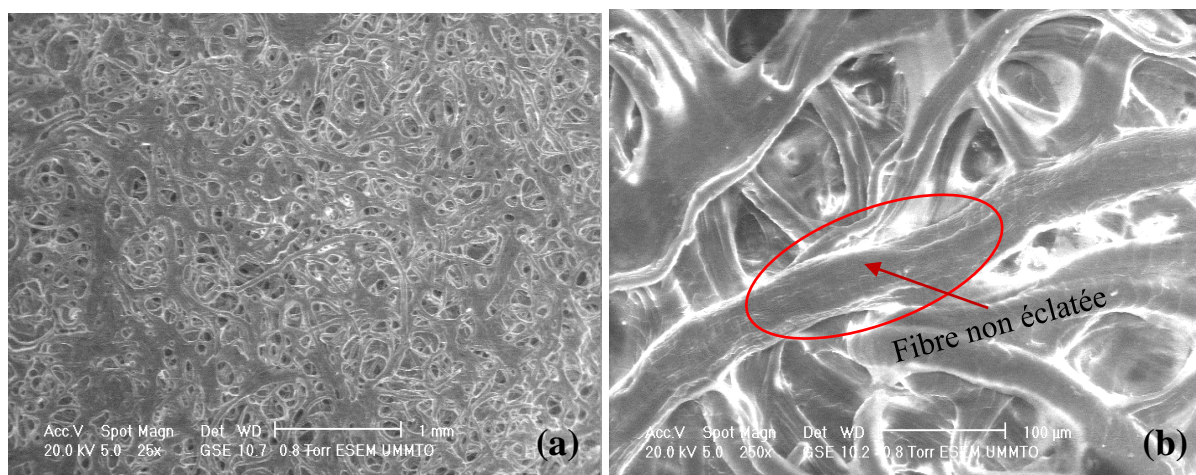
Un cliché MEB (figure III-2) pris dans les zones cassées sous l'action du découpage de la laine montre que la fibre est un assemblage de fines fibrilles.



*Figure III-2 : Image MEB des fibres de laine découpée .*

### III-1-2. Caractérisation MEB du gel de kératine

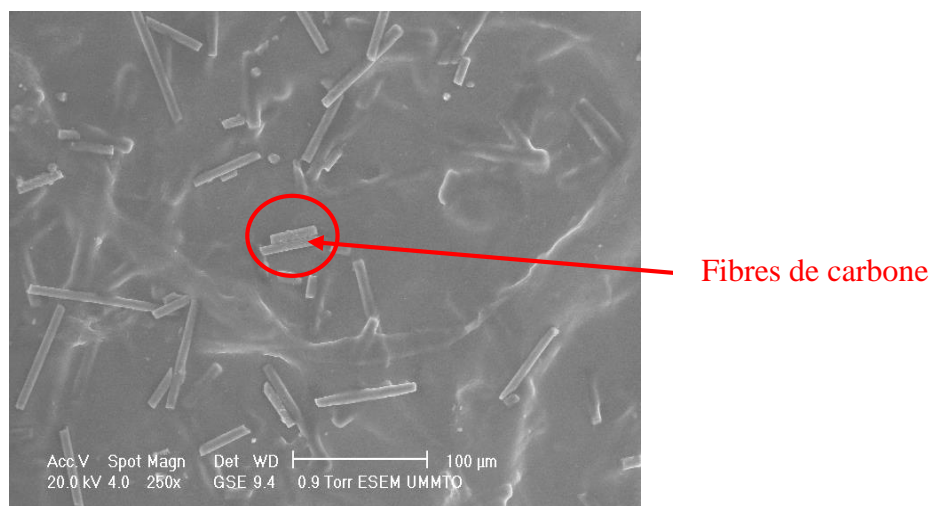
La figure III-3a montre que la microstructure du gel de kératine est non uniforme et poreuse. Elle montre une surface constituée de fibres dégonflées, lisses et aplaties. Ceci est dû à l'éclatement de la cuticule et la libération du gel de kératine. La figure III-3-b révèle la présence de quelques fibres gonflées non explosées avec apparition des écailles sur la surface de la cuticule, cette différence peut s'expliquer par la variété d'épaisseur de la fibre de laine [14].



**Figure III-3 : Image MEB d'un film kératinique obtenu par hydrolyse alcaline.**

### III-1-3. Caractérisation du biocomposite kératine/fibres de carbone fonctionnalisées

Des films du biocomposites kératine/FCFs ont été déposés sur des lames de verres et analysés par microscopie électronique à balayage. La figure III-4 montre une dispersion hétérogène des fibres de carbone dans le gel kératinique. Elle montre également que les fibres n'ont pas la même taille.



**Figure III-4 : Image MEB d'un film biocomposite kératine/fibres de carbone fonctionnalisées.**

## III-2. Caractérisation structurale

### III-2-1. Caractérisation IRTF de la kératine pure

La figure III-5 montre le spectre infra rouge enregistré pour la kératine pure. Rappelons que le spectre IRTF de laine du mouton est caractérisé par l'existence de trois bandes d'amides, Amide I ( $1600\text{ cm}^{-1}$ - $1700\text{ cm}^{-1}$ ), Amide II ( $1500\text{ cm}^{-1}$  - $1600\text{ cm}^{-1}$ ) et Amide III ( $1220\text{ cm}^{-1}$ - $1300\text{ cm}^{-1}$ ) [39].

Pour le spectre de film de kératine, on observe une large bande d'amide A qui est entre  $2900$  et  $3700\text{ cm}^{-1}$ , elle peut être attribuée aux modes d'étirement des liaisons O-H, N-H et C-H. La bande observée autour de  $1670\text{ cm}^{-1}$  est liée à la vibration d'étirement de la liaison C=O de l'amide I. Tandis que, la bande caractéristique du groupement de l'amide II se situe à  $1539\text{ cm}^{-1}$ , elle est principalement liée à la vibration de flexion de la liaison N-H et à la vibration d'étirement de la liaison C-H. Une autre bande de faible intensité a été observé à  $1234\text{ cm}^{-1}$  caractéristique du groupement Amide III, il s'agit d'une combinaison du mode de déformation dans le plan de la liaison N-H et du mode d'élongation de la liaison C-N.

Une bande de faible intensité est observée à  $1354\text{ cm}^{-1}$ , elle peut être attribuée aux vibrations d'étirement de la liaison C-N des amines [40]. La bande située à  $1477\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques du groupement CH-CH<sub>2</sub> indique que le squelette carboné du polypeptide n'est pas dégradé lors de l'extraction de kératine. Quant à la bande intense qui apparait aux alentours de  $1126\text{ cm}^{-1}$ , elle désigne la bande d'absorption de l'oxydation de cystine qui est due aux résidus sulfonés de cystéine S qui sont formés au cours de processus d'extraction.

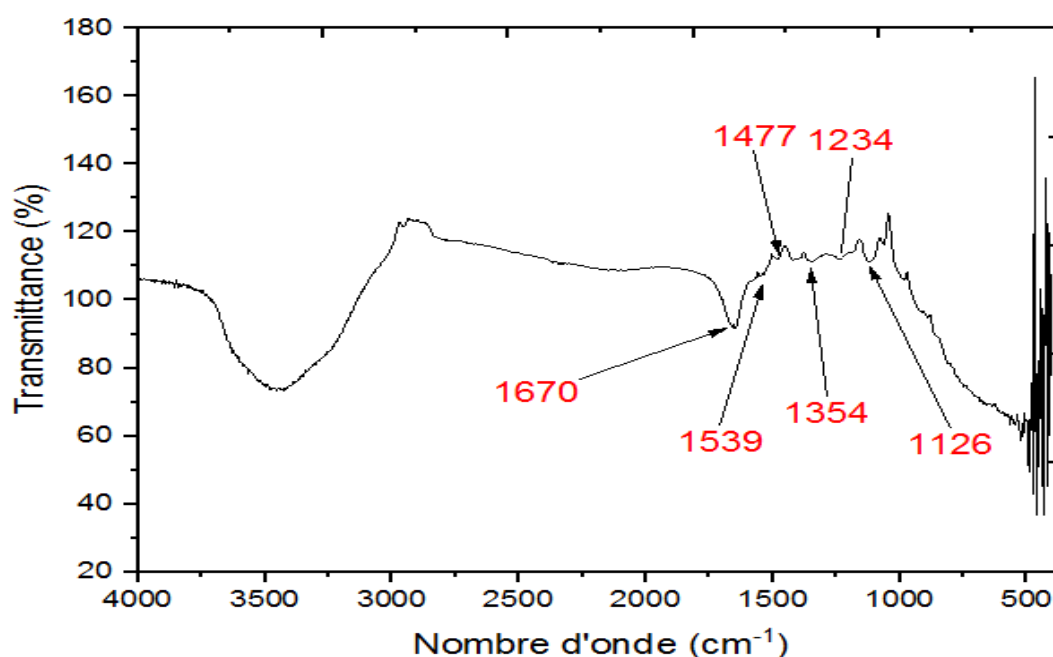


Figure III-5 : Spectre IRTF de la kératine pure.

### III-2-2. Spectres IRTF des fibres de carbone

Les spectres IRTF des fibres de carbone non traitées et des fibres de carbone fonctionnalisées sont illustrés sur la figure III-6. Il apparaît clairement que les spectres IRTF des deux types de fibres de carbone présentent des bandes d'absorption correspondante aux groupements fonctionnels oxygénés (OH, COOH et C=O) sur la surface des fibres de carbone [41]. D'après les résultats, on remarque que le processus d'oxydation effectué a augmenté le nombre de groupements oxygénés à la surface des fibres, ceci se traduit par l'augmentation de l'intensité des bandes correspondantes.

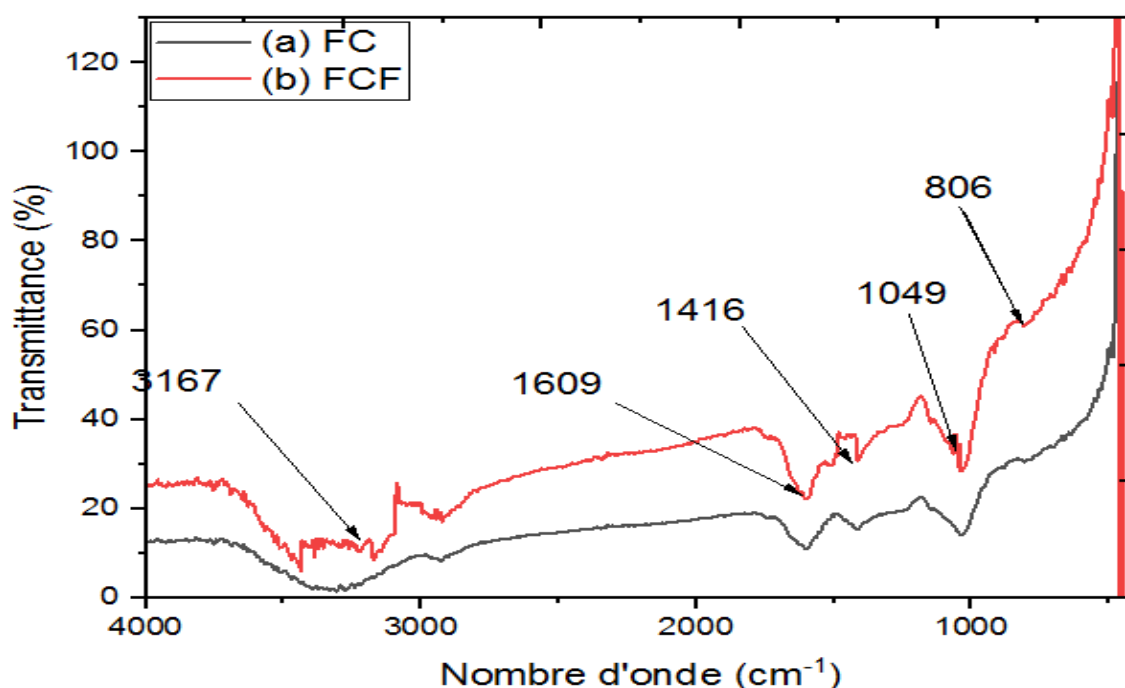


Figure III-6 : Spectres IRTF : a) Fibres de carbone b) Fibres de carbone fonctionnalisées

### III-2-3. Caractérisation IRTF du biocomposite kératine/ FCF.

La figure III-7 présente la superposition des spectres IRTF observés en transmittance pour la kératine pure et le composite kératine/FCF.

En comparant les deux spectres, on constate que les bandes d'absorption caractéristiques des Amides I et II sont similaires en position comparées à celles observées dans le spectre de kératine pure. Cependant, une diminution d'intensité des bandes est notée dans le spectre des fibres de carbone. En plus, on enregistre la diminution de la largeur de la bande de l'amide III et l'amide A, ceci peut être attribué au fait que les chaînes polypeptidiques de la kératine se recouvrent par les fibres, ce qui empêche la vibration des groupements fonctionnels avec le même degré de liberté [42].

Les résultats obtenus indiquent que les fibres de carbone et la kératine ne réagissent pas chimiquement entre eux, mais interagissent principalement par les liaisons hydrogène et les forces de Van der Waals [42].

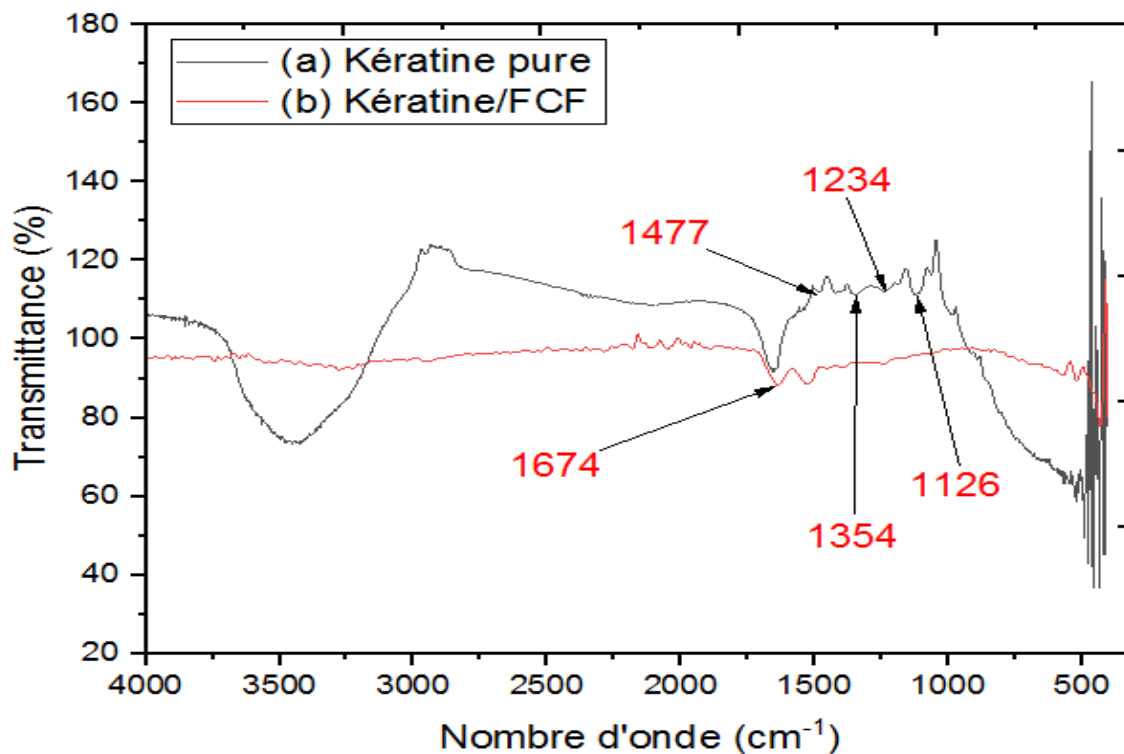


Figure III-7 : Spectre IRTF du biocomposite kératine/fibre de carbone.

#### III-2-4. Caractérisation de la kératine par spectroscopie UV- visible

Le spectre d'absorbance UV-visible de la kératine est montré dans la Figure III-8. Il montre un pic d'absorption à 196 nm qui correspond à la transition  $\pi$ - $\pi^*$  des liaisons peptidiques (N=N). La large bande d'absorption entre 257-300 nm symbolise la présence d'une bande K ( $\lambda > 200$ nm) due à la présence d'un système conjugué avec une double liaison, ce qui peut être attribué aux liaisons peptidiques existantes et aux acides aminés. Un autre pic est enregistré à 277 nm qui correspond à la transition  $\pi$ - $\pi^*$  dans le noyau benzénique de la chaîne latérale des acides aminés aromatiques tels que la tyrosine, la phénylalanine et le tryptophane [41]

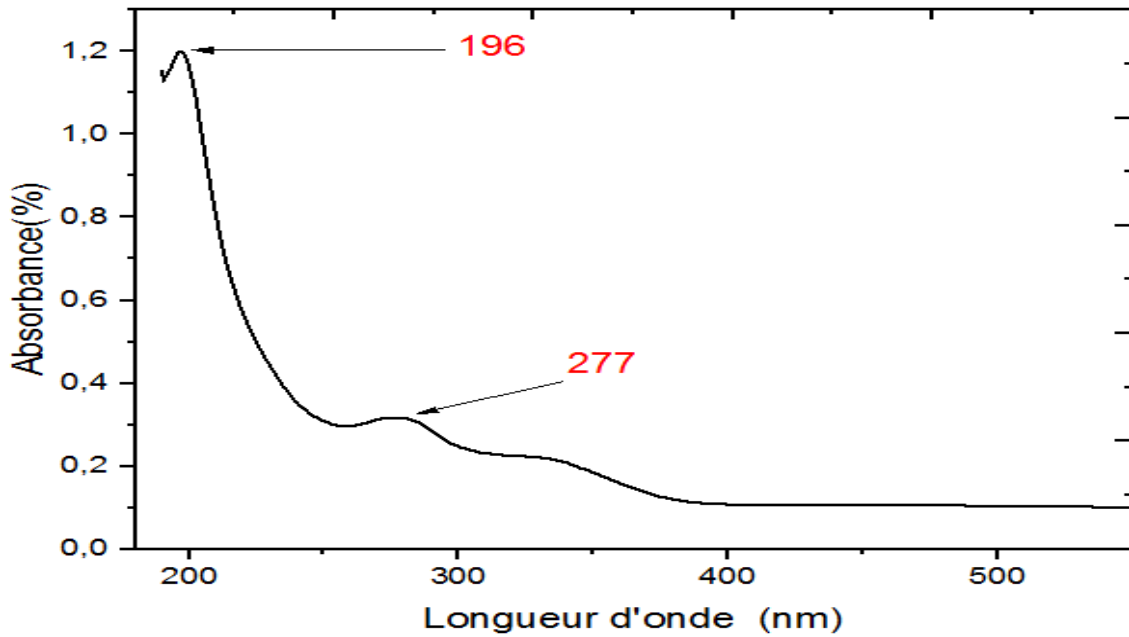


Figure III-8 : Spectre UV- Visible de la kératine.

### III-3. Etude de la détection du gaz d'acétone par les différents capteurs

#### III-3-1. Caractère réducteur du gaz d'acétone

La variation de l'impédance en présence du gaz d'acétone en fonction de la température à différentes concentrations pour le capteur à base de kératine pure et le détecteur à base dubiocomposite kératine/ 10%-FCF est illustrée dans la figure III-9.

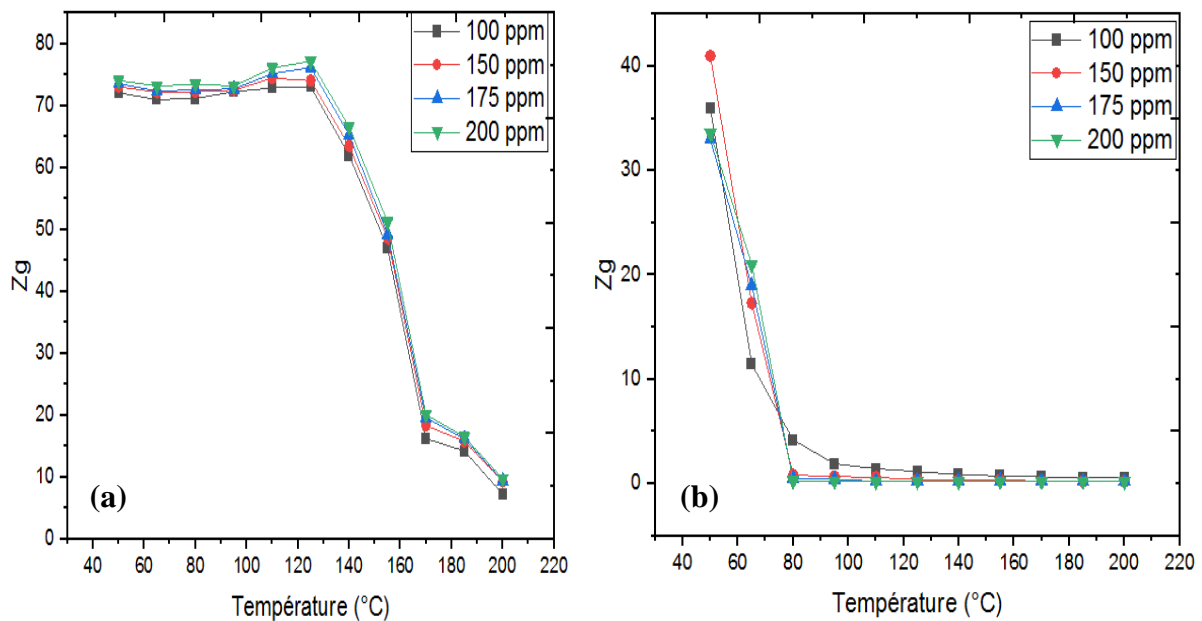


Figure III-9 : Variation de l'impédance du capteur en fonction de la température.

a) Capteur à base de kératine pure, b) Capteur à base de kératine/ 10%-FCF à 1KHz.

Dans le cas du capteur à base de kératine pure, il a été observé que la résistance électrique augmente d'abord jusqu'à une température d'environ 125°C et commence ensuite à diminuer avec l'augmentation de la température. L'augmentation de la résistance est attribuée à la chimisorption de l'oxygène sur la surface du capteur, provoquant une diminution de la concentration des porteurs.

Les résultats montrent que, pour les capteurs à base du biocomposite kératine/10%-FCF, l'impédance diminue significativement pour se stabiliser à des températures élevées.

La diminution de l'impédance dans les deux cas peut être attribuée à la réaction des ions d'oxygène absorbés avec les molécules d'acétone. En effet, Les électrons piégés par les espèces d'oxygène sont réinjectés dans la couche sensible et diminuent l'épaisseur de la région appauvrie en électrons entraînant ainsi une diminution de la résistance. On en conclut que l'acétone est un gaz réducteur, car lorsqu'il est en contact avec la surface du capteur, il se produit un transfert d'électrons du gaz vers la couche sensible.

### III-3-2. Effet de l'ajout des fibres de carbone fonctionnalisées sur la température de fonctionnement du capteur

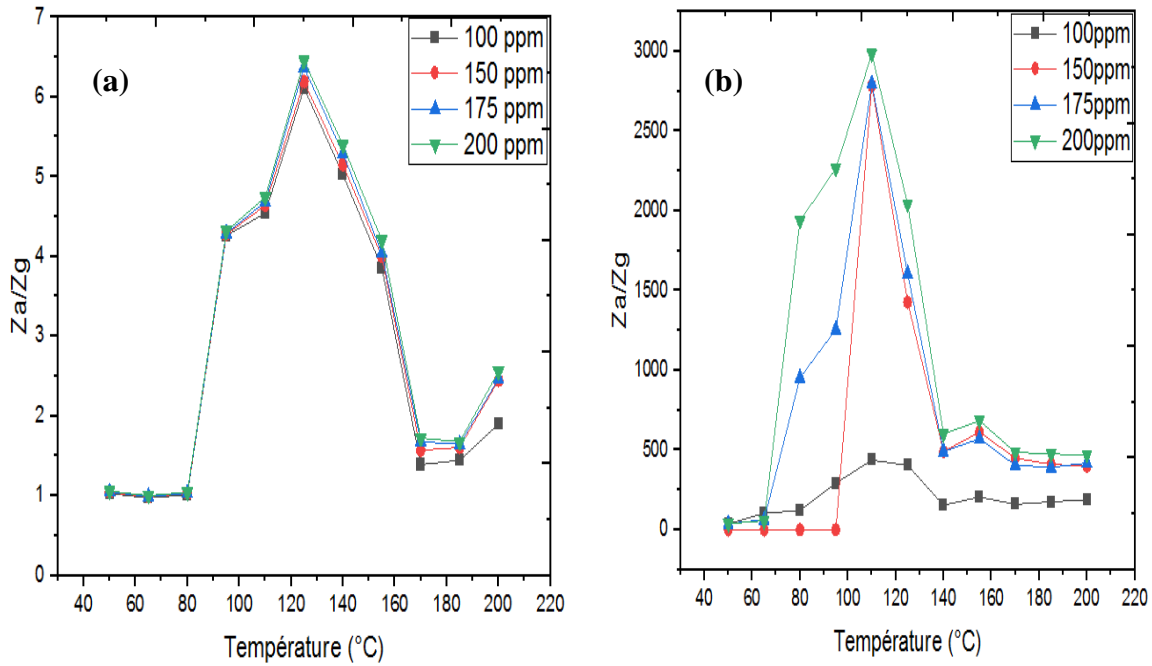
La variation de sensibilité en fonction de la température à différentes concentrations du gaz d'acétone pour les deux capteurs est présentée sur la **figure III-10**. Les valeurs de la sensibilité  $S$  portées sur les graphes sont calculées à l'aide de l'équation III-1.

$$S = \frac{Z_a}{Z_g} \quad \text{(III-1)}$$

où  $z_a$  et  $z_g$  représentent respectivement l'impédance du capteur sous air et sous le gaz d'acétone mesurées à 1KHz.

Les courbes révèlent une tendance augmentation-maximum-diminution pour les deux capteurs à différentes concentrations. Les résultats montrent que quand la température augmente la sensibilité du capteur à base de la kératine pure augmente pour atteindre son maximum à 125 °C, tandis que le capteur à base du biocomposite kératine/fibres de carbone fonctionnalisées atteint sa sensibilité maximale à l'acétone à 110°C.

Au-delà de la température de fonctionnement (qui correspond à la sensibilité maximale des capteurs) la réponse des capteurs diminue, ceci est probablement dû à la faible adsorption des molécules d'acétone sur les couches sensibles et/ou au taux de désorption élevé.

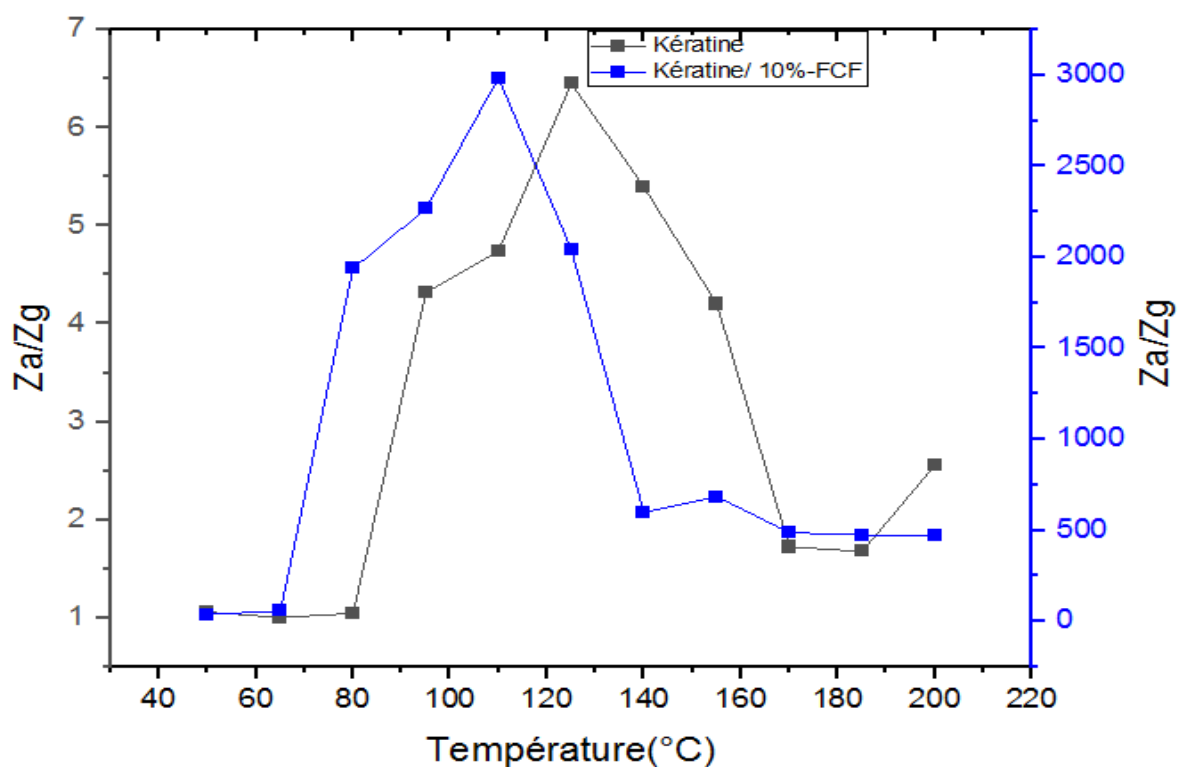


**Figure III-10 :** Variation de la sensibilité du capteur en fonction de la température. a) Capteur à base de kératine pure, b) capteur à base de kératine/ 10%-FCF à 1KHz.

A basses températures, les molécules d'acétone n'ont pas assez d'énergie qui leur permet de réagir efficacement avec les espèces d'oxygène adsorbées à la surface de la couche sensible, ce qui a conduit à une faible réponse. A la température de fonctionnement, l'énergie d'activation de la réaction de décomposition des molécules d'acétone à la surface du capteur est probablement atteinte d'où la valeur de la sensibilité maximale. Ceci peut être également interpréter par la conversion des espèces d'oxygène adsorbées en surface ( $O_2(gaz) \rightarrow O_2(ads) \rightarrow O^{2-}(ads)$ ) et la libération des électrons à la surface des capteurs qui contribue à l'augmentation de la réponse [43].

### III-3-3. Effet de l'ajout des fibres de carbone sur la sensibilité du capteur

Afin d'évaluer l'effet de l'ajout des fibres de carbone fonctionnalisées sur la performance du capteur, on a superposé les deux courbes qui montrent la variation de la sensibilité des capteurs en fonction de la température pour la concentration de 200 ppm. Les résultats illustrés dans la **figure III-11** montrent l'augmentation de la sensibilité de 6.45 à 2985 après ajout des fibres de carbone.



**Figure III-11 : Effet de l'ajout des fibres de carbone sur la sensibilité des couches sensibles à 200 ppm.**

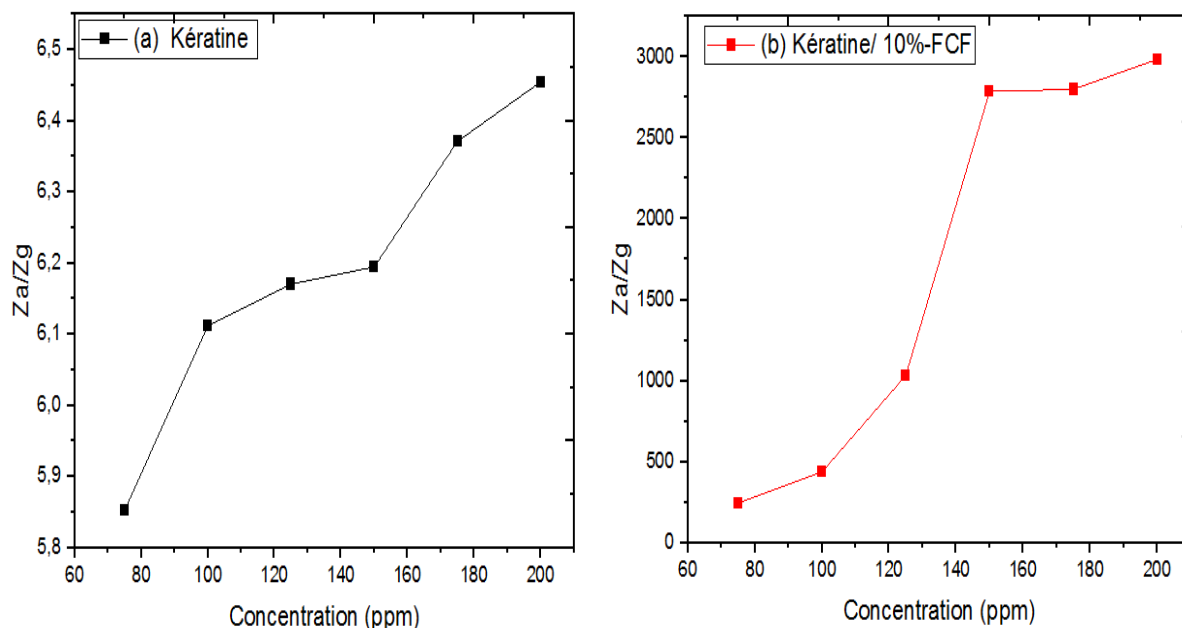
Les fibres de carbone contribuent à l'amélioration de la sensibilité et de la température de fonctionnement des capteurs. Ceci est dû d'une part à la présence des groupements fonctionnels oxygénés (COOH et OH) à la surface des fibres qui induit à l'augmentation du nombre de sites d'adsorption et d'autre part, aux défauts créés au niveau de l'interface fibre-kératine.

L'acétone est un gaz réducteur, donc lorsque il est en contact avec la surface du capteur il se produit un transfert d'électrons du gaz vers la surface du capteur. En conséquence, la conductivité de la couche sensible augmente et son impédance diminue.

#### III-3-4. Effet de la concentration du gaz d'acétone sur la sensibilité des capteurs

La variation de la sensibilité du capteur en fonction de la concentration du gaz d'acétone à la température optimale qui est de 125 °C pour les capteurs à base de kératine et de 110 °C pour les capteurs à base du biocomposite est illustrée par la Figure III-12.

Les résultats montrent que la sensibilité augmente significativement avec l'augmentation de la concentration de vapeur d'acétone.



**Figure III-12 : Variation de la sensibilité en fonction de la concentration du gaz d'acétone, a) capteur à base de kératine, b) capteur à base de kératine/ 10%-FCF.**

La sensibilité du capteur à base du biocomposite augmente d'une manière significative avec l'augmentation de la concentration du gaz d'acétone de 50 à 150 ppm, cela s'explique par l'augmentation de nombre de molécules d'acétone qui s'adsorbent en continu à la surface du matériau hôte, ce qui induit une augmentation de la valeur de la réponse [44]. Au-delà de 150 ppm, on remarque que la sensibilité reste stable, cela s'explique par la saturation des sites d'adsorption.

Pour les capteurs à base de kératine, le tracé montre que la sensibilité augmente progressivement (avec de faibles valeurs) avec l'augmentation de la concentration du gaz, cela s'explique par le fait que la surface n'est toujours pas saturée en molécule d'acétone.

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

Le principe de détection du capteur est basé sur une réaction d'oxydo-réduction entre la partie sensible du capteur et le gaz cible qui induit une variation de la conductivité du matériau hôte.

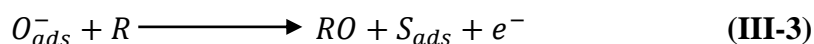
Au repos, l'oxygène présent dans l'air est attiré par des sites d'adsorption à la surface du matériau ( $S_{ads}$ ) :



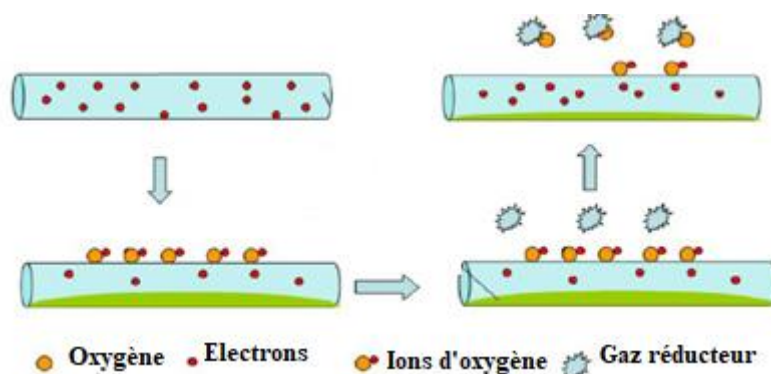
Généralement la détection des gaz se fait en chauffant le milieu. Lorsque le capteur est chauffé, et atteint une température supérieure à 150°C, l'oxygène moléculaire adsorbé à sa surface s'ionise (équation III-2).



En conséquence, les ions  $O^{-}$  se répartissent à la surface du matériau et lorsque le gaz cible arrive dans l'air (ici, gaz réducteur), les ions  $O^{-}$  vont réagir avec ce dernier. Une réaction d'oxydo-réduction a alors lieu entre les ions  $O_{ads}^{-}$  présent à la surface du matériau et les molécules du gaz. Dans le cas d'un gaz réducteur (R), cette réaction aboutit à la création d'un site d'adsorption ( $S_{abs}$ ), et surtout à la libération des électrons :

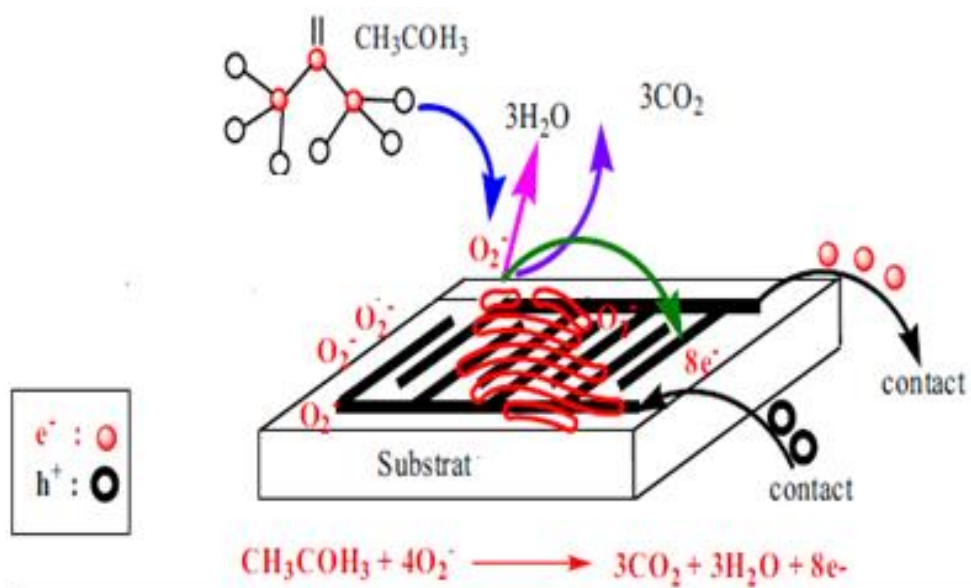


Les déplacements effectués par les électrons libérés vont entraîner une variation électronique à la surface du matériau, ce qui va donc modifier les propriétés électrique et diélectrique du capteur tels que : la résistance, la capacité, l'impédance...etc.



**Figure III-13 : Représentation schématique de la réaction d'un gaz réducteur avec la surface d'un capteur de gaz.**

Le mécanisme de détection du gaz d'acétone proposé dans la littérature est résumé dans la **figure III-14 [45]**.



*Figure III-14: Schéma illustratif du mécanisme de détection du gaz d'acétone.*

**Conclusion générale.**

Au cours de cette étude nous avons élaboré des capteurs destinés à la détection d'un composé organique volatil qui est l'acétone. Ces capteurs ont été conçus à partir d'un film de kératine et un biocomposite kératine /10% - fibres de carbone fonctionnalisées déposé sur des électrodes parallèles.

Plusieurs étapes ont été entamées :

- La première étape a porté sur l'extraction de la kératine à partir de la laine de mouton en procédant par la méthode d'hydrolyse alcaline douce dans une solution de Na OH à 0.5 N.
- La deuxième étape a abordé la fonctionnalisation des fibres de carbone par voie chimique dans un mélange d'acides forts ( $H_2SO_4 / HNO_3$ ).
- La troisième étape, a détaillé le procédé de conception des capteurs du gaz d'acétone, ainsi que le dispositif de mesures.

Les clichés MEB ont révélé que la cuticule est recouverte d'écailles et que la fibre de laine est constituée de fines fibrilles. En plus, ils ont montré que le gel de kératine possède une structure non uniforme et poreuse constituées de fibres dégonflées, aplaties et lisses mais aussi des fibres de laine gonflées non exposées. Le biocomposite a été également observé au MEB et les images ont révélé une dispersion hétérogène des fibres de carbone dans le gel de kératine.

L'analyse par la spectroscopie IRTF a montré l'existence des bandes d'absorption dans les domaines spectraux correspondant aux trois amides (amide I, amide II, amide III) caractéristiques de la kératine. Ces résultats ont été confirmés par l'analyse UV-Visible, deux bandes ont été enregistrées à 196 et 277 nm attribuées, respectivement, à la transition  $\pi - \pi^*$  des liaisons peptidiques et à la transition  $\pi - \pi^*$  dans le noyau benzénique de la chaîne latérale des acides aminés aromatiques. En ce qui concerne le biocomposite kératine/10%-FCF, on a enregistré des bandes similaires à celles trouvées dans la kératine pure mais avec une intensité plus faible, on en conclut que les fibres de carbone n'ont pas réagi chimiquement mais interagissent principalement par les liaisons hydrogène et les forces de Van der Waals.

L'analyse IRTF des fibres de carbone avant et après le traitement acide a montré une augmentation de nombre de groupements fonctionnels oxygénés à la surface des fibres de carbone qui s'est traduite par l'augmentation de l'intensité des bandes d'absorption correspondantes. Quant au biocomposite kératine/10%- FCF, les résultats ont indiqué que la composition de la kératine et des FCF ont été préservées après leur mise en contact.

Les matériaux ainsi synthétisés ont été utilisés comme couches sensibles des capteurs du gaz d'acétone. En effet, nous avons élaboré deux type de capteurs ; un capteur à base de kératine pure et un autre à base de kératine/10%- FCF. Les mesures l'impédance (Z) en absence

et en présence du gaz en question ont été effectuées à des températures entre 50°C et 200°C pour différentes concentrations de l'acétone (100 ppm, 150 ppm, 175 ppm et 200 ppm) sous une fréquence de 1 KHz.

L'étude a montré que pour les différentes concentrations de l'acétone, quand la température augmente la sensibilité augmente jusqu'à atteindre une valeur maximale de 125 °C pour le capteur à base de kératine pure et seulement 110°C pour le capteur à base du biocomposite.

Dans le but d'évaluer l'effet de l'ajout des FCF sur la sensibilité de nos capteurs, on a procédé à la superposition des courbes de sensibilité en fonction de la température pour les deux capteurs, on a remarqué que la sensibilité augmente considérablement pour le capteur à base du biocomposite kératine/10%- FCF. Nous avons également remarqué que la sensibilité des capteurs augmente progressivement puis elle se stabilise ce qui a été expliqué par la saturation de la surface des couches sensibles en molécules de l'acétone tout en gardant leur performance.

Pour conclure, l'ajout des fibres de carbone fonctionnalisées à la matrice kératine contribue à la diminution de la température de fonctionnement du capteur à base de la kératine pure vis-à-vis de l'acétone et à l'augmentation de sa sensibilité. En conséquence, permet d'aboutir à un détecteur de gaz plus performant.

## **Références bibliographiques.**

- [1] A.Achahour.Abicha. Elaboration et caractérisation de AZO 2% en couches minces et son application à la détection de gaz par la mesure du bruit basse fréquence. Université du Littoral Côte d'Opale (2019)
- [2] X.Xinyu ,C.Zhaohui, M.Chunhua, L.Xing, Yujin Chen, Y.Wang, and W.Taihong. One-Step Synthesis and Gas-Sensing Characteristics of Uniformly Loaded Pt and SnO<sub>2</sub> Nanorods. *J. Phys. Chem. C* 114, (2010), 3968–3972.
- [3] H.Abdellaoui, M.Raji, H.Essabir, R.Bouhfid, A.K.Qaiss.Mechanical behavior of carbon/natural fiber-based hybridcomposites. *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, (2019), 103–122.
- [4] B.Demir ,L.C.Henderson and T.Walsh.Design .Rules for Enhanced Interfacial Shear Response in Functionalized Carbon Fiber Epoxy Composites. . *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(13), (2017), 11846–11857.
- [5] H.Baha .Conception d'un capteur de gaz intelligent. Thèse de doctorat Université Hadj Lakhdar Batna (2012).
- [6] Liu, X., Zhao, K., Sun, X., Duan, X., Zhang, C., & Xu, X. (2019). Electrochemical sensor to environmental pollutant of acetone based on Pd-loaded on mesoporous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> architecture. *Sensors and Actuators B: Chemical* 290, (2012). 217-225.
- [7] M. Krebsz, T.Pasinszki and T.Tung, & D.Losic .Development of vapor/gas sensors from biopolymer. *Biopolymer Composites in Electronics*, (2017), 385–403.
- [8] A.ABDELGHANI.Capteur de gaz hyperfréquence à base de nanotubes de carbone imprimé par technologie jet d'encre .Thèse de doctorat. Université de Limoges (2018).
- [9] M.A. Moussouni.Etude d'un capteur de gaz à base de TCO. Mémoire de magister. Université Mouloud Mammeri (2010)
- [10] O. BOUCHOUL Capteur de gaz à nanostructure. Mémoire de Magister Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF (2012).

- [11] B.M. ATALLAH . Etude comparative de l'analyse de la régression linéaire et non linéaire de l'échange d'ions métalliques sur des matériaux poreux.Thèse de doctorat Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene U.S.T.H.B (2021).
- [12] C.C.Clotaire. Elaboration et caractérisation d'un réseau de nanofils de ZnO par méthode hydrothermale et son application à la détection de gaz. Thèse de doctorat d'université Paris-Est (2013)
- [13] Y. LEDRU. Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques. Thèse doctorat. Université de Toulouse, (2009).
- [14] H. HAMOUCHE. Caractérisation des fibres kératiniques en vue de leur utilisation comme capteur d'humidité. Mémoire de Magister UMMTO (2012).
- [15] Y. DJEBLOUN. Contribution à la caractérisation des matériaux composites renforcés de fibres végétales. Thèse de doctorat Université Mohamed Khider – Biskra (2018).
- [16] S. LASMI. Effets des taux de l'agent traitant et de l'agent comptabilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène /Silice. Mémoire de Magister Université Ferhat Abbas – Sétif (2018).
- [17] M. AINAS . Elaboration et caractérisation d'un matériau composite biodégradable à base de pomme de pin. Mémoire de master Université A. Mira– Bejaia (2017).
- [18] Chayma Chaabani. Composites à fibres de carbone : récupération des fibres par solvolysé hydrothermale. Impact sur la qualité des fibres et valorisation de la phase liquide. Génie des procédés. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, (2017).
- [19] C. Gaidau., D.G.Epure,C.E.Enascuta,C.Carsote, , C.Sendrea,N. Proietti, Wool keratin total solubilisation for recovery and reintegration-An ecological approach. Journal of Cleaner Production236, (2019). 117586.

- [20] H.Hammouche Étude et caractérisation des fibres kératiniques obtenues par hydrolyse alcaline de la laine du mouton. *Journal of Materials, Processes and Environment*. May edition. Vol.4(1), (2016).
- [21] R.Singh, Y.T.Lin, W.L.Chuang, & F.H.Ko. A new biodegradable gate dielectric material based on keratin protein for organic thin film transistors. *Organic Electronics*, 44, (2017) 198-209.
- [22] A.Aluigi, C.Vineis, C.Tonin, C.Tonetti, A.Varesano, and G.Mazzuchetti. Wool Keratin-Based Nanofibres for Active Filtration of Air and Water. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, Vol. 3(2009), 311–319
- [23] L. KHTAOUI. Etude de la protection thermique et UV des cellules photovoltaïques par un dépôt des fibres kératiniques afin d'améliorer leurs rendements. Mémoire de magister Université Mouloud Mammeri, (2012).
- [24] M. AZABI. Extraction et caractérisation chimique et biochimique de la kératine des plumes de volailles. Mémoire de Master, Université Saad Dehleb Blida, (2020).
- [25] G. GOMEZ et J. BARON. La laine et le coton. *Abecedaire de la chimie organique*, Académie de Montpellier, (2019).
- [26] B. BOULHOUCHE. Elimination de micropolluants en solution aqueuse par adsorption sur des supports bruts et modifiés. Thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri, (2019).
- [27] F. Salpin. Laine et colorants : fixation ,quantification et vieillissement : Etude par spectroscopie Raman. Thèse de doctorat Université Pierre et Marie Curie, (2008)
- [28] M.Sharma , S.Gao, E.Mäder , H.Sharma, L.Y.Wei , J.Bijwe.” Carbon fiber surfaces and composite interphases. *Composites Science and Technology*, 102, (2014), 35–50.
- [29] J.Zhang. Different surface treatments of carbon fibers and their influence on the interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites materials. These de doctorat Ecole Centrale Paris, (2012).

- [30] Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials (2013) Pages 64-11.
- [31] M.Sanchez et D.Georges. Procédé électrochimique de traitement de fibres de carbone, et fibres traitées par ce procédé. Journal of Molecular Structure, (1987), 998.
- [32] M. LHUISSIER. Éco-procédé de traitement de COV et de valorisation d'huiles de collecte. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure De Chimie Rennes, (2019).
- [33] A.Cicolella. Les composés organiques volatils (COV) : définition, classification et propriétés,Revue des maladies respiratoires, 25(2), (2008), 155-163.
- [34] F. TROUSSIER et N. LOCOGE. Caractérisation du comportement spatio-temporel des composés organiques volatils en atmosphère urbaine. Ecole d'ingénieurs des mines de Douai (2006).
- [35] M. Meskine et O.Ouardi.Analyse des fréquences vibrationnelles des molécules octaédriques. Revue Algérienne de Physique 04, (2010), 62 – 68.
- [36] A. CAMUT. Mise en place du contrôle terminal des préparations d'anticancéreux injectables par spectrométrie UV-visible-IRTF, Multispec à l'Unité de Pharmacie Clinique et Cancérologique de l'Hôpital Bon Secours de Metz : aspects analytiques et organisationnels. Sciences pharmaceutiques, (2009).
- [37] M.Sahli. Synthèse,élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène.Thèse de doctorat Université des frères Mentouri Constantine, (2015).
- [38] H.Aglzim.Caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile à combustible en charge.Evaluation de l'influence de l'humidité.Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré-Nancy 1, (2009).
- [39] A.Aluigi M.Zoccola C.Vineis C.Tonin F.Ferrero.Study on the structure and properties of wool keratin regenerated from formic acid. International Journal of Biological Macromolecules, 41(3), (2007), 266–273.

- [40] XiaowenLü ShuxunCu. Wool keratin-stabilized silver nanoparticles. *Bioresource Technology*, 101(12), (2010), 4703–4707.
- [41] S. Kaewruang, P. Chiochan, N. Phattharasupakun, P. Suktha, K. Kongpatpanich, T. Maihom, J. Limtrakul, M. Sawangphruk. Strong adsorption of lithium polysulfides on ethylenediamine-functionalized carbon fiber paper interlayer providing excellent capacity retention of lithium-sulfur batteries. *Carbon*, 123, (2017), 492-501.
- [42] J.M.Cardamone. Investigating the microstructure of keratin extracted from wool: Peptide sequence (MALDI-TOF/TOF) and protein conformation. *Journal of Molecular Structure* 969, (2010), 97–105.
- [43] Y.Chen and Y.Cao. Ultrasensitive and low detection limit of acetone gas sensor based on ZnO/SnO<sub>2</sub> thick films. *RSC Advances*, 10(59), (2020), 35958–35965.
- [44] R.Zhang , Y.Wang and C.Jianliang. Highly Sensitive Acetone Gas Sensor Based on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Decorated MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Porous Microspheres Composites. *Sensors*, 18(7), (2018), 2211.
- [45] M.Asal and S.Nasirian. Enhanced low-level acetone detection by zinc/tin bi-metallic oxides nanocomposite with long-term stability. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics, Mater Electron* 31, (2020), 920–929.

## Résumé

L'objectif de ce travail consistait en élaboration des capteurs de gaz d'acétone à base d'un biocomposite kératine/x%- FCF. La kératine a été extraite à partir de la laine du mouton par un traitement alcalin doux. Quant aux fibres de carbone, elles ont été fonctionnalisées par un traitement acide fort. Les matériaux ainsi élaborés ont été analysés par ; MEB, IRTF et UV-Visible. La performance de nos capteurs a été évaluée en effectuant des mesures d'impédance (Z) sous une fréquence de 1 KHz à différentes températures et concentrations du gaz d'acétone. Les résultats des analyses structurales et morphologiques ont confirmé la structure du gel de kératine ainsi que la présence des groupements fonctionnels oxygénés à la surface des fibres de carbone. Les mesures d'impédances ont montré que l'incorporation des fibres de carbone fonctionnalisées dans la matrice kératinique a diminué la température de fonctionnement du capteur, elle passe de 125 à 110°C. En plus, une amélioration considérable de la sensibilité du capteur a été enregistrée, elle passe d'environ 6.45 à 2985.

De ce fait, on conclut que les biocomposites à base de la kératine / FCF sont des candidats prometteurs dans la détection du gaz d'acétone.

*Mots clés : fibres de carbone, kératine, capteur de gaz, acétone, température de fonctionnement, sensibilité.*

## Abstract

The objective of this work was to develop acetone gas sensors based on a keratin/x% FCF biocomposite. The keratin was extracted from sheep wool by a mild alkaline treatment. As for the carbon fibers, they were functionalized by a strong acid treatment. The materials thus elaborated were analyzed by; SEM, FTIR and UV-Visible. The performance of our sensors was evaluated by performing impedance measurements (Z) under a frequency of 1 KHz at different temperatures and concentrations of acetone gas.

The results of the structural and morphological analyses confirmed the structure of the keratin gel and the presence of oxygen functional groups on the surface of the carbon fibers. Impedance measurements showed that the incorporation of functionalized carbon fibers in the keratin matrix decreased the operating temperature of the sensor from 125 to 110°C. In addition, a considerable improvement in the sensitivity of the sensor was recorded, it increases from about 5.85 to 2800.

Therefore, it is concluded that keratin / FCF based biocomposites are promising candidates in the detection of acetone gas.

*Keywords: carbon fiber, keratin, gas sensor, acetone, operating temperature, sensitivity.*