

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences
Département de Chimie



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

Mémoire de Master

Thème

Elaboration et caractérisation d'un biocomposite chitosane/ZnO

Application : Capteur d'humidité

Présenté par :

SAIDOUN Lylia

et

KADI Nedjma

Soutenu publiquement, le 14 / 10 / 2021, devant le Jury composé de :

Mr CHAOUCHI Ahcène	Pr	UMMTO	Président
M^{me} OUABADI Nadia	MCB	UMMTO	Examinatrice
M^{me} SAIDI Malika	MCB	UMMTO	Promotrice
Mr KADOUCHE Slimane	MCA	UMMTO	Co-promoteur

Session 2020 / 2021

REMERCIEMENTS

Au nom de dieu clément et miséricorde dieu le grand merci lui revient, pour son aide et la volonté qu'il nous a donné pour surmonter tous les obstacles et les difficultés durant nos années d'études et de nous avoir éclairé notre chemin afin de réaliser ce modeste travail.

Nous exprimons notre profonde gratitude et nos sincères remerciements à **M^{me} SAIDI Malika** Maitre de conférences classe B, notre promotrice pour ses conseils, ses orientations et surtout son temps ainsi que la confiance qu'elle nous a témoigné, merci pour tous vos efforts.

Nous remercions Monsieur **KADOUCHE Slimane** Maitre de conférences classe (A) à l'UMMTO d'avoir codirigé ce travail.

Nous avons l'honneur d'exprimer nos remerciements aux membres de jury qui ont bien voulu examiner notre travail.

Nous ne manquerons pas de remercier Monsieur **CHAOUCHI Achène**, professeur à l'université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de notre soutenance.

Nous remercions chaleureusement **M^{me} OUABADI Nadia** Maitre de conférences classe B à l'UMMTO pour avoir accepté d'examiner notre travail.

Enfin, nous tenons également à remercier tous les membres du laboratoire des céramiques et polymères et notre promo chimie physique pour la bonne humeur et les bons moments passés ensemble. Nous sommes spécialement reconnaissantes envers nos familles qui ont toujours été présentes.

DEDICACES

Je dédie ce fruit de mes années d'études aux plus chers au monde :

A la personne la plus chère pour moi dans ce monde, ma mère qui est la fleur de ma vie, le symbole de l'amour et la tendresse qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite.

A mon père qui a fait de moi, ce que je suis aujourd'hui.

A mes chers frères.

A La famille KHERMOUS.

A tous mes ami(e)s pour leur présence, leurs soutiens et leurs encouragements.

Lylia

DEDICACES

Je dédie ce modeste travail :

A la personne la plus chère à moi ma mère, pour son amour.

A mon père pour ses sacrifices.

A ma grande mère.

A mon mari pour son soutien.

A mon cher frère : MOHAMMED

A mes chères sœurs : OUISSEM et MAYA.

Nedjma

Liste des figures chapitre I

Figure I-1 : Schéma présentatif d'un capteur.	2
Figure I-2 : Structure d'humidité capacitif	3
Figure I-3 : Structure de la chitine	5
Figure I-4 : Structure chimique de chitosane	6
Figure I-5 : Organigramme des étapes de préparation de chitosane.....	7
Figure I-6 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) sous forme de poudre.....	10
Figure I-7 : Représentation des structures cristallines du ZnO	12
Figure I-8 : La structure d'un nanocomposite	12

Liste des figures chapitre II

Figure II-1: Organigramme de synthèse de la poudre ZnO par voie sol gel	16
Figure II-2: Poudre chitosne	17
Figure II-3 : Solution de chitosane.....	17
Figure II-4 : Photographie de l'appareil UV visible	17
Figure II-5 : Photographie du microscope infrarouge à transformée de Fourier	18
Figure II-6 : Microscope électronique à balayage.....	19
Figure II-7 : Impédance mètre HP 4284A	19
Figure II-8 : Solutions salines utilisées pour le capteur d'humidité	20
Figure II-9 : (a) capteur à blanc. (b) capteur recouvert de film de chitosane, (c) chitosane-1% ZnO et (d) chitosane 3% ZnO.....	21

Liste des figures chapitre III

Figure III-1 : Images de microscopie électronique à balayage MEB de la poudre ZnO	22
Figure III-2 : Spectre IR de l'extrait de ZnO	23
Figure III-3 : Spectre d'adsorption UV-Visible de la ZnO	24

Figure III-4 : Microscopie électronique balayage de chitosane	25
Figure III-5 : Spectre Infra- Rouge du chitosane.....	25
Figure III-6 : Variation de Cp en fonction de l'humidité relative des capteurs a base de, chitosane pur, chitosane /ZnO(1 et 3%) a 1 KHz.....	26
Figure III-7 : Variation de Cp en fonction de Rh (%) a différences des fréquences différents capteurs d'humidité	27
Figure III-8 : Variation de la sensibilité des capteurs à base de la chitosane pur, chitosane /ZnO (3et 1%) a 1 kHz	29
Figure III-9 : Variation d'impédance selon les niveaux croissant et décroissant d'humidité (hystérésis) de chitosane/xZnO(x=0, 1 et 3%) à 1KHz.....	30
Figure III-10 : Diagramme de Nyquist pour le chitosane sous différentes HR(%)	31
Figure III-11 : Diagramme de Nyquistesuperposé pour le chitosane/ZnO(1%) sous différentes HR(%)	32
Figure III-12 : Diagramme de Nyquist superposé pour le chitosane/ZnO(3%) sous différentes HR(%)	37

Liste des tableaux chapitre I

Tableau I-1 : Propriétés et les différentes applications du chitosane..... 9

Liste des tableaux chapitre II

Tableau II-1 : Caractéristiques des réactifs chimiques utilisés 15

Tableau II-2 : Les solutions salines et les taux d'humidité 20

Liste des tableaux chapitre III

Tableau III-1 : Principales bandes d'absorption FR du chitosane synthetise et leurs groupements..... 25

Tableau III-2 : Valeurs de la sensibilité en fonction de l'humidité relative pour les trois biocomposites 29

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I-Généralités sur les capteurs d'humidité.....	2
I-1 Définition	
I-1-1 Principe de fonctionnement.....	2
I-1-2 Différents types de capteurs d'humidité.....	2
I-1-3 Performances d'un capteur d'humidité	3
I-1-4 Domaines d'application.....	4
II. Phénomènes d'adsorption et désorption	4
II-1 Définition de l'adsorption	4
II-1-1 Adsorption chimique ou chimie sorption.....	4
II-1-2 Adsorption physique ou physisorption	4
II-2 Définition de désorption.....	4
III-Généralité sur le chitosane et la chitine	5
III-1 La chitine	5
III-1-1 Traitement de chitine	5
III-2 Le chitosane	6
III-2-1 La source de chitosane.....	6
III-2-2 Préparation de chitosane.....	7
III-2-3 Structure chimique de chitosane.....	7
III-2-4 Caractérisation de chitosane	8
III-2-5 Domaines d'application et d'utilisation.....	8
III-2-6 Propriétés de chitosane	9
IV-Généralités sur l'oxyde de zinc.....	10
IV-1 Quelques propriétés de ZnO	10
IV-1-1 Propriétés électroniques	10
IV-1-2 Propriétés optiques	11
IV-1-3 Propriétés catalytiques et chimiques	11
IV-1-4 Propriétés cristallographiques	11
V- Définition des matériaux nano composites :	12
VI-Méthodes d'élaboration des nanopoudres de ZnO	13
VI-1 Synthèse par voie solide	13

VI-2 Synthèse par voie liquide.....	13
VI-2-1 Synthèse hydrothermale	13
VI-2-2 Synthèse sol-gel.....	13
VI-2-3 Synthèse de co-précipitation.....	14
Conclusion	14

Chapitre II : Procédés de synthèse et techniques de caractérisation

I- Procédé de synthèse des nanopoudres:	15
I-2 Préparation de chitosane	16
II- Techniques de caractérisation	17
II-1 Spectroscopie UV-Visible.....	17
II-2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	17
II-3 Microscopie électronique a balayage (MEB).....	18
II-4 Spectroscopie d'impédance.....	19
III- Conception des capteurs d'humidité	20
III-1 Préparation des solutions salines	20
III-2 Préparation des capteurs	20
Conclusion.....	21

Chapitre III : Résultats et discussion

I- Caractérisation de la poudre ZnO	22
I-1 Par microscopie électronique à balayage.....	22
I-2 Par spectroscopie infrarouge (FTIR)	22
I-3 Spectroscopie UV – Visible	23
II- Caractérisation de chitosane.....	24
II-1 Par microscopie électronique à balayage	24
II-2 Par spectroscopie infrarouge	25
III- Propriétés de détection des couches sensibles	26
III-1 Variation de la capacité en fonction du Taux d'humidité relative.....	26
III-2 La sensibilité en fonction de l'humidité relative des couches sensibles	28
III-3 Cycles d'hystérésis des capteurs	29
IV- Diagramme de Nyquist	31
IV-1 Capteur à base de chitosane pur.....	31
IV-2 Capteur à base du composite chitosane/ZnO	32
Conclusion.....	33

Introduction générale

L'humidité est un paramètre aussi important que la pression ou la température. Elle exprime la vapeur d'eau contenue dans l'air. Elle modifie les caractéristiques électriques des matériaux et agit sur les réponses des systèmes réalisés. En effet, La détection et le contrôle du taux d'humidité paraît d'une grande importance pour la fiabilité des dispositifs [1].

Les capteurs d'humidité sont des dispositifs miniaturisés capables de fournir automatiquement des informations en temps réel des traces d'humidité. Ils sont utilisés dans plusieurs domaines : industriel, agricole, météorologique, médical, etc.

L'évolution des capteurs de manière générale s'appuie sur les performances des matériaux qui les constituent, récemment les travaux de recherche réalisés sur les capteurs d'humidité ont été consacrés à la recherche de biomatériaux sensibles à l'humidité tels que : l'acétate de cellulose, le chitosane, la kératine [2].

Le chitosane est le second polymère le plus abondant après la cellulose. Il est obtenu par la desacétylation de la chitine. De par son origine naturelle, sa biocompatibilité, sa biodégradabilité ou encore ses propriétés antibactériennes, le chitosane est utilisé dans de nombreux domaines comme l'industrie alimentaire, le biomédical, la cosmétique, le traitement de l'eau ou l'agriculture [3].

L'objectif de cette étude est la préparation et la caractérisation de nouveaux capteurs d'humidité à base d'un biopolymère (le chitosane) et de nanoparticules de ZnO synthétisées par voie sol gel.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à des généralités sur les capteurs d'humidité, l'oxyde de zinc (ZnO), les composites à matrice chitosane. On le terminera par la présentation de différentes méthodes de synthèse des poudres.

Le deuxième chapitre est scindé en deux parties, dans la première nous détaillerons le procédé de synthèse de l'oxyde de zinc (ZnO). Dans la seconde, nous présenterons les techniques de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre sera dédié à la présentation des résultats obtenus suivi de leur discussion.

On termine ce mémoire par une conclusion générale qui résume l'essentiel des résultats obtenus.

Chapitre I :

Synthèse bibliographique

I-Généralités sur les capteurs d'humidité

I-1 Définition

Un capteur est un organe de prélèvement d'information qui élabore à partir d'une grandeur physique, une autre grandeur physique de nature différente (très souvent électrique), représentative de la grandeur prélevée et utilisable à des fins de mesure ou de commande (Figure I-1).

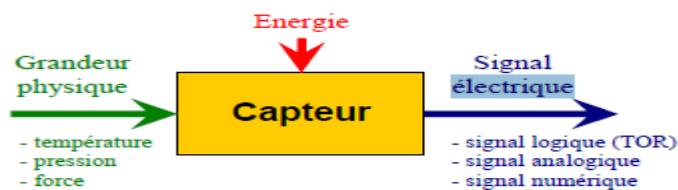


Figure I-1 : Schéma représentatif d'un capteur.

I-1-1 Principe de fonctionnement

Le capteur d'humidité en tant que capteur chimique, permet comme son nom l'indique de mesurer l'humidité à la température ambiante. Le principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité est basé sur la variation de l'impédance électrique, la résistance ou de la capacité due à l'adsorption des molécules d'eau à l'état vapeur à la surface de la couche sensible [4-5].

I-1-2 Différents types de capteurs d'humidité

*Capteurs capacitifs

Le principe de détection de ce type de capteurs, est basé sur la mesure de la constante diélectrique de la couche sensible, qui varie avec l'adsorption des molécules d'eau par cette couche. Cette variation de la constante diélectrique induit une variation de la capacité qui est directement mesurable. En rappelant que l'eau présente une constante diélectrique de valeur élevée, elle provoque une fois absorbée sur le film (surface) de fortes variations de capacité Figure (I-2).

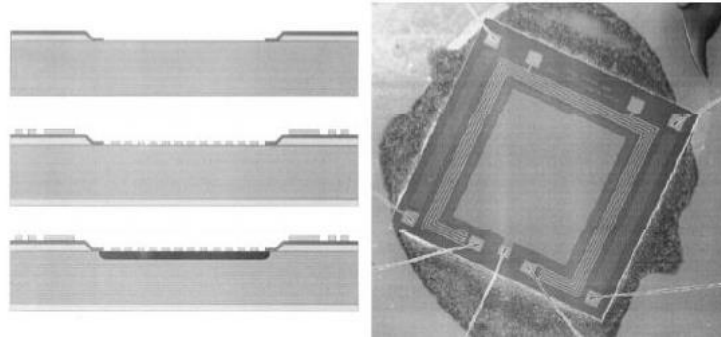


Figure I-2 : Capteur d'humidité capacitif [6]

*Capteurs résistifs

Les capteurs résistifs sont basés sur le changement d'impédance d'une couche sensible entre deux électrodes après absorption de l'humidité. Le circuit électrique est simple et de faible coût de fabrication.

*Capteurs hygrométriques

Ce type est historiquement le premier utilisé pour évaluer le taux ambiant d'humidité. La transduction repose sur la déformation d'un solide : membrane, cheveu...etc, après absorption de l'humidité [7].

I-1-3 Performances d'un capteur d'humidité

De manière à classer les capteurs en fonction de leurs performances, on est amené à définir des paramètres qui permettent de les sélectionner en fonction de l'application désirée.

- ✚ **Sensibilité** : Elle traduit l'évolution de la réponse du capteur en fonction de la variation du mesure et s'écrit : $\frac{DS}{Dm}$.
- ✚ **Temps de réponse** : Il exprime le temps nécessaire qui met la valeur de sortie du capteur pour se stabiliser, lorsque les conditions de mesure varient brutalement d'un état à un autre. Le temps de réponse est pris entre 10 et 90% de la valeur stabilisée.
- ✚ **Le temps de recouvrement** est le temps nécessaire pour atteindre 90% de désorption.
- ✚ **La réponse d'humidité** : est la variation de capacité par rapport aux valeurs d'humidité relative, à la température ambiante,
- ✚ **Précision** : Aptitude du capteur à donner une mesure proche de la valeur vraie.
- ✚ **Etendue de mesure** : Valeurs extrêmes (limite supérieure et limite inférieure) pouvant être mesurée par le capteur.
- ✚ **L'hystérésis** : est une caractéristique importante qui est utilisée pour déterminer la stabilité

Et la fiabilité, généralement lie au type d'adsorption des molécules d'eau a la surface de la couche sensible

$$E = \frac{C_{ds}-C_{ad}}{S} * 100 \dots \dots \dots I - 1 [8].$$

I-1-4 Domaines d'application

Le taux d'humidité, avec la température compte parmi les grandeurs physiques les plus fréquemment mesurées, de par l'influence de ses paramètres sur le fonctionnement des systèmes. La miniaturisation des dispositifs a généralisé la diffusion des capteurs dans divers champs d'application. Le principe de fonctionnement de ce genre de capteurs est basé sur une interaction physique et/ou chimique entre un matériau sensible et l'humidité relative. Elle touche : l'industrie gazière, pharmaceutique, l'agroalimentaire, l'agriculture et les biotechnologies pour le confort domestique et de consommation dans le domaine de l'équipement électronique, dans le médical [4].

II-Phénomènes d'adsorption et désorption

II-1 Définition de l'adsorption

Selon les forces d'interactions intervenant entre les molécules de l'adsorbat et la surface d'adsorption (l'adsorbant), on distingue les types d'adsorption suivants :

II-1-1 Adsorption chimique ou chimisorption

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant, où les molécules sont directement liées au solide. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Le processus s'arrête quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat pour former une monocouche.

II-1-2 Adsorption physique ou physisorption

Dans le cas de l'adsorption physique, les interactions entre les molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se font essentiellement par des liaisons faibles du type Van DerWalls et se produit à des basses températures. Les molécules s'adsorbent en plusieurs couches (multicouches) sans modification de la structure moléculaire, avec des chaleurs d'adsorption.

II-2 Définition de désorption

Les molécules du gaz quittent la surface ou la couche dans laquelle elles avaient diffusé. Dans le cas des vapeurs, un phénomène supplémentaire peut intervenir : la condensation [3].

III-Généralités sur le chitosane et la chitine

Une famille de polysaccharides très fréquemment utilisée est celle constituée par la chitine et le chitosane, ces biopolymères sont très utilisés dans le domaine biomédical notamment comme peau artificielle, des lentilles de contact. Au niveau de la diététique, ces polymères constituent d'excellents pièges à lipides, épaississants ou stabilisateurs. Ils sont également dans la composition d'engrais et de pesticides mais leur utilisation la plus remarquable est sans aucun doute le traitement des eaux polluées par les métaux lourds et les PCBS (polychlorobiphényles) pour lesquels la chitine et le chitosane constituent d'excellents agents de chélation [9].

III-1 La chitine

La structure moléculaire de la chitine est identifiée comme étant un polymère linéaire de haut poids moléculaire constitué par des unités de N-acétyl-D-glucosamine (GlcNAc) liées par des liens β -1,4. Elle diffère des autres polysaccharides par la présence d'azote en plus du carbone, d'hydrogène et d'oxygène dans la chaîne macromoléculaire. La nature hydrophobe de la chitine la rend soluble dans l'eau aussi bien que dans la plupart des solvants organiques. Généralement le degré d'acétylation de la chitine est d'environ 90% et plus. [10-11]

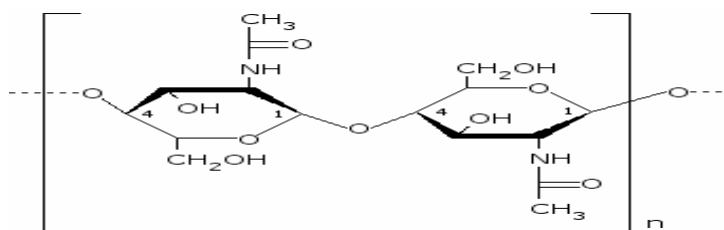


Figure I-3 : Structure chimique de la chitine

III-1-1 Traitement de chitine

Il se fait en quatre étapes de base : la déminéralisation, la déprotéinisation, la décoloration et la désacétylation.

La déminéralisation : elle est généralement réalisée par un traitement acide sous agitation pour solubiliser le carbonate de calcium et le chlorure de calcium.

Les acides les plus fréquemment utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique, à des concentrations de 1 à 10 mol. L⁻¹. La durée du traitement acide est de l'ordre de 1 à 48 heures à la température ambiante. La décoloration se fait avec une solution d'hypochlorite de sodium NaClO à 0,32%, pendant 3 minutes et avec un rapport solide / solvant de 1/10.

La déprotéinisation : A l'état naturel, la chitine se présente en association avec les protéines (Chitinoprotéine). Ces protéines sont éliminées par un traitement basique en utilisant, en général, des solutions à base de NaOH . La durée du traitement basique est de l'ordre de 0,5 à 72 heures à hautes températures (65- 100°C).

La désacétylation : signifie l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la chitine pour avoir des groupes amines. D'habitude la chitine est partiellement désacétylée par N-désacétylation alcalines en utilisant des processus industriels pour produire différents polymères 0°C [10].

III-2 Le chitosane

La nature chimique du chitosane fournit beaucoup de possibilités alternatives pour des modifications covalentes et ioniques qui permettent l'ajustement étendu des propriétés mécaniques et biologiques [12].

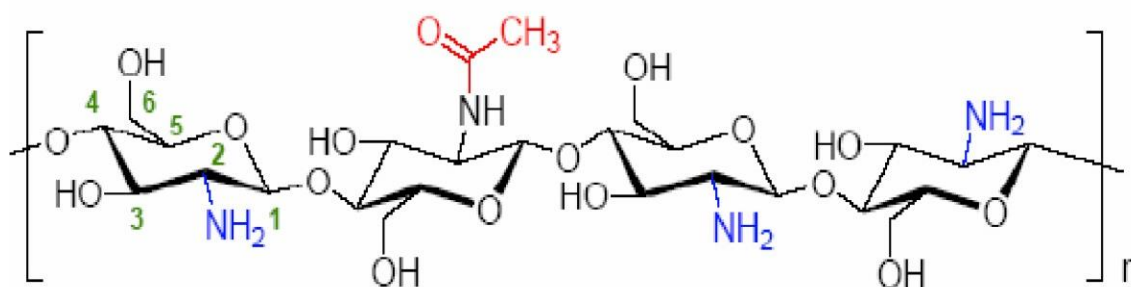


Figure I-4: Structure chimique de chitosane

III-2-1 La source de chitosane

La chitine est ainsi la source la plus intéressante du chitosane c'est la forme N-dés acétylée de cette dernière, il est facilement soluble dans des solvants organiques dilué sous pH acides. La désacétylation de la chitine se fait en milieu alcalin en présence de NaOH en forte concentration. Les paramètres les plus importants qui déterminent la solubilité du chitosanes ont le degré de desacétylation et le poids moléculaire. La conversion de la chitine en chitosane entraîne une augmentation du degré de déacétylation et change de ce fait la distribution des charges sur les molécules de chitosane. Après une des acétylation partielle ou complète avec un traitement alcalin, la chitine est convertie en chitosane. En plus du degré de désacétylation, le degré de polymérisation du chitosane contribue également au changement de ses propriétés physico-chimiques. D'ailleurs, les oligomères de chitosane ainsi que les chitosanes de faibles poids moléculaires produits suite à l'hydrolyse du chitosane sont plus solubles que le chitosane. Le

le poids moléculaire est une viscosité en solution de chitosane ou de ses oligomères. Il est le poids moléculaire moyen de l'hydrolysat de chitosane [10].

III-2-2 Préparation du chitosane

Les différentes étapes suivies pour la préparation du chitosane sont regroupées dans l'organigramme suivant :

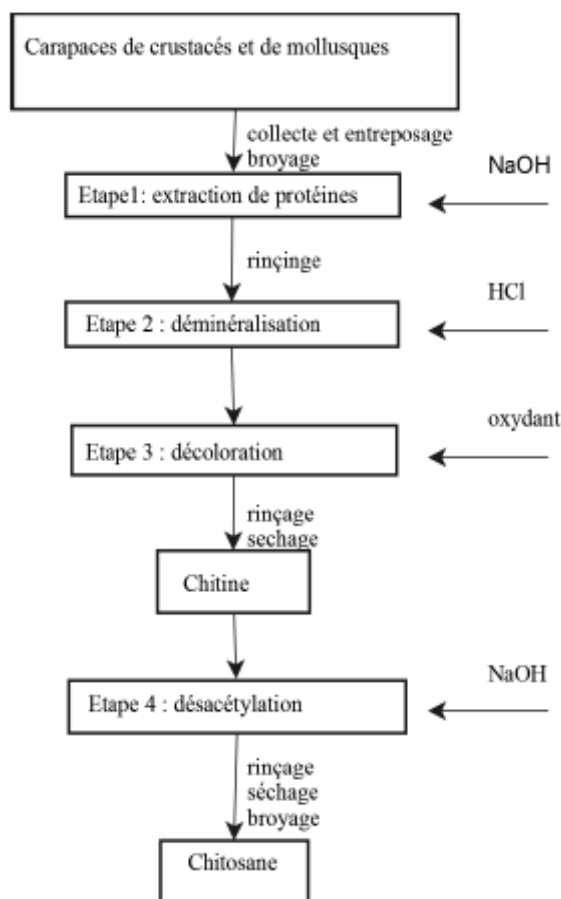


Figure I-5 : Organigramme des étapes de préparation des chitosane

III-2-3 Structure chimique de chitosane

Le chitosane a trois types de groupes fonctionnels un groupement amine et deux groupements hydroxyles en positions C2, C3 et C6 respectivement. Grâce à ses groupements amines libres, ce composé possède des propriétés très intéressantes. Le chitosane, soluble dans les acides faibles, possède une charge positive alors que la plupart des polysaccharides sont chargés négativement. Le degré de désacétylation (DD) représente la proportion d'unités amine-D glucosamine par rapport au nombre total d'unités glycosidiques. Dans le cas du chitosane, le

DD est supérieur à 60% pour les produits commerciaux. Cette valeur détermine également la limite de solubilité de ce polymère dans les solutions acides diluées ($2 < \text{pH} < 6$). Le DD est un paramètre structural qui influence les propriétés physico-chimiques telles que la solubilité, la charge globale et la réactivité, les propriétés mécaniques comme l'élongation à la rupture, la résistance à la traction et les propriétés barrière. Il influence également les propriétés biologiques comme la biocompatibilité, la biodégradabilité et l'activité biostimulant [13-15].

III-2-4 Caractérisation du chitosane

Le chitosane est caractérisé par son degré de désacétylation, sa viscosité et son poids moléculaire. Le degré de désacétylation (DD) est le pourcentage molaire de l'élimination des groupements N- acétyl. Ce paramètre (DD) influe sur toutes les propriétés physico-chimiques (masse moléculaire en poids, viscosité, solubilité, ...) du chitosane et apparaît donc comme le paramètre le plus important. La détermination du DD est l'une des analyses de routine lors de l'extraction de la chitine et la préparation du chitosane. La viscosité du chitosane dépend : de son degré d'acétylation : plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amine libres, plus le chitosane est soluble, et plus sa viscosité est importante, de sa concentration, de la température, et du pH. Le poids moléculaire du chitosane peut être déterminé par HPLC. Tout fois, le viscosimètre demeure une méthode simple et rapide pour connaître le poids moléculaire en utilisant la formule de Marc-Houwink Sakurada [16]. Le chitosane est connu principalement pour ses propriétés chélatantes. Cependant, il possède de bonnes propriétés antimicrobiennes. Celles-ci dépendent de plusieurs facteurs : sa nature, son degré de polymérisation, son origine, la composition du substrat et des conditions environnementales comme, par exemple, l'humidité du substrat. Son action antimicrobienne comporte des effets antifongiques, antibactériens et algicides. Il agit de différentes manières. Il a d'abord un effet inhibiteur sur certaines enzymes. Par ailleurs, son caractère chélatant le conduit à emprisonner des cations métalliques qui limitent la production de toxines et la croissance des micro-organismes [10].

III-2-5 Domaines d'application et utilisation

Le chitosane est biocompatible, biodégradable et non toxique. Il trouve donc des applications dans plusieurs domaines (agriculture, santé...) en mettant à profit ses diverses propriétés spécifiques. Son utilisation dans les secteurs économiquement porteurs comme les industries alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques ou agricoles a fait l'objet de nombreux brevets [17-19].

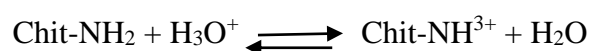
III-2-6 Propriétés du chitosane

Les propriétés du chitosane sont dans le tableau suivant :

Tableau I-1 : Propriétés et les différentes applications du chitosane

Domaines d'application	Application	Propriétés
Traitement de l'eau	Extraction des métaux lourds très faibles quantités	Propriétés coagulantes et le pouvoir chélatant
Industrie agro-alimentaires	Restructuration des purées des fruits des légumes au de viande	Formation de film épaississant et activité antifongique
Médecine	Membranes d'organes artificiels et dans l'immobilisation d'enzymes dans les soins des blessés et des brûlés	Effet hypocholestérolémie Anti- ulcéreux
Pharmacie	Encapsulation de médicament	Matériel adsorbable avec possibilité de contrôle libération principes actif (enzyme médicament)
Cosmétologie	Crème shampoing, démêlant	Régénération cellulaire Rétention de l'humidité Anti-électrostatique
Photographie	Film	Résistance à l'abrasion

Les propriétés physico-chimiques du chitosane dépendent essentiellement de sa masse molaire et de son degré de désacétylation (DDA). Le DDA varie considérablement selon (Tableau I-1) le procédé de fabrication et sa valeur influence fortement la solubilité du chitosane. En solution dans un acide dilué, le chitosane se comporte comme un polyélectrolyte cationique de forte densité de charge, en raison de la protonation des groupements $-NH_2$. On a alors l'équilibre de réaction suivant :



Le chitosane est considéré comme une polyamine et ses propriétés dépendent fortement du pH milieu et de la présence ou non de sel de fond. En l'absence de sel, le $pK_{0.5}$ de la fonction amine dans ce polymère est de 6.5, ce qui signifie qu'en dessous de ce pH, le chitosane est ionisé à plus de 50% et soluble. Au-delà d'un pH de 7.5 environ, le chitosane précipite et la chaîne

macromoléculaire ne comporte plus de groupements ionisés. Il possède alors de bonnes propriétés chélatantes dues, en particulier, au doublet électronique libre de l'atome d'azote.

De même, la conformation des chaînes du polymère en solution et donc la viscosité de ces solutions dépend du pH et du DDA. En effet, ces deux paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne du polymère. Lorsque celle-ci est élevée, les chaînes de polymères sont très étendues et la viscosité des solutions de chitosane est importante. En revanche, lorsque le polymère est peu chargé, les chaînes sont sous forme de pelotes statistiques, les solutions de chitosane sont caractérisées par une faible viscosité [19].

IV- Généralités sur l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc, encore appelé zincate à l'état naturel, se présente sous forme de poudre blanche et inodore. Ses propriétés particulières (large bande d'énergie, forte stabilité thermique et chimique) (Figure I-6) et son coût relativement faible en font une matière intéressante pour diverses applications dans l'apport de propriétés.



Figure I-6 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) sous forme de poudre

IV-1 Quelques propriétés de ZnO

IV-1-1 Propriétés électroniques

Le ZnO est un semi-conducteur avec une large bande interdite d'une valeur d'environ 3,3 eV. Il est possible de modifier légèrement cette valeur (entre 3,3 eV et 3,39 eV) de par son mode de synthèse et le taux de dopage [8-20].

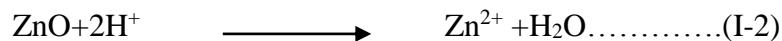
IV-1-2 Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 sous forme de couche mince. Son indice de réfraction et son coefficient d'absorption

varient en fonction des conditions d'élaboration. L'amélioration de la stichométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. D'autre part Pawar et al ont remarqué que la transparence optique de ZnO dans les régions visibles et proche infrarouge du spectre solaire est une conséquence de son grand gap ($E_g = 3.3\text{eV}$), le seuil fondamental d'absorption de ZnO se situant dans l'ultraviolet [21].

IV-3 Propriétés catalytiques et chimiques

Nous savons que le pouvoir catalyseur d'un composé est directement lié à sa nature chimique et aux propriétés de surface de ce dernier. Dans le cas du ZnO, il est essentiellement lié à ses caractéristiques cristallographiques et à ses défauts. En présence d'eau, le ZnO joue le rôle de catalyseur photochimique. Ainsi, il peut réduire le bleu de méthylène, permettre la synthèse du peroxyde d'hydrogène et oxyder des groupements phénol sur certains composés. Il possède également un comportement amphotère. Il peut donc réagir en présence d'acide ou de base pour former d'autres types de composés. Les réactions I-2 et I-3 donnent le comportement du ZnO en milieu acide et basique [22].



IV-4 Propriétés cristallographiques

Du point de vue cristallographique, l'oxyde de zinc cristallise suivant les conditions d'élaboration, sous trois types de structures différentes ; Wurtzite hexagonal (B4), ZnS²blende (B3) et la structure NaCl (B1). Dans les conditions ordinaires de température et de pression les films d'oxyde de zinc sont principalement connus sous le nom de structure Wurtzite, cette structure est thermodynamiquement stable à température ambiante, la structure Blende (cubique) est observée lorsque ZnO est déposé sur certains substrats de symétrie cubiques (figure b), et la structure Rocksalt (NaCl) est obtenue lorsqu'une pression hydrostatique est appliquée sur la structure Würtzite (figure c). Cette dernière est une phase métastable qui peut persister à pression atmosphérique [23].

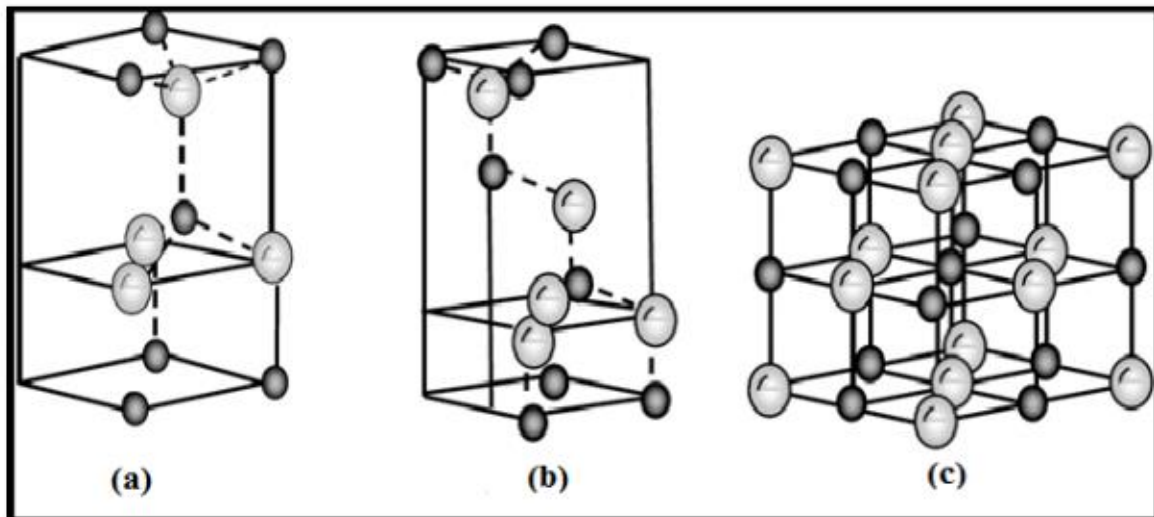


Figure I-7 : Représentation des structures cristallines du ZnO : (a) hexagonale wurtzite, (b) ZnS blende, (c) rocksalt cubique. Les grandes sphères grises représentent les atomes de zinc et les petites sphères noires représentent les atomes d'oxygène [23]

V-Définition des matériaux nanocomposites

Un composite est un matériau constitué de plusieurs composants et possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul.

On appelle nanocomposite un système hétérophasé composé d'une phase dont l'une des dimensions au moins est de dimension nanométrique, dont la composition et la structure du matériau varient à (Figure I-8) l'échelle du nanomètre. Toutefois, le terme nanocomposite couvre un ensemble plus vaste de matériaux [24].

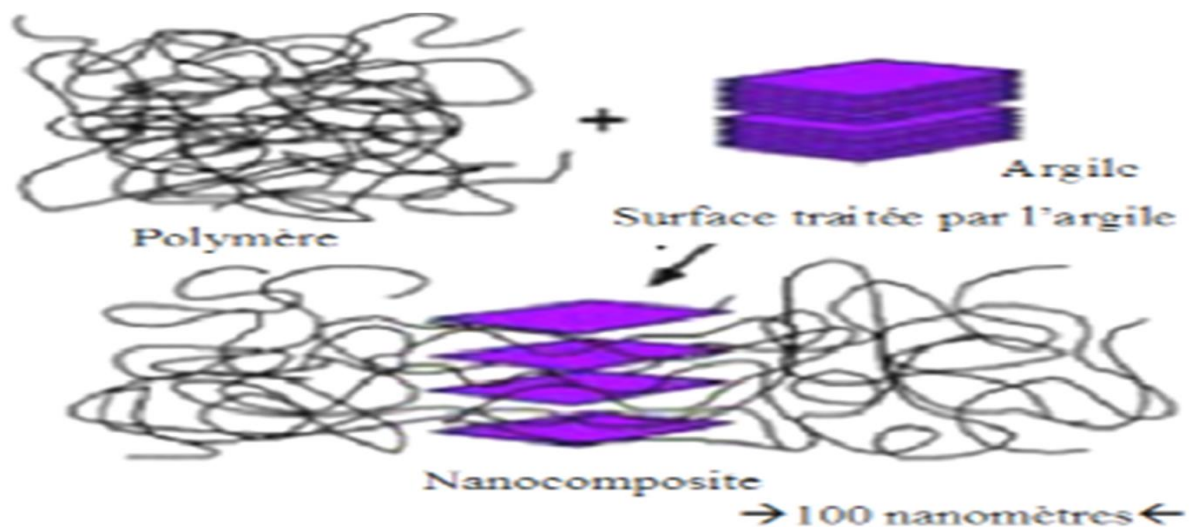


Figure I-8 : La structure d'un nano composite [25]

VI-Méthodes d'élaboration des nanopoudres de ZnO

VI-1 Synthèse par voie solide

Ce procédé est facile à mettre en œuvre et peu-couteux et le plus utilisé dans l'industrie, Il consiste à faire réagir à hautes températures un mélange d'oxydes et/ou de carbonates des différentes espèces à introduire. Le mélange des espèces s'effectue en milieu alcoolique dans des bols en téflon à l'aide d'un broyeur en présence de billes de zircone, pour obtenir une poudre plus homogène [26].

VI-2 Synthèse par voie liquide

VI-2-1 Synthèse hydrothermale

Le processus hydrothermal est défini comme un solvant mettant une réaction hétérogène dans un système fermé en présence des précurseurs solides. Le mélange réactionnel est chauffé à une température comprise entre 100 et 300°C et une pression interne pouvant atteindre 150 bars. La synthèse hydrothermale est une méthode non coûteuse et très simple à réaliser [27].

VI-2-2 Synthèse sol-gel

La méthode sol-gel est une voie de chimie douce permettant l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (couche mince, poudre, fibre, etc...). Elle implique la transition d'un système de l'état liquide « sol » à l'état solide « gel ». L'état liquide peut être constitué d'entités moléculaires ou de particules colloïdales [28] généralement obtenues à partir de sels métalliques ou de composés organométalliques. La transformation de l'état liquide à l'état solide se fait par des réactions chimiques d'hydrolyses, de condensations et de polymérisations à basses températures. Le solide obtenu est un réseau tridimensionnel à viscosité infinie appelé gel. Le gel humide est généralement séché puis calciné. La calcination sert aussi à décomposer les groupes alkoxydes ou les carbonates et permet le réarrangement de la structure du solide et sa cristallisation. L'attrait pour cette méthode est dû aux divers avantages :

- ✚ La pureté chimique des matériaux obtenus,
- ✚ La synthèse de poudres très fines,
- ✚ Des méthodes de mise en forme variées, dont l'élaboration de couches minces [29].

VI-2-3 Synthèse de co-précipitation

La synthèse par Co-précipitation est une méthode très utilisée car elle possède un dispositif simple. Elle permet d'obtenir des produits par précipitation simultanée de deux ou plusieurs

cations métalliques, des hydroxydes ou des sels organométalliques en utilisant des agents précipitant. Cette technique possède des avantages tels que :

- L'homogénéité du mélange de sels obtenu lors de la précipitation, haute pureté du produit.
- Faible coût et dispositif simple.
- Elle permet d'obtenir une surface spécifique de produits importante et de contrôler la morphologie des produits.

Conclusion

Dans cette partie, Nous avons présenté des généralités sur les capteurs d'humidité ainsi que leurs différents types. Nous avons présenté également une synthèse théorique sur les propriétés de ZnO et le chitosane.

Chapitre II :
Procédés de synthèse
et techniques de caractérisation

Introduction

Dans ce chapitre nous détaillons la méthode d'élaboration des nanoparticules de (ZnO) appelée « méthode sol gel », par la suite nous présenterons les différentes techniques de caractérisation utilisées dans notre étude.

I-Procédé de synthèse de nanopoudres de ZnO :

Dans ce travail, nous avons utilisé le procédé sol-gel pour synthétiser les nanopoudres d'oxyde de zinc.

Les réactifs utilisés pour la synthèse de ZnO et leurs caractéristiques sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau II-1 : Caractéristiques des réactifs chimiques utilisés

Produits	Formule chimique	Pureté (%)	Température de fusion (°C)	Fournisseurs
Nitrate de Zinc	$Zn(NO_3)_2$	98%	110	Sigma Aldrich
Amidon	$(C_6H_{10}O_5)_n$	99 %	200	Biochem chemopharma

Protocole expérimental

Dans un bécher contenant 50mL d'eau distillée, on dissout 22g de nitrate de Zinc sous agitation pendant 30 minutes à température ambiante.

Pendant ce temps, on prépare une deuxième solution par dissolution de 10g d'amidon dans 150 mL d'eau distillée à une température de 75°C pendant 30 minutes. La solution de nitrate de Zinc est ensuite ajoutée goutte à goutte à la solution d'amidon tout en maintenant l'agitation pendant 22 heures.

Le mélange réactionnel est séché dans une étuve à 100°C pendant 3 heures, puis calciné à une température de 600°C pendant 3 heures.

La poudre ainsi obtenue est broyée soigneusement à l'aide d'un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine bien dispersée.

Les différentes étapes de synthèse sont regroupées dans l'organigramme suivant Figure II-1).

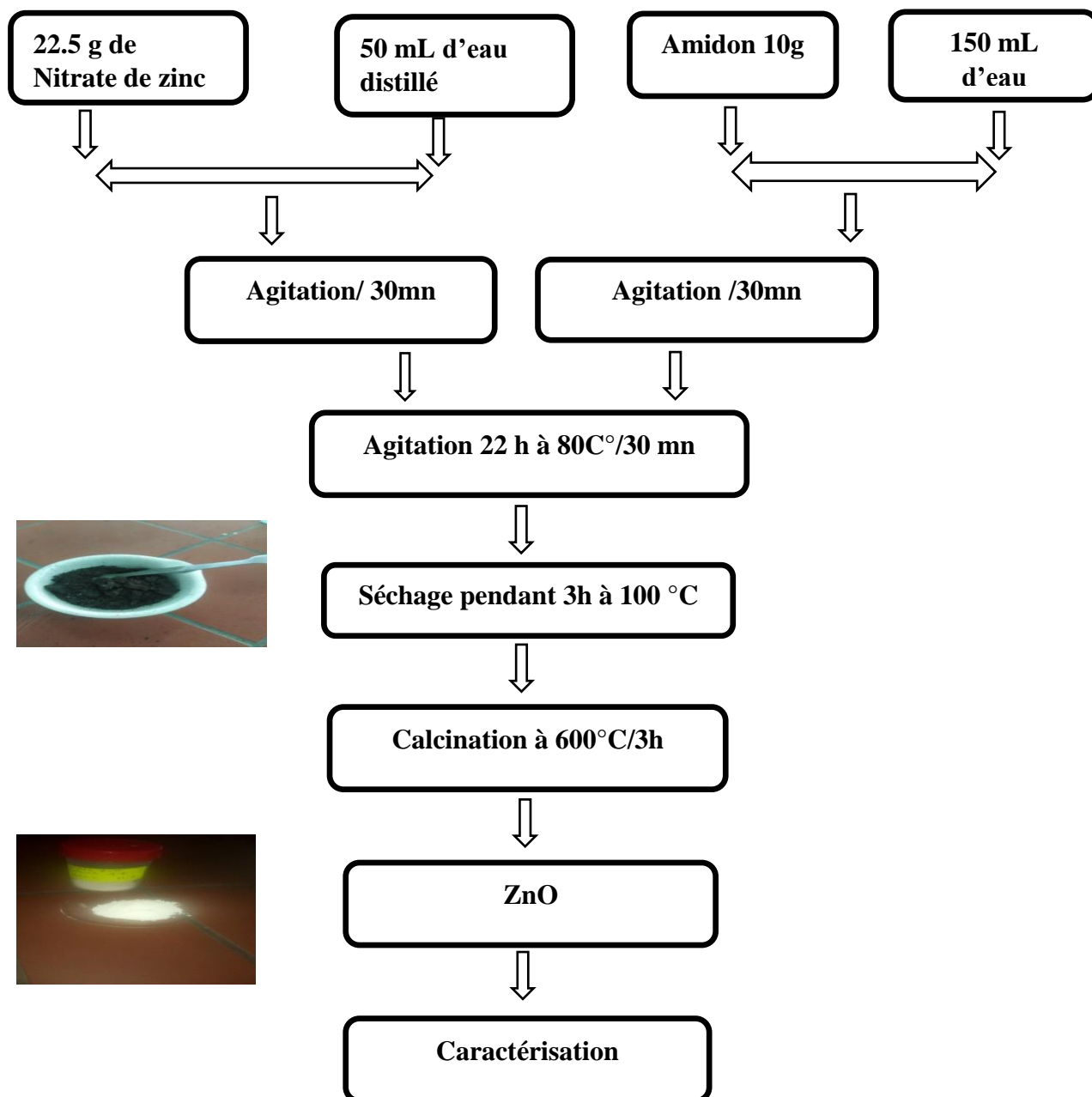


Figure II-1: Organigramme de synthèse de la poudre ZnO par voie sol-gel.

I-2Préparation de la solution de chitosane

Dans un bécher contenant 20 mL d'acide acétique, on a introduit 0.15g de chitosane. La solution est ensuite placée sur une plaque d'agitation pendant trois heures à température ambiante.

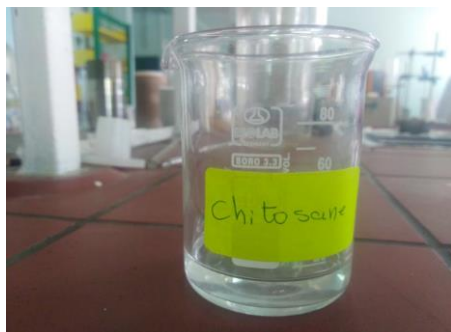


Figure II-2 : Solution de chitosane



Figure II-3 : Poudre de chitosane

II- Techniques de caractérisation

II-1 Spectroscopie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une technique d'analyse quantitative, elle fournit généralement peu de renseignements sur la structure chimique d'un matériau, mais elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon comme la transmission et l'absorption de la lumière ainsi que l'estimation du gap optique. La spectroscopie ultraviolet-visible mettant en jeu des photons incidents dont les longueurs d'ondes sont dans le domaine de l'ultraviolet (200nm-400nm), du visible (400nm-750nm) ou du proche infrarouge (570nm-1400nm).

Elle est généralement utilisée pour déterminer l'entité quantitative des métaux de transition et les composés organiques fortement conjugués en utilisant la loi de Beer Lambert.



Figure II-4 : Photographie de l'appareil UV visible

II-2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans la gamme infrarouge des radiations électromagnétiques. C'est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'identification des molécules organiques et

Chapitre II : Procédés de synthèse et techniques de caractérisation

Inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Classiquement l'étude d'un échantillon est réalisée entre 400 et 4000 cm^{-1} . On observe ainsi des bandes de transition, pouvant correspondre à plusieurs modes de vibration.

Les vibrations d'élongation (ν) : On distingue ; des élongations symétriques et des élongations antisymétriques.

Les vibrations de déformation (δ).

Deux types d'informations peuvent être tirés des spectres obtenus :

a- Qualitatifs: Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.

b- Quantitatifs: l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.

Nos échantillons sont analysés en utilisant un Spectromètre FTIR- **IRAffinity-1S**



Figure II-5: Photographie du microscope infrarouge à transformée de Fourier IRAffinity-1S

II-3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est principalement utilisée pour déterminer la morphologie des particules et estimer leurs tailles, mais aussi les éléments présents au sein de l'échantillon. Son principe est basé sur l'interaction électrons matière. Dans une enceinte maintenue sous vide, un faisceau d'électrons produit par un canon à électrons (cathode) est dirigé puis focalisé sur la surface de l'échantillon. Ce dernier provoque lors de son impact un ensemble de phénomènes dans l'échantillon, tels que : l'émission des électrons secondaires,

Chapitre II : Procédés de synthèse et techniques de caractérisation

L'appareil utilisé est de type PHILIPS ESEM XL 30, équipé d'un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).



Figure II-6 : Microscope électronique à balayage

II-4 Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance apparaît comme une méthode de choix dans différents secteurs de recherches tel que l'étude des propriétés des réactions chimiques, corrosion et caractérisation des diélectriques. Cette technique permet de déterminer entre autres la capacité C et l'impédance Z en fonction de la fréquence du signal d'entrée. Son principe est basé sur l'application d'une perturbation sinusoïdale de potentiel ou de courant à l'échantillon, et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage de courant de réponse. Ainsi il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits linéaires composés de résistances, condensateurs et d'inductances traduisant le caractère résistant ou capacitif du matériau.



Figure II-7 : Impédance mètre HP 4284A

III Conception des capteurs d'humidité

III-1 Préparation des solutions salines

Nous avons préparé des solutions salines en faisant dissoudre des sels minéraux dans l'eau distillée versées dans des flacons hermétiques. La valeur de l'humidité relative est déterminée en utilisant un thermo-hygromètre

Le tableau suivant regroupe les différentes solutions salines utilisées avec le taux d'humidité correspondant.

Tableau II-2 : Les solutions salines et les taux d'humidité correspondants

Solutions salines	Gel de silice	MgCl ₂	Mg(NO ₃) ₂	NaCl	KCl	KNO ₃
Taux d'humidité (%)	10	30	60	70	80	90



Figure II-8 : Solutions salines utilisées pour le capteur d'humidité

III-2 Préparation des capteurs

On a déposé trois types des couches sensibles ; chitosane/ZnO(0%, 1%, et 3%) sur des électrodes de type spirale.

Les différentes étapes suivies pour la fabrication des trois capteurs d'humidité à base de chitosane -x% ZnO avec (x= 0%, 1% et 3% ZnO) sont les suivantes :

- Une masse $m=0.15$ g des solutions de chitosane est mélangé avec la masse nécessaire de ZnO puis étalée sur l'électrode pour obtenir le capteur à base de chitosane ;
- Les capteurs sont ensuite séchés à l'aide d'une plaque chauffante.

Chapitre II : Procédés de synthèse et techniques de caractérisation

Les mesures des propriétés de détection d'humidité sont effectuées par l'introduction des capteurs dans les solutions salines, puis les deux fils des structures sont branchés aux électrodes de l'impédance-mètre qui nous permettra de prélever les valeurs de l'impédance, les pertes diélectriques et la capacité.



Figure II-9 : (a) capteur à blanc. (b) capteur recouvert de film de chitosane, (c) Chitosane-1% ZnO et (d) chitosane 3% ZnO

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode de synthèse de ZnO et les différentes techniques de caractérisation adoptées dans notre étude.

Chapitre III :

Résultats et discussion

Dans ce chapitre nous allons présenter la caractérisation morphologique et structurale de la poudre ZnO synthétisée par voie sol gel et du chitosane, ensuite nous présenterons l'évaluation de la réponse des capteurs d'humidité relative. Nous réaliserons aussi une étude comparative afin de connaître l'effet d'associer les nanoparticules de ZnO dans la matrice chitosane sur la sensibilité des capteurs d'humidité.

I- Caractérisation de la poudre ZnO

I-1 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

La figure III-1 présente les particules sont agglomérées en amas repartis aléatoirement.

Ces amas permettent clairement d'observer que la poudre ZnO est constituée de grains dont la morphologie est globalement sphéroïdale [30].

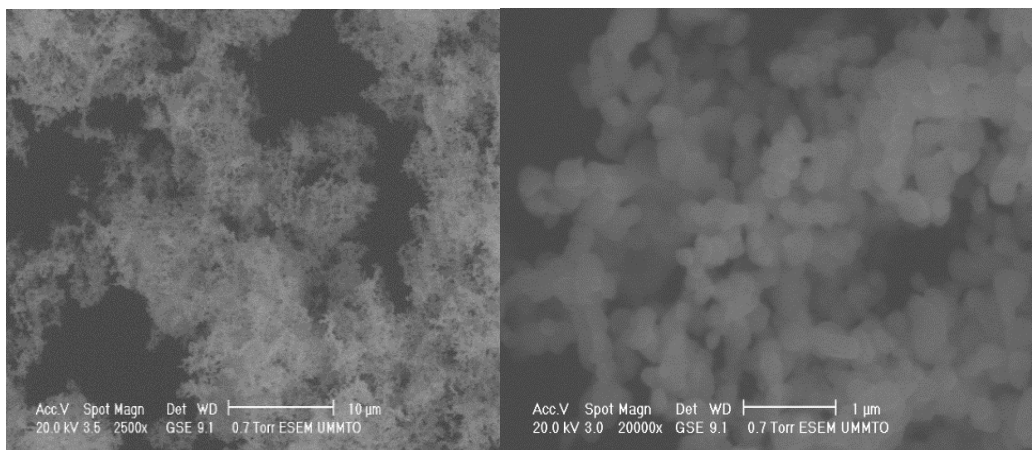


Figure III-1 : Images de microscopie électronique à balayage MEB de la poudre ZnO

I-2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

La figure III.2, montre le spectre FTIR de la poudre ZnO calcinée.

Le spectre FTIR de la poudre ZnO calcinée montre la présence d'une bande à 622 cm^{-1} attribuable au mode de vibration de ZnO.

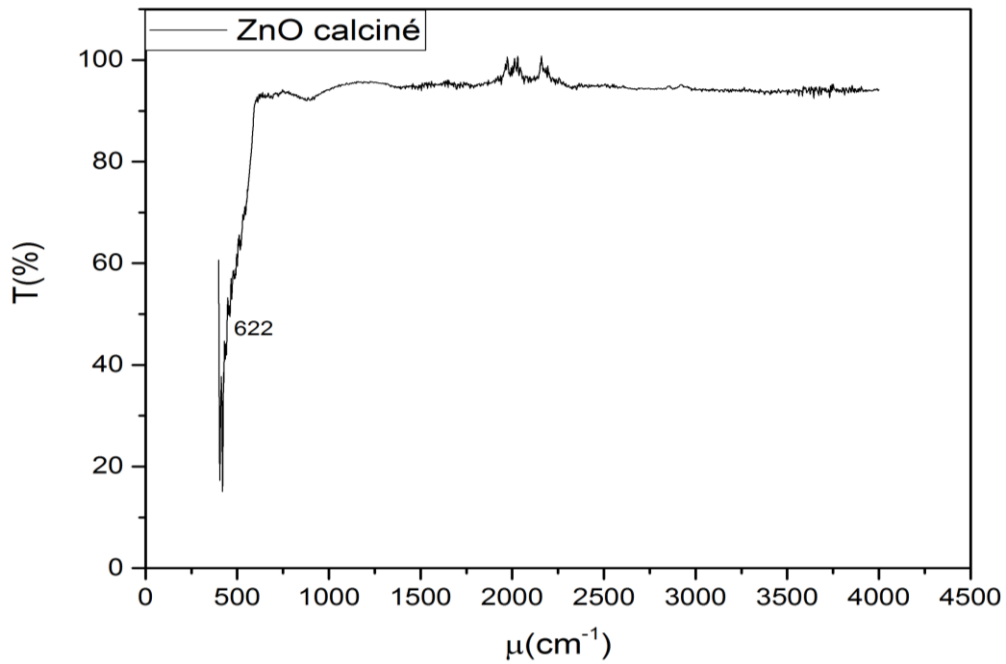


Figure III-2 : SpectreFTIR deZnO

I-3 Spectroscopie UV-Visible

La Spectroscopie d'absorption UV-Visible est largement utilisée comme technique pour examiner l'optique des propriétés de certaines particules nanométriques.

La figure III-3 illustre le spectre d'absorption de ZnO.

On observe un pic d'absorption à 375.35 nm, qui peut être attribué à l'absorption intrinsèque de la bande interdite de ZnO dans le cas des transitions d'électrons de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC).

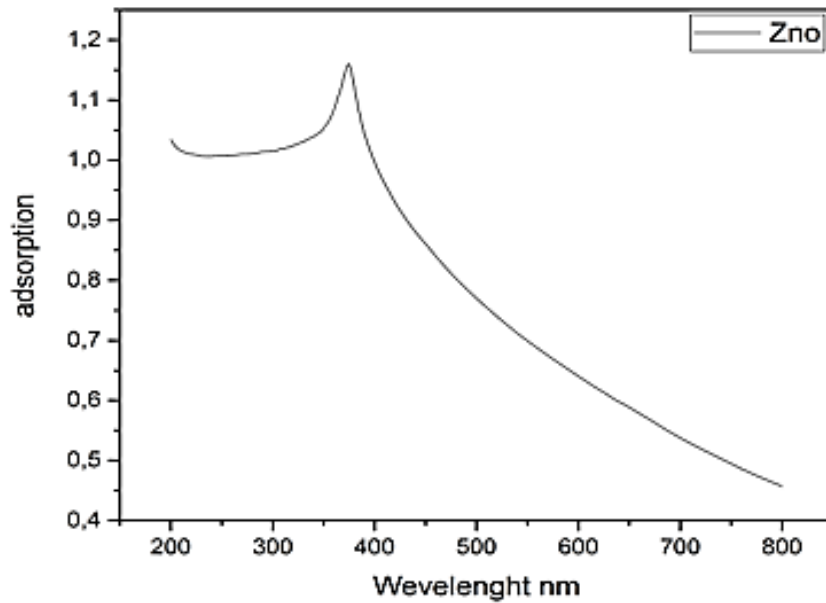


Figure III-3 : Spectre d'adsorption UV-Visible de la ZnO

II- Caractérisation de chitosane

II-1 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Les images obtenues par microscopie à balayage du chitosane sont représentées sur la figure III-4 ces clichés MEB montrent qu'un aspect filamenteux composé de plusieurs fibres liées entre elles.

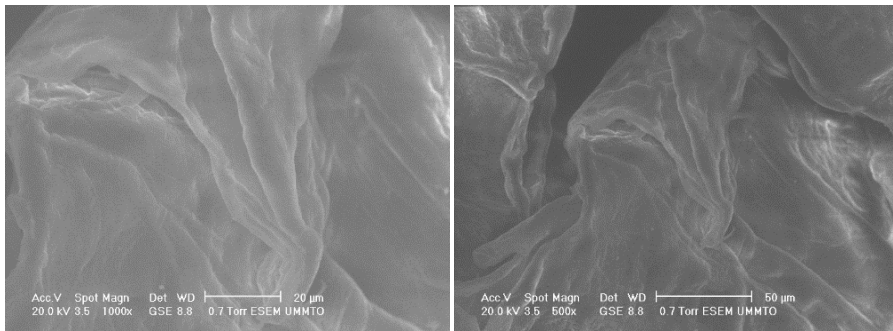


Figure III-4 : Images MEB de chitosane

II-3 par spectroscopie infrarouge

La figure III.5 illustre le spectre FTIR du chitosane

Tableau III-1 : Principales bandes d'absorption FR du chitosane synthétisé et leurs groupements attribués [32].

Fréquences (cm ⁻¹)	ATTRIBUTION
3280	Vibrations d'élongation de N-H et O-H
2920-2874	Vibration d'élongation de C-H et -CH ₂
1650	Vibration d'élongation de C=O
1560	Vibrations de déformation de N-H
1060	Vibration d'élongation de C-O-C

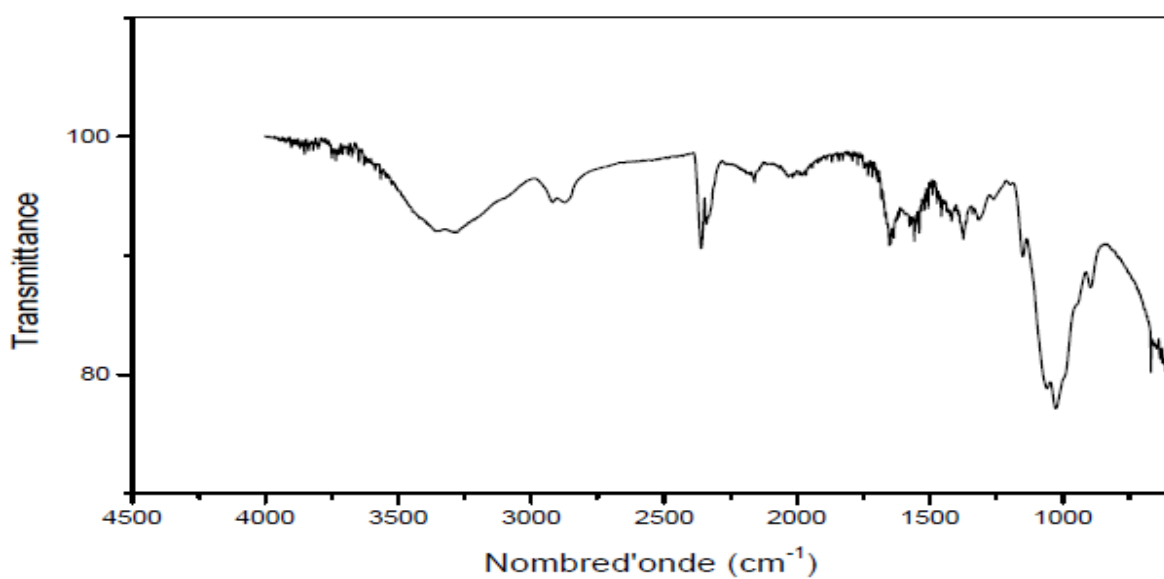


Figure III-5: Spectre Infra-Rouge du chitosane

III- Propriétés de détection des couches sensibles

III-1 Variation de la capacité en fonction du Taux d'humidité relative

a) Effet du taux de charge de ZnO

La figure (III-6) illustre l'évolution de la capacité des couches sensibles en fonction du taux d'humidité relative. Elle révèle que la capacité des trois capteurs d'humidité est très faible dans la gamme d'humidité de (10 à 60 %). On remarque aussi que la capacité du capteur à base de chitosane/ 3% ZnO commence à augmenter à partir de 60% par contre la capacité du capteur à base de chitosane / 1% ZnO augmente à partir de 70%, tandis que le capteur à base de chitosane pur reste pratiquement constante.

A partir de ces résultats on peut conclure que l'ajout des nanoparticules d'oxyde de zinc à dans la matrice chitosane améliore considérablement la capacité de détection de notre capteur.

L'augmentation de la capacité est due à l'augmentation du nombre de molécules de vapeur d'eau adsorbées à la surface des couches sensibles. Ceci peut être expliqué par :

- Le caractère conducteur de ZnO qui contribue à l'augmentation de la conductivité de ce capteur en présence des molécules de la vapeur d'eau.
- L'apparition des sites actifs tels que les défauts et les hétérojonctions qui peuvent être créés aux interfaces nanoparticules de chitosane/ ZnO[33].

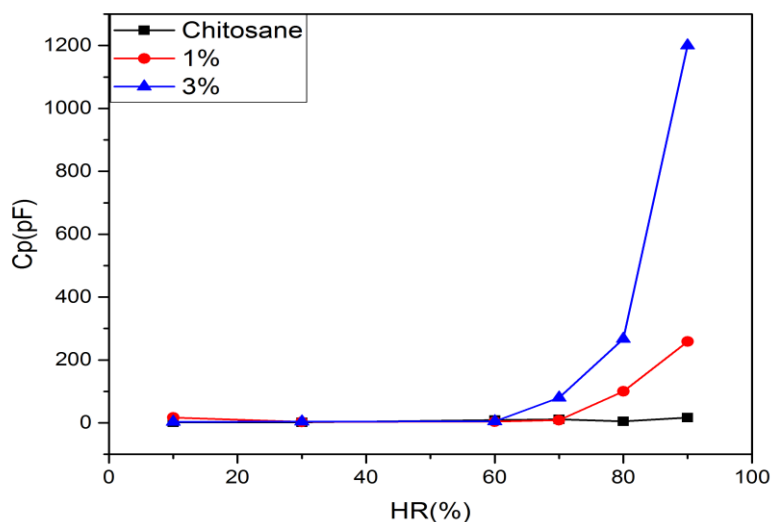


Figure III-6 : Variation de Cp en fonction de l'humidité relative des capteurs à base de, chitosane pur, chitosane /ZnO (1 et 3%) à 1 kHz

b) Effet de la fréquence :

La figure (III-7) montre l'évolution de la capacité en fonction de l'humidité relative à différentes fréquences des couches sensibles à base de chitosane pur (Figure III-8-a), chitosane/ 1% ZnO (Figure III- 8-b) et chitosane /3% ZnO.

Les résultats obtenus indiquent que la capacité des couches sensibles augmente avec l'humidité relative dans la gamme des basses fréquences de (1 kHz). Cependant pour les hautes fréquences de (10 à 100 kHz) la capacité varie faiblement avec l'humidité relative.

Ce comportement est dû probablement à la polarisation des molécules d'eau absorbées par les couches sensibles qui suivent la variation du champ électrique aux basses fréquences, par contre pour des fréquences élevées la direction du champ électrique change rapidement, par conséquent la polarisation des molécules d'eau ne peut pas rattraper sa direction.

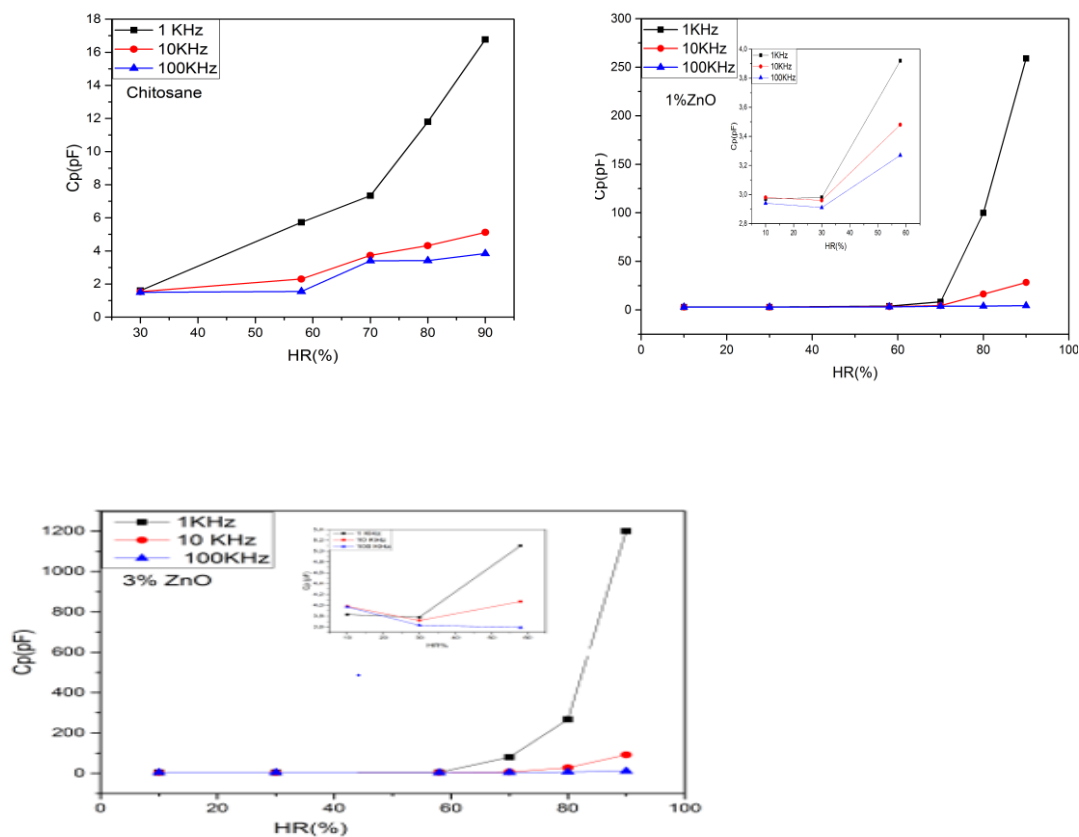


Figure III-7 : Variation de C_p en fonction de RH (%) à différentes des fréquences pour les différents capteurs d'humidité.

III-2 La sensibilité en fonction de l'humidité relative des couches sensibles

Dans ce travail, nous avons calculé la sensibilité des capteurs d'humidité en utilisant la relation suivante (l'équation (III-1)) :

$$S = \frac{C_x - C_{10}}{C_{10}} * 100 \dots \dots \dots (III - 1)$$

- ✓ C_x : Capacité au niveau x d'humidité relative.
- ✓ C_{10} : Capacité au niveau d'humidité 10%.
- ✓ S : Sensibilité.

On observe sur la figure (III-8) que la sensibilité augmente avec l'augmentation du taux d'humidité relative, cela peut s'expliquer par l'augmentation du nombre des molécules d'eau qui s'adsorbent à la surface des capteurs. Ces molécules d'eau constituent des dipôles capables de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique [38-39].

D'autre part, on constate que la sensibilité des capteurs à base de chitosane/ZnO commence à 60% tandis que celle du capteur à base chitosane pur est un peu tardive à 70%.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (III-1), ils montrent clairement que l'ajout des nanoparticules de ZnO dans la couche sensible de notre matrice engendre l'amélioration de la sensibilité des capteurs, On peut conclure que les nanoparticules de ZnO sont considérées comme un chemin fondamental pour transporter les électrons libérés par les molécules d'eau adsorbées vers les électrodes.

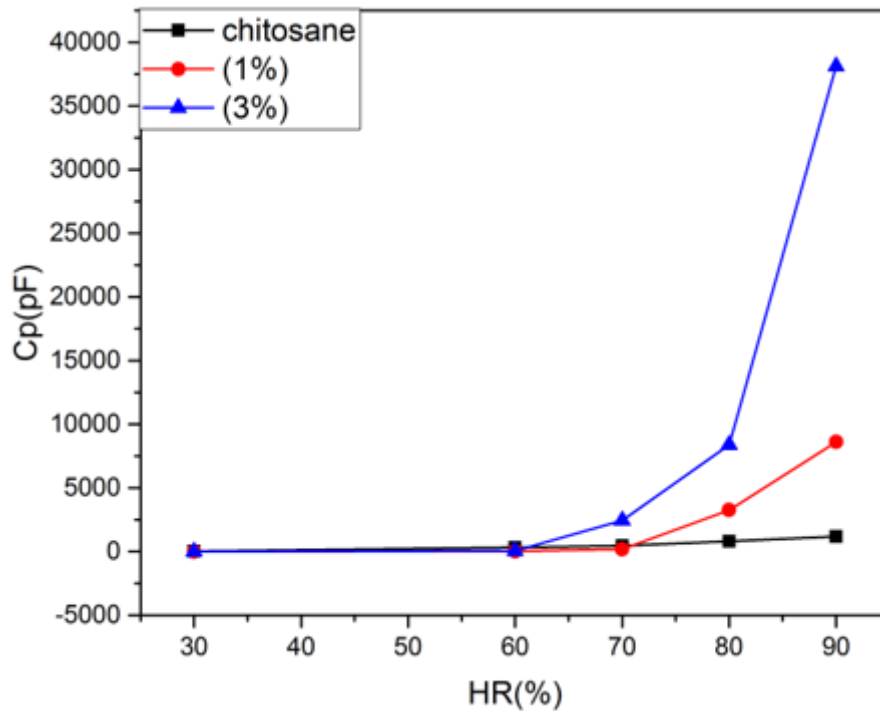


Figure III-8 : Variation de la sensibilité des capteurs à base de chitosane pur, chitosane/1%ZnO, chitosane / 3% ZnO à 1kHz

Tableau III-2 : Valeurs de la sensibilité en fonction de l’humidité relative pour trois bio composites.

HR(%)	30	60	70	80	90
Pur	23.08	340.80	464.62	807.69	1190.00
Chitosane /1%ZnO	0.34	31.99	182.82	3267.04	8620.54
Chitosane /3%ZnO	19.43	62.42	2447.77	8393.64	38116.56

III-3 Cycles d’hystérésis des capteurs :

L’hystérésis est utilisée pour estimer la fiabilité des capteurs d’humidité, elle est obtenue en effectuant l’adsorption puis la désorption dans la même gamme d’humidité. Elle est définie comme l’écart maximal entre les courbes d’absorption et de désorption et, est calculée à l’aide de l’équation (III-2) :

$$E (\%) = \frac{C_{des} - C_{ads}}{s} * 100 \dots \dots \dots (III-2)$$

Avec :

- $C_{des}-C_{ads}$: l'écart maximal entre l'adsorption et la désorption
- S : la valeur de la sensibilité à HR correspondant à $(C_{des}-C_{ads})$.

La variation de la capacité selon les niveaux croissant et décroissant d'humidité (hystérésis) de chitosane /ZnO ($x=1\%$ et 3%) à 1 kHz est illustrée sur la figure ci-dessous :

L'obtention de boucles d'hystérésis étroites signifie que le processus d'adsorption est réversible, c.-à-d. toutes les molécules adsorbées à la surface de la couche sensible sont désorbées, ce qui est dû probablement au fait que les molécules d'eau sont faiblement liées à la surface des capteurs, donc elles sont physiquement adsorbées. Or, on constate que pour quelques valeurs d'HR les courbes de désorption sont au-dessus de celle d'adsorption, ce qui indique que le processus de désorption est plus lent par rapport à l'adsorption, ceci peut être expliqué par la condensation capillaire des molécules d'eau dans les pores présents à la surface des particules.

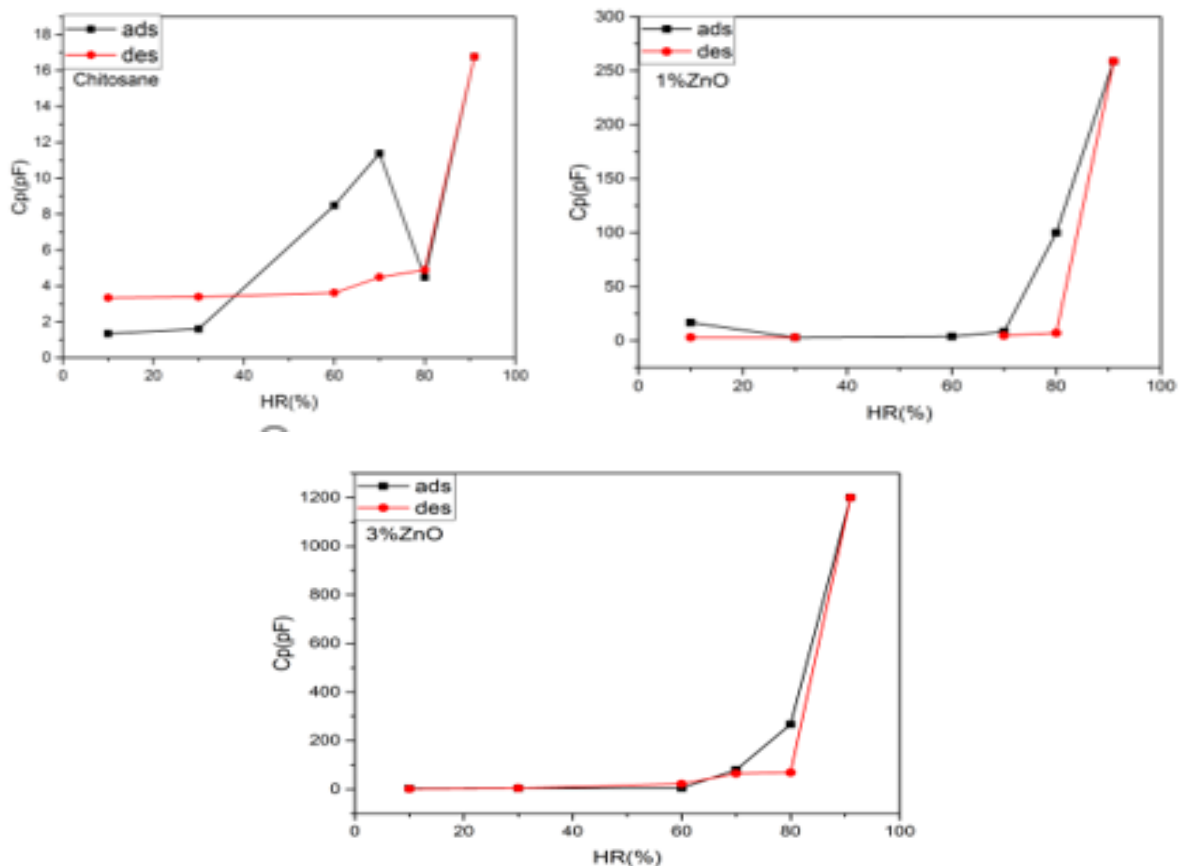


Figure III-9 : Variation de la capacité selon les niveaux croissant et décroissant d'humidité (hystérésis) de chitosane/ZnO ($x=1\%$ et 3%) à 1 kHz.

IV- Diagramme de Nyquiste :

IV-1 Capteur à base de chitosane pur :

La figure (III-10) représente les diagrammes de Nyquiste pour le capteur à base de chitosane, selon le domaine de HR (%) étudié on peut départager trois phénomènes :

Dans l'intervalle (10%-30%), on observe l'apparition d'un arc de très grand rayon de courbure de sorte qu'il ressemble à une ligne, synonyme de la formation d'une première couche discontinue des molécules d'eau chimisorbées à la surface (figure III-10).

Lorsque RH(%) augmente à 60% le demi-cercle est visible et le rayon de courbure de l'arc diminue, dans ce cas on a beaucoup de molécules d'eau adsorbées à la surface, et la conduction ionique contribue dans le processus de transfert de charge, avec l'augmentation de l'humidité la conduction ionique augmente et l'impédance intrinsèque diminue. Les couches d'eau physisorbées (figure III-10) présentent progressivement un comportement semblable à celui d'un liquide, il se produit un saut de protons entre les molécules d'eau adjacentes, avec un transport de charge par une réaction en chaîne dite de Grotthuss (figure (III-10)), et la conduction ionique devient prédominante.

Lorsque l'humidité relative augmente (70%-80%-90%), une ligne droite a été observée aux basses fréquences. Ce phénomène représente le comportement de Warburg, qui est attribué au processus de diffusion des ions à l'interface matériau de détection/électrode

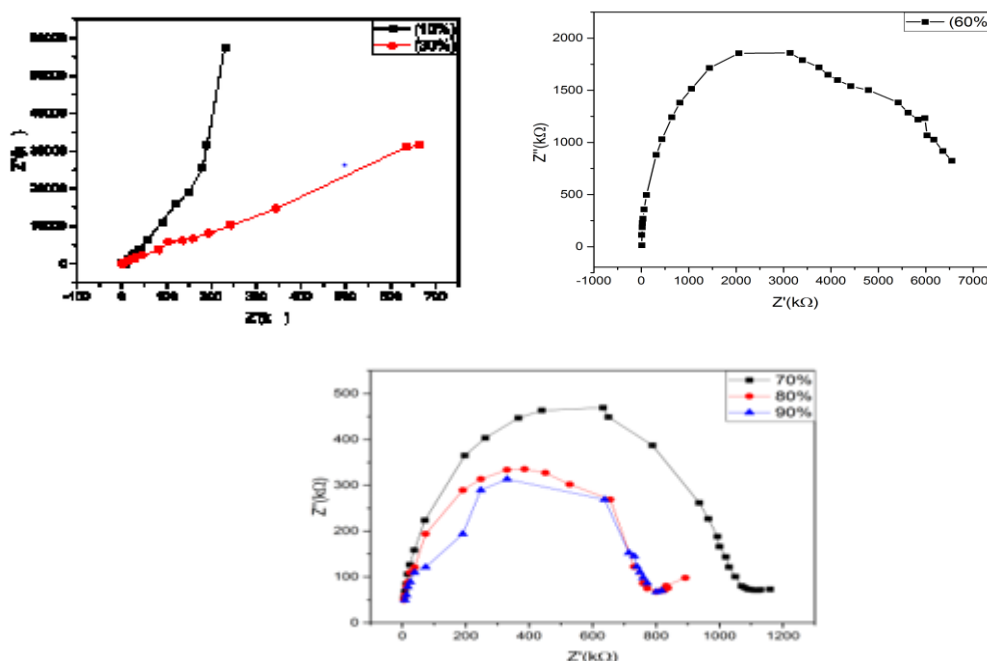


Figure III-10 : Diagramme de Nyquiste pour le chitosane sous différentes HR (%)

IV-2 Capteur à base du composite Chitosane/ZnO

Les deux figures (III-11) et (III-12) représentent les diagrammes de Nyquist superposés pour les capteurs à base de chitosane/ZnO sous différentes valeurs d'humidité HR (%). Une diminution de l'impédance des capteurs et un changement de comportement ont été observés avec l'augmentation du taux du ZnO dans le composite, Le demi-cercle apparait a 60% dans les capteurs à base de chitosane/ZnO (1%) et (3%). Dans ce cas, la formation de plusieurs couches physisorbées des molécules d'eau favorise d'avantage la conduction ionique et la pénétration des protons dans le film (chitosane/ZnO) entrainant ainsi une forte diminution de l'impédance des capteurs. Cependant pour (80% et 90%) de HR (%) les courbes Nyquist indiquent une ligne à l'extrémité arrière du cercle caractéristique de phénomène de diffusion des molécules d'eau entre la couche sensible et les électrodes.

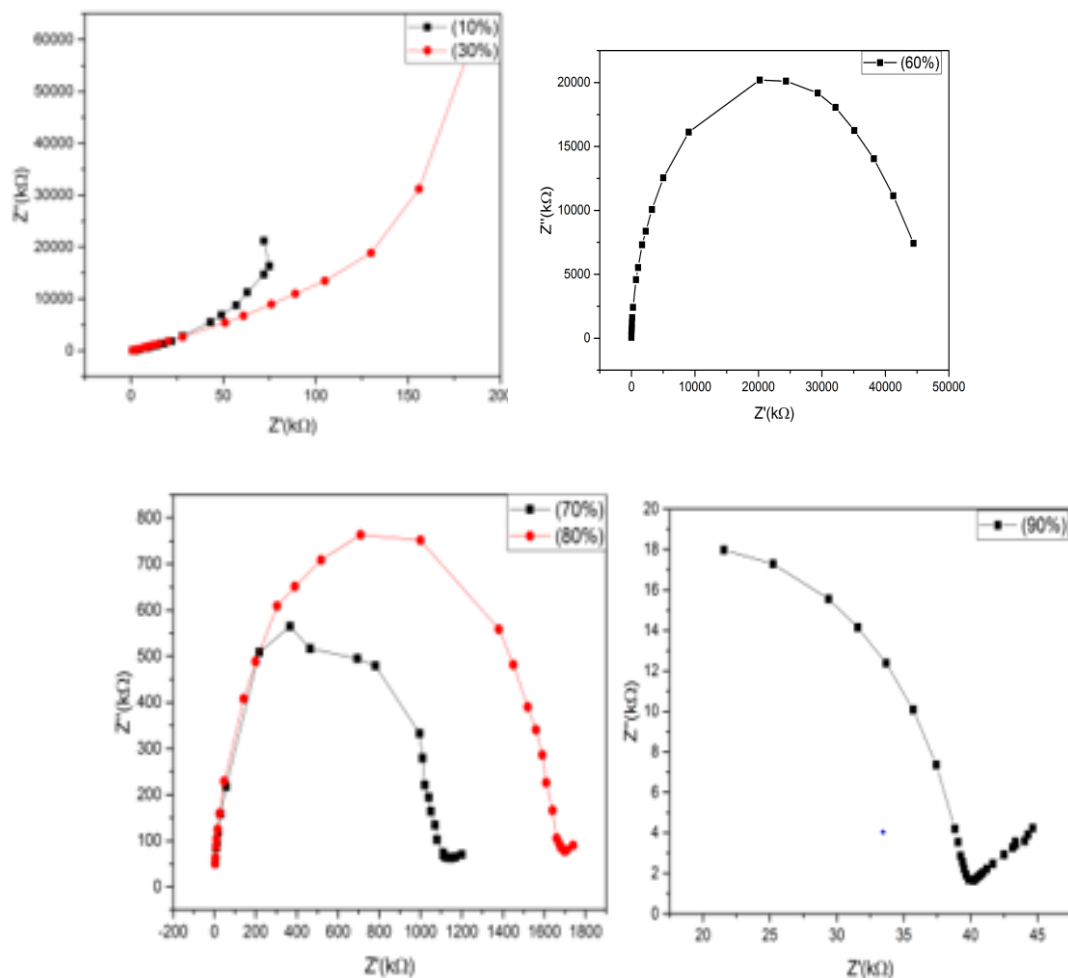


Figure III-11 : Diagramme de Nyquist superposé pour le 1% chitosane/ZnO sous différentes HR (%)

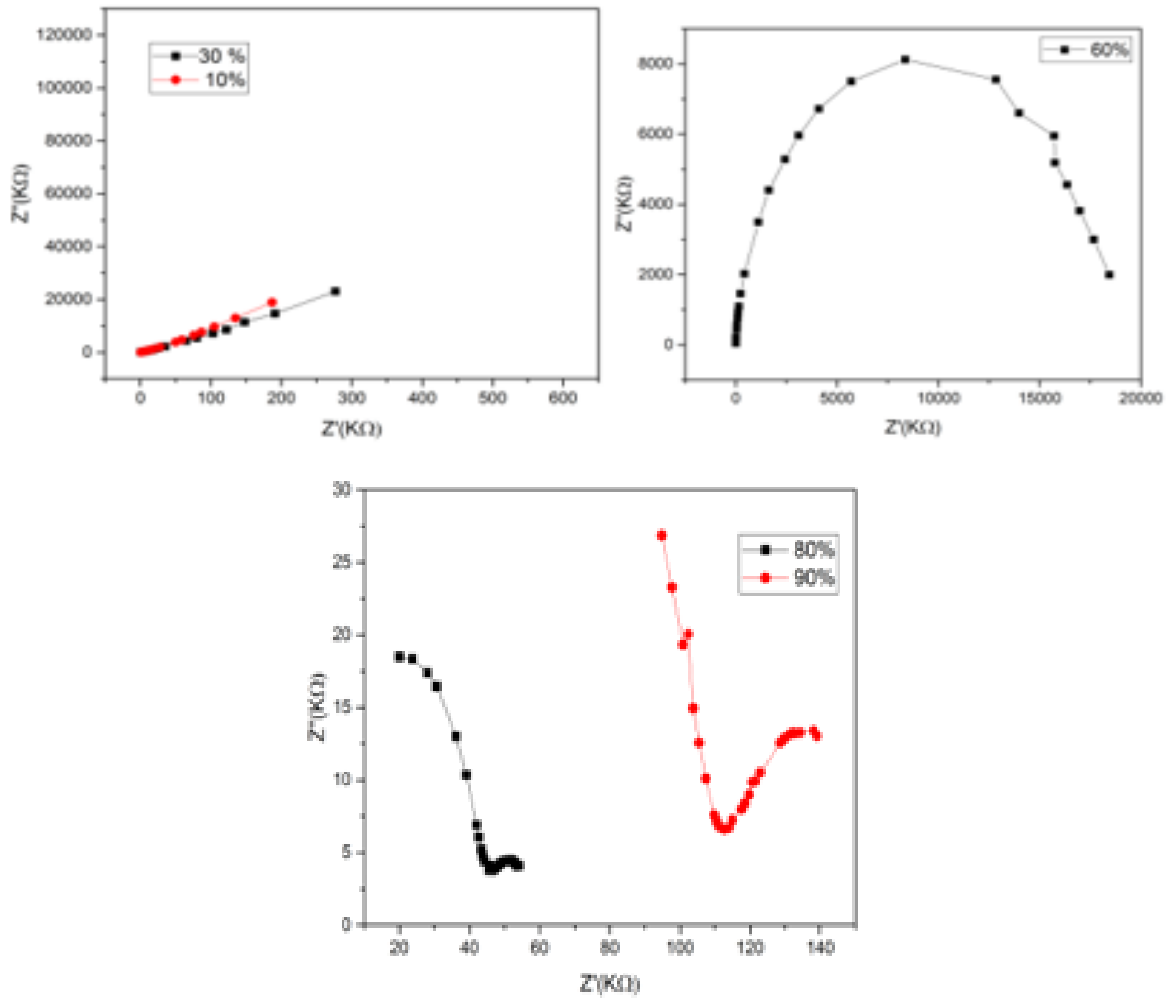


Figure III-12 : Diagramme de Nyquist superposé pour le chitosane/ZnO(3%) sous différentes HR(%)

Conclusion

Dans cette étude nous avons procédé à une série de mesures électriques en fonction dutaux d'humidité. Nous avons constaté que la capacité varie en fonction de l'humidité et dela fréquence. Dans ce chapitre nous avons mis en évidence l'effet dutaux de charges de ZnO sur les propriétés électriques du matériau.

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons élaboré des nanopoudres de ZnO par voie sol-gel en utilisant un biomatériau (l'amidon). La poudre synthétisée a été mélangée avec le chitosane pour la préparation des capteurs d'humidité.

Le travail a été effectué en deux parties.

Au cours de la première partie, nous avons procédé à la caractérisation de la poudre d'oxyde de zinc et du chitosane par la microscopie électronique balayage (MEB), par spectroscopie UV-Visible et par spectroscopie infrarouge (FTIR).

Les résultats des analyses UV-visible relatif à l'oxyde de zinc ont révélé la présence d'un pic à 382.1 nm attribué à l'absorption intrinsèque de la bande interdite, ce qui confirme que le produit synthétisé n'est autre que ZnO.

La caractérisation par la spectroscopie FTIR de chitosane a montré la présence des principaux pics caractéristiques du chitosane.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié le comportement diélectrique et électrique des biocomposites chitosane/ZnO vis-à-vis de l'humidité. Pour cela, des couches minces de ces poudres ont été déposées sur des électrodes de type spirale, les mesures de capacité ont été effectuées à des taux d'humidité relatifs allant de 15% à 90% sous différentes valeurs de fréquences (1 kHz, 10 kHz et 100 kHz).

L'étude de l'effet de l'ajout des nanoparticules de ZnO (1% et 3%) dans la matrice chitosane a montré que les valeurs de la capacité du capteur à base du composite chitosane/ 3% ZnO et chitosane / (1%) ZnO augmentent d'une façon significative quand l'humidité relative atteint un taux de 60% et 70% respectivement. Tandis que celles du capteur à base de chitosane pur varient faiblement. D'autre part, nous avons constaté aussi l'augmentation des valeurs de la capacité du capteur à base du composite chitosane/(3%) ZnO est plus importante par rapport au capteur à base du composite chitosane / (1%) ZnO, On peut dire que, l'ajout des nanoparticules de ZnO a amélioré les propriétés de détection d'humidité du chitosane.

Les résultats expérimentaux pour tous les capteurs d'humidité élaborés indiquent que la capacité augmente avec l'augmentation d'HR dans la zone des basses fréquences, cependant, pour les hautes fréquences, la capacité varie faiblement avec l'humidité.

En terme de sensibilité, l'incorporation des nanoparticules ZnO a amélioré la sensibilité de nos capteurs. Elle passe de (1190 %) pour le capteur d'humidité à base de chitosane pur, à

(8620.54%) pour le capteur à base de chitosane / (1%) ZnO pour atteindre (38116.56%) lorsque l'on ajoute (3%) de ZnO.

Chitosane/ZnO (1%) et chitosane /ZnO (3%), respectivement. Il a été attribué à la pénétration de ces dernières dans les pores présents dans le film de chitosane.

L'impédance électrique complexe (SIC) des capteurs a été mesurée à différents niveaux d'humidité relative sous différentes fréquences. Pour le capteur à base de chitosane pur, aux basses valeurs d'humidité (10%-30%) nous avons enregistré l'apparition d'un arc de très grand rayon de courbure, ceci a été attribué à la formation d'une première couche discontinue de molécules d'eau chimisorbées à la surface, ceci nous a permis de déduire que l'impédance mesurée correspond à l'impédance intrinsèque du film de détection. Tandis qu'aux hautes valeurs d'humidité (60% et 70%) on a observé l'apparition d'un demi-cercle complet, ce qui a été expliqué par l'augmentation du nombre de molécules d'eau adsorbées à la surface. Nous avons supposé alors que dans cet intervalle d'HR la conduction ionique est le mécanisme prédominant. Cependant lorsque l'humidité relative augmente à (80% et 90%) une ligne droite a été observée aux basses fréquences. Ce phénomène représente le comportement de Warburg, qui a été attribué au processus de diffusion des ions à l'interface matériau de détection/électrodes.

Nous avons constaté l'apparition de la droite de Warburg pour chitosane /ZnO (3%), à un taux d'humidité plus bas par rapport à chitosane / (1%) ZnO, ce qui a été attribué à une adsorption plus accentuée des molécules d'eau à la surface ainsi qu'au caractère conducteur de ZnO.

D'après les résultats de cette étude, nous pouvons conclure que l'incorporation des nanoparticules d'oxyde de zinc dans la matrice chitosane permet de développer un nouveau biocomposite fonctionnel ayant une excellente sensibilité à l'humidité relative.

Références bibliographiques

- [1] F. Mechid, Etude des caractérisations d'un capteur d'humidité a base biocomposite kératine/Ag, mémoire master, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou 2020.
- [2] H. Hamouche, Etude et caractérisation des fibres keratiniques obtenus par hydrolyse alcaline de lain du mouton, journal of Materials of processes and environment 2019.
- [3] Ravi Kumar, M. N. V. A review of chitin and chitosan applications. Reactive and Functional Polymers, 46(1), p 1-27, 2000.
- [4] B. Barkati, contribution à l'étude de la réponse du capteur d'humidité, mémoire de master en science et technologie électronique, juin 2016.
- [5] S. Ghanem, caractérisation des matériaux en couches minces d'oxyde de zinc pour application captures thèse de doctorat Université Constantine, 2008.
- [6] Z.M. Rittersma, A. Splinter, A. Bödecker, W. Benecke, A novel surface micro machined capacitive porous silicon humidity sensor, Sens. Actuators B, Vol. 68, p 210-217, 2000.
- [7] Nguyen Thi Thu Ha, Dao Khac an, Phan Viet Phong, Pham Thi Mai Hoa, Le Hoang Mai, Study and performance of humidity sensor based on the mechanical–optoelectronic principle for the measurement and control of humidity in storehouses», Sensors and ActuatorsB, Vol. 66, p 200-202,2000.
- [8] H. Kermoun , l. Benziada-taïbi , n. Boutarek-zaourar , caractérisation de la composition $Ca_{0.85}Sr_{0.15}Ti_{0.9}O_3$, 2017.
- [9] Delphine Rutot, Philippe Dubois. Les bio polymères biodégradables : l'enjeu et de demain, 2004.
- [10] Nathalie Jarraux. les biopolymères différentes familles, propriétés et application, 10 octobre 2008.
- [11] Donald Voet et J.G. Voet. Biochimie, 2012
- [12] Moorjani, MN, Achutha, V, & Khasim. Parameters affecting the viscosity of chitosan from prawn waste. Journal of food science and technology, 12, D. I. p 187-189, 1975
- [13] Blair D E., SchuttelkopfAW., Shrestha B., TokuyasuK., Withers SG., Et van Alten DM. Structure and mechanism of chitin deacetylase from the fungal pathogen *Colletotrichum lindemuthianum*. Biochemistry 45,p 9416-9426, 2006.
- [14] Pa J H and Yu T L. Light scattering study of chitosan in acetic acid aqueous solutions. Macromolecular Chemistry and Physics. (202), p 985-991, 2001.

- [15] Brugnerotto J., Lizardi J., Goycoolea F M., Argaelles-Monal W., Desbriares J and Rinaudo M. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. *Polymer*. (42), p 3569-3580, 2001.
- [16] www.gaia.technologie.com ,7Juin 2021.
- [17] Hardy, D.J.M.a.J.J.E., Applications of Functionalized chitosan in catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, p 8499-8520, 2005.
- [18] Guibal, E., Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology*, 38,p 43–74, 2004.
- [19] Nguyen Dang Khoa VO, synthèse de nanoparticules d'or par irradiation de solution aqueuse d'ions au (iii) en présence de chitosane, Docteur de l'Université de Reims Champagne-Ardenne ,2013.
- [20] S. Doumbia, développement de filaments nano composite à base de polyacides Pla, application aux textiles antibactériens,2012.
- [21] L. Barghriche, élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc et sulfure de zinc préparées par spray ultrasonique, thèse présente pour obtenir le diplôme de doctorat en physique spécialité science de matériaux ,2015.
- [22] N. Bouhssira, élaboration des films minces d'oxyde de zinc par évaporation et par pulvérisation magnétron et étude de leurs propriétés,2017.
- [23] S Boulmelh, élaboration et caractérisation d'un dépôt de zinc couches minces d'oxyde de zinc par spray pyrolyse,2015.
- [24] S. Bizet Nano matériaux hybrides organique/inorganique par copolymérisation de polysilsesquioxanes polyédriques (POSS_m) avec des monomères méthacrylates, Thèse de doctorat, Institut National des sciences appliquées, Lyon, 2004.
- [25] C. Benbayer, Nanocomposites à base d'argile et de surfactants polymérisables (surfmers): Synthèse et propriétés, thèse de doctorat, Université Es-Senia D'Oran.2014
- [26] A Khariief Synthèse, caractérisations et étude structural des céramiques PZT de type pérovskite $Pb_{1-x}La_xCa_x[(Zr_Y Ti_{1-Y})_{0.75} (Sb)_{0.25}]O_3$,2013.
- [27] A. Collomb and al, synthèse de quelques oxydes mixtes de type A₆+B₂ 3+06 en milieu hydrothermal sous très haute pression, *Journal of solid state chemistry*, volume 23, issues 3-4, pages 315-319, 1978

- [28] N. Ellas caractérisation de la composition $\text{Ca}_{0.085}\text{Sr}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.103}$ synthétisée par voie sol-gel et son application comme capteur d'humidité. Mémoire master, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2018.
- [29] F. Birkouche, étude des propriétés et diélectriques des nanocomposites à base de $\text{BiFeO}_3/\text{ZnO}$ application capteur d'humidité, mémoire master, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2020.
- [30] R. Ghomri ; Étude des propriétés de l'oxyde de zinc non dopé et dopé, thèse de doctorat université badji mokhtar-annaba, 2017.
- [31] B.D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, second ed. Addison Wesley, Reading, MA, 1978.
- [32] S. Kadouche, Preparation and In Vitro Characterization of Chitosan Nanoparticles and Their Broad-Spectrum Antifungal Action Compared to Antibacterial Activities against Phytopathogens of Tomato.2019
- [33] K. Ravichandrika, P. Kiranmayi, R.V.S.S.N. Ravikumar, Int. J. Pharm. Pharm. Sci. 4, p 336–338, 2012.
- [34] S. Sagaai Réduction de l'évaporation des plans d'eau par les films mono moléculaire en zones arides. Mémoire présente pour obtention du diplôme de magister. Université Kasdi Marbah Ouargla, 2008.
- [35] www.shu.ac.uk ,20 Aout 2021.
- [36] A. Arrousi, élaboration et caractérisation des billes à base d'un bio polymère et leurs applications dans l'environnement. Université Abou Berk Belkaid ,2014.
- [37] H. Hammouche, Conception et réalisation d'un capteur d'humidité à base des polymères hygrosopique, Thèse de doctorat Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, 2019
- [38] A. Triathy, S. Pramanik, A. Manna, S. Bhuyan, N.F.A. Shah, Z. Radzi, N.A.A. Osman, Design and Development for capacitive humidity sensor applications of lead – free Ca, Mg, Fe, Ti-Oxides based electro ceramic with improved sensing propertes via physisorption, Sensors 1135, 2016.
- [39] M.V. Fuke, P. Kanitkar, B.B. Kale, R.C. Aiyer, Effect of particle size variation of Ag nanoparticles in Polyaniline composite on humidity sensing ,Talanta,81(1-2),p 320-326,2010.

Résumé :

Notre travail est consacré à la synthèse des nanopoudres d'oxyde de zinc par voie sol gel. Les poudres ont été caractérisées du point de vue structural, optique et morphologique. Les clichés observés par le microscope électronique à balayage (MEB), ont mis en évidence le caractère nanométrique des nanopoudres synthétisées. Les résultats de la spectroscopie infrarouge ont confirmé la formation de la phase pure de l'oxyde de zinc par la présence de la liaison ZnO. La caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'oxyde de zinc avec le chitosane déposées en couches minces sur des structures spirales testés comme des capteurs d'humidité a montré une sensibilité à la présence des molécules d'eau les variations des valeurs de la capacité théorique ont montré une augmentation de la capacité avec l'augmentation du taux d'humidité pour les différents capteurs.

Les résultats ont montré que l'incorporation des nanoparticules ZnO dans la matrice chitosane améliore les propriétés de détection de l'humidité.

Mots clés : ZnO, chitosane ; Synthèse sol-gel ; spectroscopie d'impédance ; capteurs d'humidité.

Abstract :

Our work is devoted to the synthesis of zinc oxide nanopowders by sol-gel process. The powders have been characterized from the structural, optical and morphological point of view. The pictures observed by the scanning electron microscope (SEM), highlighted the nanometric character of the synthesized nanopowders. The results of the infrared spectroscopy confirmed the formation of the pure phase of zinc oxide by the presence of the ZnO bond at. The characterization by impedance spectroscopy of zinc oxide with chitosan deposited in thin layers on spiral structures tested as humidity sensors showed a sensitivity to the presence of water molecules. The variations of the theoretical capacity values showed an increase in capacity with the increase of the humidity rate for the different sensors.

The results showed that the incorporation of ZnO nanoparticles into the chitosan matrix improved the moisture sensing properties.

Keywords : ZnO, chitosan; Sol-gel synthesis; impedance spectroscopy; humidity sensors.