

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

UNIVESITE MOULOUE MAMMERI DE TIZI OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE

FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

**Etude des propriétés de détection d'humidité des capteurs
à base de biocomposite kératine / nanoparticules de ZnO**

Présenté par : Melle **ALLOU Zohra**

Soutenu le ,03/01/2021,

devant le jury composé de :

Mr CHAOUCHI Ahcéne

Professeur à UMMTO

PRESIDENT

M^{me} DOUANI Rachida

Maitre de conférences B à UMMTO

PROMOTRICE

M^{me} HAMMOUCHE Hayat

Docteur ; UMMTO

CO-PROMOTRICE

M^{me} BOUZETINE Hakima

Maitre de conférences B à UMMTO

EXAMINATRICE

Remerciements

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud MAMMERY de Tizi-Ouzou, sous la direction de Monsieur **Ahcène CHAOUCHI** à qui j'exprime ma profonde gratitude.*

*Mes remerciements, avant tout, le bon dieu tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données durant toutes ces longues années d'études. Je tiens à remercier très sincèrement Monsieur **Ahcène CHAOUCHI**, Professeur à l'Université de Tizi-Ouzou (UMMTO) pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.*

*Je porte le plus grand mérite à ma promotrice qui m'a accompagné et orienté dans mes recherches, Madame **Rachida DOUANI** Maître de Conférence à l'Université de Tizi-Ouzou. Je la remercie pour avoir accepté de m'encadrer et d'avoir été toujours présente en suivant toutes les étapes dans mon travail, m'avoir fait profiter de ces connaissances, pour sa gentillesse, son écoute et sa patience.*

*Mes remerciements vont également à Madame **HAMMOUCHE Hayat** Docteur à l'Université de Tizi-Ouzou pour avoir accepté de me co-encadrer et d'avoir été toujours présente en suivant toutes les étapes dans mon travail, m'avoir fait profiter de ces connaissances, pour sa gentillesse, son écoute et sa patience.*

*Je remercie très vivement Madame **BOUZETINE Hakima** Maître de Conférences à l'Université de Tizi-Ouzou pour m'avoir honoré de sa présence et d'avoir accepté de juger mon travail.*

Je tiens à remercier mes très chers parents, mes frères, ma sœur et sa famille (son mari et ses enfants : Anis, Rayane et Axel et toute ma famille pour leur soutien et leur encouragement durant toutes mes années d'études.

Merci beaucoup à tous mes ami(e)s: pour leur soutien et leur encouragement.

CHAPITRE I : Notion bibliographique

Figure I-1 : Schéma synoptique d'un capteur

Figure I-2 : Types d'électrodes : a)électrode spiral, b) électrode interdigitée

Figure I-3 : Schéma de principe du capteur d'humidité capacitif à une structure interdigitée.

Figure I-4: Principe de la chimisorption d'une molécule sur une surface.

Figure I-5 : Principe de la physisorption d'une molécule sur une surface

Figure I-6 : Représentation schématique de a)la kératine α et b) la kératine

Figure I-7: Représentation schématique des liaisons chimiques de la kératine

Figure I-8 : Structure morphologique de la laine

Figure I-9:Structure cristalline de ZnO

Figure I-10: Etapes de la synthèse sol gel

CHAPITRE II : Procédés de synthèses et techniques de caractérisations

Figure II-1: Etapes de préparation des nanoparticules de ZnO.

Figure II-2: Laine du mouton

Figure II-3: Etapes de l'extraction de la kératine.

Figure II-4: Traitement alcalin de laine du mouton

Figure II-5: Interactions entre le faisceau d'électrons et la matière.

Figure II-6: Photographie de l'appareil UV visible.

Figure II-7: Photographie de l'appareil de mesure des propriétés diélectrique.

Figure II-8: Solutions salines.

Figure II-9: Structures spiral : a)avant dépôt, b) dépôt de la kératine pure c)dépôt kératine avec ZnO

CHAPITRE III : Résultats et discussions

Figure III-1: Image MEB des fibres de laine découpées

Figure III-2: Images MEB de la morphologie de film de kératine

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

Figure III-4 : Spectre d'adsorption UV-Visible des particules de ZnO.

Figure III-5 : Spectre FTIR de l'extrait de la kératine

Figure III-6: *Spectre FTIR des particules de ZnO*

Figure III-7: La variation de C_p en fonction de HR(%) pour la kératine et kératine/x ZnO(x=0, 1 et 5%)

Figure III-8: Variation de C_p en fonction de HR(%) à différentes fréquences

Figure III-9 Variation de la sensibilité en fonction de l'humidité relative

Figure III-10 : Cycles d'hystérésis des couches sensibles à 100Hz

Figure III-11: Diagramme de Nyquist de la kératine pure

Figure III-12: Illustration schématique des couches de molécules d'eau adsorbées à la surface du capteur, et la réaction en chaîne de Grotthuss.

Figure III-13 : Diagramme de Nyquist du biocomposite kératine/ZnO (1%)

Figure III-14 : Diagramme de Nyquist du biocomposite kératine/ZnO (5%)

Figure III.15 : Circuits équivalents des films sensibles

Liste des tableaux

Chapitre II :

Tableau II-I : Tableau récapitulatif des caractéristiques des réactifs utilisés.

Tableau II-2 : Les solutions salines et leur taux d'humidité relative RH (%).

Chapitre III :

Tableau III-1 : valeurs de la sensibilité en fonction de l'humidité relative pour les trois capteurs.

Sommaire

Introduction générale	1
CHAPITRE I : Notion bibliographique	
I-Généralités sur l'humidité et les capteurs d'humidité	3
I-1.Définition de l'humidité	3
a) Humidité absolue	3
b) Humidité relative	3
I-2. Définition et principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité	3
a- La géométrie des électrodes	4
b- Les couches sensibles	4
I-3.Types des capteurs d'humidités.....	5
I-3-1. Capteurs d'humidité capacitifs	5
I-3-2. Capteurs d'humidité résistifs	6
I-4. Performances d'un capteur d'humidité	6
I-5. Applications des capteurs d'humidité	6
I-6. Phénomènes de sorption moléculaire	7
I-6-1. Définition de l'adsorption moléculaire	7
a-Chimisorption	7
b-Physisorption.....	7
I-6-2. Définition de désorption moléculaire	8
II- Généralités sur la kératine	8
II-1. Définition de la kératine	8
II-2.Classification des kératines	8
II-3. Interactions chimiques dans de la kératine.....	9
II-4. Propriétés de la kératine	10
II-5. Ressource de la kératine-la laine du mouton.....	10
II-6. Applications de la kératine	11
III- Généralité sur l'oxyde de zinc (ZnO)	11

III-1. Définition de ZnO	11
III-2. Structure cristallographique de ZnO	12
III-3. Propriétés de ZnO	12
III-4. Méthodes d'élaboration des nanoparticules de ZnO.....	13
<i>a-Méthode sol gel</i>	13
b-Méthode de co-précipitation	14
c-Méthode hydrothermale	14
IV- Matériaux nanocomposites	14
CHAPITRE II : Procédés de synthèses et techniques de caractérisations	
I- Elaboration des nanoparticules de ZnO	16
II- Extraction de la kératine à partir de la laine du mouton.....	17
II-1. Préparation de la laine	17
II-2. Extraction de la kératine	17
III-Techniques de caractérisations	18
III-1.Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	18
III-2- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	19
III-3-Spectroscopie UV-Visible	19
III-4- Spectroscopie d'impédance	20
IV- Conceptions des capteurs d'humidité	21
IV-1-Préparation des solutions salines	21
IV-2- Dépôt des couches sensibles sur les électrodes	22
CHAPITRE III : Résultats et discussions	
I- Caractérisation par microscopie électronique à balayage	23
I-1. Fibres de laine.....	23
I-2. Kératine	24
II-Caractérisation par spectroscopie UV-Visible	24

II-2.Spectre UV-visible des nanoparticules de ZnO	25
III-Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier	26
III-1.Spectre FTIR de la kératine	26
II-2.Spectre FTIR de ZnO	26
IV- Propriétés de détection des couches sensibles	27
IV-1. Variation de la capacité en fonction du taux d'humidité relative	27
a-Effet de l'ajout des poudres de ZnO	27
b-Effet de la fréquence	28
IV-2. La sensibilité	29
IV-3. Les hystérésis de sorption des capteurs	31
IV-4. Spectre d'impédance	32
Conclusion générale	37
Références bibliographiques	40

L'eau est l'un des composants essentiels de tous les organismes vivants et de la majorité des matériaux utilisés au quotidien. Même à l'état de traces, l'humidité peut influencer considérablement les propriétés physiques, chimiques et mécaniques des matériaux naturels ou artificiels. En effet, la détection et le contrôle du taux d'humidité sont importants dans de nombreux domaines, notamment la médecine, l'industrie alimentaire et pharmaceutique et la protection de l'environnement [1].

Au cours de ces dernières années, de nombreux efforts scientifiques et technologiques ont été consacrés à l'amélioration des propriétés de détection d'humidité des capteurs telles que : la sensibilité élevée, la réponse linéaire, la vitesse de réponse rapide et la stabilité à long terme. Il existe sur le marché plusieurs types de capteurs d'humidité qui sont à base de plusieurs matières inorganiques, mais ceux-ci ne sont pas écologiques et biocompatibles [2-3].

La kératine apparaît comme un nouveau biopolymère hydrophile capable d'absorber des molécules d'eau sans se dissoudre. C'est une matière biodégradable, biocompatible, non toxique, caractérisée par la complexité de sa structure macromoléculaire et sa réactivité chimique. Les produits à base de kératine font aujourd'hui l'objet d'un intérêt croissant par les scientifiques en raison de leur légèreté, de leur faible prix de revient, de leur abondance dans la nature et de leurs intéressantes propriétés diélectriques et piézoélectriques [4].

L'utilisation de la kératine comme couche mince est limitée par leurs faibles propriétés mécaniques et électriques. Pour améliorer la sensibilité de nos capteurs d'humidité, nous proposons de renforcer la matrice kératine par des nanoparticules d'oxyde de zinc. Il est bien connu que les nanoparticules de l'oxyde de zinc présentent des propriétés physico-chimiques intéressantes qui sont envisagées dans plusieurs domaines ; comme l'optique avec les lasers, la récupération d'énergie piézoélectrique ou photovoltaïque, la détection d'espèces gazeuses ou liquides,...etc [5].

L'objectif de ce mémoire est de réaliser des capteurs d'humidité à base de la kératine et d'autres à base de biocomposite kératine/xZnO(1 et 5%). Pour cela nous avons d'abord procédé à la synthèse des nanoparticules de ZnO par le procédé sol-gel et à l'extraction de la kératine à partir de la laine du mouton par l'hydrolyse alcaline.

Ce mémoire comporte trois chapitres :

Le premier chapitre présentera des généralités sur les capteurs d'humidité, les propriétés des matériaux étudiés à savoir ; la kératine et les nanoparticules de ZnO.

Le deuxième chapitre étudiera le procédé d'extraction de la kératine, le procédé de synthèse des nanoparticules de ZnO, et les différentes techniques physico-chimiques utilisées dans la caractérisation de nos échantillons telles que : la microscopie électronique à balayage

Introduction générale

(MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR), la spectroscopie UV-Visible et la Spectroscopie d'impédance.

Le troisième chapitre sera dédié à la discussions et l'interprétation des résultats obtenus.

Nous terminerons par une conclusion générale qui regroupera l'ensemble des résultats obtenus.

Ce chapitre sera consacré à l'étude bibliographique nécessaire à la compréhension de cette étude. Dans un premier temps, nous exposerons des généralités sur les capteurs et le principe de fonctionnement des capteurs d'humidité. Puis nous nous intéresserons à la présentation de la kératine tant que matrice ainsi que ses propriétés physico-chimiques et les méthodes d'extractions. Ensuite, nous donnerons un aperçu sur les nanoparticules de ZnO en vue de les utiliser comme nanocharges dans la matrice kératine. Les différentes méthodes de synthèse des nanoparticules de ZnO seront également présentées.

I- Généralités sur l'humidité et les capteurs d'humidité

En raison de la polarité de ses molécules, l'eau vapeur peut s'absorber facilement sur presque toutes les surface et de former des mono ou bien des multicouches. Par conséquence, le contrôle et la mesure de l'humidité est d'une importance.

I-1. Définition de l'humidité

L'humidité est un paramètre important aussi que la pression et la température. Elle exprime la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air. En météorologie, on quantifie l'humidité de l'air de deux manières : l'humidité absolue et l'humidité relative [6].

a) Humidité absolue

L'humidité absolue désigne la quantité de vapeur d'eau contenue dans l'air. Elle s'exprime en gramme d'eau par mètre cube d'air (g/m^3). Cette quantité est invariante, elle n'est pas soumise aux variations de la température [6].

b) Humidité relative(RH)

L'humidité relative est défini comme la quantité d'eau contenue dans un volume d'air donné par rapport au maximum qu'il pourrait contenir à une température et une pression données. Elle est donnée par le rapport entre la pression partielle de vapeur d'eau dans un gaz (P_w) et de la pression de vapeur saturante à une température donnée [$P_{ws}(t)$] [4].

$$R \quad (\%) = \left(\frac{P_w}{P_{w(t)}} \right) * 100 \dots \dots \dots (I - 1)$$

I-2. Définition et principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité

Un capteur d'humidité est un organe de prélèvement d'information qui élabore à partir d'une grandeur physique, chimique et biologique (information entrante) une autre grandeur électrique (tension ou courant). Le principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité

repose sur la variation de l'impédance électrique, la résistance ou de la capacité due à l'adsorption des molécules d'eau sur la surface de la couche sensible [2-7].

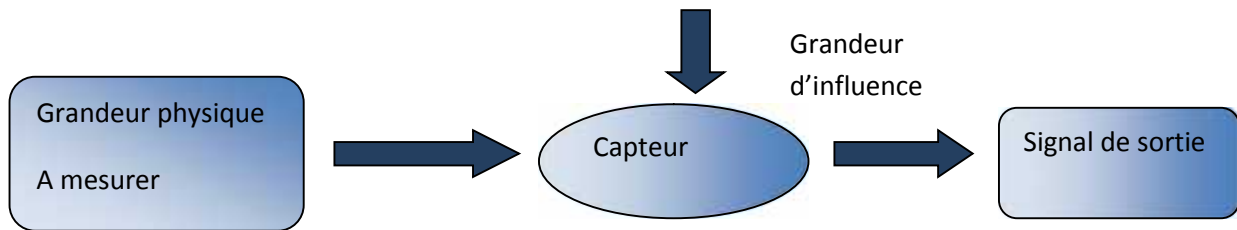


Figure I-1 : Schéma synoptique d'un capteur

Les capteurs d'humidité sont constitués d'une couche sensible déposée sur des électrodes. Leurs propriétés dépendent principalement de:

a) La géométrie des électrodes

Les électrodes permettent d'établir un contact électrique avec la couche sensible afin de mesurer sa conductivité (ou sa résistivité). Elles permettent la conduction des charges du matériau vers le circuit qui récupère le signal. La géométrie des électrodes détermine les lignes de courant (les chemins possibles pour les porteurs) dans le matériau. Elle a une influence sur la sensibilité et la sélectivité du capteur.

Les électrodes coplanaires (interdigitées, spirales) sont largement utilisées en raison de leur simplicité de fabrication et de leur facilité d'intégration avec d'autres circuits. Elle permet également de maximiser la surface de détection en contact direct avec l'environnement à caractériser [8-9].

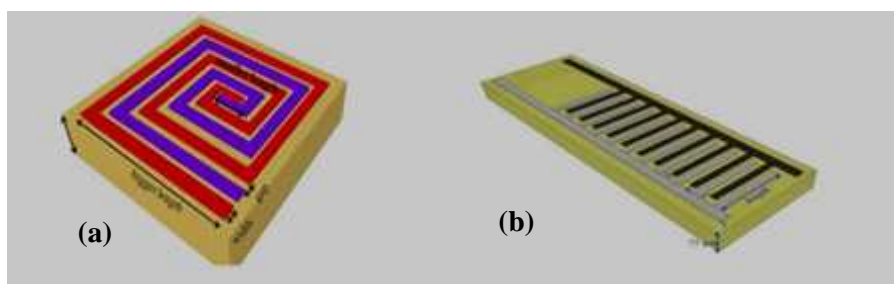


Figure I-2 : Types d'électrodes : a) électrode spirale, b) électrode interdigitée

b) Les couches sensibles

La morphologie de la couche sensible joue un rôle très important sur la réponse et la sensibilité des capteurs d'humidité. La surface d'interaction entre l'humidité relative et le matériau hôte est appelée surface spécifique. En effet, plus cette surface est importante, plus

le signal résultant de l'interaction sera intense. Comme par exemple dans le cas des matériaux poreux, les molécules peuvent pénétrer dans le volume grâce aux pores. Ce comportement conduit à une capacité d'adsorption meilleure que pour une simple surface géométrique [8].

Les matériaux traditionnels (les céramiques, les semi-conducteurs, et les polymères) utilisés comme capteurs d'humidité ne sont pas écologiques et non biocompatibles. Afin de résoudre ces problèmes et faire en sorte qu'il s'agisse d'un capteur durable qui respecte l'environnement, les matériaux biopolymères comme la kératine, collagène, cellulose, chitosane qui présente une grande capacité d'absorption de l'humidité sans se dissoudre dans l'eau ont été utilisés. L'incorporation des nanocharges comme oxyde de graphène, oxyde de zinc et les nanoparticules d'argent dans la matrice biopolymère permet d'améliorer la sensibilité de capteur d'humidité. Actuellement, plusieurs nanocomposites tel que : (Cellulose / oxyde de graphène), (chitosane/nanoparticules d'argent) ont été utilisée comme couche active dans les capteurs d'humidité. [10-11].

I-3. Types de capteurs d'humidité

Il existe plusieurs types de capteurs d'humidité, ils sont classés selon le mode de transduction et les plus adaptés sont les capteurs capacitifs, résistifs, optique et les capteurs à onde acoustique. Les capteurs d'humidité capacitifs et résistifs sont largement utilisés dans la mesure de grandeurs physiques telles que le déplacement, la pression et l'humidité.

I-3-1. Capteurs d'humidité capacitifs

Le principe de détection d'un capteur d'humidité capacitif est basé sur la mesure de la constante diélectrique de la couche sensible, qui varie avec l'adsorption des molécules d'eau à sa surface. Cette variation induit une variation de la capacité qui est directement mesurable.

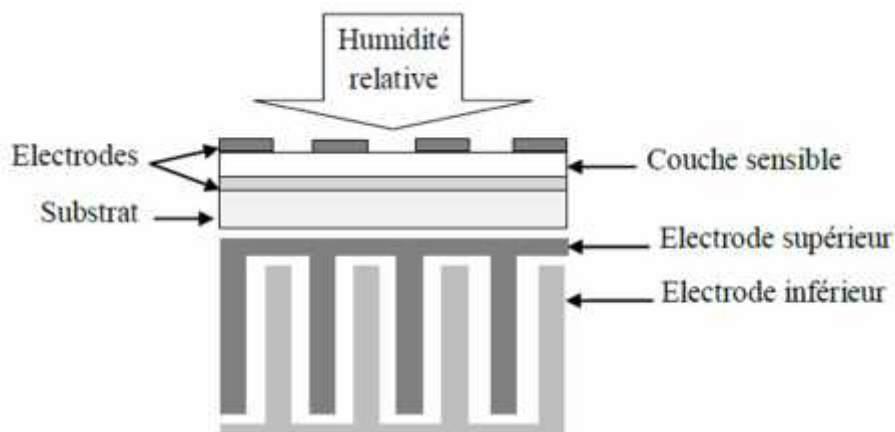


Figure I-3 : Schéma d'un capteur d'humidité capacitif à une structure interdigitée.

I-3-2. Capteurs d'humidité résistifs

Les capteurs résistifs sont parmi les types des capteurs d'humidité les plus développés. Ils ont reçu beaucoup d'attention grâce à leurs nombreux avantages tels que ; la haute grande sensibilité, la réponse rapide, la préparation facile et le faible coût. Ils sont basés sur le changement d'impédance d'une couche sensible après adsorption des molécules de vapeurs d'eau à sa surface. La plus grande part des capteurs résistifs sont constitués d'une céramique comme couche sensible. Les structures des capteurs résistifs sont souvent comparables aux sondes capacitives [12].

I-4. Performances d'un capteur d'humidité

Les caractéristiques essentielles pour évaluer les performances d'un capteur sont:

) ***La sensibilité*** : Elle traduit l'évolution de la réponse du capteur en fonction de la variation du mesurande.

) ***L'hystérésis*** : C'est une caractéristique importante qui est utilisée pour déterminer la stabilité et la fiabilité d'un capteur. Le phénomène d'hystérésis est lié généralement au type d'adsorption (physisorption ou chimisorption) des molécules d'eau à la surface de la couche sensible, et aussi à leur condensation capillaire dans les pores présents dans le film.

) ***Le temps de réponse*** : Il correspond au temps mis par le capteur pour réagir suite à sa mise en contact avec la vapeur d'eau.

) ***Le temps de recouvrement*** : C'est l'opposé du temps de réponse et correspond à la durée mise par le capteur pour revenir à son état d'origine.

I-5. Applications des capteurs d'humidité

Les capteurs d'humidité sont utilisés dans divers secteurs tel que :

- *L'industrie gazière* : Une pollution de gaz par l'humidité peut entraîner une réaction parasite et de plus la condensation de l'humidité peut bloquer la distribution de gaz.

- *L'industrie pharmaceutique* : Les produits sous forme de poudre doivent être étroitement contrôlés.

- *L'industrie des semi-conducteurs* : Pour laquelle l'adsorption de molécules d'eau peut nuire à la réalisation des dépôts de couche minces. L'humidité affecte aussi les caractéristiques électriques des matériaux et agit sur les réponses des systèmes réalisés.

- *La santé* : L'humidité provoque des troubles respiratoires, la fatigue et l'irritation des yeux.

- *L'industrie agro-alimentaire*: L'humidité joue un rôle dans l'altération des stocks.

I-6. Phénomènes de sorption moléculaire

I-6-1. Définition de l'adsorption moléculaire

Le phénomène d'adsorption est le résultat de l'interaction d'une molécule ou d'un atome libre d'un gaz (adsorbat) avec une surface d'un solide (adsorbant). Cette réaction est exothermique et provoque un changement de l'énergie de surface, elle est soit réversible ou irréversible. Selon l'énergie d'adsorption, les molécules peuvent s'adsorber à la surface du capteur soit par des phénomènes chimiques ou physiques [1].

a) Chimisorption

C'est un processus irréversible, il met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre les molécules du gaz et la surface du solide ce qui engendre une modification de la répartition des charges électroniques.

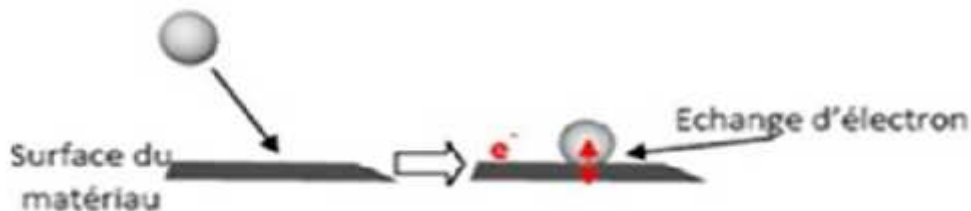


Figure I-4: *Principe de la chimisorption .*

b) Physisorption

C'est un processus qui fait intervenir des forces d'origine électrostatiques de type Van Der Waals entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) où les molécules s'adsorbent en multicouches sans modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée avec des chaleurs d'adsorption souvent faibles et d'énergie de l'ordre de 10 Kcal.mol^{-1} [13]. Ce type d'adsorption se produit à des températures assez basses.

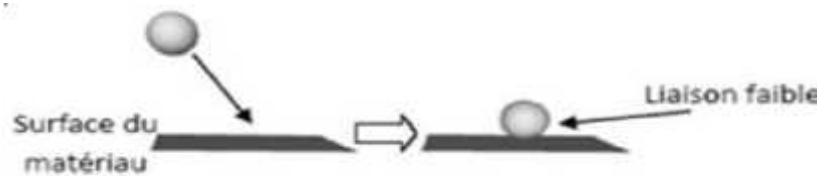


Figure I-5 : Principe de la physisorption.

I-6-2. Définition de désorption moléculaire

La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption. Les molécules adsorbées quittent la surface de l'adsorbat. La désorption d'une molécule physisorbée se fait par une faible énergie alors que celle chimisorbée nécessite un apport d'énergie plus important pour se libérer.

II- Généralités sur la kératine

II-1. Définition de la kératine

La kératine représente une grande famille de protéines fibreuses, ces protéines sont les plus abondantes dans le cytoplasme des cellules épithéliales des vertébrés supérieurs (reptiles, oiseaux et mammifères). Elle est constituée d'un assemblage d'acides aminés essentiellement soufrés, représentés principalement par la cystéine (environ 15 à 17 %) et d'autres acides aminés tels que la glycine, la proline et la sérine [4]. C'est pourquoi elle montre une résistance à l'attaque physico-chimiques des facteurs environnementaux, elle est insoluble dans l'eau, les acides faibles, les milieux alcalins et les solvants organiques.

II-2. Classification des kératines

La kératine est une protéine fibreuse dont les chaînes se présentent en hélice- (α -kératine) ou en feuillet- (β -kératine), qui se replient en forme tridimensionnelle [14] (figure I-6).

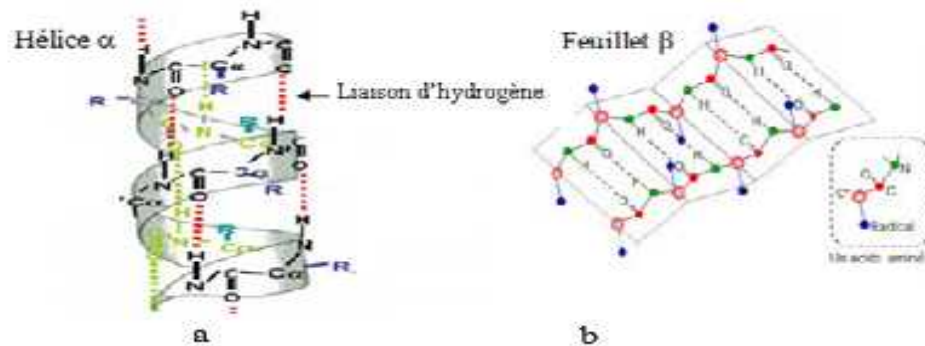


Figure I-6 : Représentation schématique de a) la kératine α et b) la kératine β

) **Kératine en forme hélice** : c'est la structure primaire qui s'enroule sur elle-même, puis elle se stabilise par des liaisons hydrogènes entre le groupement carbonyle (C=O) et le groupement amide (N-H) (figure I-6-a). Son poids moléculaire est d'environ 40 à 60 kDa, elle se trouve généralement chez les mammifères.

) **Kératine en forme feuillet** : Un feuillet se forme lorsqu'une chaîne polypeptidique se replie sur elle-même en formant une structure semblable à un accordéon par formation de liaisons hydrogènes intra-chaines (figure-6-b). Son poids moléculaire est d'environ 10 à 22kDa, elle se trouve généralement chez les oiseaux et les reptiles.

II-3. Interactions chimiques dans la kératine

La kératine se présente sous forme des chaînes polypeptidiques ayant une configuration hélicoïdale reliées entre elles par différents types de liaisons (figure I-7) qui sont responsables de leur grande stabilité et de leurs propriétés physiques particulières [15].

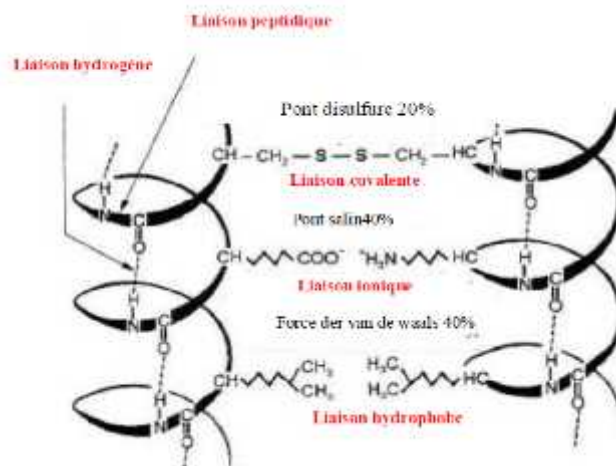


Figure I-7: Représentation schématique des liaisons chimiques de la kératine

📌 Des ponts disulfures formés par l'oxydation du groupement -SH de deux chaînes latérales de cystéines.

📌 Des ponts salins ou liaisons ioniques résultant des forces électrostatiques entre un groupement amine et un groupement carboxyle. L'origine de ces interactions est l'attraction ou la répulsion coulombienne, donnée par la loi de Coulomb.

📌 Des interactions hydrophobes résultant de la mise en relation de deux chaînes latérales non polaires, par exemple entre la valine et la phénylalanine.

II-4. Propriétés de la kératine

La kératine est un biopolymère composite, elle est sensible à l'humidité, elle a une capacité d'absorber de grandes quantités d'eau sans se dissoudre. La kératine est un matériau isolant qui piège facilement l'électricité statique. Elle est caractérisée aussi par la capacité de fixation des particules volatiles pour la filtration de l'air grâce aux groupements fonctionnels de la surface [1].

Les fibres kératiniques sont des très bons isolants thermique (les fibres renferment jusqu'à 80% d'air, en poids) et présente une très bonne tenue au feu: en effet, la laine pure brûle sans flamme à partir de 560°C sans dégager de vapeurs toxiques, et s'éteint d'elle-même dès que la source de chaleur disparaît (on dit qu'elle est auto-extinguible), et donc s'oppose à la propagation des flammes.

II-5. Ressource de la kératine-la laine du mouton

Les matières d'origine kératinique sont la laine, les cheveux, les ongles, les écailles, les sabots d'animaux, les plumes et les cornes. Les différences existant entre ces matières se situent au niveau de leur composition en acides aminés par contre les propriétés morphologiques et physico-chimiques sont presque identiques.

La laine est une protéine fibreuse composée d'environ 97% de kératine, les 3% restants étant des lipides (2%) et des sels minéraux (1%).

De point de vue morphologique, une fibre de laine est considérée comme un cylindre de 20 microns environs de diamètre et de 4 à 6 cm de longueur, formé de trois couches concentriques qui sont en allant de l'extérieur vers l'intérieur; la cuticule, le cortex et la moëlle [1] (figure I- 8).

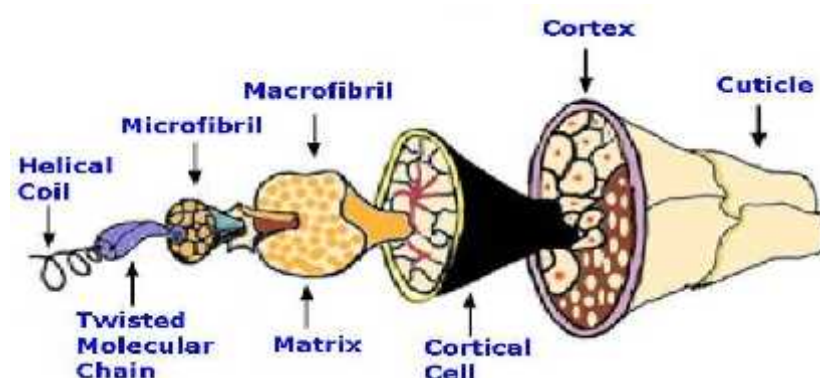


Figure I-8 : Structure morphologique de la laine

) **La cuticule** : représente 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. 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 donnent à la cuticule son caractère hydrophobe.

) **Le cortex** : constitue l'essentiel de la fibre (87% environ), les cellules corticales sont allongées et mesurent environ 100 microns de longueur et entre 3 à 6 microns de largeur. Ces cellules sont responsables de la majorité des caractéristiques mécaniques de la fibre. Ces cellules corticales sont constituées des macrofibrilles composées de filaments intermédiaires de kératine appelés microfibrilles qui sont unies entre elle par une matrice riche en soufre, une microfibrille contient des protofibrilles qui sont constituées de protofilaments. Ces dernières sont constituées de deux chaînes polypeptides de kératine (hélice) enroulées en spirale.

) **La moëlle** : qui 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.

II-6. Applications de la kératine

La kératine trouve plusieurs applications tels que :

- *Dans le domaine de la santé* : Elle est utilisée dans la fabrication des tissus et pansements antibactériens.
- *Dans le domaine du cosmétique* : Elle est considérée comme un soin incontournable pour les cheveux que ce soit par application directe ou par fabrication de shampoing et masques à base de la kératine.
- *Dans le domaine de la biotechnologie* : Grâce à ses propriétés très intéressantes, la kératine est une matière innovante dans le domaine de la biotechnologie : c'est un bio polymère isolant dont la constante diélectrique est inférieure à celle du polyamide époxyde, en effet, elle peut être utilisée pour l'électronique qui nécessite une résistance élevée et une faible constante diélectrique comme les transistors. De plus son caractère hydrophobe lui confère la capacité d'absorber de l'eau sans se dissoudre, cette propriété a été utilisée dans la fabrication des capteurs d'humidité.

III- Généralité sur l'oxyde de zinc (ZnO) A

III-1. Définition de ZnO

L'oxyde de Zinc est un composé inorganique, de formule ZnO. Il apparaît généralement sous forme de poudre blanche, presque insoluble dans l'eau, largement utilisée comme additif dans de nombreux matériaux et produits biomédicaux.

III-2. Structure cristallographique de ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de groupe II-VI qui se cristallise dans un réseau hexagonal de type Wurtzite. La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont :

$$\text{O}^{2-} : (0; 0; 0); (2/3; 1/3; 1/2)$$

$$\text{Zn}^{2+} : (0; 0; 3/8); (2/3; 1/3; 7/8)$$

Dans lequel les ions d'oxygènes (O^{2-}) sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc (Zn^{2+}) occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (Figure I-9).

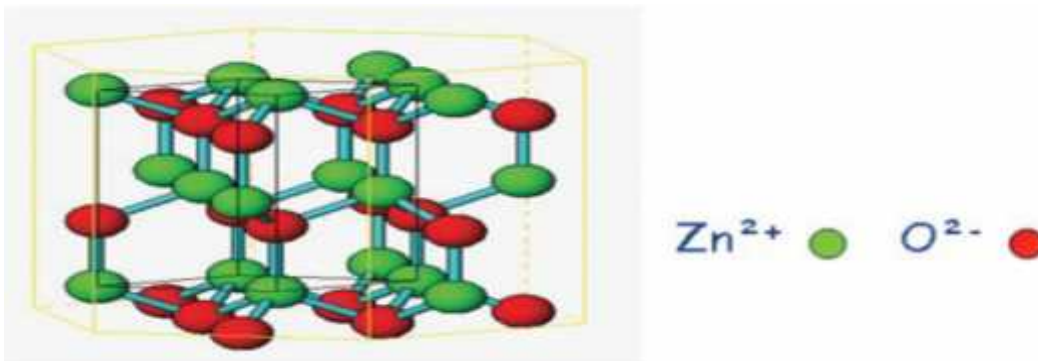


Figure I-9: Structure cristalline de ZnO

III-3. Propriétés de ZnO

Le ZnO est un semi-conducteur à large gap (3,37 eV). Parmi les principales propriétés de ZnO sont :

-) transparent dans le visible et dans le proche infrarouge,
-) une mobilité des électrons importante,
-) un effet piézoélectrique ($e_{33} = 1,2 \text{ C/m}^2$) le plus élevé parmi tous les semi-conducteurs,
-) Une conductivité thermique élevée de $0,54 \text{ W.cm}^{-1} \text{ .K}^{-1}$ [49] et une large bande interdite et une forte luminescence à température ambiante.

Ces excellentes performances font de ZnO un candidat dans de nombreux domaines comme, l'élaboration de capteurs photosensibles dans l'ultraviolet, des diodes électroluminescente, des dispositifs optoélectroniques, des cellules solaires et des capteurs de gaz et d'humidité.

Récemment, les nanoparticules de ZnO ont attiré beaucoup d'attention dans le domaine de détection de l'humidité en raison de son rapport surface/volume, et de la présence des sites actifs qui améliorent la capacité d'adsorption des molécules d'eau. L'incorporation de nanoparticules de ZnO dans une matrice polymère permet d'améliorer la capacité de détection de l'humidité. Haipo.Dai et al ont fabriqué un capteur d'humidité à base d'un composite chitosan/ ZnO/nanotube de carbone. Les résultats obtenus montrent que l'ajout des nanoparticules de ZnO améliore la sensibilité du capteur.

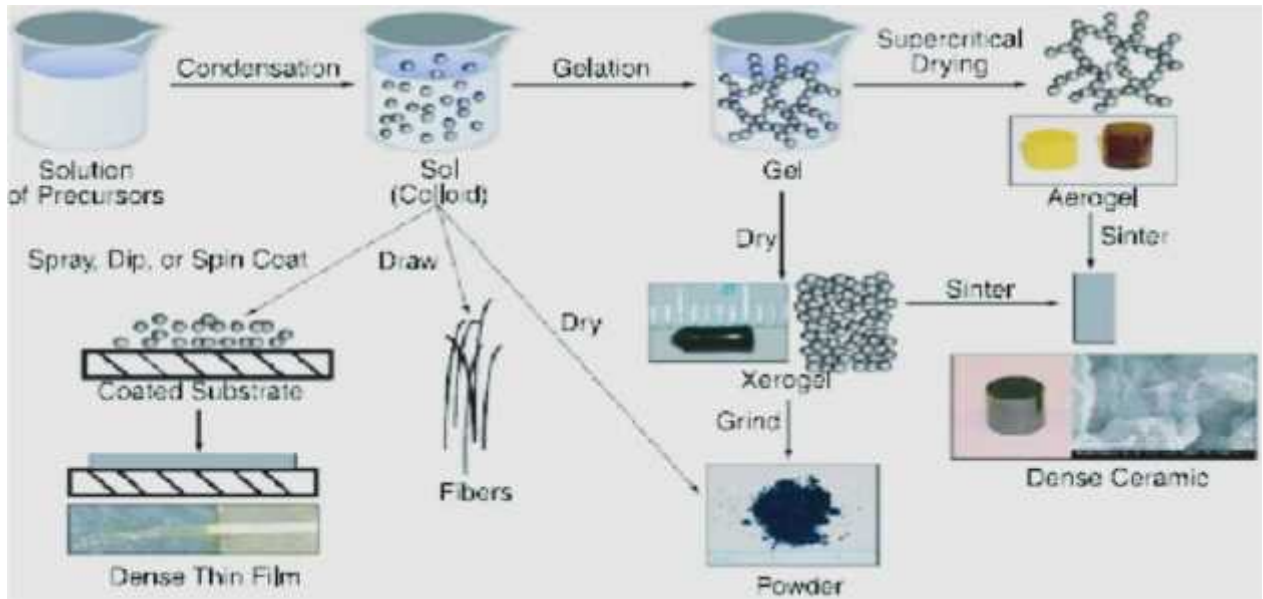
III-4. Méthodes d'élaboration des nanoparticules de ZnO

a-Méthode sol gel

La technique sol -gel est un procédé d'élaboration de matériaux tel que ; les verres, et les céramiques à partir de précurseurs en solution. Ce procédé s'effectue à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Il est utilisé typiquement pour préparer des oxydes métalliques via l'hydrolyse des précurseurs métalliques utilisés comme réactifs et aboutissant à l'hydroxyde correspondant. La condensation de ces hydroxydes par élimination de l'eau produit un réseau d'hydroxyde métallique. La gélification est achevée et un gel poreux est obtenu. L'élimination des molécules du solvant et un séchage approprié du gel permet l'obtention d'une poudre ultrafine de l'hydroxyde métallique.

Des traitements thermiques ultérieurs de cet hydroxyde métallique donne une poudre ultrafine correspondant à l'oxyde métallique souhaité. Cette méthode présente de nombreux avantages tel que : la grande pureté et l'homogénéité du matériau, le faible cout énergétique, la mise en œuvre simplifiée,...etc.

Les principales étapes du procédé sol gel sont résumées dans la figure suivante (figure I-10):



Figurel-10: Etapes de la synthèse sol gel

b-Méthode de co-précipitation

La synthèse dite par co-précipitation (CP) est une synthèse de chimie douce classique et couramment développée dans l'industrie chimique. Elle permet l'obtention de produits à partir des précurseurs par précipitation simultanée de deux ou plusieurs cations métalliques, des sels organométalliques en utilisant des agents précipitant tel que l'acide oxalique. Le contrôle du pH est nécessaire pour pouvoir suivre l'évolution de la précipitation. Après dissolution des masses adéquates d'oxydes métalliques les solutions sont mélangées progressivement puis diluées. La précipitation a lieu à froid ou à chaud à un pH donné. Après les étapes intermédiaires de décantation, rinçages et filtration le précipité subit un lavage destiné à enlever les impuretés organiques. Puis le produit obtenu est séché pour évaporer le solvant, ensuite broyé pour réduire la taille des grains. Finalement, le précipité doit subir une calcination afin de former la phase cristalline. Cette technique présente plusieurs avantages tel que: le faible coût, l'homogénéité du mélange de sels obtenu lors de la précipitation, le contrôle de la morphologie des produits,...etc.

c-Méthode hydrothermale

La synthèse hydrothermale est un processus qui utilise les réactions en phase homogène ou hétérogène en milieu aqueux à température et pression élevées pour cristalliser les matériaux céramiques anhydres directement à partir de solution. Les techniques hydrothermales sont largement utilisées dans les procédés industriels pour la dissolution de la bauxite et la préparation des aluminosilicates (zéolite). Elle mène directement aux poudre

d'oxyde avec une distribution granulométrique étroite évitant l'étape de calcination et ceci à basse température (<350°C). Cette technique possède de nombreux avantages tel que : la simplicité des étapes du processus, l'obtention des produits très homogènes, des poudres fines (de taille nano ou micrométrique), de grande pureté, de bonne qualité cristalline, avec une stoechiométrie et une morphologie contrôlées.

IV- Matériaux nanocomposites

Un nanocomposite est défini comme un matériau constitué de plusieurs phases qui désigne la matrice polymère incorporant des renforts de dimension nanométrique. Une petite quantité de renfort peut suffire à obtenir un effet remarquable sur les propriétés macroscopiques du matériau composite. Ces matériaux présentent des propriétés améliorées relativement au matériau de base (matrice) [16-17].

Les nanocomposites ont des propriétés physiques uniques et un large potentiel d'application dans divers domaines. L'amélioration de ces propriétés rend les nanocomposites intéressants et prometteurs pour les applications présentes et futures.

Actuellement, il existe plusieurs type de particules métalliques et non métalliques utilisées comme nanocharge tels que : les nanotubes de carbone, le graphène, l'oxyde de graphène , les nanoparticules d'argent et l'oxyde de zinc.

Dans ce chapitre nous allons détailler les procédés de synthèse des nanoparticules de l'oxyde de zinc (ZnO) et le procédé d'extraction de la kératine, ainsi que les techniques physicochimiques de caractérisation utilisées pour explorer leurs propriétés. A la fin, on décrira les étapes de conception des capteurs d'humidité.

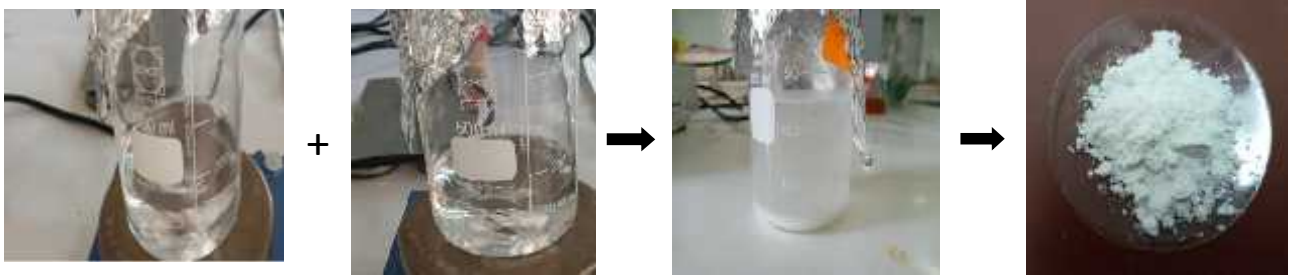
Tableau II-I : *Tableau récapitulatif des caractéristiques des réactifs utilisés.*

Nom commercial	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Etat physique	Pureté (%)
Acétate de Zinc	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	113	Solide	100.1
Hydroxyde de sodium	NaOH	28	Solide	98
Méthanol	CH_3OH	26	Liquide	
Eau distillée	H_2O	18.015	Liquide	99
L'eau oxygénée	H_2O_2	34	Liquide	200V

I. Elaboration des nanoparticules de ZnO

Les nanoparticules de ZnO étudiées dans ce travail ont été synthétisées par le procédé chimique en solution.

Dans deux béchers contenant 10 ml et 15 ml d'eau distillée, on a introduit successivement, 8g d'hydroxyde de sodium (NaOH) et 2g d'acétate de zinc dihydraté ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$). Les deux solutions sont ensuite placées dans un bain ultrason pendant 7 minutes jusqu'à la dissolution totale des sels. Puis, à l'aide d'une burette on a versée la solution de NaOH goutte à goutte dans la solution de ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) placée sur une plaque d'agitation (500tr/min) et 5 minutes après, on a rajouté un volume de 100 ml de méthanol. A la fin de la réaction on a remarqué que la solution initialement transparente devient blanche avec le début de formation d'un précipité. Les nanoparticules de ZnO ensuite récupérées, lavées et placées dans un cristalliseur puis séchées dans une étuve réglée à 90°C et 100°C.



a) Solution de NaOH b) Solution d'acétate de Zinc c) Formation d'un précipité d) Poudre de ZnO

Figure II-1: *Etapes de préparation des nanoparticules de ZnO.*

II. Extraction de la kératine à partir de la laine du mouton

La kératine étudiée dans ce travail a été synthétisée par le procédé d'hydrolyse alcaline de la laine.

II-1. Préparation de la laine

Une quantité de laine a été bien lavée et séchée à l'air libre puis coupée en petits morceaux.

Elle est ensuite trempée dans un volume de H_2O_2 (200V) pendant 15 minutes, puis séchée à l'air libre.



a) Laine du mouton avant découpage

b) Laine du mouton découpé

Figure II-2: *Laine du mouton*

II-2. Extraction de la kératine

On a fait dissoudre une masse de 8g de NaOH dans un volume de 400ml d'eau distillé sous agitation. Après dissolution de NaOH on a ajouté une masse 8g de laine et on a laissé le mélange sous agitation pendant 10 minutes, puis on l'a placé dans une étuve réglée à 80°C jusqu'à gélification. Enfin, on a filtré la solution pour récupérer le gel de la kératine qu'on a lavé avec de l'eau distillé jusqu'à l'obtention d'un pH neutre.



a) Solution de NaOH b) Solution de NaOH avec la laine c) Filtration d) Gel de kératine

Figure II-3: Etapes de l'extraction de la kératine.

L'hydrolyse alcaline de la laine conduit à la rupture de toutes les liaisons peptidiques d'une protéine si la base est forte. L'extraction de la kératine par plusieurs chercheurs se fait par des bases de NaOH ou bien KOH à faible concentration (0,5 N) [18]. Cette solution permet la rupture des ponts de cystines selon l'équation suivante [19] :

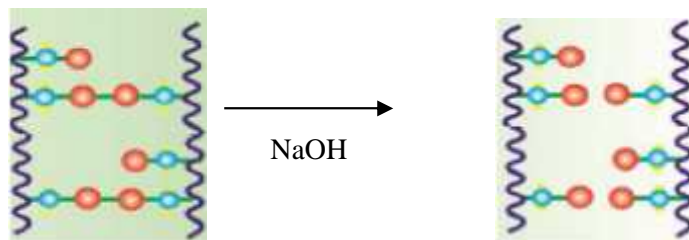
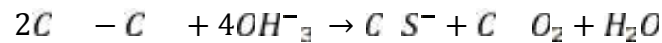


Figure II-4: Traitement alcalin de laine du mouton

III-Techniques de caractérisations

L'analyse et la connaissance des propriétés des échantillons synthétisés dans cette étude, nécessitent l'utilisation de diverses techniques de caractérisation.

II-1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

La Microscopie Electronique à Balayage est une technique de permettant d'obtenir des images en relief de la surface des échantillons avec une grande résolution. Elle peut aussi donner des informations sur le mode de croissance de la couche. Cette technique est basée sur l'interaction forte entre les électrons et la matière. Dans cette technique sont les électrons secondaires ou rétrodiffusés qui permettent de constituer l'image de l'objet. Elle est très utilisée en science des matériaux.

Le microscope utilisé dans ce travail est de type Philips ESEM XL30. Il a principalement servi à l'observation des fibres de laine et l'aspect des films élaborés.

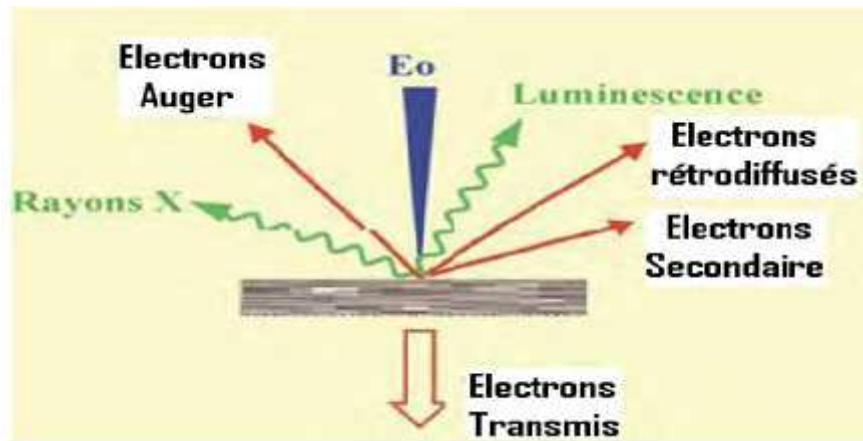


Figure II-5: Interactions entre le faisceau d'électrons et la matière.

III-2- Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est une technique d'analyse permettant de caractériser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques.

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

Le spectre IR, est une véritable carte d'identité de la molécule, extrêmement riche en informations. Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les bandes d'absorption aux différentes liaisons rencontrées dans les composés. C'est une méthode spectrale couramment appliquée en raison de la facilité de sa mise en œuvre et de la richesse des informations qu'elle fournit.

Nos échantillons ont été analysés à l'aide d'un microscope infrarouge à transformée de fourier IR Affinité 1S SHIMADZU.

III-3-Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-visible renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique,...etc. Elle peut

aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

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

Cette technique d'analyse est généralement utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la loi de Beer-Lamber.

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -lc = \epsilon l C$$

$T = \frac{I}{I_0}$: est la transmittance de la solution.

A : Est l'absorbance ou densité optique a une longueur d'onde .

ϵ : Est le coefficient d'extinction molaire en (l.mol⁻¹.cm⁻¹).

C : Est la concentration molaire de solution (mol⁻¹)

L'appareil utilisé dans l'analyse de nos poudres de type SHIMADZU.



Figure II-6: Photographie de l'appareil UV visible.

III-4- Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance apparait comme une méthode de choix dans différents secteurs de recherche tel que l'étude des propriétés des réactions chimiques, le phénomène de corrosion et la

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.

La spectroscopie d'impédance est basée sur la modélisation des résultats obtenus par des circuits électriques équivalents qui ont la même réponse en fréquence que l'échantillon. Dans la construction de ces circuits électriques, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance R , la capacité C ou même l'inductance L . Chacun des composants utilisés, branché en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié.



Figure II-7: Photographie de l'appareil de mesure des propriétés diélectrique.

IV- Conceptions des capteurs d'humidité

IV-1-Préparation des solutions salines

Afin de produire des milieux avec un taux d'humidité relative contrôlé, nous avons préparé des solutions salines en faisant dissoudre des sels minéraux dans d'eau distillée jusqu'à ce que le sel ne se dissout plus dans l'eau. Ensuite les solutions saline préparées sont versées dans des flacons hermétiques. La valeur de l'humidité relative est déterminée en utilisant un thermo-hygromètre.



Figure II-8: Solutions salines.

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

Tableau II-2 : Les solutions salines et leur taux d'humidité relative RH (%).

Solution salines	KOH	CH ₃ COOK	MgNO ₃	Nacl	Kcl	KNO ₃	K ₂ SO ₄
Taux de RH%	15	25	43	65	77	84	94

IV-2- Dépôt des couches sensibles sur les électrodes

Dans notre étude nous avons déposé trois types de couche sensible ; kératine / ZnO (0%, 1% et 5%) sur des électrodes de type spiral préalablement nettoyées dans un bain d'éthanol sous ultrason.

✓ Une masse $m=0.25g$ de kératine pure est mélangé avec une goutte d'alcool polyvinylique (PVA) puis étalé sur l'électrode pour obtenir le capteur à base de la kératine pure.

✓ Dans un verre de montre nous avons mélangé 0.25g de kératine pure avec une goutte de d'alcool polyvinylique(PVA). Dans un autre verre de montre nous avons fait dissoudre des masses appropriées ((1et 5) %) de nanoparticules de ZnO dans une goutte d'éthanol. Les deux solutions sont ensuite mélangées puis appliquées à la surface des électrodes sous forme d'un film mince pour obtenir les capteurs à base du biocomposite kératine/ ZnO

Les capteurs sont ensuite séchés à une température de 150°C pendant une heure pour éliminer le 95% du PVA.

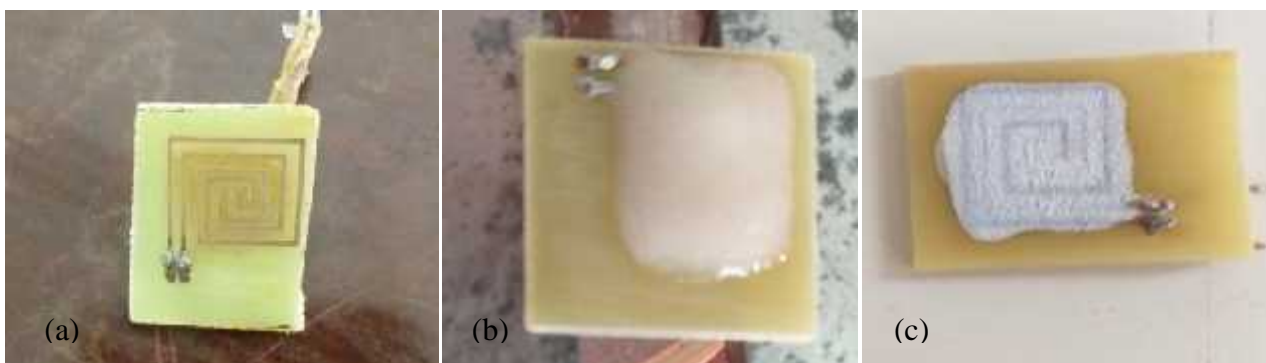


Figure II-9: Structures spiral :a)avant dépôt, b) dépôt de la kératine pure c)dépôt kératine avec ZnO.

Les mesures des propriétés de détections d'humidité sont effectuées par l'introduction de nos capteurs dans les flacons contenant 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 Z et de la capacité C_p en fonction du taux d'humidité.

Ce chapitre sera consacré dans sa première partie à la présentation des résultats de caractérisations morphologiques et structurales de la kératine et des nanoparticules de ZnO et dans sa deuxième partie à l'évaluation des propriétés de détection d'humidité des capteurs à base de ZnO et kératine /ZnO.

I- Caractérisation par microscopie électronique à balayage

I-1. Fibres de laine

Nous avons visualisé la laine par la microscopie électronique à balayage. Les clichés sont illustrés par Figure (III-1). Les résultats de la figure (III-1-a) montrent que la laine est sous forme de fibres d'environ 20 à 25 μm de diamètre. En outre, la figure (III-1-b) montre la présence de fibrilles dans les zones cassées sous l'action de découpage. Un agrandissement effectué sur une zone de la figure (III-1-b), révèle la présence des écailles à la surface de cuticule des fibres (figure III-1-c).

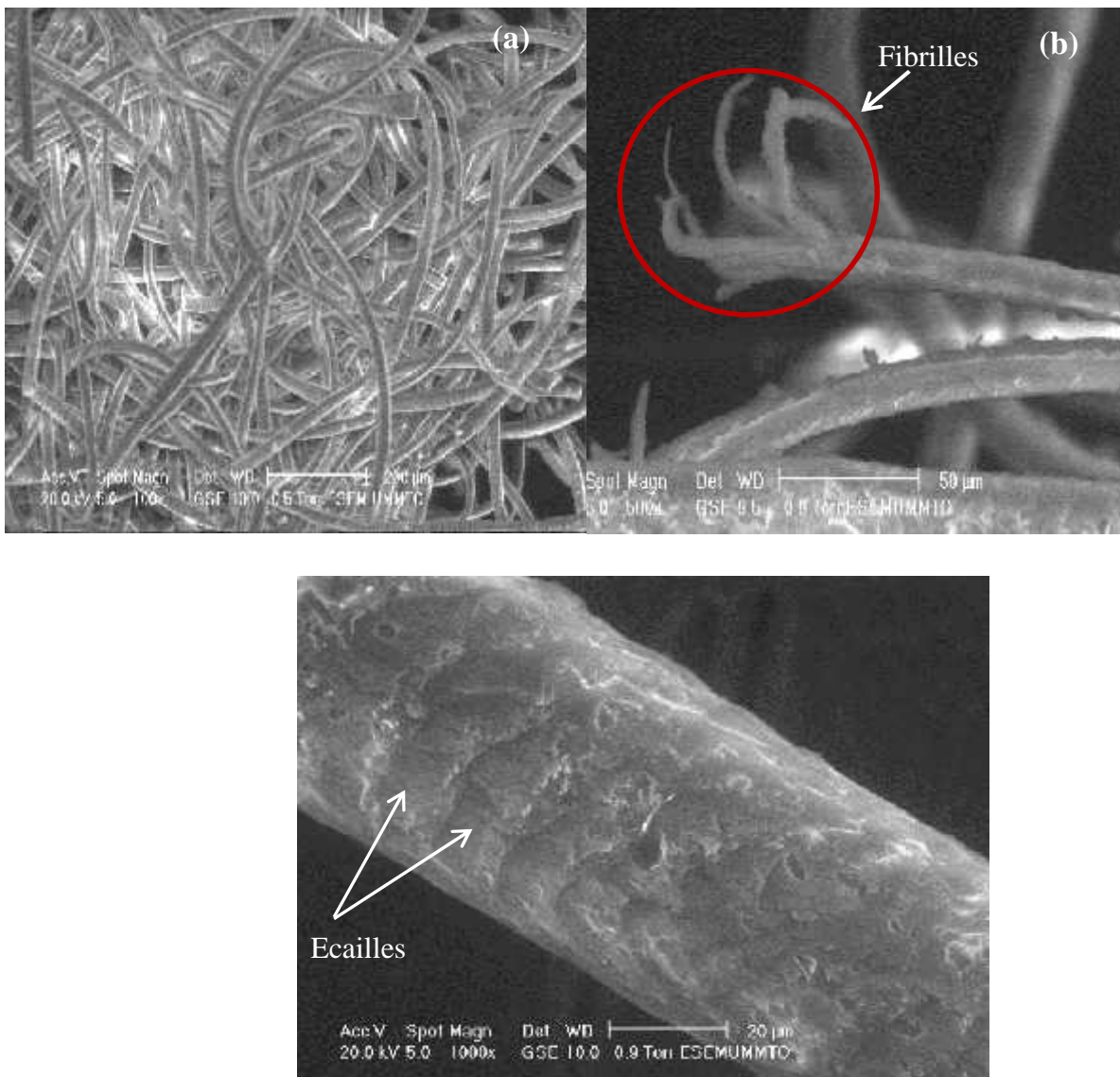


Figure III-1: Image MEB des fibres de laine découpées

I-2. Kératine

La figure (III-2), regroupe les photos MEB des films de kératine après le traitement de la laine. La figure (III-2) montre une structure aplatie des fibres de laine avec la présence des pores. En plus, on remarque que la surface ne présente pas des écailles sur la cuticule, ces dernières sont détruites par l'hydrolyse alcaline.

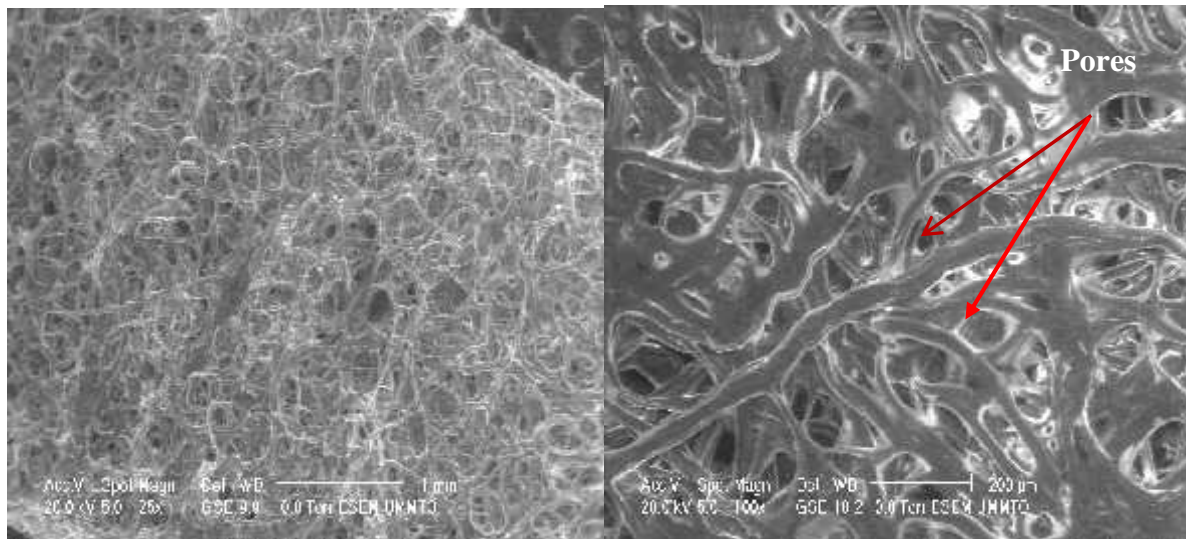


Figure III-2: Images MEB de la morphologie de film de kératine

II- Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

II-1. Spectre UV-Visible de la kératine

La figure (III-3) illustre le spectre d'absorption UV-Visible de la solution de la kératine qui présente clairement un pic d'absorption intense à 278 nm, correspondant à la transition ($\pi \rightarrow \pi^*$) dans la séquence d'acides aminés aromatiques (tryptophane, tyrosine et phénylalanine) [20].

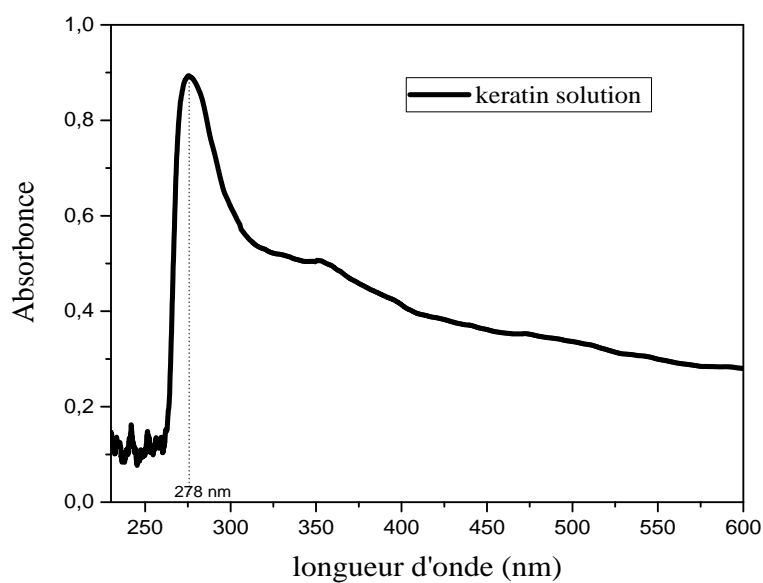


Figure III-3 : Spectre d'adsorption UV-Visible de la kératine.

II-2. Spectre UV-Visible des nanoparticules de ZnO

La figure (III-4) montre le spectre d'absorption UV-Visible des nanoparticules de ZnO. On constate que la poudre de ZnO présente un pic à 364 nm qui peut être attribué à la transition de O_{2p} Zn_{3d} [21].

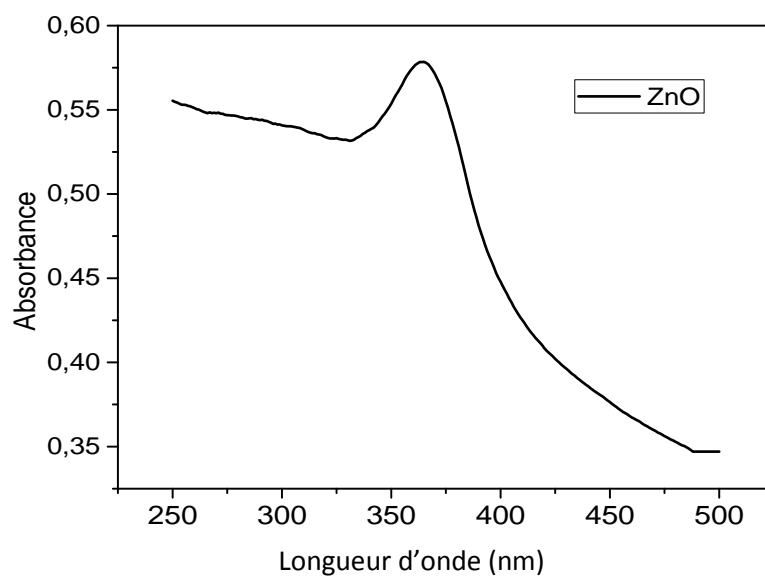


Figure III-4 : Spectre d'adsorption UV-Visible des particules de ZnO.

III- Caractérisation par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

III-1. Spectre FTIR de la kératine

Le spectre FTIR de la kératine est présenté dans la figure (III-5). On observe une bande dont le maximum est situé à 1638 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation du groupement C=O. La bande enregistrée à 1542 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation de la liaison N-H. Une bande moins intense que les précédentes a été observée à 1398 cm^{-1} qui est attribuée principalement aux vibrations d'élongation de la liaison C-N. En plus, on observe une large bande située à 3279 cm^{-1} , cette dernière est attribuée à la superposition des bandes d'élongation des liaisons O-H et N-H. [22-23]

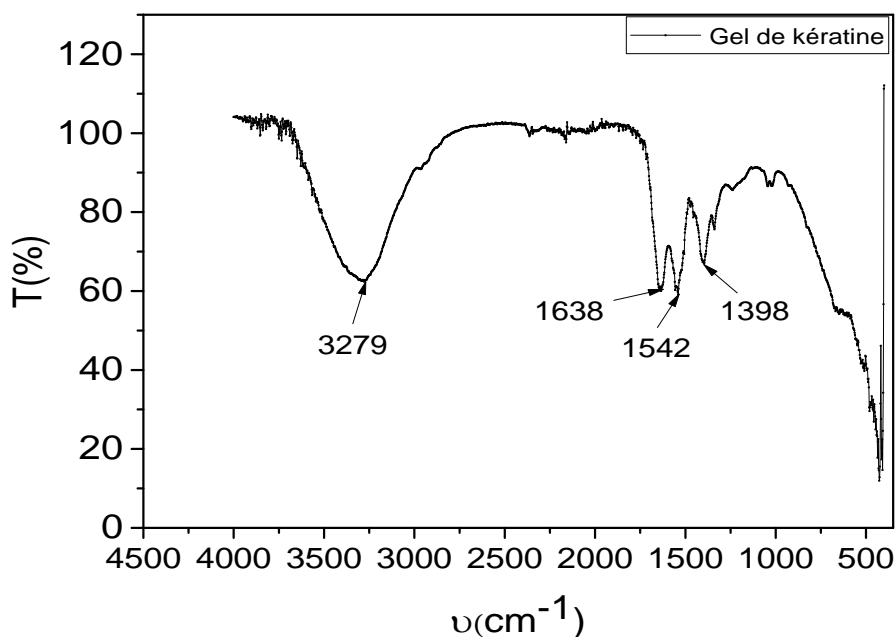


Figure III-5 : Spectre FTIR de l'extrait de la kératine

III-2. Spectre FTIR des particules de ZnO

Le spectre de la poudre de ZnO illustré par la (figure III-6) révèle l'apparition de deux bandes aux environs de $414,69\text{ cm}^{-1}$ et $831,31\text{ cm}^{-1}$ qui est attribué à la liaison de Zn-O [24] et une large bande à 3377 cm^{-1} attribuée à la bande de vibration de groupement -OH des molécules d'eau adsorbées à la surface de ZnO. Les deux autres bandes enregistrées aux environs de $1573,91\text{ cm}^{-1}$ et $1398,39\text{ cm}^{-1}$ sont probablement attribuées à la liaison double asymétrique et symétrique C=O dans groupements d'acétates résiduels dans le matériau [21].

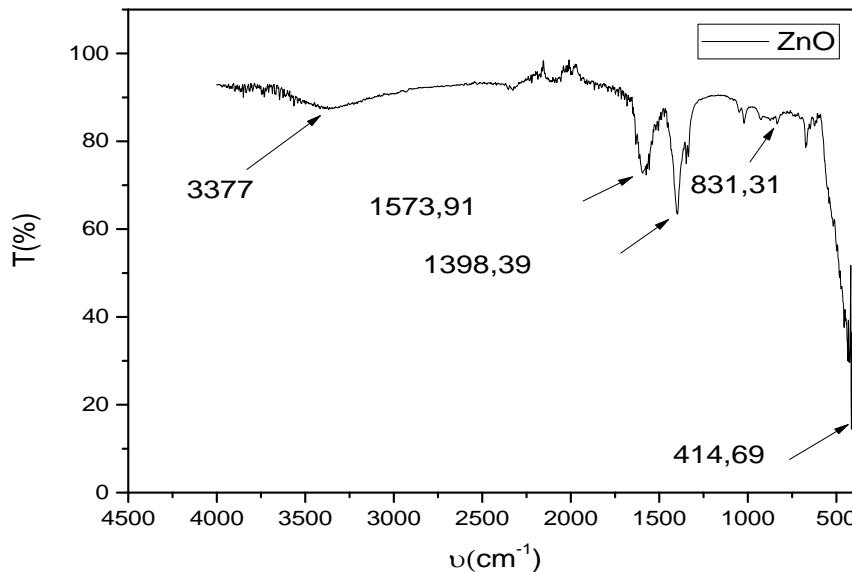


Figure III-6: Spectre FTIR des particules de ZnO

IV-Propriétés de détections des couches sensibles

Dans cette partie, on présente les résultats obtenus pour les trois types de couches sensibles déposées sur des électrodes spirales. La fréquence de fonctionnement de nos capteurs est 100 Hz.

IV-1. Variation de la capacité en fonction de l'humidité relative

a-Effet de l'ajout des poudres de ZnO

La figure (III-7) représente une superposition des valeurs de la capacité des trois capteurs à 100Hz en fonction de l'humidité relative (%). Les résultats révèlent que la capacité augmente très faiblement à basses valeurs d'humidité (RH<43%) pour les trois capteurs. On constate que l'augmentation de la capacité d'une manière très significative diffère d'un capteur à un autre, pour le capteur à base de kératine elle commence à 84% d'HR, pour le capteur à base du biocomposite kératine/ZnO (1%) elle commence à 77% d'HR, tandis que pour le biocomposite à base kératine/5% ZnO elle commence à 65% d'HR. On dit alors que le capteur à base de kératine répond plus tardivement par rapport aux deux autres capteurs.

Cette différence est peut être due à l'augmentation de la surface spécifique des capteurs à base du biocomposite kératine/ZnO grâce à l'incorporation des nanoparticules de ZnO dans la matrice kératine du capteur, ce qui conduit à l'augmentation du nombre de sites d'adsorption des molécule

d'eau, qui implique l'augmentation de la conductivité des films composites. Cette amélioration de la propriété de détection peut l'attribuer au caractère semi-conducteur de ZnO [28].

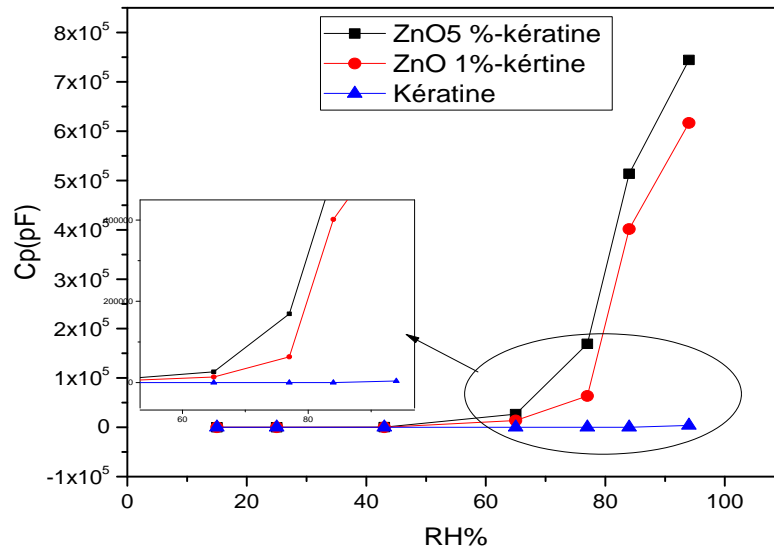


Figure III-7: La variation de C_p en fonction de $HR(\%)$ pour la kératine et kératine/ x ZnO ($x=0, 1$ et 5%)

b-Effet de la fréquence

La variation de la capacité en fonction de l'humidité relative (HR) à différentes fréquences (100Hz, 1KHz, 10 KHz, 100 KHz et 1MHz) pour différentes couches sensibles à base de kératine et de biocomposite kératine/ZnO est illustrée par la figure (III-8).

Les résultats expérimentaux pour tous les capteurs d'humidité élaborés indiquent que la capacité augmente avec l'humidité relative dans la zone des basses fréquences à 100 Hz et 1KHz. Cependant, pour les hautes fréquences, la capacité varie faiblement avec l'humidité relative.

Ce comportement est dû probablement à la polarisation des molécules d'eaux absorbées par les couches sensibles qui suivent la variation du champ électrique aux basses fréquences. Cependant, aux hautes fréquences, la variation de l'impédance est totalement indépendante du taux l'humidité relative. Ce phénomène est basé sur le fait qu'aux fréquences élevées la direction du champ électrique change rapidement, par conséquent la polarisation des molécules d'eau ne peut pas rattraper sa direction. [25]

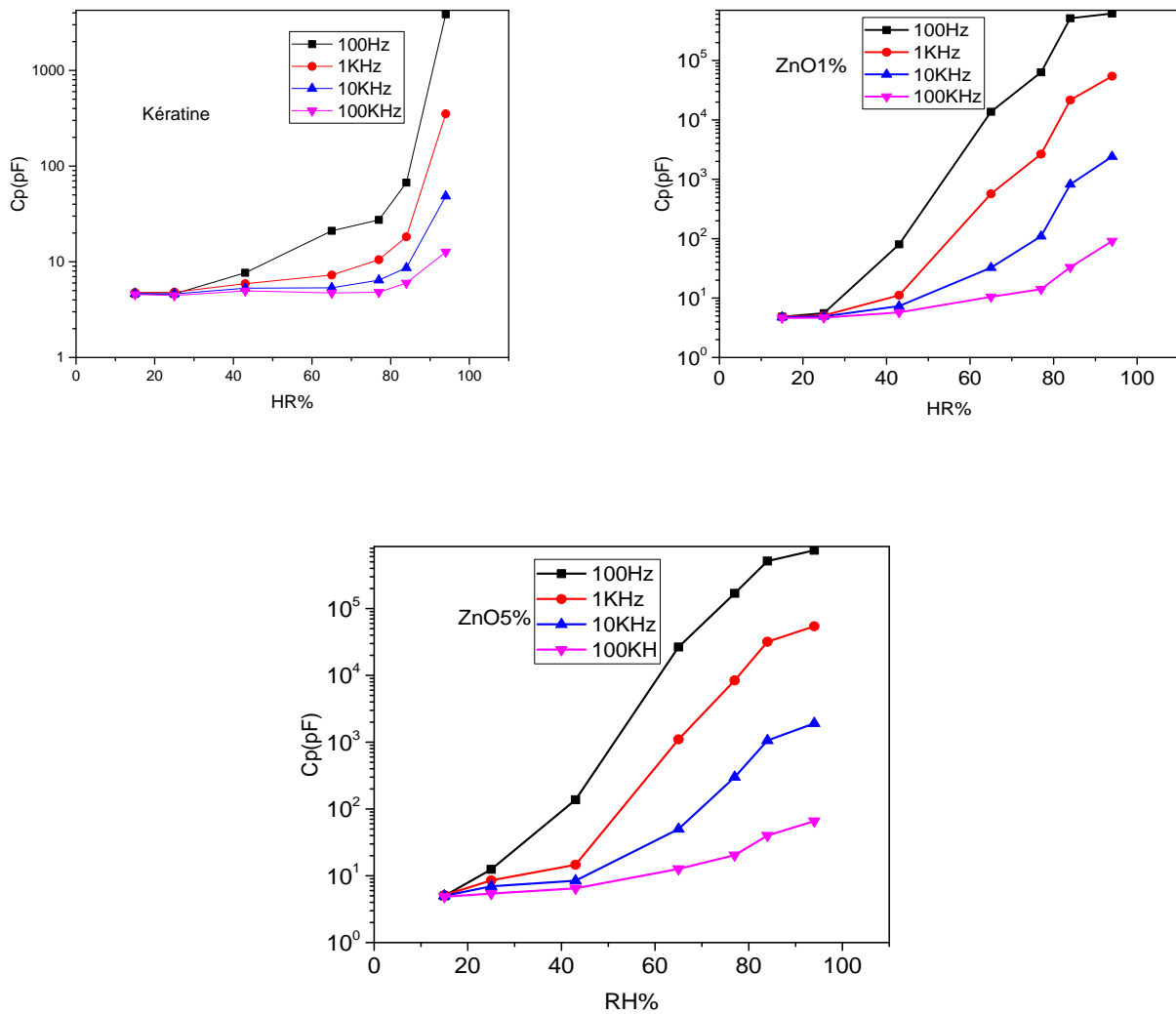


Figure III-8: Variation de C_p en fonction de HR(%) à différentes fréquences

IV-2. Sensibilité (S) en fonction de l'humidité relative des couches sensibles

La sensibilité du capteur dépend largement de la morphologie de la couche de détection (porosité totale et répartition de la taille des pores) et de la géométrie des électrodes. Dans ce travail, nous avons calculé la sensibilité des capteurs d'humidité en utilisant la relation suivante (équation (III-1)):

$$S = \left(\frac{C_x - C_1}{C_1} \right) * 100 \dots \dots \dots (III-1)$$

Où

- C_x : c'est la capacité au niveau x d'humidité relative

➤ C_{15} : c'est la capacité au niveau d'humidité 15%

D'après la figure (III-9), on constate que la sensibilité augmente avec l'augmentation de l'humidité relative pour les trois capteurs. On remarque que le capteur à base de biocomposite kératine/ZnO5% est plus sensible par rapport aux deux autres capteurs.

Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de nombre de molécules 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. D'autre part, on constate que la sensibilité des capteurs à base de kératine/ZnO commence à 65%, tandis que celle du capteur à base de kératine pure est un peu tardive (84% d'HR). Les résultats sont regroupés dans le tableau (III-1), ils montrent clairement que l'ajout des nanoparticules de ZnO dans la couche sensible améliore considérablement la sensibilité de notre matrice, et que la quantité de nanoparticules de ZnO incorporés influe sur la sensibilité qui augmente avec l'augmentation de pourcentage de la nanocharge.

Comme déjà mentionné dans le premier chapitre, la kératine est un biopolymère hydrophile et possède une surface poreuse et rugueuse capable de piéger des molécules d'eau. Quant aux nanoparticules de ZnO elles sont semi-conductrices. Par conséquent, leur incorporation dans la matrice kératine permet de créer un réseau plus au moins conducteur, dans ce cas les nanoparticules de ZnO sont considérées comme un chemin fondamental pour transporter les électrons libérés par les molécules d'eau adsorbées vers les électrodes [26-27].

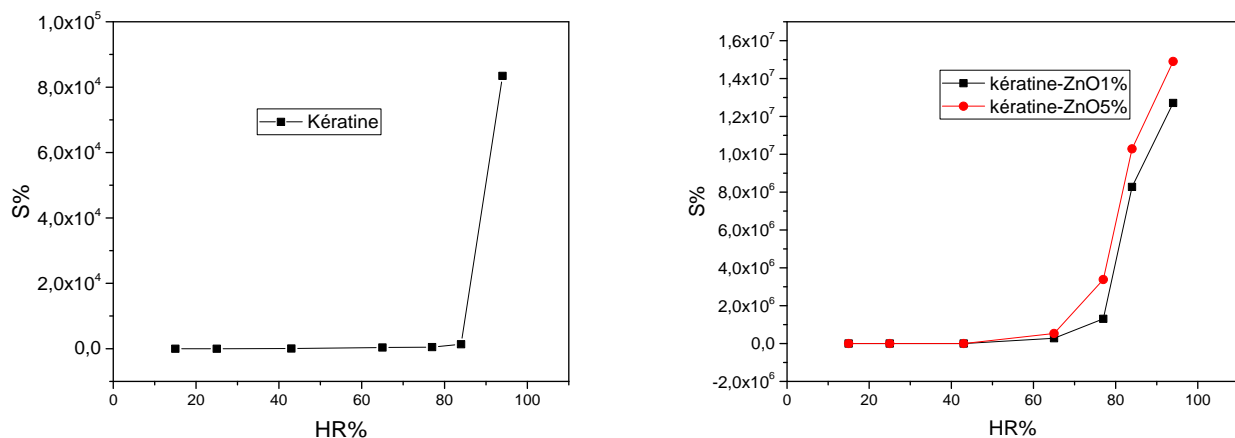


Figure III-9 Variation de la sensibilité en fonction de l'humidité relative

Tableau III-1 : valeurs de la sensibilité en fonction de l'humidité relative pour les trois capteurs.

RH%	25	43	65	77	84	94
kératine	0	66,2337662	355,844156	491,991342	1354,329	83449,7835
k/ZnO1%	14,7980214	1550,45342	282257,791	282257,791	8274425,97	12712183,6
k/ZnO5%	149,64965	2642,94294	532832,933	3383283,38	10282382,5	14900800,9

IV-3 : Cycles d'hystérésis de sorption des capteurs

L'hystérésis d'humidité est une caractéristique importante utilisée pour déterminer la stabilité et la fiabilité d'un capteur d'humidité. Ce phénomène est lié à la condensation capillaire des molécules d'eau dans le film poreux. Dans notre expérience, la propriété d'hystérésis a été testée en augmentant le taux d'humidité de 15% à 94% HR (mode adsorption) puis en diminuant de 94% à 15% HR (mode désorption). Nous avons calculé l'hystérésis maximale pour chaque capteur à l'aide de l'équation (III-2) :

$$E(\%) = \frac{C_D - C_A}{S} * 100 \quad (\text{III-2})$$

Où C_D et C_A sont les valeurs des capacités mesurées dans le processus d'adsorption et de désorption à l'HR, où l'écart le plus important est observé, S c'est la sensibilité [29].

La figure (III-10) présente l'évolution de la capacité en fonction du taux de HR pour les trois types de couches sensibles en mode adsorption et désorption. Les résultats montrent que le capteur d'humidité à base de la matrice kératine montre une hystérésis d'environ 3.92% et celle du capteur à base de kératine/ZnO (1%) est de 1.62 %. Tandis que le capteur à base de kératine /ZnO (5%) présente une valeur d'hystérésis de 3.19 %. On remarque que la matrice kératine possède une grande valeur d'hystérésis en comparant avec les films biocomposite (kératine/ZnO). Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que les molécules d'eau adsorbées dans les pores de matrice kératine lors du processus d'adsorption trouvent des difficultés pour se libérer complètement lors du processus de désorption. En outre, on constate que l'incorporation des nanoparticules de ZnO dans la matrice permet de diminuer la valeur de l'hystérésis. Ceci est probablement dû au fait que les nanoparticules de ZnO pénètrent dans les pores de la matrice, par conséquent, les molécules d'eau sont adsorbées sur les sites hydrophiles de la matrice et à l'interface (kératine/ nanoparticules de ZnO) qui se libèrent facilement lors du processus de désorption.

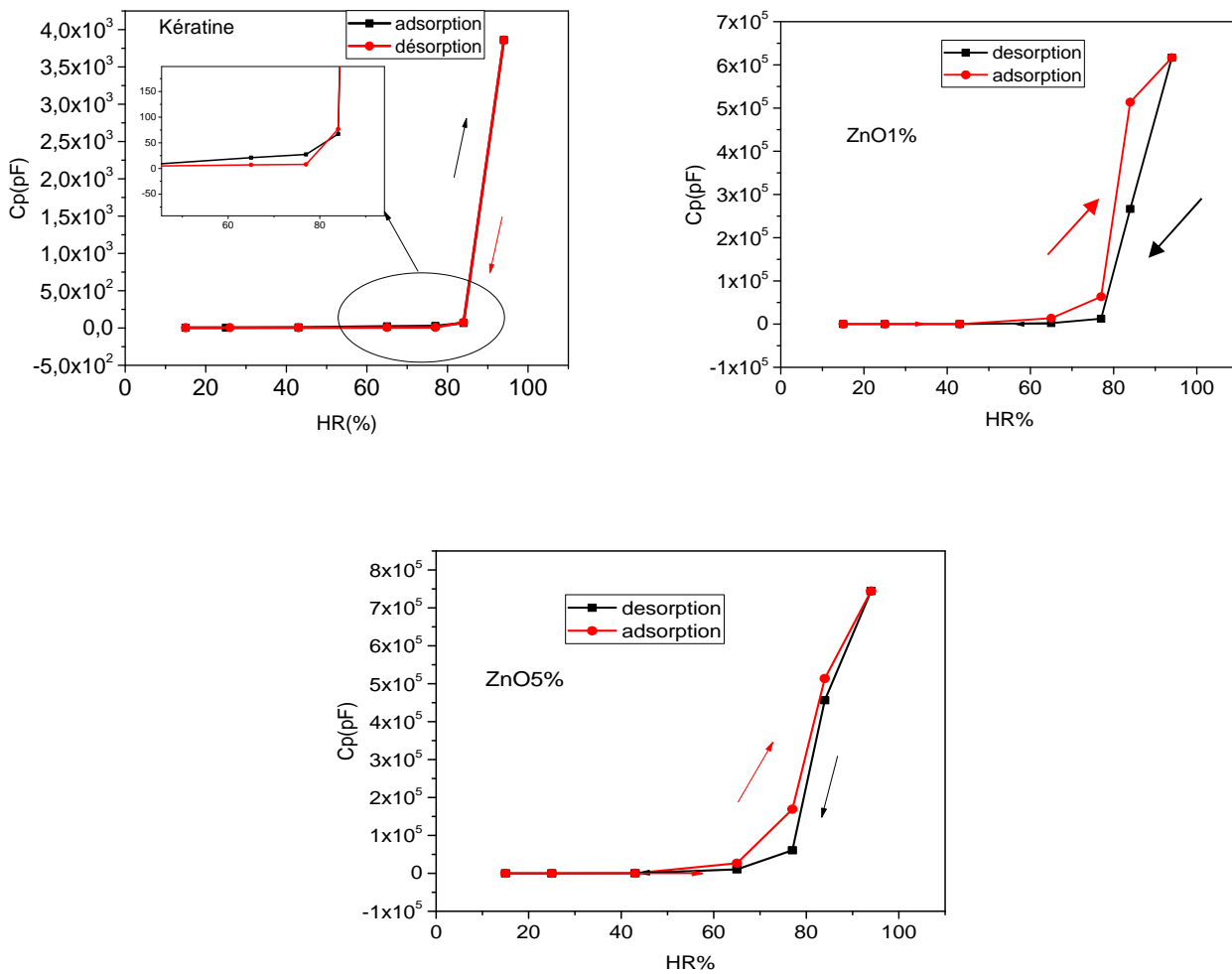


Figure III-10 : Cycles d'hystérésis des couches sensibles à 100Hz

IV-4. Spectre d'impédance complexe (SIC)

Pour comprendre le mécanisme de détection de nos capteurs d'humidité, des spectres d'impédance complexes (SCI) ont été tracés à différents niveaux d'humidité relative à différentes valeurs de fréquences (de 100 Hz à 1 MHz).

* Spectre d'impédance de la kératine

La figure (III-12) présente les spectres d'impédance complexe du capteur d'humidité à base de la kératine pour différents taux d'humidités. On remarque que la forme de la courbe des spectres d'impédances complexes est très différente selon l'humidité relative. Cela suggère différents mécanismes d'adsorption d'eau liés à la conductivité électrique et la polarisation qui se produisent dans la couche active.

Pour les faibles valeurs d'humidité (<43 %), il apparaît clairement que les spectres présentent un arc avec un grand rayon de courbure. Ceci peut être expliqué par le fait que les molécules d'eau s'adsorbent chimiquement sur les sites hydrophiles de la couche sensible pour former un film discontinu, en effet, les

protons H^+ ne peuvent pas se déplacer entre les molécules d'eau, donc la conduction protonique est difficile.

Lorsque l'humidité relative augmente jusqu'à 56 %, le demi-cercle est visible et son rayon diminue avec l'augmentation d'HR. 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 physisorbée (figure III-11) 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-12)), et la conduction ionique devient prédominante.

Lorsque l'humidité relative supérieure à 84%, On observe la formation d'une ligne droite derrière le demi-cercle aux basses fréquences, ce phénomène représente l'impédance de Warburg [30], qui est attribué au processus de diffusion des ions à l'interface matériau de détection/électrodes.

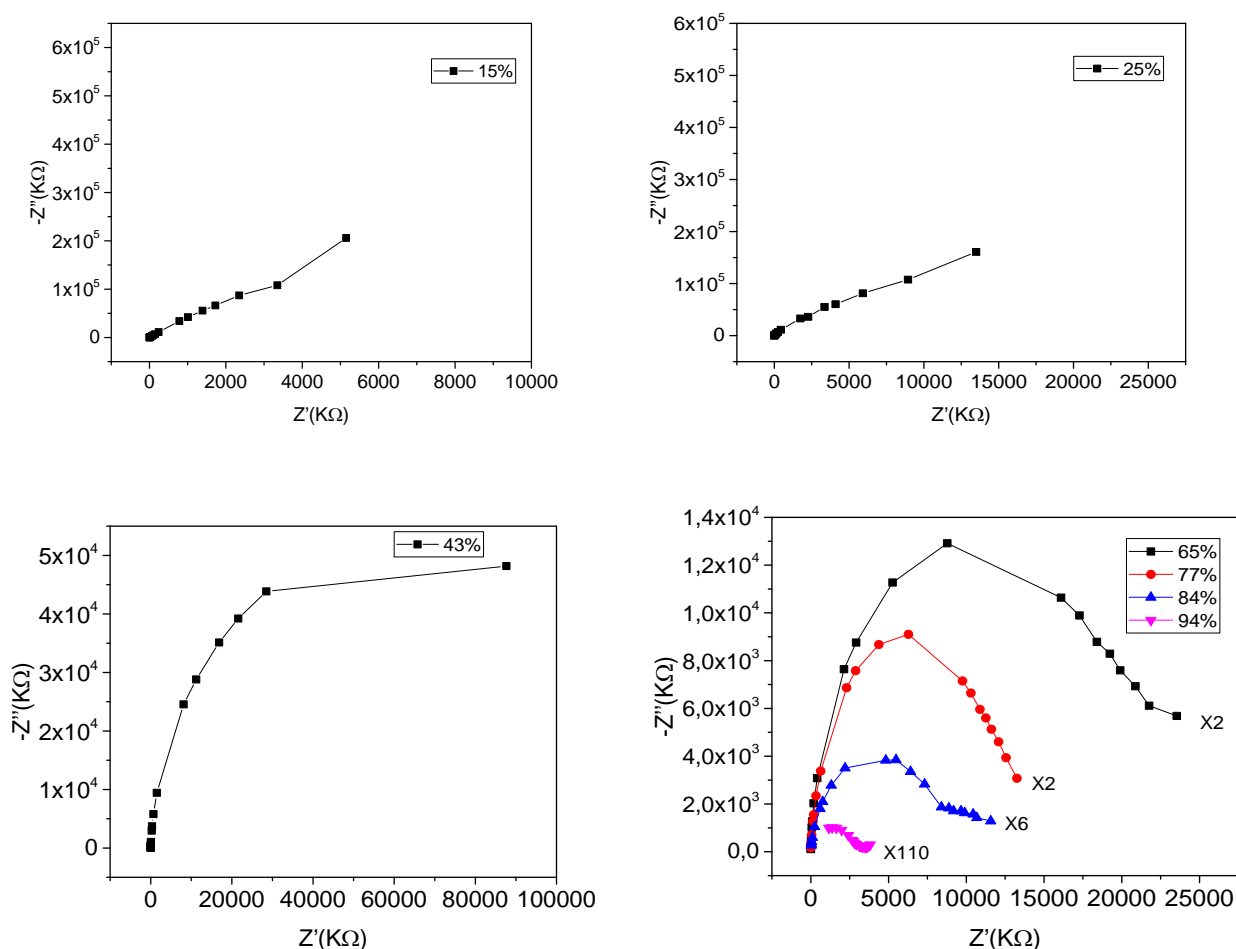


Figure III-11: Diagramme de Nyquist de la kératine pure

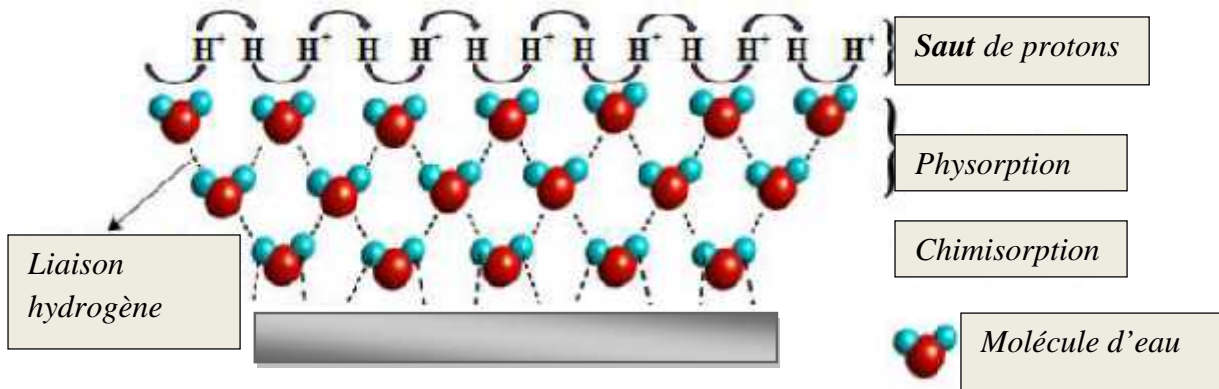
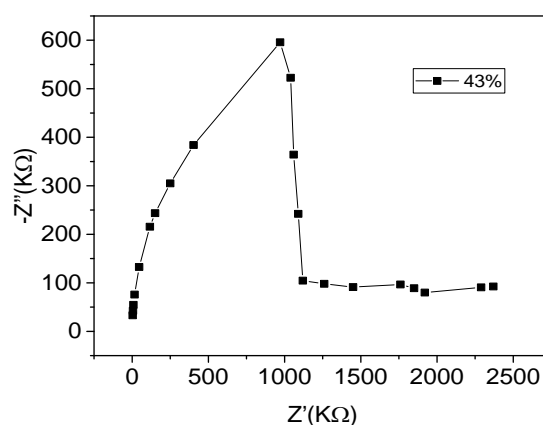
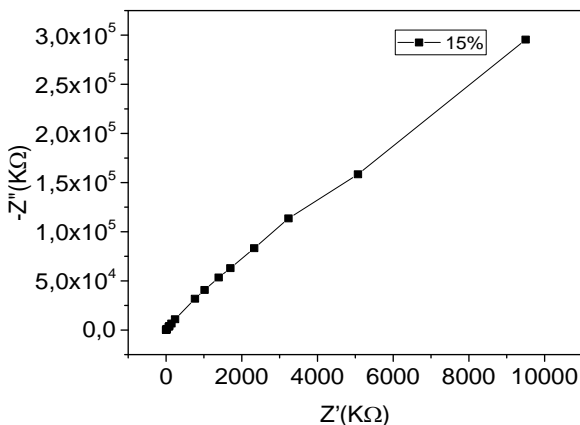


Figure III-12: Illustration schématique des couches de molécules d'eau adsorbées à la surface du capteur, et la réaction en chaîne de Grotthuss.

* Spectre d'impédance de la kératine/ZnO

Les figures (III-13) et (III-14) illustrent les diagrammes de Nyquist des biocomposites à base de kératine/ ZnO (1%) et kératine/ ZnO(5%), respectivement à différents taux d'humidité relative. On remarque que le capteur à base de kératine/ZnO (1%) présente des spectres d'impédance sous forme d'arc pour les basses valeurs d'humidité semblables aux spectres d'impédance du capteur d'humidité à base de kératine. Le demi-cercle se forme complètement à 43% d'HR dans le spectre du capteur à base de kératine/ZnO (5%), tandis que dans le cas du capteur à base de kératine/ZnO (1%), il est observable à 43% d'HR. On remarque également que le rayon du demi cercle diminue quand HR et la quantité de ZnO augmente avec formation de la ligne droite aux basses fréquences, On peut conclure alors que l'incorporation des nanoparticules de ZnO dans la matrice accélère le phénomène d'adsorption des molécules d'eau. Cependant pour 94% de HR(%) les courbes Nyquist n'indiquent que la ligne à l'extrémité arrière de cercle caractéristique de phénomène de diffusion des molécules d'eau entre la couche sensible et les électrodes, tandis que la partie avant devient invisible.



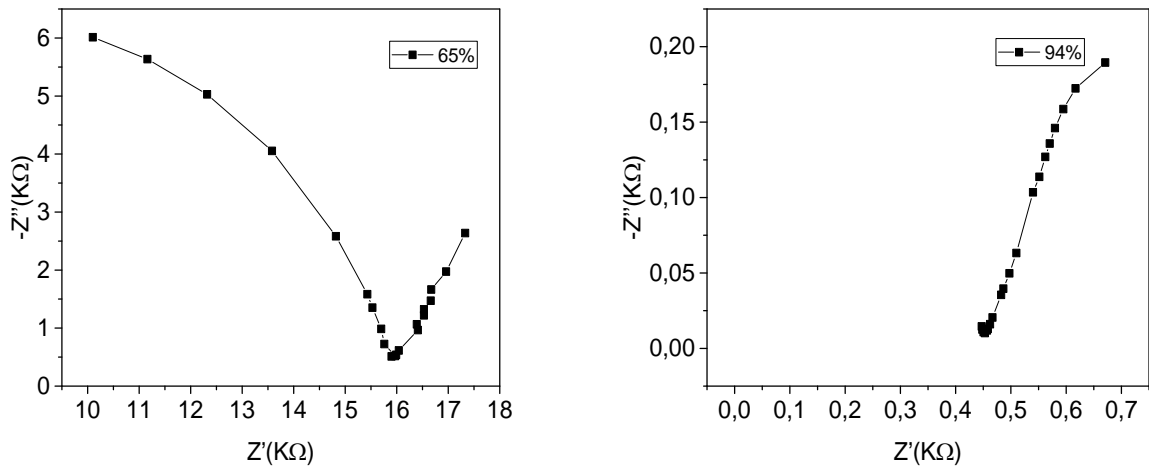


Figure III-13 : Diagramme de Nyquist du biocomposite kératine/ZnO(1%)

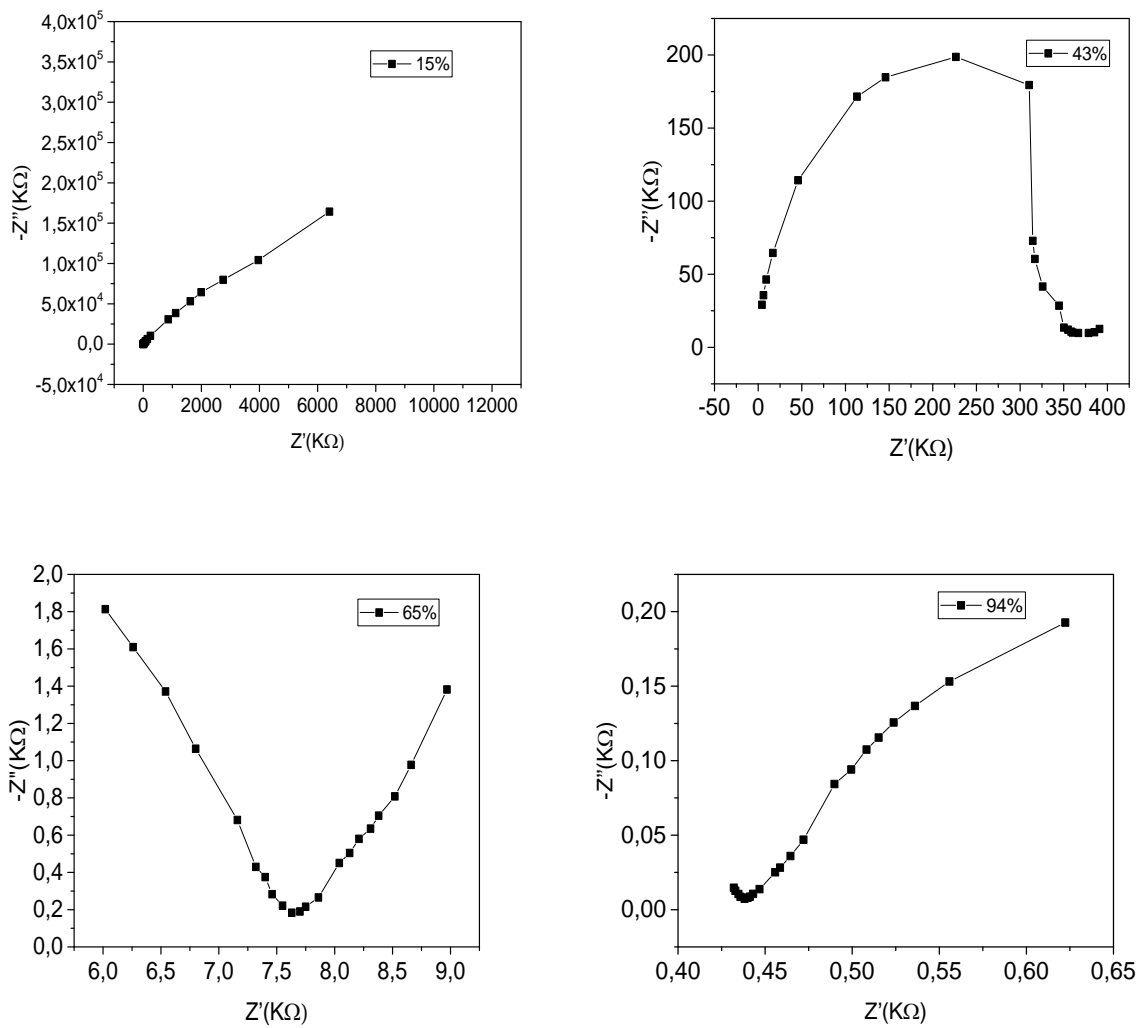


Figure III-14 : Diagramme de Nyquist du biocomposite kératine/ZnO (5%)

Les circuits équivalents

Pour les basses valeurs d'humidité les spectres d'impédances complexes montrent un demi-cercle qui peut être modélisée par un condensateur (C) connectés en parallèle avec la résistance (R) (figure III-15-a). Tandis qu'aux hautes valeurs d'humidité, en plus du demi-cercle, le spectre d'impédance montre l'apparition d'une ligne droite aux basses fréquences, donc l'impédance de Warburg a été ajouté au système équivalent précédent (figure III-15-b) [31].

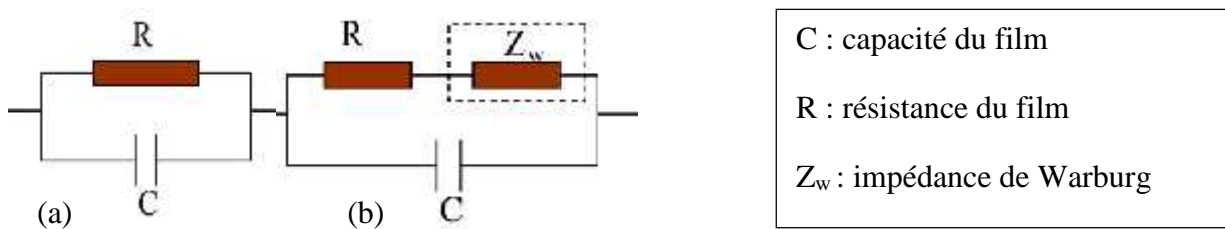


Figure III.15 : Circuits équivalents des films sensibles, a) le circuit équivalent à basse valeurs d'humidité relative, b) le circuit équivalent pour les hautes valeurs d'humidité, Z_w (impédance d'interface entre le film sensible et les électrodes).

Conclusion générale

L'objectif mené au cours de ce travail est l'étude des propriétés de détection d'humidité des couches sensibles à base du biocomposite kératine/xZnO (x=0, 1 et 5%). Les nanoparticules de ZnO ont été synthétisées par la méthode de co-précipitation et la kératine a été extraite par l'hydrolyse alcaline à partir de la laine du mouton. Ainsi que le travail est divisé en deux parties.

Au cours de la première partie nous avons procédé à la caractérisation des matériaux synthétisés par la spectroscopie infrarouge (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectrophotométrie UV-visible.

Dans la deuxième partie nous avons étudié les propriétés électriques de nos capteurs en mesurant à la température ambiante la variation de leur capacité et leurs sensibilités en fonction de l'humidité à la valeur de fréquence de 100Hz.

Il ressort des analyses MEB que le film de kératine obtenu présente une surface poreuse produite par aplatissement des fibrilles issues de la réaction d'hydrolyse de la laine. Les résultats des caractérisations FTIR et UV-Visible ont montré que traitement alcalin utilisé n'a pas dégradé ni la séquence d'acides aminés aromatiques ni le squelette carboné du polypeptide et la structure secondaire (amide I, amide II, et amide III) qui caractérise les protéines.

Les résultats des analyses UV-Visible, ont confirmés la formation de gel de kératine par l'apparition d'un pic d'adsorption à 278 nm caractéristique de la transition ($\pi \rightarrow \pi^*$) dans la séquence d'acides aminés aromatiques (tryptophane, tyrosine et phénylalanine). Tandis que le spectre relatif aux de nanoparticules de ZnO a montré l'apparition d'un pic d'adsorption à 367 nm caractéristique de la transition $O_{2p} \rightarrow Zn_{3d}$.

La caractérisation par la spectroscopie FTIR de la kératine a montré la présence de plusieurs bandes d'absorptions caractéristiques. On a remarqué l'apparition de bandes aux environs de 1638 cm^{-1} de 1542 cm^{-1} , $442,41\text{ cm}^{-1}$, 1236 cm^{-1} et 3279 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation du groupement C=O, aux vibrations de déformation de la liaison N-H, aux vibrations d'élongation de la liaison C-N et à la superposition des liaisons d'élongation O-H et N-H, respectivement. Pour la poudre de ZnO, le spectre a montré trois bandes d'absorptions caractéristiques. Les bandes enregistrées aux environs de $414,69\text{ cm}^{-1}$ et $831,31\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées à la liaison Zn-O.

Dans la deuxième partie nous avons étudié le comportement diélectrique des deux matériaux kératine et le biocomposite kératine/ZnO vis-à-vis de l'humidité. Pour cela, des couches minces de à base de ces poudres ont été déposées sur des électrodes de type spirales,

Conclusion générale

les mesures d'impédances ont été effectuées à des taux d'humidité relative allant de 15 à 94%. Les mesures ont été effectuées à température ambiante dans une gamme de fréquence comprise entre 100 Hz et 1MHz.

L'étude de l'effet de l'ajout de nanoparticules de ZnO (1% et 5%) dans la matrice kératine a montré que les valeurs de capacité du capteur à base du biocomposite kératine/ZnO augmentent d'une façon significative quand l'humidité relative atteint un taux de 65% et 77%, respectivement. Tandis que celles du capteur à base de kératine pure ce n'est qu'à 84 % d'humidité qu'elles commencent à augmenter. Mais aussi on a constaté que l'augmentation des valeurs de la capacité du capteur à base du composite kératine/ZnO (5%) est plus importante par rapport au capteur à base du composite kératine/ZnO (1%). Ce qui indique que l'ajout des nanoparticules de ZnO a amélioré les propriétés de détection d'humidité de la kératine.

Les résultats expérimentaux pour tous les capteurs d'humidité élaborés ont indiqué que la capacité augmente avec l'augmentation d'HR dans la zone des basses fréquences (en particulier). Cependant, pour les hautes fréquences (en particulier $f = 10^5$ Hz et 10^6 Hz), la capacité varie faiblement avec l'humidité relative.

En terme de sensibilité, l'incorporation des nanoparticules de ZnO a amélioré la sensibilité de nos capteur. Elle passe de (83449,7835 %) pour le capteur d'humidité à base de kératine à (12712183,6 %) pour le capteur à base de kératine/ZnO (1%) pour atteindre (14900800,9%) lorsque l'on ajoute 5% de ZnO. Nous avons constaté également que les courbes d'adsorption et de désorption ont la même allure avec un faible taux d'hystérésis pour les l'ensemble des capteurs (1,62 % et 3,19 % kératine/ZnO(1%) et kératine/ZnO (5%), respectivement). Il a été noté que la présence des nanoparticules de ZnO a réduit la valeur d'hystérésis, ce qui a été attribué à la pénétration de ces dernières dans les pores présents dans le film de kératine.

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 la kératine pure, aux basses valeurs d'humidité (15%-43%) 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 des molécules d'eau chimisorbé à la surface, ceci nous a permet de déduire que l'impédance mesuré correspond à l'impédance intrinsèque du film de détection. Tandis, qu'aux hautes valeurs d'humidité (65% -84%) on a observé l'apparition d'un demi-cercle complet, ce qui a été expliqué par l'augmentation de nombre de molécules d'eau adsorbées à

Conclusion générale

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 (84%), 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.

Pour le capteur à base de kératine/ZnO nous avons constaté l'apparition de demi-cercle et la droite de Warburg à des taux d'humidité plus bas par rapport à la kératine pure, 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, on peut conclure que l'incorporation des nanoparticules de ZnO dans la matrice kératine permet de développer un nouveau biocomposite fonctionnel ayant une excellente sensibilité à l'humidité relative.

Références

- [1] H.HAMMOUCHE, «Conception et réalisation d'un capteur d'humidité à base des polymères hygroscopiques », Thèse de Doctorat, Université de Mouloud Mammeri TiziOuzou (2019).
- [2]S. NADO, M. DUQUENNOY, C. COURTOIS, M. OUAFTOUH, M. RGUITI, N. SMAGIN , F. RIVARTI, M. GONON, G. MATRIC , C. PELGRIS, F. JENOT, « Development of ultrasonic surface acoustic wave humidity sensors », Journal Instrumentation Measurement Metrology, 19, 205-210, (2020).
- [3] S.M.FELICIDADE, « Réalisation et caractérisation d'un capteur de gaz à onde de love à base de la structure polyamiline (ZnO) Quartz », Thèse de doctorat, Université Henri poincaré-Nancy 1(2007).
- [4] H.HAMMOUCHE, « Caractérisation des fibres kératiniques en vue de leurs utilisations comme capteur d'humidité », Mémoire de Magister, Université de Mouloud Mammeri TiziOuzou (2012).
- [5] C.CHEVALIER, « Elaboration et caractérisation d'un réseau de nanofils de ZnO par méthode hydrothermale et son application à la détection de gaz », Thèse de Doctorat, Université Paris (2013).
- [6]C.BOUKAOUS, «Etude et caractérisation des nanomatériaux à base d'oxyde métallique ZnO pour l'analyse d'humidité » Thèse de Doctorat, Université de Constantine I (2014).
- [7] S.GHANEM, «Elaboration et caractérisation des matériaux en couches minces d'oxyde de Zinc pour application capteurs », Thèse de Doctorat, Université de Constantine(2019).
- [8]A RIVADENEYRA, J. FERNANDEZ-SALMERON, M. AGUDO-ACEMEL, J. A. LOPEZ-VILLANUEVA, L. F. CAPITAN-VALLVEY, A. J. PALMA, « Printed electrodes structures as capacitive humidity sensors: A comparison», Sensors and Actuators A: Physical, 244, 56-65, (2016).
- [9]K. YOUNDEUK, J. BONGBU, L. HUNKEE, H. Park, «Capacitive humidity sensor design based on anodic aluminum oxide», Sensors and Actuators B: Chemical, 141 (2), 441-446, ,(2009).
- [10]A.KAFY, A. AKTHER, M. I. SHISHIR, H. CKIM, Y. YUN, J. KIM,«Cellulose nanocrystal/graphene oxide composite film as humidity sensor», Sensors and Actuators A: Physical, 247, 221-226, (2016).
- [11]B. YADAV, R. KUMAR, S. CHAUDHURI, P. PRAMANIK, «Electrical behaviour of chitosan-silver nanocomposite in presence of water vapour», Journal of Water and Environmental Nanotechnology, 2(2), 71-79, (2017).
- [12]B.BARKATI,«Contribution à l'étude de la réponse du capteur d'humidité », Mémoire de master, Université Mohamed Boudiaf (2016).
- [13] N.GUERMAT,«Elaboration des couches minces sensibles à la présence de vapeur d'eau par polymérisation plasma», Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine (2011).
- [14]S. KHEDACHE, « Elaboration et caractérisation thermomecanique d'un mortier renforcé par des Fibres animales », Mémoire de Master Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (2011).

Références

- [15] A. SHAVANDI, A. CARNE, A. ADNAN BEKHIT, A. ALAA EL-DIN; BEKHIT, «An improved method for solubilisation of wool keratin using peracetic acid». *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 1977-1984, (2017).
- [16] A. SIOT, «Elaboration et caractérisation des polymères nanochargés », Thèse de doctorat école IMT mines Alès France (2018).
- [17] S. CHAOUI, «Elaboration et caractérisation de nanocomposites à matrice polymère : approche expérimentale », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif (2016).
- [18] M. J. CARDAMONE, A. NUÑEZ, A. R. GARCIA, M. ALDEMA-RAMOS, «Characterizing Wool Keratin » *Fats, Oils, and Animal Coproducts Research Unit, Wool Research, USDA ARS Eastern Regional Research Center*, doi:10.1155/2009/147175, (2009).
- [19] A. PATRUCCO, M. ZOCCOLA, R. CONSONNI, C. TONIN, «*Wool cortical cell-based porous films*», *Textile Research Journal*, 83 (15). 1069, (2013).
- [20] W. DONGYUE, R. CH. TANG, «Dissolution of wool in the choline chloride/oxalic acid deep eutectic solvent», *Materials Letters*, (231): 217-220, (2018).
- [21] Y. CHERIFI «Elaboration et caractérisation de nano-composites et leurs applications environnementales pour traitement des eaux », Thèse de doctorat Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou (2019).
- [22] P. STARO, M. BANACH, Z. KOWALSKI, «keratin, origins, properties, application, Institute of Inorganic Chemistry and Technology», *Cracow University of Technology, Cracow, Chemik*, 65(10), 1019-1026, (2011).
- [23] Sh. HAMASAKI, A. TACHIBANA, D. TADA, K. YAMAUCHI, T. TANABE, «Fabrication of highly porous keratin sponges by freeze-drying in the presence of calcium alginate beads», *Materials Science and Engineering C*, (28), 1250–1254, (2008).
- [24] R. MESSADIA «Elaboration et caractérisation des nanoparticules de ZnO par co-précipitation, application à la photo dégradation de méthyle orange », Mémoire de master (2018).
- [25] Bi. HENGCHANG, K. YIN, X. XIE, J. JI, S. WAN, L. SUN, «Ultra-high humidity sensitivity of graphene oxide», *Scientific Reports.*, 3, 2714, (2013).
- [26] 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 properties via physisorption», *Sensors*, 1135, (2016).
- [27] R. DOUANI, N. LAMRANI, M. OGHANEM, M. SAIDI, Y. GUHEL, A. CHAOUCHI, B. BOUDART, «Improvement of humidity sensing performance of BiFeO₃ nanoparticles based sensor by addition of carbon fibers» *Sensors and Actuators A: Physical*, 307, 111981, (2020).

- [28]S. P. CHANG, S. J. CHANG, C.Y. LU, M. J. LI, C.L. HSU, Y. Z. CHIOU, I.C. CHEN,«A ZnO nanowire-based humidity sensor», Superlattices and Microstructures, 47(6), 772-778, (2010)
- [29]H. HAMOUCHE, S.MAKHLOUF, A.CHAOUCHI, M.LAGHEROUCHE. « Humidity sensor based on keratin bio polymer film», Sensors and Actuators A: Physical, 282, 132-141, (2018).
- [30]Y. XINGLIN, C. XIANGDONG, D .XING, « High-sensitivity and low-hysteresis humidity sensor based on hydrothermally reduced graphene oxide/nanodiamond», Sensors and Actuators B: Chemical, 283, 761-768, (2019).
- [31] W.GENGA, Q. YUANB, X. JIANG, J. TUD, L. DUANA, J. GUA, Q. ZHANGA, «Humidity sensing mechanism of mesoporous MgO/KCl-SiO₂ composites analyzed by complex impedance spectra and bode diagrams», Sensors and Actuators B: Chemical, 174, 513-520, (2012).

Résumé

Ce travail a été consacré à l'extraction de la kératine à partir par l'hydrolyse alcaline de laine du mouton, la synthèse des nanoparticules de ZnO, et l'étude des propriétés structurales, morphologique et électriques des biocomposites kératine/ZnO.

Les résultats de l'analyse MEB effectuée sur le gel de kératine ont montré une surface lisse et poreuse avec apparition des cristaux dans la partie interne des micro-fibrilles. Les résultats de la spectroscopie UV-Visible ont confirmé la formation des nanoparticules de ZnO, par la présence de deux bandes intenses aux environs de 364 et 278 nm correspondant à l'absorption de la séquence d'acides aminés aromatiques de la kératine. La spectroscopie infrarouge à montré des bandes à 3279, 1638, 1542 et 1398 cm^{-1} correspondant aux vibrations de l'amide I, C=O de l'amide I, vibration de la liaison N-H et la vibration de la liaison C=O de l'amide III, respectivement. La même analyse a confirmé la formation de l'oxyde de Zinc par la présence d'une bande d'absorption à 414.69 cm^{-1} attribuée à la vibration de la liaison Zn-O. La kératine pure et chargée en ZnO (1% et 5%), déposées en couches minces sur des structures spirales ont été testés comme capteurs d'humidité. Les résultats de la caractérisation par spectroscopie d'impédance ont montré une sensibilité à la présence des molécules d'eau vapeur, qui se traduit par l'augmentation des valeurs de la capacité en fonction de l'humidité relative (HR). Les résultats obtenus ont montré que le ZnO a amélioré les propriétés de détection de l'humidité de la kératine..

Mots clés : *kératine, hydrolyse alcaline, nanoparticule de ZnO, composite, spectroscopie d'impédance, capteurs d'humidité.*