

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou



Faculté de Génie Electrique et d'Informatique
Département d'Electronique

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Electronique

Option : Micro-électronique

Présentée par :

M^{me} HAMMOUCHE Hayat ép: AKSOUM

Thème :

***Conception et réalisation d'un capteur d'humidité à base des
polymères hygroscopiques***

Date de soutenance : 29/09/2019

Devant le jury d'examen :

M. Med Said BELKAID	Professeur à l'U.M.M.TO	Président
M. Mourad LAGHROUCHE	Professeur à l'U.M.M.TO	Rapporteur
M. Said MAKHLOUF	Professeur à l'U.M.M.TO	Co-rapporteur
M. Abdelowahed HAJJAJI	Professeur à E.N.S.A MAROC	Examineur
M. Kamel MOHAMMEDI	Professeur à U.M.B.B Boumerdès	Examineur
M. Mohand LAGHA	Professeur à U.S.D.Blida	Examineur
M. Ahcène CHAOUCHI	Professeur à l'U.M.M.TO	Invité

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) en collaboration avec Laboratoire de Mécanique, Structure et Energétique (L.M.S.E) de l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou.

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 afin que je puisse arriver à ce stade

Je remercie vivement mon directeur de thèse **Mr LAGHROUCHE Mourad**, Professeur à l'université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou, pour avoir dirigé avec beaucoup de dévouement ce travail. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes plus sincères reconnaissances pour la bienveillance qu'il n'a cessé de manifester à mon égard, son écoute, ses précieux conseils, sa disponibilité et sa gentillesse. Malgré ses lourdes responsabilités, il a su répondre à toutes mes sollicitations, l'aide et la confiance qu'il a su m'accorder ont largement contribué à l'avancement de mes travaux.

Je tiens à remercier vivement mon Co-directeur de thèse **Mr MAKHLOUF Saïd**, Professeur à l'université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou, pour m'avoir offert l'opportunité d'effectuer cette thèse, pour ses précieux conseils, ses orientations fructueuses et pour son suivi scientifique, qu'il trouve ici ma profonde gratitude. Je le remercie aussi pour le temps qu'il a passé à la relecture de mon manuscrit de thèse, avec les corrections et suggestions pertinentes.

Je tiens à remercier vivement **Mr CHAOUCHI Ahcène**, Professeur à l'université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire (LCAGC). Je lui exprime toute ma reconnaissance pour la confiance qu'il m'a accordée et tout ce qu'il a fait pour m'aider dans la réalisation de ce travail. Je le remercie pour ses grandes compétences, ses remarques pertinentes et ses discussions constructives.

J'exprime ma profonde reconnaissance à **Mr BELKAID Mohamed Saïd**, Professeur à l'université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou pour l'honneur qu'il a bien voulu me faire en acceptant de présider le jury.

Mes vifs remerciements à **Mr. HAJJAJI Abdelowahed**, Professeur à ENSA d'El Jadida MAROC d'avoir bien voulu accepter de participer au Jury chargé d'examiner mon travail.

J'adresse toute ma gratitude à, **Mr MOHAMMEDI Kamal**, Professeur à l'Université M'Hamed Bougara Boumerdès d'avoir accepté de juger ce travail

Je tiens à remercier chaleureusement **Mr LAGHA Mohand**, Professeur à l'université de Blida qui a accepté de faire partie du Jury d'examen et d'évaluer mon travail.

Mes remerciements vont également à **Mme DOUANI Rachida**, Maitre de conférence à l'université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou et **Mme AMAOUZ Nouara**, Maitre de conférence à l'université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou. Je tiens à les remercier pour leurs remarques pertinentes et discussions constructives

Je tiens à exprimer le plaisir que j'ai eu à travailler au laboratoire « LCAGC ». Merci à toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser ce travail dans de bonnes conditions en m'accueillant dans une ambiance très sympathique, **Mhand, Sousou, Malika, Zakia, Ouiza, Zohra et Jaouida**

Un grand merci à **Fayza et Ouiza** à qui j'exprime ma reconnaissance pour leur support, amitié, encouragements dans les moments difficiles et l'aide qu'ils m'ont apportés durant toutes ces années de thèse.

Je tiens vivement à remercier mon mari **Youcef** pour m'avoir encouragée lors de la préparation de cette thèse et pour leur patience et leur compréhension. Je remercie de tout mon cœur mes enfants **Anais et Mastene** qui ont éclairé le chemin de ma vie.

Je tiens finalement à remercier ma belle-famille et ma famille, qui ont toujours été présente. Je pense tout particulièrement à mes parents qui m'ont appris tant de choses essentielles. Mes parents sont à l'origine de tout ce que je suis, leur confiance et leur amour a toujours éclairé et guidé mes pas. Un grand merci à mes frères et mes sœurs surtout ma sœur **Amel**, pour leur patience et leur compréhension.

Résumé

L'objectif fixé dans cette thèse est la valorisation de la kératine, un biopolymère issu de la laine de mouton pour développer de nouveaux capteurs d'humidité. A cet effet, des biocomposites de type kératine/oxyde de graphène et kératine/fibres de carbone qui possèdent des propriétés intéressantes ont été élaborés en vue de leur application comme couches sensibles dans des capteurs d'humidité pour deux types d'électrodes interdigitée et spirale rectangulaire. Le premier chapitre de cette thèse est consacré à la synthèse des données fondamentales sur la kératine et les capteurs d'humidité. Pour ce faire, l'état de l'art a été consacré aux caractéristiques des différents matériaux : la kératine, les biocomposites, ainsi qu'une étude générale sur les capteurs d'humidité. Dans la partie pratique, nous nous sommes intéressés premièrement à l'élaboration des couches minces à base de kératine par un traitement alcalin doux en utilisant une solution 0.5 N NaOH. Par la suite, nous nous sommes attelés à la préparation des films biocomposites à matrice kératine par la méthode de mélange en solution. Trois types couches minces (kératine pure, un nanobiocomposite kératine/1% GO et un biocomposite kératine/1%FC) ont été obtenus par la méthode drop casting sur les lames de verre et qui nécessitent des caractérisations afin d'évaluer leurs performances pour la détection de l'humidité. La dernière partie de ce travail consiste en l'étude de l'évaluation de la réponse des capteurs élaborés en fonction du taux d'humidité relative générée par des solutions salines. L'humidité relative varie entre 16% HR et 92% HR, avec différentes valeurs de fréquence allant de 100 Hz jusqu'à 1 MHz à la température ambiante. Les résultats obtenus montrent que le capteur d'humidité à base de kératine/1% FC possède une meilleure sensibilité, une faible valeur d'hystérésis, un temps de réponse et de recouvrement plus court par rapport à ceux obtenus avec les capteurs d'humidité à base de kératine et kératine/1%GO.

Mots-clés : kératine, oxyde de graphène, fibres de carbone, biocomposite, capteurs d'humidité.

Abstract

The main objective set in this thesis is the valorization of keratin, a biopolymer derived from sheep's wool to develop new moisture sensors. For this purpose, biocomposites of keratin/graphene oxide and keratin/carbon fiber type which have advantageous properties have been developed for used as sensitive layers in moisture sensors for two types of interdigitated and rectangular spiral electrodes. The first chapter of this thesis is devoted to the synthesis of fundamental data on keratin mater and moisture sensors. To do this, the state of the art was devoted to the characteristics of the different materials: keratin, biocomposites, as well as a general study on moisture sensors. In the practical part, we were first interested in the development of keratin-based thin films by a mild alkaline treatment using a 0.5 N NaOH solution. Subsequently, we have elaborated of biocomposite keratin matrix films by the solution mixing method. Three types of thin layers (pure keratin, a nano-biocomposite keratin/1% GO and a biocomposite keratin/1% FC) were obtained by drop casting method on glass slides and that require characterizations to evaluate their performance for the moisture detection. The last part of this work consists in the study of the evaluation of the response of sensors developed according to the relative humidity rate generated by saline solutions. The relative humidity varies between 16% RH and 92% RH, with different frequency values ranging from 100 Hz up to 1 MHz, at room temperature. The results show that the keratin/1% FC moisture sensor has a better sensitivity, a low hysteresis value, a shorter response and recovery time compared to those obtained with humidity sensors based on keratin and keratin/1% GO.

Keywords : Keratin, graphene oxide, carbone fiber, biocomposit, humidity sensor

TABLE DE MATIÈRES

Table de matières

<i>Introduction générale</i>	1
---	----------

Chapitre I Etude bibliographique : la kératine et les biocomposites

Introduction	4
I.1. Les biopolymères	4
I.1.1. Définition	4
I.1.2. Propriétés des biopolymères	5
I.2. Rappels sur la structure des protéines	6
I.3. Présentation générale de la kératine	7
I.3. 1. Définition	7
I.3.2. Histoire de la recherche sur la kératine	8
I.3. 3. Mise en forme du gel de la kératine	9
I.3. 4. Propriétés et les applications de la kératine	9
I. 4. La laine, une matière innovante	10
I. 4. 1. Morphologie de la fibre de laine	10
I.4.2. Propriétés de la laine du mouton	13
I.5. Les interactions chimiques au sein de la kératine	13
I.6. Caractéristiques des fibres kératiniques	15
I.6. 1. Etat de l'eau dans les fibres kératiniques	15
I.6.2. Les propriétés mécaniques de la kératine	19
I.6.3. Comportement thermique de la kératine	20
I.7. Extraction de la kératine	21
I.8. Matériaux (composites, nanocomposites et biocomposites)	23
I.9. Le Graphite	24

Table des matières

I. 10. Fibres de carbone	25
I. 10.1. Définition et propriétés	26
I.10.2 Elaboration des fibres de carbone	27
I.11. Le graphène.....	28
I.12. Oxyde de graphène	29
I.13. Les matériaux biocomposites à matrice kératine	31
Conclusion.....	31

Chapitre II

Les capteurs d'humidité : Principe de base et généralités

Introduction	33
II.1. Généralités sur les capteurs d'humidité.....	33
II.1.1. L'effet de l'humidité sur l'environnement	33
II.1.2. Définition de l'humidité relative	34
II.1.3. Principe de fonctionnement de capteur d'humidité	34
II.1.4. Les capteurs d'humidité capacitifs	35
II. 2. La géométrie des électrodes pour les capteurs d'humidité.....	35
II.3. Les capteurs interdigités	38
II.3.1. Principe de fonctionnement de capteurs interdigitaux	38
II.3.3. Estimation des capacités par la méthode des capacités partielles.....	39
II. 4 . Classification des capteurs d'humidité	41
II.4.1. La couche sensible des capteurs d'humidité.....	41
II.4.2. Les capteurs d'humidité à base de céramique	41
II.4.3. Les capteurs d'humidité à base de polymère	41
II.4.4. Les capteurs d'humidité à base de l'oxyde de graphène	42
II.4.5. Les capteurs d'humidité à base de biopolymère.....	43
II.5. Principe d'interaction gaz/capteur	45
II.5.1. Définition de l'adsorption moléculaire.....	45
II.5. 2. Les différents phénomènes d'adsorption	45

Table des matières

II.6 Evaluation de la porosité des matériaux	47
II.7 La conductivité des matériaux hygroscopiques	47
II.8 Spectroscopie d'impédance	50
II.9 Eléments de circuits équivalents.....	51
.....	53
Conclusion.....	53

Chapitre III Présentation des dispositifs expérimentaux et méthode de synthèse.

Introduction	54
III. 1 Généralités et objectifs	54
III.2 Description des matériaux, le produit chimique utilisé et les dispositifs expérimentaux	55
III.2.1 Les matériaux	55
III.2.2 Les produits chimiques utilisés	55
III.2.3 Techniques de caractérisation	56
III. 3. Méthode expérimentales	62
III.3.1. Procédé d'extraction de la kératine	62
III.3.1.1. Préparation de la solution de NaOH (2%).....	63
III.3.1.2 Préparation de la solution de la kératine	63
III.3.2. Mise au point du procédé d'élaboration des films de kératine	64
III.3.2.1. Dépôts des couches minces de sur les lames de verre.....	64
III.3.2.2. Dépôts des films dans des boîtes pétries	65
III. 3.3. Préparation des biocomposites à matrice kératine	66
III.3.3.1 Préparation de la solution kératine/1 % oxyde de graphène	Erreur ! Signet non défini.
III.3.3.2. Préparation de la solution kératine/1% fibre de carbone	Erreur ! Signet non défini.
III.3.3.3 Elaboration de biocomposite kératine /oxyde de graphène /fibre de carbone.....	66
III.4. Processus de fabrication des capteurs d'humidité	66
III.4.1. Réalisation des électrodes	67

Table des matières

III.4.2. Intégration du film mince sur le capteur	68
III.4.3. Application à la détection de l'humidité	68
III. 4.3.2. Conception de la chambre de mesure associée à la caractérisation du capteur élaboré	69
Conclusion.....	70

Chapitre IV

Résultats et discussions

Introduction	75
IV.1. Caractérisation de la matrice kératine	75
IV.1.1. Études morphologiques des fibres de laine et la kératine	75
IV.1.2. Analyse de la rugosité de surface.....	78
IV.1.3. Caractérisation UV –Visible	79
IV.1. 4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	79
IV.1. 5. Les spectres de diffraction des rayons X de laine et de la kératine.....	80
IV.1.5. Effet de traitement alcalin sur la synthèse de la kératine	81
IV.2. Caractérisation des films biocomposites à base de kératine	81
IV.2.1. Etude morphologique de film de Kératine / 1% fibres de carbone	Erreur ! Signet non défini.
IV.2.2. Film biocomposite Kératine / 1% oxyde de graphène	Erreur ! Signet non défini.
IV.2.3. Spectroscopie infrarouge des films biocomposite	Erreur ! Signet non défini.
IV.2.4. Caractérisation par diffraction aux rayons X	Erreur ! Signet non défini.
IV.3. Application au capteur d'humidité.....	82
IV.3.1. Variation de la capacité des capteurs élaborés en fonction de l'humidité relative avec différentes fréquences	82
IV.3.2.1. Effet de la couche sensible sur la détection d'humidité..	Erreur ! Signet non défini.
IV.3.2.2. L'influence de type d'électrode sur la sensibilité de capteur	Erreur ! Signet non défini.
IV.3.3. Etude de l'hystérésis des capteurs élaborés	84
IV.3.4. Le temps de réponse et de recouvrement des capteurs élaborés	84

Table des matières

IV.3.4. Mécanisme de conduction.....	85
IV.3.5. Modélisation comportementale électrique des capteurs d'humidité élaborés	Erreur ! Signet non défini.
Conclusion générale et perspectives.....	110
Références	112

.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Ces dernières années, les technologies favorisant la protection de l'environnement sont devenues d'une grande importance pour les populations, les gouvernements mais aussi pour diverses activités de recherche. Dans les comités scientifiques internationaux où le développement durable apparaît comme une priorité majeure, la mise au point de biopolymères biodégradables issus de ressources renouvelables constituent une bonne alternative en vue de remplacer les plastiques conventionnels par des matériaux capables de se dégrader après leur utilisation sans aboutir à une augmentation de la teneur en CO₂ atmosphérique [1-4].

Les biopolymères issus directement de la biomasse (amidon, chitosane, lignine, cellulose, collagène, kératine, caséine, soie, le gluten...etc.), présentés aujourd'hui comme une matière première pour la réalisation de produits innovants qui sont très recherchés à l'heure où l'environnement et l'innovation sont des priorités vitales pour le présent et le futur de l'humanité [1,4].

Contenue dans la laine, les plumes, les cheveux, les cornes, les sabots ou autres matières d'origine animale, la kératine apparaît comme un nouveau biopolymère naturel. Cette matière kératinique est biodégradable, biocompatible, non toxique et amphiphile, caractérisée par la complexité de sa structure macromoléculaire et sa réactivité chimique [4-11]. 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. La possibilité de la mise en forme de la kératine en poudre, film, fibre, membrane ou éponge et sa capacité d'absorber des molécules d'eau sans se dissoudre, sont les raisons qui nous ont poussés à exploiter la kératine comme une couche active pour la réalisation des capteurs d'humidité.

Les films de kératine sont intéressants pour de nombreuses applications. Cependant leur utilisation est limitée par leurs faibles propriétés mécaniques et électriques. Pour résoudre ce problème certaines équipes de recherche dans le domaine proposent l'incorporation des nanocharges de l'oxyde de graphène, les nanotubes de carbone ou fibres de carbone dans la matrice de kératine pour former des nanocomposites ou bien des biocomposites qui seront mieux adoptés à certaines applications, comme absorbant des métaux lourds, la conception des biomatériaux ou les capteurs de gaz.

Les capteurs d'humidité sont obligatoires dans les applications en milieu humide contrôlé tels que les salles blanches, les fours de fusion, les conduites d'air médical et les bancs d'essai. La plupart des capteurs d'humidité qui existent sur le marché sont à base de plusieurs matières organiques et inorganiques, mais ceux-ci ne sont pas écologiques et biocompatibles. Afin de résoudre ces problèmes et de faire en sorte qu'il s'agisse d'un capteur durable qui

Introduction générale

respecte l'environnement, l'utilisation d'une couche de kératine peut s'avérer intéressante comme une couche active isolante pour des capteurs d'humidité capacitifs.

Ce projet vise donc à valoriser un biopolymère de kératine à partir de la laine de mouton et de fabriquer un biocomposite à base de nanocharges d'oxyde de graphène et un biocomposite à base de fibres de carbone pour leur utilisation comme couche sensible pour la réalisation des capteurs d'humidité avec deux types d'électrodes coplanaire (inter-digitée et rectangulaire spirale). Les avantages de l'utilisation des électrodes coplanaires comparées à des électrodes planes sont principalement :

La surface de détection en contact direct avec l'environnement à caractériser et la possibilité de mesurer à la fois la capacité et la résistance.

Les objectifs exposés ci-dessus sont présentés dans ce mémoire selon un plan qui comprend quatre chapitres. L'ensemble est précédé d'une introduction générale et suivi d'une conclusion générale présentant les perspectives de ce travail.

Le premier chapitre détaille d'un point de vue théorique les différents points nécessaires à la réalisation de cette étude ce qui permet de positionner le sujet. Nous avons abordé différents matériaux en commençant par la présentation des biopolymères et leurs applications, ensuite une étude particulière sur la matière kératinique. Nous présentons sa structure ainsi les propriétés physiques et chimiques. La laine du mouton représente la matière kératinique de référence et plus particulièrement nous abordons le mécanisme d'adsorption de l'eau, le comportement mécanique, thermique et les méthodes d'extraction de la kératine.

Nous présentons aussi une brève revue bibliographique sur les matériaux nanocomposites ainsi qu'un aperçu général sur le graphène et les différentes méthodes de son obtention. Enfin quelques études récentes sur les nanocomposites kératine sont citées.

Le deuxième chapitre expose l'état de l'art dans le domaine des capteurs. Nous présenterons le principe de fonctionnement des capteurs d'humidité capacitif, avec une attention particulière portée sur des électrodes coplanaire (la structure interdigitée et spirale rectangulaire). Nous exposons différents travaux réalisés sur les capteurs à base biopolymère et l'oxyde de graphène. Enfin, une description du principe de l'adsorption moléculaire et un rappel sur les mesures d'impédance électrique sont présentés.

Le troisième chapitre a pour objectif de présenter trois parties. la première consiste à présenter les différents matériaux utilisés, les produits chimiques nécessaires pour notre partie expérimentale et les différentes techniques d'analyse utilisées au cours de cette étude. Nous nous intéressons dans la deuxième partie à présenter la procédure suivie pour la synthèse de la

Introduction générale

kératine et la fabrication des films biocomposites. Enfin dans la troisième partie, nous décrivons les différentes étapes technologiques pour la fabrication de structures interdigitées et spirales rectangulaires suivie de la conception de la chambre de mesure associée à la caractérisation du capteur élaboré.

Le quatrième chapitre est scindé en deux parties essentielles, la première partie consiste à présenter les résultats de caractérisation des films élaborés en commençant par la kératine extraite de la laine du mouton par hydrolyse alcaline, ensuite les biocomposites à base de fibres de carbone et les biocomposites à base d'oxyde de graphène qui serviront comme couches actives des capteurs d'humidité. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présentons les mesures des impédances des différents capteurs élaborés en fonction du taux d'humidité relative généré par les solutions saline avec une étude comparative entre les trois couches sensibles déposées sur les deux types d'électrode coplanaire.

Et enfin, nous terminons cette thèse par une conclusion générale et perspective.

CHAPITRE I

ETAT DE L'ART : LA KÉRATINE, ET LES BIOCOMPOSITES

Introduction

Les polymères d'origine naturelle présentent des caractéristiques chimiques et physiques qui en font d'eux des partenaires très présents dans de nombreux domaines industriels tels que l'agro-alimentaire, l'industrie pharmaceutique, la médecine ou le cosmétique... Les fibres de laine, constituées principalement de matière kératinique, possèdent des propriétés intéressantes et sont utilisées depuis des décennies comme fil textile. La mise au point d'un film de kératine présente un intérêt dans le domaine biomédical (tissus antibactériens ou comme support pour la culture cellulaire), biotechnologique (couche mince). Dans ce chapitre, différents points issus de la littérature vont être abordés afin de positionner le sujet. Tout d'abord, nous présenterons des rappels sur les biopolymères et les protéines fibreuses, ensuite nous nous intéresserons à la présentation de la kératine comme matière de base ainsi que ses propriétés physico-chimiques et mécaniques en décrivant brièvement les méthodes d'extraction de la kératine. La dernière partie sera consacrée au biocomposite ainsi que les différents types de renforts utilisés (l'oxyde de graphène et fibres de carbone). Plus particulièrement, on introduira quelques études qui montrent l'amélioration des propriétés mécanique et électrique d'un biocomposite à la matrice kératine.

I.1. Les biopolymères

Les polymères à base de ressources renouvelables ont attiré beaucoup d'attention ces deux dernières décennies pour deux raisons essentielles : la première raison est la prise de conscience de la limite de nos ressources en pétrole et la deuxième vient des inquiétudes au niveau écologique dues à la durée de vie très longue des polymères synthétiques d'origine pétrochimique [1-7].

I.1.1. Définition

Les biopolymères regroupent suivant les définitions CEM (Centre Européen de Normalisation) à la fois les macromolécules biobasées, les macromolécules biodégradables et les macromolécules biocompatibles. Les polymères biobasés sont des molécules issues partiellement ou totalement de la biomasse [2]. Les biopolymères regroupent en trois catégories selon le mode de production [2-4]:

- Les biopolymères issus directement de la biomasse : Cette catégorie comprend les polysaccharides (comme amidon, chitosane, lignine, cellulose...) les protéines animales comme collagène, kératine, caséine et la soie, ou bien végétales telles que le gluten.
- Les biopolymères synthétisés par des microorganismes : Ce sont en général des polyesters. On trouve par exemple les polyhydroalkanoates (PHA), le polyhydroxybutyrate (PHB).
- Les biopolymères produits par synthèse chimique à partir de monomères d'origine naturelle renouvelable, le Poly Lactide (PLA).

I.1.2. Propriétés des biopolymères

En vue d'une utilisation optimale des biopolymères, ceux-ci doivent présenter des propriétés particulières et intéressantes pour les applications bien spécifiques en industrie (plastique, pharmaceutique, médicale, biotechnologique) [2].

- *Biodégradabilité*

Le terme biodégradabilité se traduit par une dégradation biologique du matériau par les microorganismes comme les bactéries, et les champignons [1-3]. Il en résulte alors la formation de CO₂, H₂O, CH₄ et une nouvelle biomasse en présence d'oxygène. La biodégradabilité de la plupart des biopolymères est due à la présence de liaisons facilement clivables comme les liaisons esters ou amides conduisent à la formation de molécules simples et de fragments de plus petite taille.

- *Biocompatibilité*

Un matériau biocompatible est la capacité d'un matériau à ne pas interférer, ne pas dégrader le milieu biologique dans lequel ils sont utilisés [6]

- *Propriété de perméabilité à la vapeur d'eau des biopolymères*

La plupart des biopolymères comme l'amidon, la cellulose et les protéines sont hydrophiles. Cette propriété est due notamment à la présence de fonctions polaires hydroxyle et amine qui ont une forte réactivité avec l'eau par la formation de ponts hydrogènes. La perméabilité à la vapeur d'eau pourrait être un avantage dans certaines applications, notamment pour les emballages des produits humides [5].

La plupart des biopolymères sont utilisés en tant que biomatériaux dans le domaine médical comme fils de suture, peau artificielle, ou fixation bio-résorbables [5-7]. Ils entrent également

dans la composition d'engrais et de pesticides dans le traitement des eaux polluées par les métaux lourds pour lesquels la chitine et le chitosane constituent d'excellents agents de chélation [8]. Les biopolymères issus de ressource durable (l'amidon de pomme de terre, de blé, et surtout de maïs progressent depuis dix ans). Ils visent à concurrencer les polymères synthétiques issus de la pétrochimie. Ces biopolymères sont utilisés comme emballage alimentaire (bouteilles, sacs, films, plateau, blisters...) et vêtement textile jetable (récemment développés par Cargill Dow aux USA) [92].

I.2. Rappels sur la structure des protéines

Les protéines sont des macromolécules biologiques présentes dans toutes les cellules vivantes. Elles sont formées d'une ou de plusieurs chaînes polypeptidiques (figure I.1). Chacune de ces chaînes est constituée de l'enchaînement de résidus d'acides aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques [3].

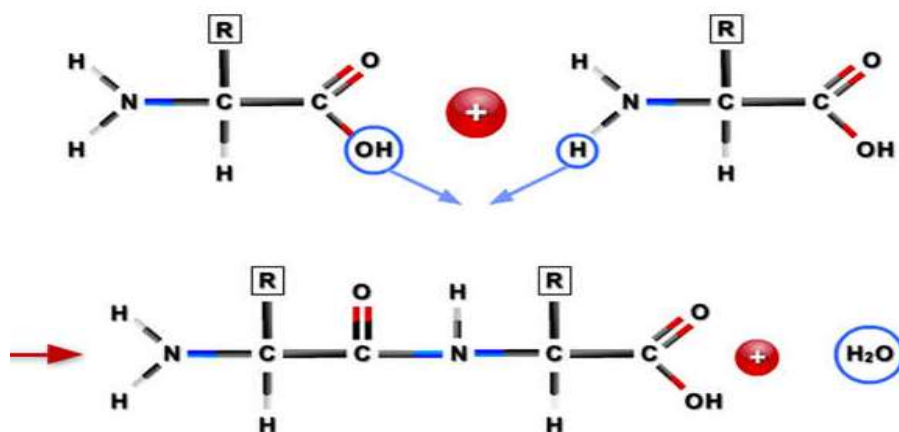


Figure I. 1 : Représentation de la réaction de condensation entre 2 acides aminés

Deux grandes classes de protéines se sont généralement distinguées : les protéines globulaires, et les protéines fibreuses. Elles diffèrent dans de nombreux aspects. Les protéines globulaires sont solubles dans l'environnement aqueux du cytoplasme et le plus souvent compact. Les protéines fibreuses formant des fibres allongées sont appelées protéines structurales car elles constituent le principal matériau de construction chez les vertébrés. Les protéines fibreuses, en raison de leurs propriétés d'assemblage particulières, sont une classe de bio-macromolécules intéressantes pour la production de biomatériaux [10]. La nature répétitive de leur séquence primaire d'acides conduit à la formation de structures secondaires (l'hélice α , le feuillet β , structure tertiaire et la structure quaternaire) relativement homogène cette

organisation affecte sur les propriétés macroscopiques et fonctionnelles de ces protéines (Figure I. 2) [11]. Elles sont insolubles dans l'eau. Les principales protéines fibreuses sont le collagène, la kératine, fibroïne et l'élastine.

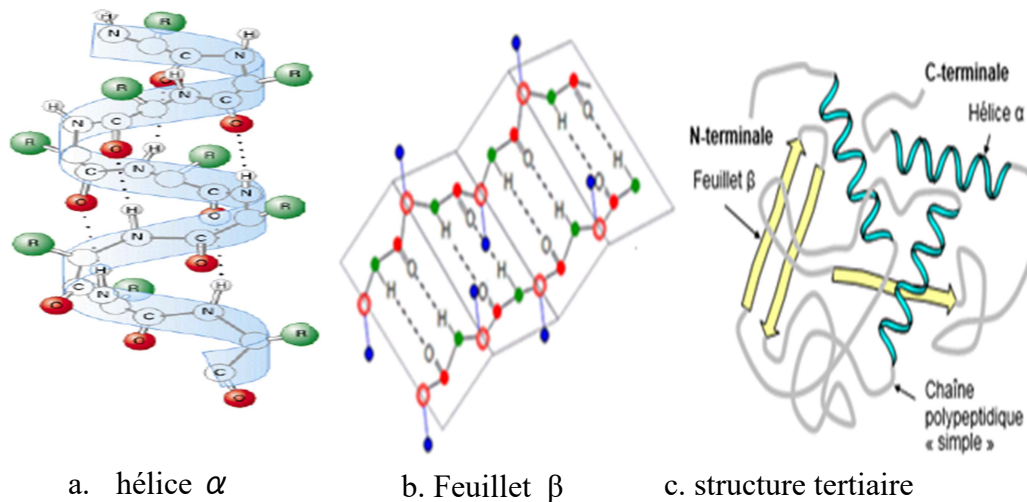


Figure I. 2 : Représentation schématique des quatre types de protéines, a, b structures secondaires, a) hélice α , b) feuillet β , c) structure tertiaire.

I.3. Présentation générale de la kératine

I.3. 1. Définition

La kératine est une protéine fibreuse très particulière reliée par des acides aminés. La kératine est un bio polymère semi cristallin [12], possédant de nombreux ponts disulfures, impliquant une grande quantité de liaisons covalentes entre les chaînes peptidiques, qui est à l'origine de sa stabilité et sa résistance aux agressions chimiques [13].

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

Les chimistes distinguent deux types de kératine, alpha et de bêta kératines [14] : la kératine alpha à une forme en hélice α , on la retrouve généralement chez les mammifères et la kératine β à une forme en feuillet β , présente chez les oiseaux et les reptiles. La masse moléculaire de la kératine α varie de 40 à 68 kDa, ce qui est beaucoup plus grande que celle de la kératine β , 10-22 kDa [32].

I.3.2. Histoire de la recherche sur la kératine

L'utilisation la plus ancienne documentée des kératines à des fins médicales provient d'un herboriste chinois appelé Li Shi-Zhen au 16^{ème} siècle. Sur une période de 38 ans, il a écrit une collection de 800 livres connus sur le nom Ben Cao Gang Mu qui décrivent plus de 11 000 prescriptions thérapeutiques. Parmi elles, on trouve une substance à base de cendre broyée provenant de cheveux humains pyrolysés qui a été utilisée pour la cicatrisation mais ils n'ont pas rapporté des détails sur la découverte biologique de cheveux [15].

Le mot kératine apparaît pour la première fois dans la littérature aux environs de 1849 pour décrire la matière dure qui composait les tissus durs tels que les cornes et les sabots d'animaux, (la kératine vient du mot « Kera » en grec qui signifie une corne [11-15]). A cette époque les scientifiques ont trouvé que la kératine ne se manifeste pas comme d'autres protéines. Toutes les méthodes utilisées pour dissoudre les protéines n'influencent pas pour solubiliser la kératine. Bien que des méthodes telles le broyage et la carbonisation aient été connues pendant un certain temps. L'insolubilité de la kératine est restée un grand problème jusqu'à 1905 où John Hoffmeir a décrit un processus pour extraire des kératines à partir de cornes d'animaux en utilisant la chaux. Il a utilisé les kératines pour fabriquer des gels qui pourraient être renforcés par l'ajout de formaldéhyde. Au cours des années 1905 à 1935, de nombreuses méthodes ont été utilisées pour extraire la kératine à l'aide des produits oxydants et réducteurs [15]. Pendant cette période des recherches intenses ont été menées pour bien comprendre la structure complexe de la kératine. La première invention c'est la production des poudres kératiniques pour les produits cosmétiques, médicales et matériaux composites. Plusieurs articles ont été publiés concernant l'extraction, caractérisation de la kératine. En 1934 ils ont publié un article contenant les différents types de kératine et la masse molaire ainsi que sa masse molaire. En 1940, un conseil de la recherche scientifique et industrielle (the Commonwealth scientific and industrial research organisation CSIRO) a créé une division dans le but de faire des recherches sur la structure des fibres afin que les applications potentielles de la laine puissent être développées. Au cours de ces dernières années, en raison de la compatibilité et la biodégradabilité de la kératine, les scientifiques ont publié plusieurs études qui s'intéressent à cette matière pour préparer de nouveaux produits biodégradables pour le domaine biomédical (comme support pour culture cellulaire in- vitro) et pour la purification de l'eau et de l'air [15].

I.3. 3. Mise en forme du gel de la kératine

La kératine est un biopolymère naturel, biodégradable, biocompatible, non toxique et hydrophile capable d'absorber des molécules d'eau sans se dissoudre dans l'eau. Il est caractérisé par la complexité de sa structure macromoléculaire, sa réactivité chimique et la possibilité de mise en forme (poudre, film, fibre, membrane et éponge) (Figure I.3) qui en font un candidat potentiel pour les applications biotechnologiques industrielles [16-21].

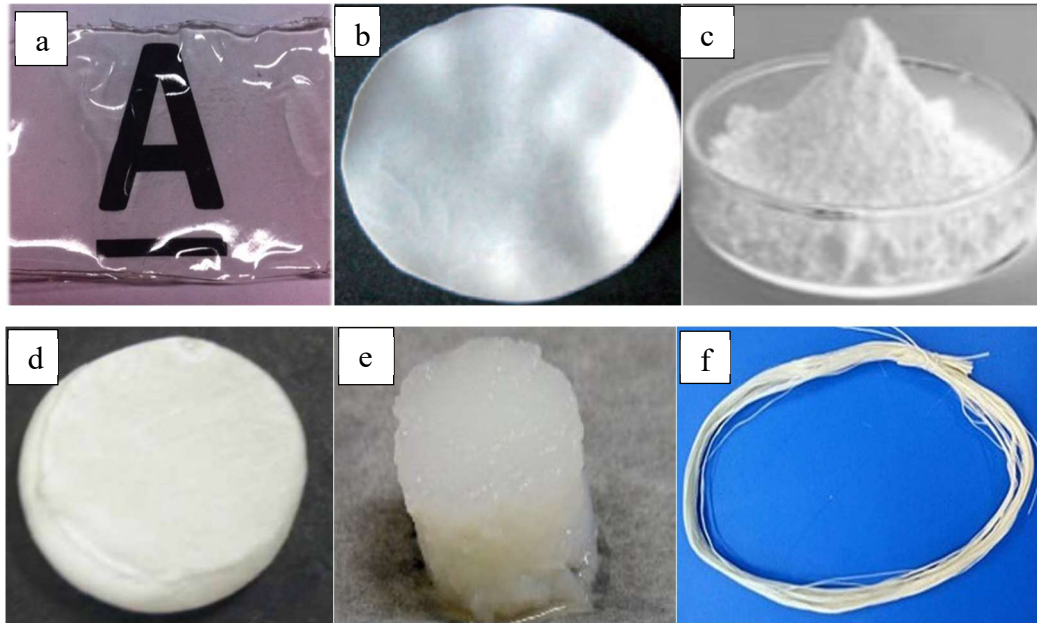


Figure I.3 : *Des exemples de la mise en forme de la kératine.*

Dans cette partie nous nous intéressons à l'élaboration des films minces comme couche sensible pour les capteurs d'humidité. Différentes procédures de traitement utilisées seront détaillées dans le chapitre III et IV.

I.3. 4. Propriétés et les applications de la kératine

La kératine a été étudiée au cours des dernières décennies pour ces propriétés intéressantes, elle contient des acides aminés tels que la leucine, l'aspartique et la valine qui facilite l'adhésion cellulaire, la prolifération et la régénération des tissus, donc les biomatériaux kératiniques peuvent fournir une matrice biocompatible pour la régénération des cellules défectueuses. La kératine est plus utilisée pour la fabrication des tissus anti- bactériens [22, 23].

La kératine possède de très bonnes propriétés isolantes électriques qui se démontre par la résistance élevée de la plume d'oiseau (la résistance électrique de barbe est 6.75×10^{11} Ohms et celle du rachis est de 8.13×10^{11} Ohms. La constante diélectrique est égale à 1.7, inférieure à celle de polyamide époxyde. Donc les composites à base des déchets kératiniques peuvent être utilisés pour l'électronique qui nécessite une résistance élevée et faible constante diélectrique comme les transistors [24].

La kératine possède des groupements fonctionnels (OH, SH, COOH, NH₂) [25] qui sont responsables de la fixation des métaux lourds (Cr, Pb) et de piéger les molécules volatiles comme le toluène et le butoxethanol et la filtration d'air [26-28]. Ces groupements fonctionnels facilitent aussi la fabrication des biocomposites [29-31].

La kératine présente une affinité particulière pour l'eau sans se dissoudre. Cette propriété a été exploitée dans l'élaboration d'un instrument de mesure qui est l'hygromètre à cheveux [30]. L'objectif de notre étude s'inscrit dans cette dernière propriété à la fois scientifique et environnementale qui consiste à extraire la kératine de laine dans le but de fabriquer des capteurs d'humidité contenant des couches minces kératiniques qui absorbent l'humidité de l'air.

Les matières d'origine kératinique sont la laine, les cheveux, les plumes, les cornes, les sabots d'animaux...etc. Ces déchets possèdent plus de 80 % de kératine [31-43]. La laine possède environ 97% de kératine [43,45], les plumes possèdent environ 90 % de kératine et les cheveux et les angles contiennent environ 80 %) [43]. Les différences existant entre ces matières se situent essentiellement au niveau de leur composition en acides aminés. Par contre les propriétés morphologiques et physico-chimiques sont presque identiques.

I. 4. La laine, une matière innovante

I. 4. 1. Morphologie de la fibre de laine

La fibre de laine est composée de molécules de kératine et ressemble au cheveu humain. Les longues chaînes de molécules protéiques sont formées de fibrilles, regroupées en faisceaux fibreux qui constituent une masse cellulaire de forme conique (figure .I4.a). C'est la matière utilisée par de nombreux chercheurs pour caractériser la kératine, et de plus, c'est la matière de qualité constante la plus disponible. Par exemple les USA produisent plus de 40 millions de tonnes par an [34]. Elle est composée d'environ 97 % de kératine, les 3 % restants étant des

lipides (2%) et des sels minéraux (1%) [35]. Une fibre de laine comporte presque la même structure que les cheveux. Elle est constituée de deux types de cellules [36-38].

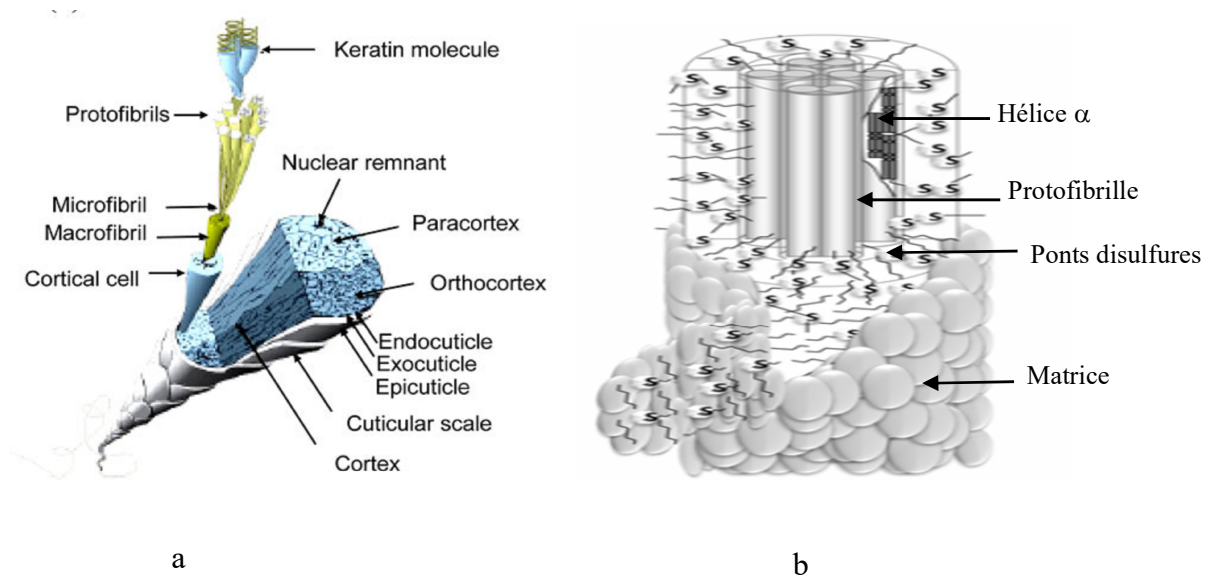


Figure I.4 :a) structure d'une fibre de laine [38], b) Représentation schématique d'une microfibrille entourée d'une matrice [39].

- *La cuticule*

La cuticule compte environ 10 % de la masse totale de la fibre de laine. Ces cellules sont en forme d'écailles à la surface de la fibre et chaque cellule cuticulaire est composée de trois couches ayant des teneurs en cystine différentes [36-38].

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

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

L'endocuticule : c'est la partie interne de la cuticule. Elle est sensible aux attaques enzymatiques car elle présente une faible teneur en soufre. Les cellules cuticulaires ont une structure amorphe.

- *Le cortex*

Le cortex est le cœur de la fibre capillaire et représente 86,6% de son poids. Il est responsable de la majorité des caractéristiques mécaniques de la fibre de laine comme l'élasticité. Il se divise en deux types de cellules, le para et l'ortho-cortex qui diffèrent par leur composition notamment leur teneur en cystine (figure I.5). Le paracortex se trouve toujours à l'intérieur du mouvement de la fibre et l'orthocortex à l'extérieur. Ainsi, l'ortho-cortex présente une structure en réseau élaboré ; ce qui permet aux liquides de mieux pénétrer [36- 38].

A l'intérieur, on observe des microfibrilles de kératine enchâssées dans une matrice protéique amorphe et riche en soufre qui recouvre des microfibrilles (figure I.4). Cette structure fibre matrice confère au cortex une grande solidité [39, 40]. Ces cellules corticales sont constituées de 5 à 8 macrofibrilles, elles-mêmes composées de 500 à 800 filaments intermédiaires de kératine appelés microfibrilles. Une microfibrille contient des protofibrilles qui sont constituées de protofilaments. Ces dernières sont constituées de deux chaînes polypeptides de kératine (hélice α) enroulées en spirale. Un composé important dans la structure de la fibre de laine est le complexe cellulaire membranaire (CMC) qui joue le rôle de liant entre les cellules du cortex, les cellules de la cuticule ainsi qu'entre ces deux types de cellules bien que celui-ci compte pour moins de 5 % de la masse totale d'une fibre [41-44, 50].

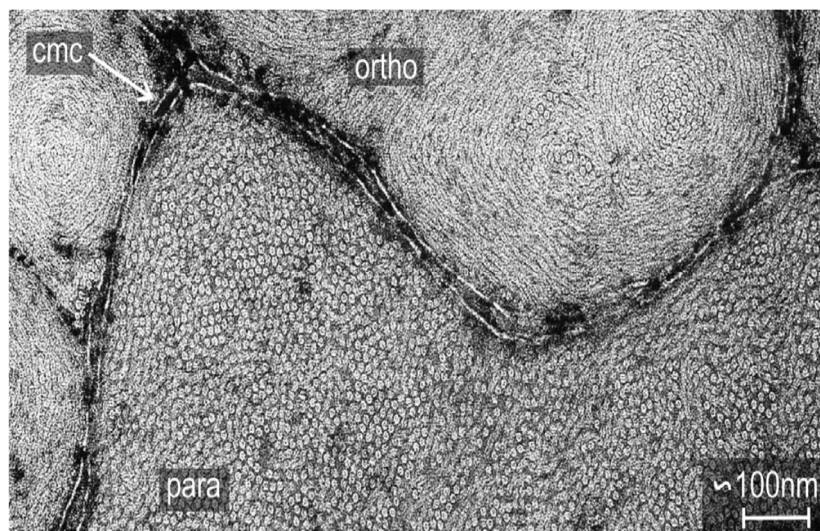


Figure I. 5 : Image au microscope électronique à transmission d'une section transversale d'une fibre de laine qui montre les filaments intermédiaires alignés dans le paracortex et la disposition en forme de verticille dans l'orthocortex. Le complexe membranaire cellulaire (CMC) qui sépare les deux cellules (paracortex et l'orthocortex) [50].

I.4.2. Propriétés de la laine du mouton

La laine de mouton est un matériau naturellement renouvelable, elle présente des caractéristiques physiques intéressantes :

La laine est hygroscopique. Elle peut absorber près du tiers de son poids en eau sans procurer de sensation d'humidité. La vapeur est absorbée très rapidement mais les gouttes d'eau perlent en surface. La laine a une excellente élasticité, qui augmente lorsqu'elle est mouillée [38]. Elle résiste à la combustion et contient une quantité élevée d'azote et de soufre qui retarde les flammes. C'est un excellent isolant thermique : la laine contient 80 % de son poids en air. La conductivité thermique de la laine pure est de 0.035 W/(m.K). Elle a des propriétés d'isolation acoustique : la structure complexe de fibres de laine agit comme un piège à ondes qui lui confère une très grande capacité d'isolation au bruit [36].

I.5. Les interactions chimiques au sein de la kératine

La fibre kératinique est de loin la plus complexe chimiquement parmi toutes les fibres existantes. Elle contient 18 acides aminés et plusieurs types de liaisons chimiques telles que les liaisons salines, hydrogènes, disulfures et interactions hydrophobes (figure I.6) [11, 45].

- *Les liaisons peptidiques*

Sont des liaisons covalentes très solides, réalisées par condensation entre deux acides aminés constitutifs de la protéine de kératine. Elles permettent l'élaboration de la chaîne peptidique

- *Des ponts disulfures (liaisons covalentes)*

Les ponts disulfures peuvent se former entre deux groupements cystéine. Il se forme alors le motif peptidique appelé cystine. La forte teneur en cystine dans les fibres kératiniques, impliquant une grande quantité de liaisons covalentes entre les chaînes peptidiques, qui est à l'origine de la stabilité dimensionnelle de la kératine et donc de son insolubilité dans les solvants mais ces liaisons sont sensibles aux agents réducteurs et oxydants. Le tableau suivant présente la quantité de cystéine qui change selon la source de kératine (Tableau I-1).

Le produit kératinique	La laine	Les plumes	Les cheveux
La quantité de cystéine	11-17%	7-8%	17-18%

Tableau (I.1): La quantité de cystéine dans la laine, plumes et les cheveux [28].

- *Des ponts salins ou liaisons ioniques*

Sont des liaisons formées entre un groupement ($-\text{NH}_3^+$) et un groupement ($-\text{COO}^-$). Elles sont non covalentes et fortement affaiblies par l'eau et les solvants polaires qui libéreront des ions H^+ ou OH^- . Ces liaisons comptent pour 40 % dans la structure de la kératine.

- *Des liaisons hydrogène*

La stabilité de l'hélice α est dû aux liaisons hydrogène qui se forment entre les groupements carbonyles et les groupements aminés. Deux hélices vont s'assembler pour former une microfibrille [45].

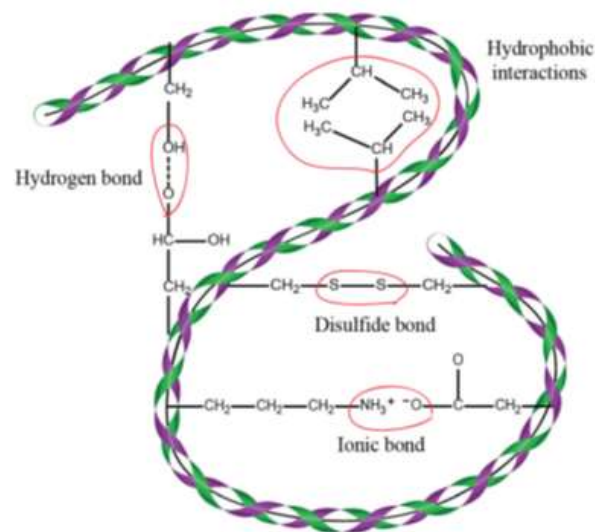


Figure I. 6: Représentation schématique des liaisons chimiques de la kératine [45].

- *Des interactions hydrophobes*

Ces interactions appelées force de Van Der Waals, sont formées par des acides qui ont une chaîne latérale non polaires. La structure de la kératine est stabilisée par des interactions hydrophobes entre les acides aminés non réactifs. En effet, elles créent un rapprochement des chaînes jusqu'à ce qu'elles se touchent minimisant ainsi la surface de contact avec l'eau. Ce qui

permet aux liaisons hydrogènes d'être peu déstabilisées par l'eau. Ces liaisons comptent 40% dans la structure de kératine.

I.6. Caractéristiques des fibres kératiniques

I.6. 1. Etat de l'eau dans les fibres kératiniques

Les molécules d'eau ont une grande affinité pour les groupes polaire, donc la capacité de sorption ne dépend que de la nature ou de la quantité de groupe fonctionnels mais aussi leurs positions dans les chaînes de polymère. Une molécule d'eau peut former associations par l'atome hydrogène et deux par l'atome d'oxygène, le système eau-kératine forme un réseau moléculaire continu. L'action physique de l'eau sur un polymère peut se traduire par différents phénomènes dont la plastification ou le gonflement.

Les molécules d'eau s'insèrent dans le réseau macromoléculaire et détruisent les liaisons secondaires entre groupements polaires. La cohésion mécanique du réseau est altérée, la température de transition vitreuse est diminuée et un gonflement du matériau peut apparaître [46]. La laine présente un caractère hydrophobe prononcé en surface. L'angle de contact des fibres de laine avec l'eau est de $138^{\circ},5$ [47]. L'adsorption de l'eau par la fibre se fait à l'intérieur est sous forme de vapeur alors que l'eau liquide sous forme de gouttelettes est repoussée par l'extérieur (voir figure I.7) grâce notamment à la cuticule.

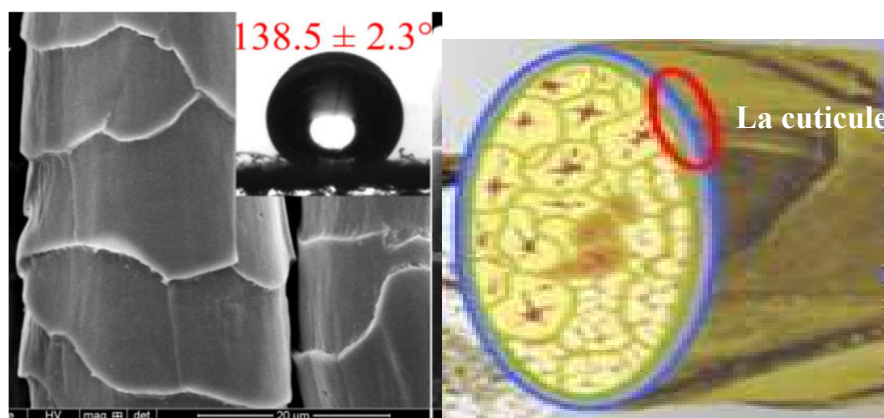


Figure I.7 : Représentation d'une goutte d'eau sur la laine [47].

La Figure I. 8 montre l'adsorption et la désorption d'eau par la laine en fonction de l'humidité relative de l'air. Le phénomène d'hystérésis observé traduit l'absence d'un réel état

d'équilibre de la matière. L'amplitude de cette hystérésis peut varier en fonction du changement subit lorsque l'eau est ajoutée ou enlevée [48,49].

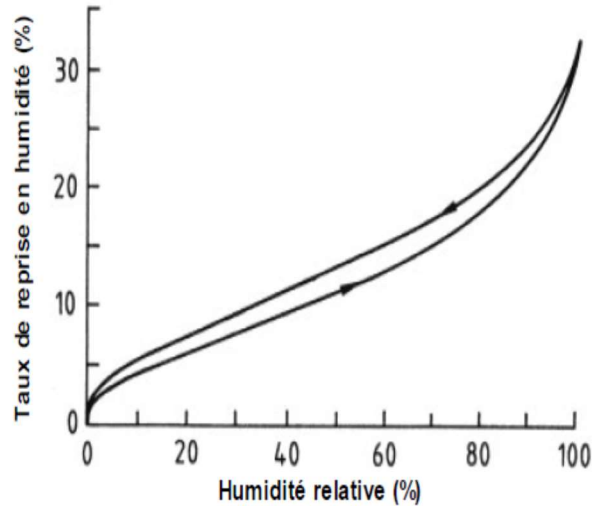


Figure I.8 : Adsorption et désorption d'eau par la laine en fonction de l'humidité relative.

- *Les étapes différentes d'adsorption de l'eau dans une structure kératinique*

La laine présente des groupements polaires qui lui confèrent une affinité à l'eau, elle absorbe 34% à 37% de son poids. L'adsorption d'eau par la laine est décrite par D'Arcy et Watt [50-52]. On peut distinguer trois zones sur les isothermes de sorption (figure I.9):

- *Zone I: modèle de Langmuir*

Ce modèle traduit l'adsorption de l'eau pour de faibles valeurs d'humidité relative (zone I). L'eau se lie alors directement à la structure de la kératine (eau de structure). La molécule d'eau est moins mobile car elle est fortement liée à la structure de la kératine par le groupement ionique ou polaire formant une interaction eau-ion ou eau-dipôle. A la limite de cette (zone I), l'eau adsorbée va créer une monocouche d'eau.

- *Zone II: modèle de Henry*

A partir d'une certaine valeur de l'humidité, l'eau adsorbée occupe les sites laissés libres par la première couche et se lie par liaisons hydrogène aux molécules d'eau voisines et la

matière. Le mouvement d'une molécule d'eau à l'intérieur de la structure entraîne un certain degré de liberté autorisant la chaîne kératinique à bouger.

- *Zone III*

C'est l'adsorption d'eau secondaire où l'eau est retenue physiquement dans les pores de la structure de la macromolécule jouant le rôle de gonflant. On distingue trois types de liaisons eau-kératine: l'eau de structure, l'eau liée et l'eau libre. En résumé, l'eau joue à la fois le rôle plastifiant et gonflant.

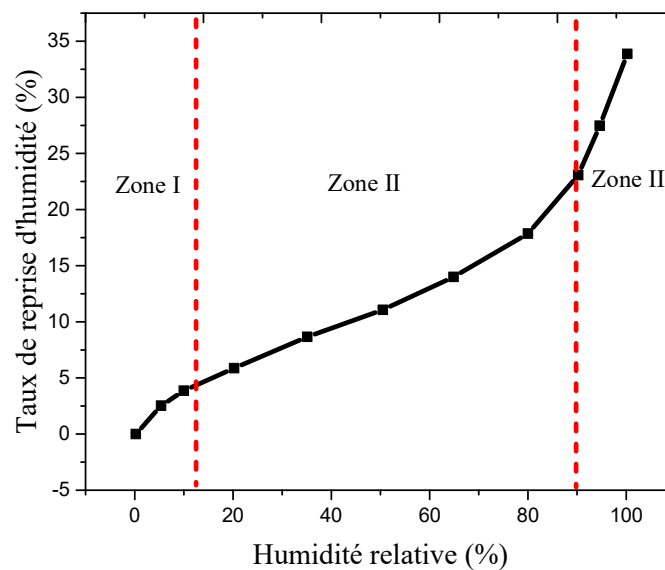


Figure I. 9 : le taux de reprise en humidité de fibre de laine en fonction de l'humidité relative [50].

- *Effet du gonflement de la kératine*

Le processus de sorption de l'eau engendre le gonflement des fibres et génère un changement axial et transversal de leurs dimensions, causé par la pénétration du liquide dans les pores. La stabilité du réseau moléculaire dans l'eau, qui peut se déformer sans se dissocier, impose aux fibres une valeur limite de gonflement, rapportée dans le tableau ci-dessous : Lorsque la laine est immergée dans l'eau, les fibres gonflent d'environ 16% radialement et d'un peu plus de 1% longitudinalement [53, 56].

La kératine est un polymère semi cristallin qui contient une phase cristalline et une phase amorphe. Dans la partie cristalline (microfibrilles) l'eau ne peut pas pénétrer. Par contre dans

la partie amorphe de la kératine, comme la matrice possède une plus grande capacité d'adsorption des molécules d'eau.

Les fibres	Gonflement longitudinal	Gonflement radial
Coton	1,2%	14%
Nylon	1,2%	5%
Laine	2%	16%
Soie	1,7%	18,5%

Tableau I.2 : Gonflement longitudinal et radial de quelques fibres textiles [53,56].

Pour expliquer l'adsorption d'eau, Feughelman [53] a décrit le modèle à deux phases pour la kératine α (figure I.10). Cela consiste à considérer la fibre comme constituée de rubans cylindriques cristallins, relativement rigides et imperméables à l'eau. Cette partie est entourée d'une matrice amorphe qui est hygroscopique et se déforme par l'adsorption de l'eau

(Figure I.10).

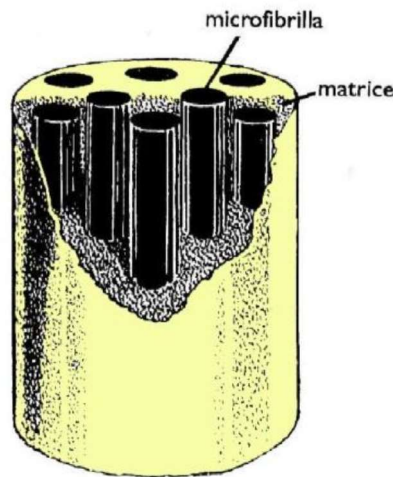


Figure I.10 : Modèle à deux phases d'une fibre kératinique constituée d'une phase microfibrille rigide imperméable cylindrique parallèle à l'axe de la fibre dans une matrice capable de se ramollir sous l'action de l'eau [54]

Ce modèle nous permet de mieux comprendre le gonflement radial de la fibre lors de l'adsorption de l'eau. En effet, la matrice est sensible à la présence de l'eau et gonfle lors de l'adsorption, alors que la phase cristalline est très peu sensible à l'eau. Le gonflement longitudinal est donc très faible [48, 53, 54,]. Dans l'étude de Rovero Giorgio et al [54], ils

expliquent, à travers la figure I.10, que les microfibrilles possèdent un comportement élastique et la matrice amorphe est caractérisée par un comportement viscoélastique.

I.6.2. Les propriétés mécaniques de la kératine

Le test le plus couramment utilisé pour caractériser le comportement mécanique d'une fibre consiste à soumettre une éprouvette à un allongement (ΔL) par le déplacement relatif de ses extrémités et à mesurer la force (F) nécessaire à cet allongement [54].

La mise sous tension d'un film de kératine permet de mettre en évidence trois domaines dont l'étendue varie selon l'humidité relative (Figure I. 11). Le domaine « Hookéen » ou élastique, où la tension de la fibre augmente rapidement et linéairement jusqu'à une élongation de 2 à 3%. Ce domaine correspond à l'élasticité des liaisons atomiques. Dans cette zone, la kératine est en configuration Hélice α , ainsi la résistance à la traction est répartie de façon homogène sur l'ensemble de la fibre. Ce sont des liaisons hydrogène présentes entre les spirales qui sont à l'origine de cette résistance [55,56].

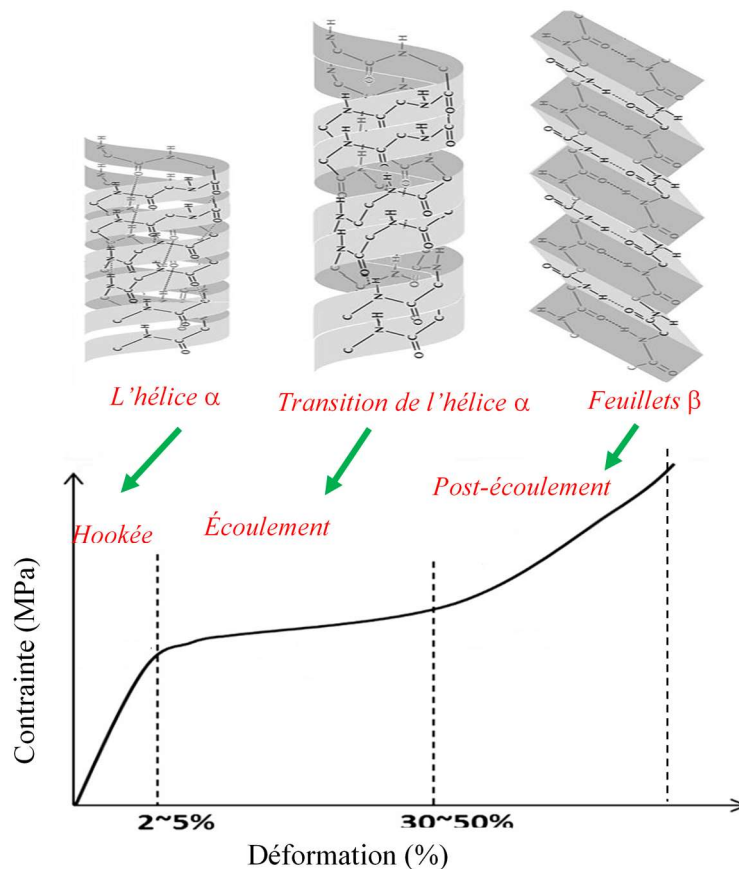


Figure I. 11 : courbe de contrainte – déformation d'un film de kératine.

Au-delà de cette région (entre 2% et 30-50%), l'élongation augmente beaucoup pour une faible augmentation de tension, il s'agit du domaine plastique. Dans cette zone, les fibrilles glissent les unes sur les autres, peu d'effort est donc nécessaire pour étirer la fibre. La configuration en hélice α est abandonnée au profit d'une confirmation en feuillet β . Au-delà de 50% d'extension, c'est la région « post-plastique ». Les fibres vont ensuite s'allonger presque proportionnellement à la tension appliquée. Ici, les fibrilles sont très rapprochées les unes des autres et ne peuvent plus glisser [55]. Les feuillets β vont se détendre au maximum jusqu'à ce que la fibre de laine atteigne son point de rupture. D'un point de vue moléculaire, le passage de la région élastique à la région plastique dépend de la solidité de la structure en hélice α . La transition α - β consiste en un changement configurationnel de la structure de la fibre kératinique, qui passe d'une forme en hélice α à une forme en feuillets β et se caractérise par diffraction aux rayons X [48, 55, 56].

I.6.3. Comportement thermique de la kératine

La kératine, comme tous les polymères semi cristallins, ont des températures caractéristiques qui sont la température de fusion et la température de transition vitreuse. La partie cristalline de la kératine réagit uniquement à une température de fusion, c'est la température pour laquelle fondent les derniers cristaux. La partie amorphe est soumise à la transition vitreuse T_g . Cette température désigne le passage de l'état liquide caoutchoutique à l'état vitreux [39].

Baias. Maria Antoaneta et al [39] ont expliqué à travers la figure I.12 que l'hélice α à une température ambiante est entourée d'une matrice amorphe. Au-delà d'une certaine température (environ 130 °C), la structure se trouve dans un état éclatement (méta-stable) comme indiqué dans la Figure I. 12.b.

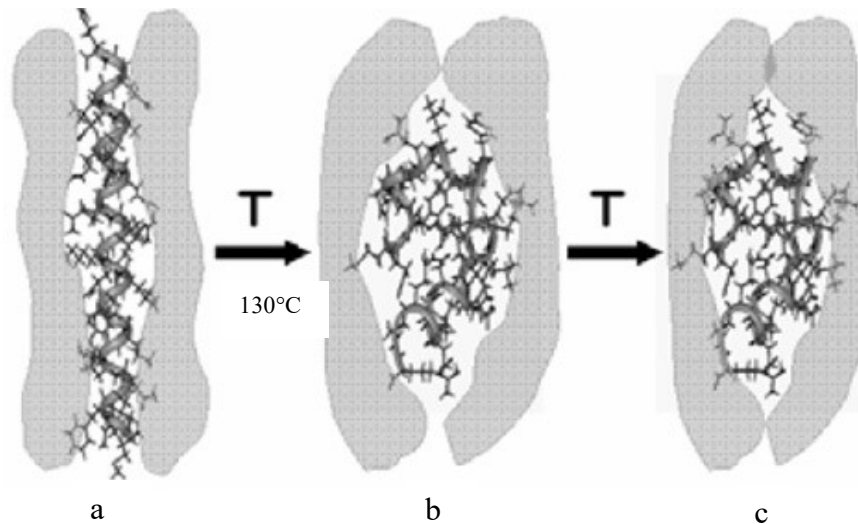


Figure I. 12 : *Le changement de la morphologie de la kératine en fonction de la température [39].*

Lorsque la température commence à diminuer, cela entraîne une diminution du diamètre transversal (figure I.12c) qui due à la réorganisation de la kératine et cette réorganisation est due aux groupes hydrophobes qui ont tendance à se regrouper, conduisant ainsi à des associations de molécules de kératine.

I.7. Extraction de la kératine

Leur biodégradabilité et leur biocompatibilité confèrent à ces fibres kératiniques de vastes possibilités d'utilisation dans l'industrie chimique, pharmaceutique, médicale et biotechnologique. Au cours de ces dernières années, des recherches intenses se sont focalisées sur l'extraction et la purification de la kératine à partir de fibres de laine, de cheveux, de plumes et les cornes.

Pour extraire la kératine des déchets kératiniques, il faut donc appliquer une transformation chimique de celle-ci. Cette transformation a pour but de modifier la structure de la laine et consiste à casser les liaisons intramoléculaires à l'origine de cette stabilité, à savoir les ponts disulfures et les liaisons de moindre énergie comme les liaisons hydrogènes ou de Van der Waals, sans toucher aux liaisons peptidiques. Dans la littérature, on trouve de déférentes méthodes d'extraction de la kératine, comme la réduction [43, 58], l'oxydation [43, 58], l'hydrolyse alcaline [17, 35, 43, 58, 59], liquide ionique [56, 57, 58]. Plus récemment encore, les processus d'hydrolyse verte, tels que les traitements avec de l'eau surchauffée et par

explosion de vapeur, ont été proposés dans le but d'éviter l'utilisation d'agents nocifs, souvent toxiques [43].

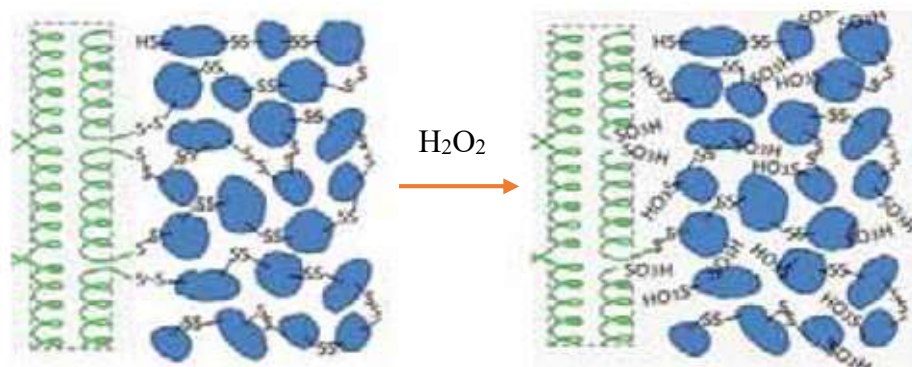


Figure I.13 : Schéma schématisé de la réaction d'oxydation qui rompt les liaisons disulfure de la fibre kératinique [39].

La méthode de réduction, sulfitolysis, liquide ionique et l'oxydation (figure I.13) permettent de rompre les ponts disulfures de la laine, à l'origine de sa stabilité chimique, en dégradant le moins possible les liaisons [59].

Les travaux menés par Shavandi et al. [58] montrent que la matière kératinique obtenue par la méthode de réduction et le liquide ionique ont donné un rendement élevé si nous comparons avec les méthodes (sulfitolysis 41 %, l'hydrolyse alcaline 25%). La kératine obtenue par oxydation présente un faible rendement, ce qui signifie la rupture des ponts disulfures par l'acide peracétique (tableau I. 2).

<i>La méthode et les produits chimiques utilisés</i>	<i>Le rendement de la kératine (%)</i>
<i>Réduction: Urea, SDS, Mercapthoethoel (60°C, 12h)</i>	53
<i>Sulfitolysis: (Urea, sodium metabisulfite (60°C 10h)</i>	41
<i>Hydrolyse alcaline: 2w% NaOH 80°C, 3h</i>	25
<i>Oxydation: Acidperacétique, SDS (25°C, 12h)</i>	5
<i>Liquide ionique : 1-Butyl -3-Méthyl Midazolium BMIM (130°C, 2h)</i>	51

Tableau I.2 : le rendement de la kératine extraite par réduction, sulfitolysis, hydrolyse alcaline et liquide ionique [59].

I.8. Matériaux (composites, nanocomposites et biocomposites)

Les films de kératine sont des partenaires intéressants pour de nombreuses applications. Cependant, leur utilisation est limitée par leurs faibles propriétés mécaniques et électriques [60]. Ces propriétés sont dépendantes des macromolécules constituant les films et de leur organisation structurale, comme la longueur des chaînes de polymère, leur alignement ou leur cristallinité.

Pour améliorer les propriétés des films, certaines équipes proposent une réticulation chimique des chaînes de kératine ou un renforcement de ces films pour fabriquer des matériaux composites qui seront mieux adoptés à certaines applications.

- *Les matériaux composites*

Un matériau composite peut être défini comme l'assemblage de plusieurs matériaux de natures différentes (de l'ordre du micro). Le principal intérêt de l'utilisation des matériaux composites provient de ses excellentes caractéristiques. Ils disposent d'atout important par rapport aux matériaux traditionnels. Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels (légèreté, grande résistance à la fatigue). Ceci explique l'utilisation croissante des matériaux composites dans différents secteurs industriels comme l'automobile. Les renforts les plus utilisés dans les composites industriels sont les fibres de verre et les fibres de carbone [61].

- *Les matériaux nanocomposites*

Les matériaux nanocomposites désignent la matrice polymère incorporant des renforts de dimension nanométrique. L'importance des nanocomposites réside dans leurs multifonctionnalités et la possibilité de réaliser des combinaisons uniques de propriétés qui sont impossibles avec des matériaux traditionnels.

Il existe dans la littérature une variété de renforts de taille nanométrique qui entre dans la composition de cette nouvelle classe de composites tels que : les argiles lamellaires, les nanotubes de carbone, le graphène, l'oxyde de graphène et les nanoparticules de silice. L'incorporation de ces nanoobjets dans des structures polymères permet de modifier profondément leurs propriétés mécaniques, thermiques et électriques; ce qui permet la fabrication de nanocomposites à hautes performances afin d'élargir leurs champs d'applications [62].

- *Les matériaux biocomposites*

Les biocomposites sont des matériaux composites constitués d'une matrice polymère dans laquelle sont dispersées des particules inorganiques ou organiques. De manière très générale, le terme biocomposite désigne un matériau constitué partialement ou dans la totalité de matières biosourcées [61,62].

Les bio-nanocomposites sont principalement composés d'une matrice biopolymère, les nanoparticules compatible [9,62].

Depuis plus d'un siècle, les chimistes s'efforcent à synthétiser des molécules à base de carbone ayant différentes formes et propriétés physico-chimiques. Parmi les plus connues, on retrouve le graphite, le diamant, le carbone amorphe, les fibres de carbone, le graphène, le nanotube de carbone. En général, ces molécules sont reconnues pour leurs propriétés électriques, leur dureté et leur résistance mécanique élevée, ainsi que pour leur stabilité chimique et thermique.

Dans cette étude, notre choix s'est porté sur deux types de renforts (les fibres de carbone et l'oxyde de graphène) pour préparer des biocomposites à base de kératine. Dans ce qui suit, nous avons préféré résumer brièvement les matériaux utilisés sans faire de détails sur la synthèse de fabrication.

I.9. Le Graphite

Le graphite est la forme la plus stable du carbone pur à pression et à température ambiante, sa structure a été identifiée par John Desmond en 1924. Le graphite se présente sous forme d'un empilement de plans d'atomes de carbone constituant des feuillets de graphène [63]. Les liaisons covalentes fortes dans un même plan et des liaisons faibles entre les plans, ce qui rend le graphite facile à effeuiller [63].

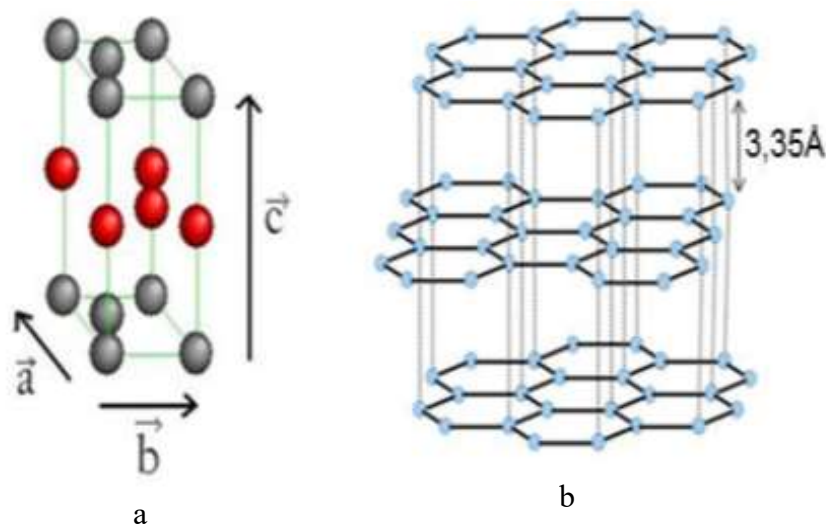


Figure I. 14 : a) Maille hexagonale et b) structure lamellaire du graphite.

Le graphite possède une structure lamellaire dont les plans sont espacés de $3.35 \text{ \AA}$ et constitués d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone, disposés en nid d'abeilles (figure I. 14).

L'oxyde de graphite est un composé connu depuis de nombreuses années. Il s'agit de graphite ayant subi un traitement avec des oxydants forts. L'oxyde de graphite a été préparé pour la première fois par Benjamin Brodie en 1859 [65]. Ensuite Hammers et al, Staudenmaier se sont intéressés à l'oxydation du graphite en faisant réagir le graphite avec des oxydants puissants tels que le permanganate de potassium (KMnO_4), le nitrate de sodium (NaNO_3) Chlorate de potassium (KClO_3) en présence de l'acide sulfurique concentré (H_2SO_4) ou bien acide nitrique (HNO_3) [64, 65].

I. 10. Fibres de carbone

Les premières fibres de carbone ont fait leur apparition en 1880 grâce à Thomas Edison et Joseph Saw qui ont inventé une ampoule électrique à l'aide de fibre de carbone obtenue en carbonisant du coton et du bambou [63]. Le développement important suivant s'est produit en 1961, lorsque la fibre a commencé à être fabriquée à partir de polyacrylonitrile (PAN). Cette avancée a marqué le début des matériaux en fibres de carbone de haute performance pour l'utilisation dans l'industrie aéronautique [63, 65, 66, 67].

I. 10.1. Définition et propriétés

Les fibres de carbones sont des filaments minces avec un diamètre de 10 μm faites de carbone élémentaire contenant au moins 92% de carbone, moins de 10% d'azote, environ 1% d'oxygène et moins de 1% d'hydrogène. Au niveau atomique, une fibre de carbone présentant une structure cristalline graphitique imparfaite disposée le long de l'axe de la fibre (figure I. 15 et la figure I. 16). La fibre de carbone tire ses propriétés de celle du graphite, possédant de très fortes propriétés mécaniques, la résistance pouvant atteindre entre 200 et 300 GPa, une faible densité (1.7 à 1.9), une bonne stabilité thermique et chimique, une bonne conductivité thermique et électrique [65, 66]. En effet grâce à ces caractéristiques, ces fibres sont utilisées dans de nombreux composites (l'industrie aéronautique et spatiale). Une fibre de carbone est un matériau qui présente un très faible coefficient de dilatation thermique. De ce fait, il peut facilement être utilisé dans les sports mécaniques [65, 66]. Les fibres de carbone sont constituées de molécules non polaires, autrement dit la surface des fibres de carbone est hydrophobe et ce caractère provient du processus de fabrication qui consiste l'étape de carbonisation à haute température [67, 68].

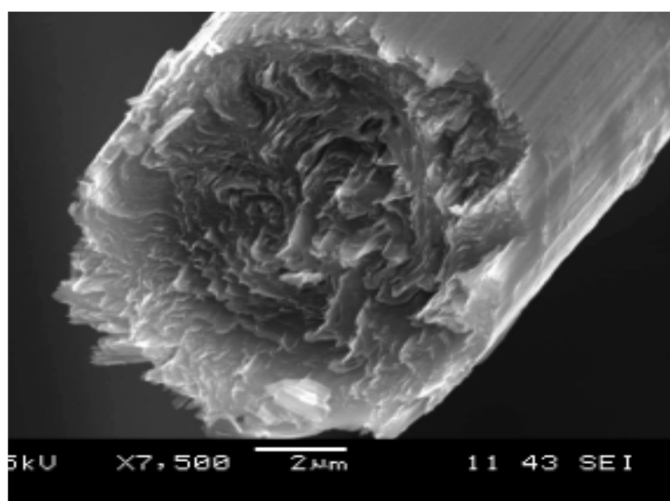


Figure. 15 : *Micrographie MEB de fibre de carbone [66]*

La porosité des fibres de carbone a été mise en évidence par plusieurs techniques comme la densimétrie, l'adsorption de gaz, microscopie électronique à force atomique. Il apparaît que les pores présentent dans les fibres de carbone (figure I.16) sous forme d'aiguilles (2-3 nm, longueur supérieur à 20-50 nm) orientées suivant l'axe de la fibre de carbone [66].

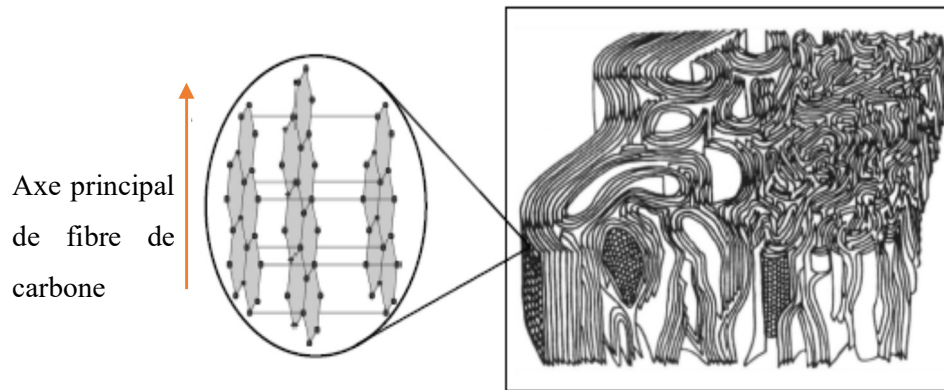


Figure I.16 : *Représentation structurale d'une de ex-PAN [66].*

I.10.2 Elaboration des fibres de carbone

Les précurseurs utilisés pour la production des fibres de carbones sont la rayonne (cellulose régénérée), le bri (issu de résidu de houille de pétrole) et la polycrylonitrile (PAN). A l'heure actuelle les fibres de carbone sont fabriquées à partir de PAN, ce type de fibres est plus répandu en raison du haut rendement en carbone du précurseur, de son point de fusion élevé, de son existence sous forme de fibres textiles et de la possibilité d'orienter fortement les molécules de PAN lors de l'étape de stabilisation. Les méthodes d'élaboration de fibres de carbone à partir de précurseurs sont techniquement différentes mais intègrent les mêmes étapes [66]:

- Traitement de stabilisation pour éviter la fusion des fibres.
- Carbonisation destinée à transformer le précurseur en carbone par élimination majoritaire des atomes autres que le carbone.
- Traitement à haute température complémentaire éventuel afin d'accroître les propriétés mécaniques de la fibre par l'amélioration de l'organisation structurale. Une structure pseudo-graphitique se développe autour de 2000 °C, les fibres de carbone étant généralement non graphitables à des températures inférieures à 3000 °C.
- De nombreux traitements de surface des fibres de carbone sont utilisés industriellement afin de moduler les propriétés de surface de ces dernières, notamment pour la fabrication de composites fibres de carbone/matrice organique.

Les propriétés chimiques et physiques des fibres de carbone finales dépendent fortement des qualités des précurseurs et de la variation des paramètres de fabrication (température, temps ...etc) [67, 68].

I.11. Le graphène

Le graphène est défini comme étant une couche bidimensionnelle (2D) composée uniquement d'atomes de carbone hybridé Sp^2 arrangés en hexagonale, à la façon d'un motif de nid d'abeille, dont l'épaisseur (de l'ordre de l'atome de carbone) est de 70 picomètres, soit un millionième d'un cheveu humain. En d'autres termes, il s'agit d'une feuille de carbone d'à peine un atome d'épaisseur [69, 70, 71]. Celle-ci à la base de toutes les formes graphitiques, car son motif 2D de base peut adopter plusieurs structures différentes dont chacune possède des propriétés uniques : il peut s'enrouler pour créer le fullerène, il peut se plier pour donner des nanotubes de carbone, ou s'empiler pour former du graphite [70, 71] (figure I.17).

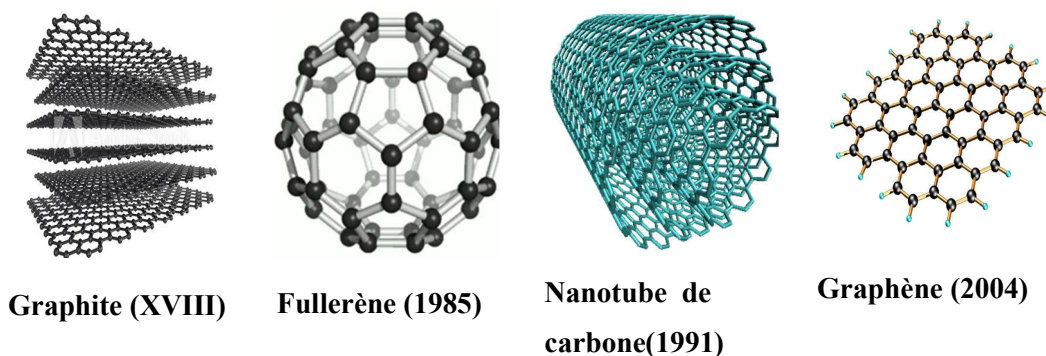


Figure I. 17 : Du graphite au graphène

Le graphène nanofeuillet a été isolé pour la première fois en 2004 par Andre Geim et Konstantin. Ils ont réussi à obtenir expérimentalement une seule couche de graphène à partir d'un clivage micromécanique du graphite (méthode du scotch tape). Ce qui leur a valu le prix Nobel de physique en 2010 [72]. Depuis cette découverte, le graphène a été le matériau le plus étudié par la communauté scientifique pour ses propriétés exceptionnelles et extraordinaires.

En particulier, le graphène est un matériau à deux dimensions dont la configuration des atomes de carbone lui confère des propriétés inattendues telles que le gap de 0 eV entre la bande de valence et de conduction permettant aux électrons d'avoir une mobilité importante au sein du matériau (de l'ordre de $200\,000\text{ cm}^2/(\text{V.s})$) et en plus il possède une très haute conductivité électrique, jusqu'à 6000 S/cm [68, 73, 74]. Il est également très flexible et extrêmement solide. Il est considéré comme le matériau le plus fin et le plus léger ($0.77\text{ milligramme au mètre carré}$). Il est parmi les matériaux les plus résistants connus à ce jour, car il possède un module de Young voisin de 1000 GPa et une limite à la rupture de 130 GP [75]. Il a une grande conductivité

thermique $5000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [76]. Pour comparaison, la conductivité thermique du cuivre est de $400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Le point de fusion est supérieur à $3000 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Ces propriétés confèrent au graphène un potentiel incroyable pour de nombreuses applications dans les domaines de l'électronique, des matériaux composites, du stockage d'énergie...etc. Il faut noter que la qualité du graphène varie en fonction de sa méthode de préparation. Ainsi, la présence des défauts résiduels dans sa structure peut modifier ses propriétés intrinsèques [69, 71].

Plusieurs voies permettent d'obtenir du graphène. On peut citer, le graphène obtenu par clivage mécanique (c'est-à-dire par la méthode historique dite « Exfoliation scotch »). Cette méthode est très efficace pour obtenir des feuillets monocouches avec une excellente qualité cristalline. Cependant, son rendement est extrêmement faible pour la production à grande échelle. Récemment, l'obtention de graphène de haute qualité est également possible par croissance épitaxiale sur un substrat de SiC ou le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et la réduction chimique de l'oxyde de graphène [78, 79, 80, 81].

I.12. Oxyde de graphène

L'oxyde de graphène est considéré comme un matériau précurseur du graphène [81]. La structure du GO se compose d'un réseau à base de carbone de cycle hexagonal ayant à la fois des atomes de carbone hybridés sp^2 et des atomes de carbone hybridé sp^3 portant des groupements fonctionnels oxygénés [72, 73].

L'oxyde de graphène est généralement obtenu par oxydation du graphite qui entraîne une fonctionnalisation des plans de graphène par des groupements oxygénés (figure I.18). Cette fonctionnalisation se traduit par une augmentation de la distance entre les plans et confère au matériau un caractère hydrophile particulièrement utile [81, 82]. L'étape d'exfoliation peut se faire d'une variété de méthodes thermiques et mécaniques pouvant être utilisées pour exfolier l'oxyde de graphite à l'oxyde de graphène comme ultrasonification ou agitation mécanique de l'oxyde de graphite dans l'eau [83].

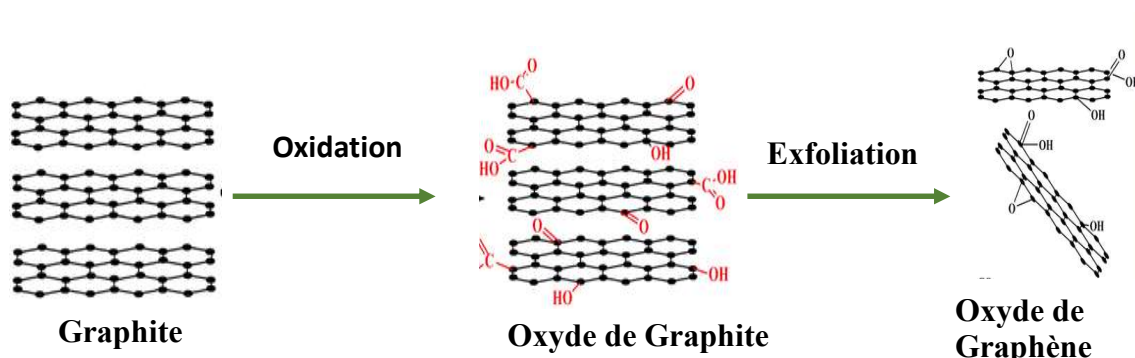


Figure I. 18 : Synthèse du graphène oxydé à partir du graphite nature.

L'oxyde de graphène possède des fonctions oxygénées qui lui confèrent des propriétés amphiphiles particulières par leur présence sur les bordures des groupements hydrophiles (hydroxyde, les époxydes, les cétones ou les acides carboxyliques) et un plan basal hydrophobe. Ceci lui permet d'avoir une meilleure solubilité que le graphène dans les solvants [84, 85]. L'étude de Jaem yung Kim et al. (2010) [85] a montré que GO peut agir comme un agent tensioactif ou bien agent dispersant moléculaire pour traiter des matières insolubles dans l'eau telles que le graphite et les nanotubes de carbone. L'oxyde de graphène possède une faible valeur de conductivité électrique (0.05 à 2 S/cm) inférieure à celle du graphène. Cela est dû aux groupements fonctionnels d'oxygène qui limitent la conductivité électrique de GO [86,87]. Il possède des bonnes propriétés mécaniques avec un module de Young d'une valeur reportée de 32 Gpa [88]. En plus de ces différentes caractéristiques, l'oxyde de graphène présente des groupes fonctionnels. Ce qui lui permet d'intégrer dans différentes matrices céramiques ou polymère pour fabriquer des nano composites qui apportent de nouvelles propriétés électrique thermiques et mécaniques à la matrice [89]. L'oxyde de graphène présente une absorption optique importante et une fluorescence à large bande détectée sur des longueurs d'ondes de 600 -1100 nm [90].

Il existe dans la littérature récente plusieurs travaux liés à l'étude des matériaux renforcés avec différents types de renforts graphitiques. L'incorporation du graphène ou l'un de ses dérivés à une matrice polymère isolante permet de lui conférer d'excellentes propriétés thermiques et mécaniques et électriques qui ne peuvent normalement pas être obtenues à l'aide des composites conventionnels ou des polymères vierges. L'amélioration de la conductivité est liée directement au degré de dispersion des nanocharges dans la matrice [91, 92, 93,94].

I.13. Les matériaux biocomposites à matrice kératine

En raison des propriétés intéressantes de l'oxyde de graphène, notamment son caractère amphiphile qui favorise son emploi par rapport au graphène qui est peu réactif et hydrophobe.

La kératine possède une grande quantité des groupements fonctionnels qui peuvent interagir facilement avec les groupements fonctionnels de l'oxyde de graphène.

En 2013, Claramaría Rodríguez-González et al. [95] ont montré que, les propriétés d'adhésion de la kératine et l'oxyde de graphène peuvent être utilisées pour d'autres applications telles que les nanocomposites à base de l'oxyde de graphène, de biocapteurs, de biomatériaux ou dans le domaine biomédical.

L'hydrogel nanocomposite laine/ poly (alcool vinylique) et l'oxyde de graphène préparé en solution par Mira Park et al. (2013) [96], la structure obtenue possède une morphologie fibreuse et très poreuse est utilisée comme adsorbant pour les ions Cr (VI).

E. Jimenez-Cervantes Amieva et al. [97] ont montré que l'incorporation de 1 % en masse d'oxyde de graphène dans la matrice kératine a permis l'augmentation de l'adhérence des cellules d'*Escherichia coli* sur les films sur le graphène.

Bo Li et al. [98] ont montré que l'introduction de 1% en masse de l'oxyde de graphène (GO) dans la matrice kératine mène à une augmentation de 3.65 % de la résistance en traction ainsi que la résistance à la rupture de l'échantillon Kératine/GO qui est 1,5 fois plus élevée que celle de la matrice.

Actuellement, plusieurs travaux ont été menés sur l'élaboration et la caractérisation des composites et nanocomposites polymère/graphène. Tandis qu'il existe peu de travaux sur les nanocomposites kératine/ oxyde de graphène et aucune étude sur le composite kératine/fibres de carbone.

Nous nous sommes intéressés dans notre étude expérimentale aux biocomposites kératine/fibres de carbone et kératine/oxyde de graphène à fin de les utiliser comme couche sensible pour un capteur d'humidité.

Conclusion

A travers cette étude bibliographique, nous avons abordé différents matériaux en commençant tout d'abord par une présentation rapide d'un biopolymère et ses applications. Ensuite nous avons présenté la kératine comme une matière de base et nous avons détaillé sa structure et ses propriétés physiques et chimiques.

Dans la seconde partie, le cas de la laine, qui est la matière kératinique de référence, est plus particulièrement abordé, sa structure physico-chimique et certains de ces comportements, notamment le mécanisme d'adsorption de l'eau, le comportement mécanique et thermique ont été développés. Nous avons décrit en suite brièvement les méthodes utilisées pour extraire la kératine.

Une partie intéressante a été consacrée aux matériaux composites, biocomposites, nanocomposites et les renforts (fibre de carbone et oxyde de graphène). Cette étude a montré l'efficacité du graphène comme charge pour atteindre des propriétés spécifiques importantes dans des nanocomposites avec une fraction de graphène très faible. Les améliorations obtenues au niveau des propriétés des nanocomposites peuvent élargir le champ d'applications de ces derniers.

CHAPITRE II

LES CAPTEURS D'HUMIDITÉ : PRINCIPE DE BASE ET GÉNÉRALITÉS

Introduction

Ce chapitre expose les notions générales concernant la détection de l'humidité. Nous présenterons ici le principe de fonctionnement des capteurs d'humidité capacitif, avec une attention particulière portée sur des électrodes coplanaires (la structure interdigitée et spirale rectangulaire). Ce chapitre permet de présenter les différents travaux réalisés sur les capteurs à base de biopolymère et d'oxyde de graphène. Nous expliquons les mécanismes de physisorption et chimisorption qui sont responsables d'apparition de deux mécanismes de conduction électronique et ionique. Nous ferons également un rappel sur les mesures d'impédance électrique ainsi que sa définition et les circuits équivalents.

II.1. Généralités sur les capteurs d'humidité

II.1.1. L'effet de l'humidité sur l'environnement

L'humidité de l'air est un facteur très important comme la pression ou la température. En raison de la polarité de l'eau qui peut facilement absorber sur presque n'importe quelle surface et de former des mono ou multimoléculaires. De plus, elle a une grande influence dans divers secteurs, tels que : l'agro-alimentaire où l'humidité joue un rôle dans l'altération des stocks. Dans le domaine pharmaceutique, les produits sous forme de poudre doivent être étroitement contrôlés. Dans l'industrie gazière une pollution de gaz par l'humidité peut entraîner une réaction parasite et où des phénomènes de condensation et de givrage qui peuvent bloquer la distribution de gaz. L'industrie des semi-conducteurs pour laquelle l'adsorption de molécules d'eau peut nuire à la réalisation des dépôts de couches minces. L'humidité affecte aussi sur les caractéristiques électriques des matériaux et agit sur les réponses des systèmes réalisés. L'humidité a également un impact sur la santé. Elle provoque des troubles respiratoires, la fatigue et l'irritation des yeux [99, 100].

A travers ces quelques exemples, on conclut que l'utilisation des capteurs d'humidité est primordiale pour le contrôle et le maintien de cette humidité pour le bon fonctionnement des appareils. Afin de comprendre le fonctionnement d'un capteur d'humidité, il est nécessaire de connaître d'une manière précise ce qu'est l'humidité relative en tant que phénomène physique et thermodynamique.

II.1.2. Définition de l'humidité relative

L'humidité relative est 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 [$P_{ws(t)}$] [101].

$$H_r = \left[\frac{P_w}{P_{ws(t)}} \right] * 100 (\%) \quad \text{II.1}$$

II.1.3. Principe de fonctionnement de capteur d'humidité

Le principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité est basé sur la variation de l'impédance électrique (résistance ou capacité) due à l'adsorption des molécules d'eau par la couche sensible. Il existe une grande variété de capteurs d'humidité généralement liée au mode de transduction, et les plus adaptés sont optiques [102], mécanique [103], résistif [104] et capacitifs [105]. Depuis quelques décennies, le nombre de publications concernant les capteurs d'humidité s'est considérablement accru (Figure I.1) [106].

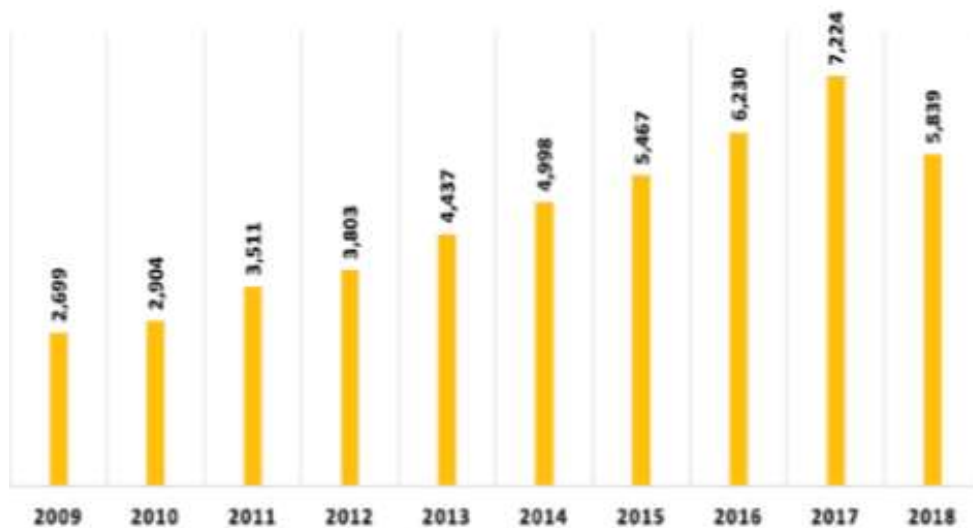


Figure II 1. Nombre de publications sur les capteurs d'humidité au cours de la période 2009-2018 (Data obtained from Web of Science and Science Direct until July 2018) [106].

Même si le principe de fonctionnement est resté le même mais la nouveauté ce sont les techniques qui ont été mises au point et les matériaux de détection qui sont introduits. Une étude publiée en 2018 montre que les capteurs d'humidité présentent une croissance des revenus d'un marché de 4,2 % (un rapport de Frost & Sullivan sur les études de marché 2015), ce qui est plus élevé par rapport à d'autres capteurs [107].

II.1.4. Les capteurs d'humidité capacitifs

De nos jours, les capteurs capacitifs sont largement utilisés dans la mesure de grandeurs physiques telles que le déplacement, la pression, l'humidité...etc. Cette large diffusion est principalement due au développement des technologies « MEMES » qui ont permis de réduire leur coût, leur taille et leur consommation [106].

Le principe de détection d'un capteur d'humidité capacitif, basé sur la mesure de la constante diélectrique de la couche sensible, qui va varier avec l'adsorption des molécules d'eau par cette couche. Cette variation de la constante diélectrique ou permittivité ϵ_r induit une variation de capacité qui est directement mesurable. En rappelant que l'eau présente une constante diélectrique, de valeur élevée (80.1). Elle provoque une fois absorbée dans le film de fortes variations de capacité. C'est pour cette raison que la majorité des polymères utilisés pour les capteurs d'humidité capacitifs possèdent une permittivité électrique inférieure à celle de l'eau comme les films de polyimides (polyamides), l'acétate de cellulose et la kératine qui ont des valeurs de permittivité diélectrique relative de 3, 6 et 8 respectivement [106, 109].

Les études de capteur d'humidité portent principalement sur deux aspects :

- la configuration des électrodes disposées pour générer un champ électrique.
- Les propriétés hygroscopiques du matériau sensible.

II. 2. La géométrie des électrodes pour les capteurs d'humidité

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. La géométrie des électrodes a une influence sur la sensibilité et la sélectivité du capteur [109]. De nombreux chercheurs ont mis au point des capteurs d'humidité capacitifs avec différentes électrodes coplanaires telles que des électrodes spirales, interdigitées [110-112], serpentines et ondulées [113] (figure II.2).

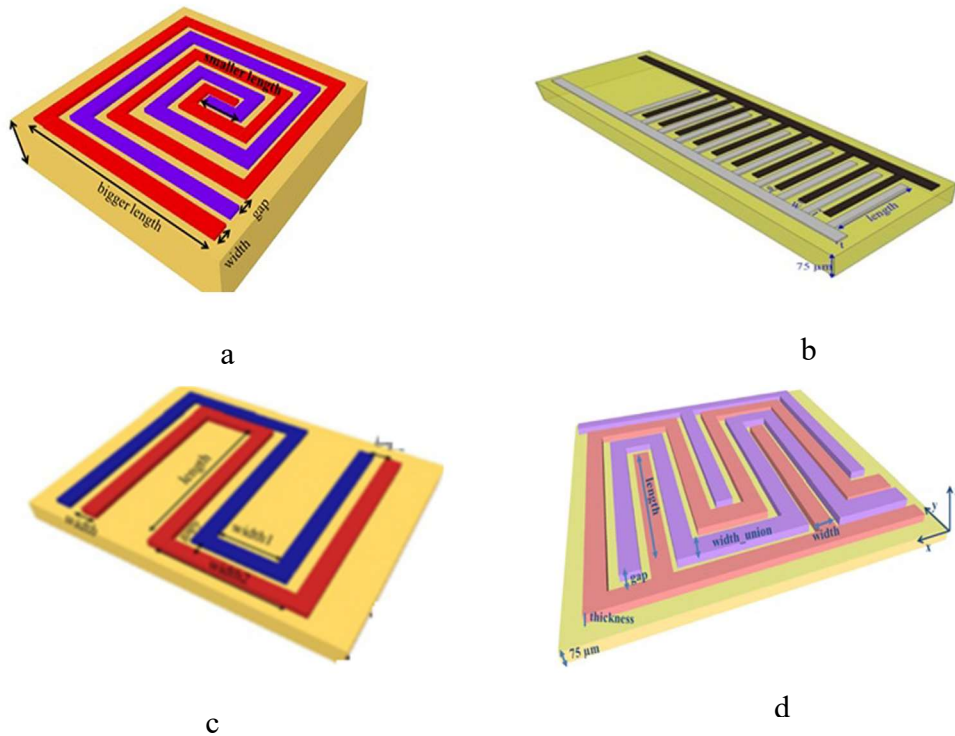


Figure II. 2 : Les électrodes coplanaires, a) spirale rectangulaire b) interdigitée, c) ondulées, d) serpentine [113].

- *Les électrodes spirales*

Cette structure est utilisée pour obtenir une compacité élevée. Dans ce cas, les électrodes sont placées comme bobine d'induction (figure II. 2 a).

- *Les électrodes ondulées*

Les électrodes ondulées ont été développées en tant que capteur capacitif. Bien que cette géométrie montre une surface de contact plus faible que les précédentes, mais elle pourrait permettre d'obtenir des résultats intéressants dans certaines applications (figure II.2 c) [113].

- *Les électrodes interdigitales*

Les électrodes interdigitées sont formées de deux électrodes métalliques en forme de peigne, chaque électrode à une largeur W , une longueur L d'électrodes et d'une distance entre deux électrodes consécutives (figure II.2 b) [110,112].

- *Les électrodes serpentes*

Cette structure d'électrodes consiste en une combinaison d'électrodes ondulées et interdigitées dans la même structure dans le but d'améliorer la sensibilité de capteur (figure II. 2 e) [113].

Beaucoup d'études qui ont été publiées sur les capteurs d'humidité à électrodes coplanaires.

En 1996, une étude ancienne est portée par Jin Soo Kimet, Dai Gil Lee (1996) [110] qui ont montré que le capteur d'humidité à une structure spirale est plus sensible que celle d'interdigitée. Les auteurs ont expliqué que le capteur en spirale rectangulaire possède une zone de grande valeur car cette structure présente plus de bords que le capteur interdigité qui avait une zone inefficace dans les coins de dérivation.

Les résultats obtenus par Jin SooKimet et Dai Gil Lee en 1996 [110], sont en accord avec ceux obtenus par Youngdeuk Kim et al. en (2009) [111], qui ont réalisé un capteur capacitif à base d'oxyde aluminium sur deux structures interdigitées et spirales rectangulaires et ceux obtenus par T.A. Blanket et al. (2016) [112], qui ont réalisé également un capteur d'humidité à base de céramique sur deux structures interdigitées et spirales rectangulaires.

Les travaux de'Almudena Rivadeneyra et al. [113] en 2016 ont rapporté sur quatre capteurs capacitifs à des configurations géométriques différentes (les électrodes interdigitées, ondulées, spirales rectangulaires, serpentes), fabriqués par impression à jet d'encre sur un substrat flexible et utilisés comme capteurs d'humidité. Les auteurs ont montré que, les capteurs fabriqués présentent un comportement similaire de l'humidité en fonction de la fréquence. En tenant compte de la sensibilité, la valeur la plus élevée est obtenue par des électrodes en serpent, suivies des électrodes spirales, interdigitées et ondulées.

Les capteurs à des structures interdigitées coplanaires présentent plusieurs avantages en comparant avec les capteurs à plaques parallèles :

- l'accès à l'échantillon à caractériser par un seul côté permet de réaliser une mesure de manière moins contraignante qu'avec une géométrie parallèle de type condensateur plan.
- l'ajustement des paramètres des structures interdigitées (nombre d'électrodes, la longueur et la largeur d'électrode, les écarts entre des électrodes) offrent la possibilité de répondre à des applications spécifiques. Par exemple, on pourra choisir de travailler avec des distances inter-électrodes faibles pour caractériser de fines structures, car la

profondeur de pénétration des lignes de champs électriques est directement liée à cette distance.

- Un avantage supplémentaire est qu'il soit également non-destructif et non-intrusif ; les échantillons testés ne sont pas détruits.

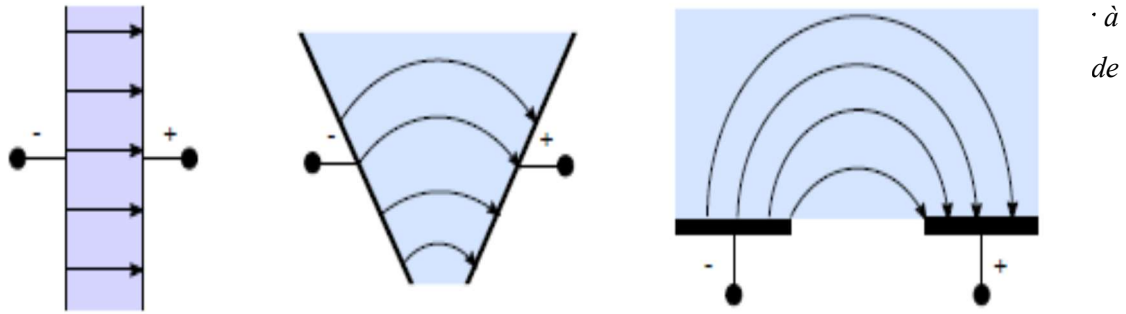
II.3. Les capteurs interdigités

Les électrodes interdigitées (IDE) sont largement utilisées en raison de leur simplicité de fabrication et de leur facile intégration avec d'autres circuits. Elle permet également de maximiser la surface de détection en contact direct avec l'environnement à caractériser. Ajouté à cela un autre avantage qui est important, c'est la possibilité de mesurer à la fois la capacité et la résistance [114]. Les capteurs à électrodes interdigitées se trouvent dans différentes applications comme des dispositifs à ondes acoustiques de surface (SAW) [103], les détecteurs photosensibles [115], la conception de filtres à micro-ondes [115], les capteurs d'humidité et de gaz, les biocapteurs pour la détection biologique [116] ou bien comme un contact arrière interdigité pour les cellules photovoltaïques [117].

II.3.1. Principe de fonctionnement de capteurs interdigitaux

Le principe du capteur à électrode coplanaire suit fondamentalement la règle suivante : un condensateur plan à deux plaques parallèles où les électrodes s'ouvrent pour former un seul côté pour l'accès au matériel sous test (figure II.3) [118]. La figure II.3 illustre le passage d'un condensateur à plaques parallèles en capteur à électrodes coplanaires

Dans les deux configurations, la tension appliquée entre l'électrode positive et négative crée un champ électrique entre chaque paire d'électrodes est présentée dans la figure II.3. Quand la couche active est déposée sur le capteur, les lignes de champs électriques créés se plient et pénètrent dans le matériau sous test modifiant l'impédance du capteur. Par conséquent, les propriétés diélectriques de matériau ainsi que la géométrie des électrodes affectent la capacité et la conductance entre les deux électrodes [119].



La répartition du champ électrique et sa distance de pénétration dans le matériel à analyser dépendent de la périodicité des électrodes (appelé : longueur d'onde spatiale ou λ), c'est-à-dire c'est l'espacement entre les doigts d'électrodes qui définit la répartition des lignes du champ électrique et donc la valeur de la capacité. La profondeur de pénétration augmente avec la longueur d'onde spatiale. Les lignes de champ électrique entre les électrodes peuvent avoir des longueurs différentes (figure II.4) [116].

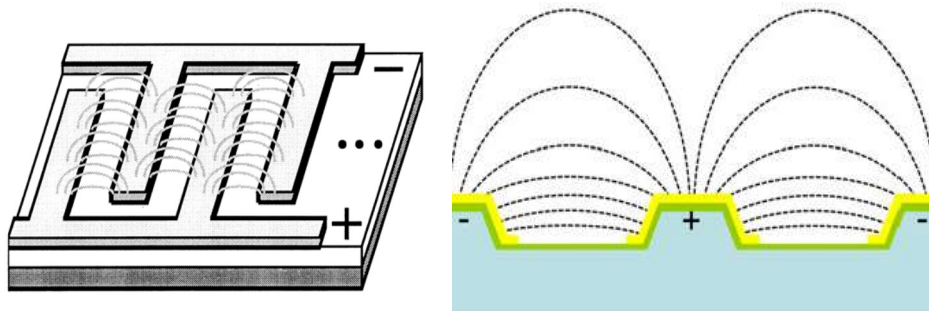


Figure II.4 : *Principe de fonctionnement d'un capteur à électrodes Interdigitées pour la détection [116].*

II.3.3. Estimation des capacités par la méthode des capacités partielles

Dans la littérature, différents modèles ont été proposés pour calculer la capacité des électrodes inter-digitées à partir d'une cellule unitaire. Les plus courants reposent sur la méthode des capacités partielles. KG Ong et al [120] ont montré, à partir de la figure (III.5.b), un calcul pour cette capacité inter-digitée.

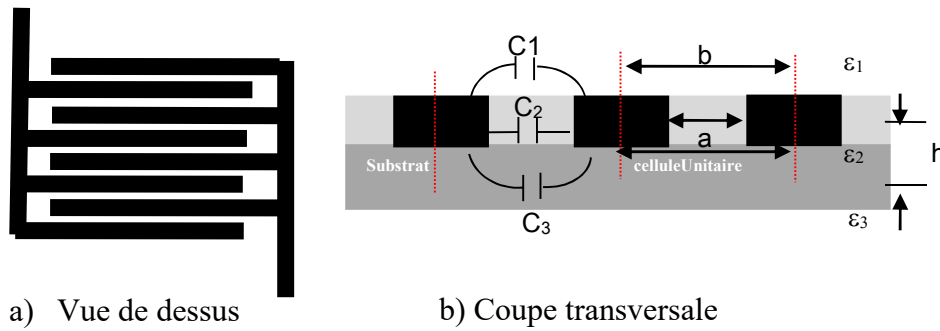


Figure II.5: a) Vue de dessus d'un condensateur interdigital, b) Coupe transversale vue du condensateur interdigital.

$$C = C_{UC} (N - 1)L \quad \text{II. 2}$$

$$C_{UC} = C_1 + C_2 + C_3 \quad \text{II. 3}$$

$$C_1 + C_3 = \epsilon_0 \left(\frac{\epsilon_1 + \epsilon_3}{2} \right) \frac{K(\sqrt{1-k^2})}{K(k)} \quad \text{II. 4}$$

$$C_2 = \epsilon_0 \epsilon_2 \frac{h}{a} \quad \text{II. 5}$$

$$k = \frac{a}{b} \quad \text{II. 6}$$

Où :

N représente le nombre d'électrodes.

L représente la largeur d'électrode

ϵ_1 , ϵ_2 , ϵ_3 , sont respectivement la permittivité relative du gaz, de la couche sensible, et du substrat.

$\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ (f.m}^{-1}\text{)}$ est la permittivité diélectrique du vide.

a, la distance inter-électrodes.

b, la distance entre les centres de deux électrodes adjacentes.

h, l'épaisseur d'électrodes non nulle.

K est une intégrale elliptique complète du 1^{er} ordre.

II. 4 . Classification des capteurs d'humidité

II.4.1. La couche sensible des capteurs d'humidité

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. Toutes ces propriétés permettent au capteur d'avoir une petite hystérésis, une haute sélectivité, et une sensibilité élevée. Au cours des dernières années, de nombreuses études, notamment les polymères organiques, les oxydes métalliques, les nanotubes de carbone et leurs composites, ont été utilisés comme matériaux sensibles à l'humidité.

II.4.2. Les capteurs d'humidité à base de céramique

La plupart des travaux de recherche concernant la détection d'humidité se sont concentrés sur l'utilisation de céramique comme matériau de base pour développer des capteurs d'humidité commerciaux. Les céramique peuvent être de type oxydes métalliques, perovskite (Titanate de Baryum BaTiO_3 et la Pérovskite Magnésienne et Alumineuse, $\text{Al}(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$, ainsi que les céramiques hybrides [102,112]. Ces matériaux présentent des propriétés importantes comme la résistance élevée à l'attaque chimique, la stabilité thermique, une bonne réversibilité, une haute résistance mécanique et une large plage de température de travail.

Les oxydes métalliques SnO_2 , ZnO , TiO_2 sont des matériaux les plus populaires pour être utilisés comme éléments de détection d'humidité grâce à leur surface poreuse. A hauts niveaux d'humidité (%HR), l'eau se condense dans les pores. Néanmoins, ce type de capteurs présente l'inconvénient qui consiste à intégrer un équipement de chauffage supplémentaire nécessaire au processus de déshydratation. Ce qui augmente la consommation d'énergie [121].

II.4.3. Les capteurs d'humidité à base de polymère

les polymères qui contiennent des groupements hydrophiles comme l'acétate de cellulose poly(méthylmethactylate, poly(éthylenterephthalate) (PET) et polyamide...etc. sont utilisés pour le développement des capteurs d'humidité en raison de leur faible constante diélectrique, leur faible coût et de leur facilité à les mettre en œuvre. Cependant, dans une

gamme d'humidité élevée, les polymères montrent une hystérésis importante avec une réponse lente [106].

La majorité des capteurs d'humidité à base de matériaux traditionnels sont loin de répondre à toutes les exigences souhaitées telles que, une sensibilité élevée, une réponse rapide, une bonne stabilité, une bonne linéarité et une longue durée. Par conséquent, l'exploration d'un nouveau matériau et d'une nouvelle méthode de détection pour fabriquer un capteur d'humidité haute performance est beaucoup plus nécessaire pour les industries [106].

II.4.4. Les capteurs d'humidité à base de l'oxyde de graphène

Récemment, le graphène a suscité un grand intérêt pour la détection de gaz et de l'humidité. Ce qui s'explique principalement par sa grande surface spécifique de $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, sa grande stabilité chimique et ses propriétés électriques exceptionnelles et une grande mobilité des porteurs. De nombreux capteurs efficaces basés sur le graphène et ses dérivés ont été construits pour la détection de gaz et de l'humidité [122, 123].

L'oxyde de graphène (GO) comme précurseur alternatif pour le graphène, est un matériau hydrophile ayant des groupes fonctionnels oxygène sur leurs plans et bords basaux. Il possède une capacité élevée d'absorption des molécules d'eau. Par conséquent, l'oxyde de graphène s'est ouvert les voies d'application potentielles dans les capteurs d'humidité. Des études récentes peuvent être trouvées dans la littérature.

En 2013 Hengchang. Biet & al. ont fabriqué un capteur d'humidité capacitif microscopique à base d'un film d'oxyde de graphène (GO) comme matériau sensible à l'humidité. Les auteurs ont montré que la sensibilité de capteur élaboré allant jusqu'à 37800% dans une gamme d'humidité relative de 15 % - 95% RH [122]. H. Borini & al. (2013), ont fabriqué un capteur d'humidité à base de GO, déposé par spin coating sur IDE, le capteur montre un temps de réponse ultra-rapide [123].

L'incorporation des nanoparticules conductrices comme (Ag) dans les semi-conducteurs inorganiques, le polymère ou bien l'oxyde de graphène est une méthode efficace pour améliorer les propriétés électriques des matériaux.

En 2017, Ning Li & al. ont étudié capteurs d'humidité capacitifs à base d'oxyde de graphène (GO), combiné avec des nanoparticules d'Ag (AgNPs) avec différentes concentrations [124]. D'après leurs étude, la meilleure performance a été démontrée pour le composite GO/Ag

(2 % en poids) qui possède une meilleure sensibilité de 25 809 pF/% HR dans la plage d'humidité de 11% à 97% et 328 pF/% RH d'humidité relative dans la plage d'humidité comprise entre 11% et 33% d'humidité relative (figure II.6) [124].

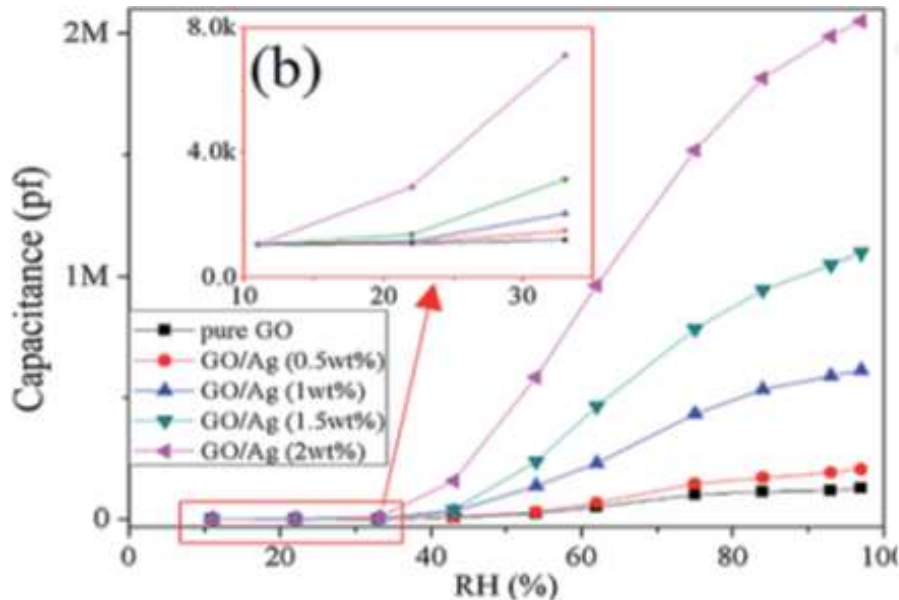


Figure II.6 : la variation de la capacité avec l'humidité relative de GO pur et GO/Ag(X), X : 0,5 % en poids, 1 % en poids, 1,5 % en poids et 2 % en poids, b) cas de faible taux d'humidité relative (<33 %) [124].

Zhang et al. ont fabriqué un capteur d'humidité de type capacitif à base GO/PDDA sur des électrodes rectangulaires spirales. Cette couche sensible est déposée par la méthode auto-assemblage couche par couche. Cette étude a montré que la réponse de ce capteur allant jusqu'à 1552.3 pF/% RH sur une gamme d'humidité d'une large plage d'humidité relative de 11 à 97% [125].

II.4.5. Les capteurs d'humidité à base de biopolymère

Les matériaux traditionnels (les céramiques, les semi-conducteurs, et les polymères) utilisés pour les 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, un matériau biopolymère et les biocomposites sont très demandés ces dernières années [126-128].

L'apparition des biopolymères comme la cellulose, le collagène, la gélatine, le chitosane et la kératine ont une importance croissante pour l'industrie qui ont des impacts significatif sur la recherche et le développement dans les domaines aussi variés comme la chimie, la biologie, la santé ou encore la protection de l'environnement. Actuellement, beaucoup d'études s'intéressent aux biopolymères comme couche active pour les capteurs d'humidité. Dans ce qui suit, nous citons quelques études publiées récemment.

En 2016, une étude sur un capteur d'humidité durable à base de nanaocomposites (Cellulose / oxyde de graphène) montre une réponse linéaire du capteur fabriqué par KAFY, Abdullahil et al. en 2016 [126].

En 2017, Bal Chandra Yadav al. ont montré que une couche sensible de nanocomposite chitosane/nanoparticule d'argent présente une bonne sensibilité ($0,8 \text{ M}\Omega / \%RH$), avec une excellente linéarité en réponse à une concentration de vapeur [127].

En 2018, V. Vivekananthan et al. ont fabriqué un dispositif à base de collagène, la sensibilité de ce capteur à une gamme d'humidité (50- 90 % RH) est $0.1287 \mu A / \%RH$ avec un comportement linéaire (figure II.7) [107].

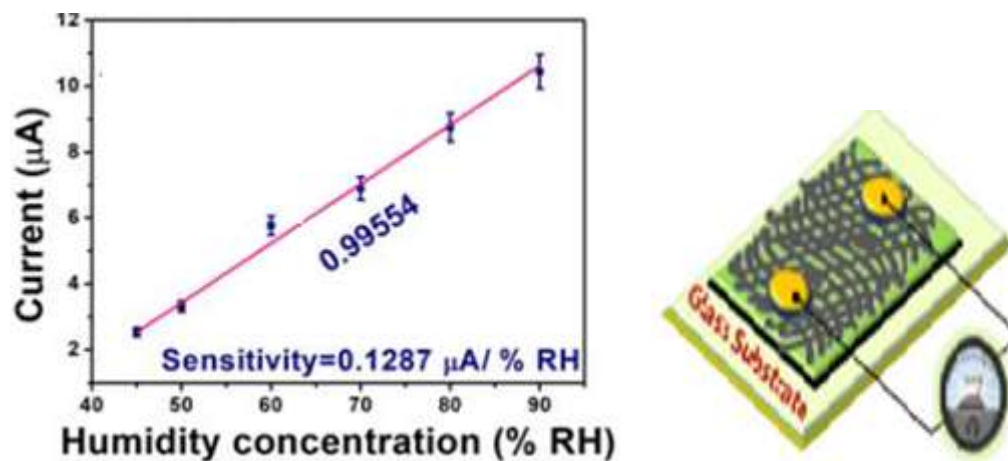


Figure II.7 : Variation de courant en fonction d'humidité relative d'un capteur d'humidité à base de collagène [107].

Le lignosulfonate issu de la biomasse a été développé comme matériau sensible pour la détection de l'humidité ambiante par Changzhou Chen et al. en 2018 [128]. Les auteurs ont montré que l'incorporation de l'oxyde de graphène dans ce film amphiphile permet d'avoir une

sensibilité qui atteint 298% pour une humidité de 97% RH et une faible hystérésis dans une gamme d'humidité 22-97%RH.

Notre attention s'est portée sur la kératine biopolymère, issue de laine du mouton comme couche isolante active pour la déposer sur deux structures coplanaires (interdigitée et spirale rectangulaire) à fin de faire la comparaison entre elles. Pour améliorer la sensibilité de des capteurs élaborés, des nanocharges de l'oxyde de graphène et de fibres de carbone conducteur ont été ajoutés à la solution de kératine. La méthode de travail et les résultats obtenus sont présentés dans le troisième et le quatrième chapitre.

II.5. Principe d'interaction gaz/capteur

II.5.1. 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 (adsorbât) avec une surface d'un solide (adsorbant). Cette réaction est exothermique et provoque donc un dégagement de la chaleur. Elle est réversible (l'opération inverse s'appelle la désorption). L'adsorption dépend des propriétés chimiques (affinité pour les composés polaires) et physique (porosité) de la surface de solide et de la nature de la molécule adsorbée [129].

II.5. 2. Les différents phénomènes d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettant de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique.

- *L'adsorption physique (Physisorption)*

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la fixation est le résultat des liaisons de Van Der Waals [129]. La physisorption se produit sans modification de la structure moléculaire et est le plus souvent réversible (figure II.8.a). L'adsorption physique donne lieu à la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées.

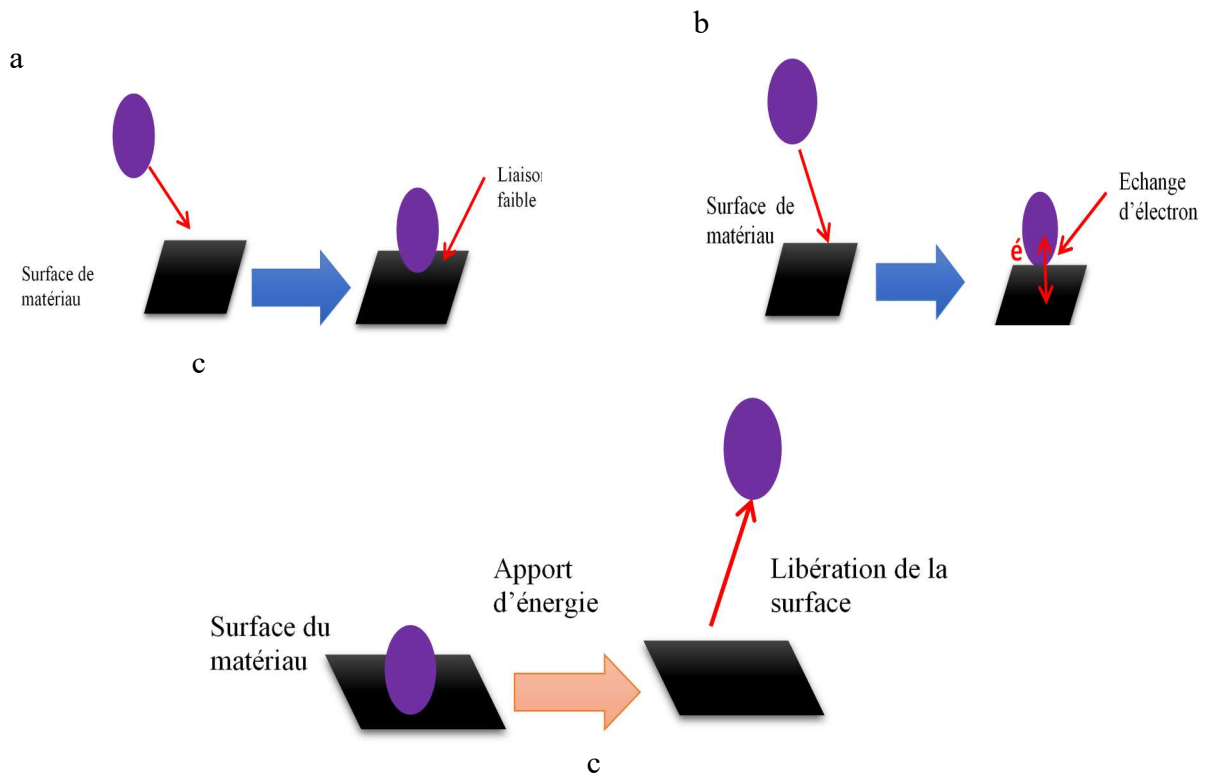


Figure II.8: a) Principe de la physisorption d'une molécule sur une surface, b) Principe de la chimisorption d'une molécule sur une surface, c) Phénomène de désorption d'une molécule d'une surface.

- *L'adsorption chimique (Chimisorption)*

Le second type d'adsorption est la Chimisorption. Elle correspond, comme son nom l'indique, à la formation de liaisons chimiques et donc avec une énergie de liaison plus forte entre l'adsorbat et l'adsorbant (figure II.8.b). Il y a un échange d'électrons entre la molécule et le matériau et cela se traduit par une modification du nombre d'électrons et un changement de conductivité mesurable du matériau. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbât.

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique, on peut envisager différents types de liaisons :

- La liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion jouent le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons.
- La liaison covalente.

- *La désorption*

La désorption est la libération des gaz ou vapeurs retenus par adsorption à la surface d'un solide. Pour une molécule physisorbée, une faible énergie suffit à sa désorption (figure II.8.c).

II.6 Evaluation de la porosité des matériaux

Un matériau est dit « poreux » lorsque sa proportion en pores, c'est-à-dire lorsque son taux de porosité est supérieur à 15-20 % de son volume total. La porosité peut se présenter sous différentes formes et selon deux catégories de pores.

La connaissance des répartitions de la taille des pores est indispensable pour contrôler des phénomènes de transport et de transfert ayant lieu au sein des milieux poreux. L'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) a classé les milieux poreux selon leur taille de pore comme suit [129].

- Les macroporeux, dont la largeur des pores est supérieure à 50 nm.
- Les mésoporeux, dont la largeur des pores est comprise entre 2 et 50 nm (pour lesquels un phénomène de condensation capillaire est observé).
- Les microporeux, dont la largeur des pores est inférieure à 2 nm.

En général, un solide présente une répartition large de tailles de pores, pouvant aller des macropores aux micropores.

II.7 La conductivité des matériaux hygroscopiques

La charge électrique entraînée dans un mouvement ordonné par un champ électrique constitue ce que nous appelons la conduction électrique. Les charges électriques susceptibles de donner ainsi naissance à un courant électrique sont des ions ou des électrons. Il existe plusieurs mécanismes de conduction différents dans les polymères. On peut citer :

- une conductivité électronique correspondant à un déplacement d'électrons.
- une conductivité ionique due à une migration d'ions.

Dans l'un et l'autre cas, le type de conduction dépend des porteurs majoritaires (électrons-trous, ions positifs ou négatifs). Un cas particulièrement important est celui de la conductivité cationique lorsque le cation est un proton.

Le transfert de protons joue un rôle important dans les processus chimiques et biologiques, tels que les réactions enzymatiques, la photosynthèse ainsi que dans les applications technologiques, telles que les piles à combustible, les capteurs chimiques et les dispositifs électrochimiques. L'étude de la conduction des protons a donc attiré l'attention des chercheurs de chimistes, de biologistes et de spécialistes des matériaux depuis plus de 200 ans [130].

- *Le phénomène de conduction protonique*

Le courant électrique, quel que soit son origine, dissocie les molécules d'eau en ions H^+ (cations) et OH^- (anions). Ces ions pénètrent à l'intérieur du volume de film par phénomène de diffusion pour une vitesse plus grande pour H^+ , à cause de leur concentration et de leur faible poids qui introduit une mobilité plus grande que d'autres ions mobiles.

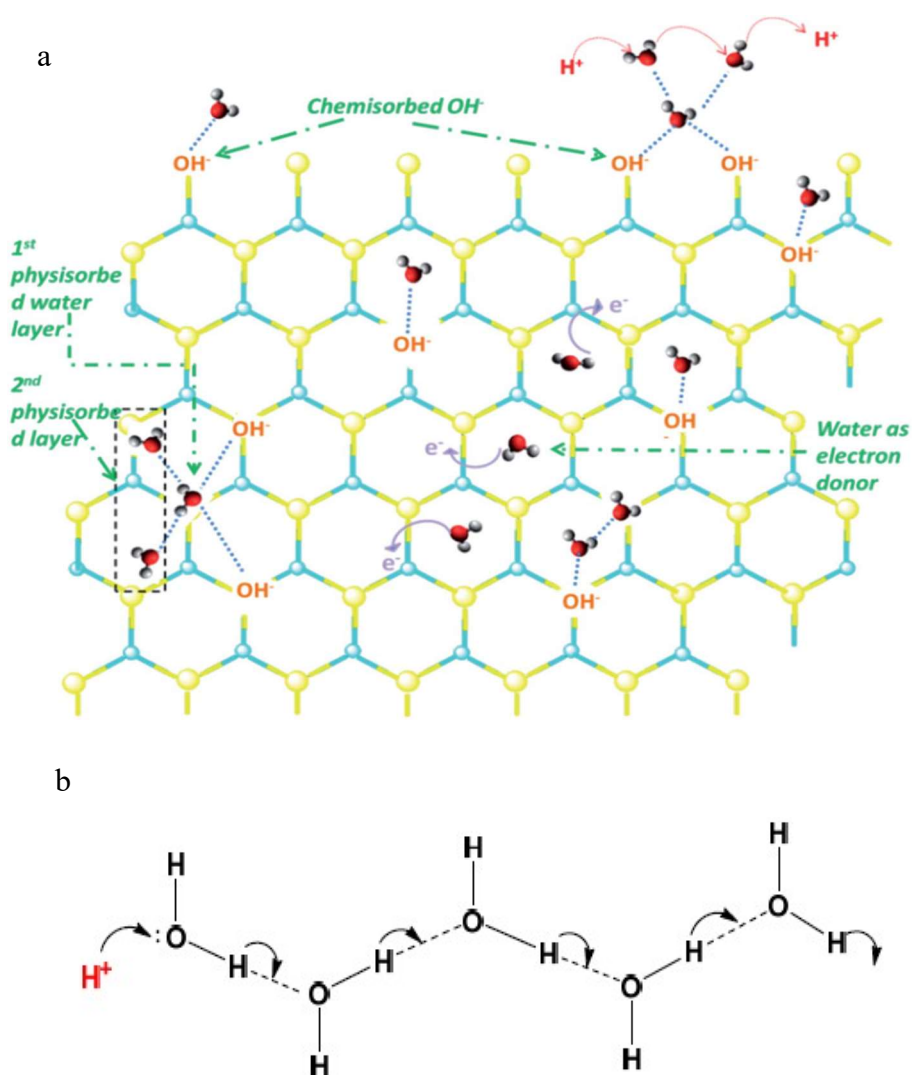


Figure II. 09 : a) Représentation schématique du mécanisme de détection d'humidité. b) Schéma du mécanisme de Grotthuss.

Lorsque la couche adsorbe une petite fraction d'eau (chimisorption et physisorption) (figure II.12, a) cette couche va être immobile car elle ne présente pas des liens d'hydrogène formés entre les molécules d'eau dans cette couche [130].

Par conséquent, le proton ne peut pas conduire dans cette étape. La conduction dans ce cas va être ionique, induite par les anions extérieurs (figure II.09.a). Ce mécanisme est tout à fait utile pour détecter le bas niveau d'humidité pour lequel il n'y a pas de conduction protonique. Lorsque R_H augmente, le nombre de couches physisorbées augmente. Le processus de saut de proton entre les molécules d'eau adjacentes est connu sous le nom de réaction en chaîne de Grotthus (figure II.09.b) par lequel le proton passe d'une molécule d'eau à une autre par l'intermédiaire d'une barrière de potentiel qui lie cet hydrogène à deux atomes d'oxygène O-H--O [123,124].

W. Qu et al. ont résumé les différents mécanismes de transport des charges qui interviennent au cours de l'adsorption de l'eau pour la couche $MnWO_4$ qui sont présentés dans le tableau II-2 [131].

Etat d'adsorption	Type de conduction	Mécanisme de transport
Sans eau	Electronique	$Mn^{2+} + Mn^{3+} \rightarrow Mn^{3+} + Mn^{2+}$
Chimisorption	Ionique	H^+ Déplacement par saut sur la surface de céramique
Monocouche physisorption	Ionique	H^+ transfert entre les molécules H_2O adjacentes sur une petite surface
Multicouche physisorption	Ionique	H^+ transfert entre les molécules H_2O adjacentes à l'intérieur d'un film continu d'eau
Condensation capillaire	Electrolyte	H^+ transfert entre électrode positive et négative

Tableau II-2: Mécanisme de transport des charges en fonction de l'adsorption (ex : couche sensible de $MnWO_4$) [131].

II.8 Spectroscopie d'impédance

La Spectroscopie d'impédance est une technique d'analyse puissante. Elle est largement répandue dans différents secteurs de recherche tels que dans le génie électrique, l'électrochimie, la micro-électronique, la biologie, l'industrie pharmaceutique...etc. Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Il est possible de relier les résultats d'impédance aux propriétés physiques et chimiques du matériau et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électriques équivalents adaptés composés de résistances et condensateurs traduisant le caractère résistif ou capacitif du matériau [115,132].

- *Principe de la méthode de spectroscopie d'impédance*

La spectroscopie d'impédance est une technique qui consiste à appliquer une tension alternative sinusoïdale aux bornes de l'échantillon étudié dans une gamme de fréquence aussi large que possible. Par l'intermédiaire du courant qui en résulte, l'impédance de l'échantillon est déduite. Le rapport des amplitudes tension/courant définit le module de l'impédance $|Z|$ et le déphasage entre la tension et le courant complète l'information pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe Z . Les différents types de réponse en fonction de la fréquence permettent alors de séparer les processus élémentaires [115].

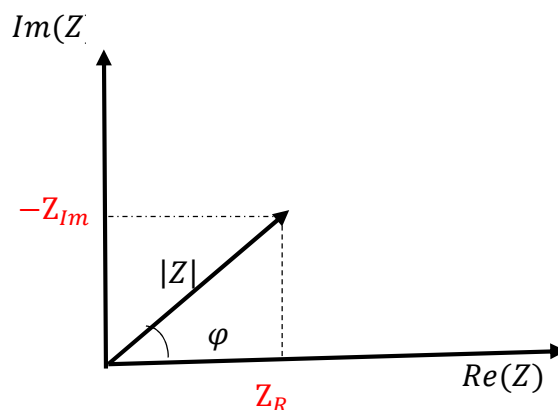


Figure II. 10 : Schéma représentatif de l'impédance en coordonnées cartésiennes et polaires.

Dans le plan complexe l'impédance représente un vecteur, caractérisé par le module $|Z|$ et l'angle de déphasage φ (figure II.10).

On peut aussi l'écrire comme une somme vectorielle d'une partie réelle et d'une partie imaginaire

$$Z(w) = |Z| \exp j\varphi = Re Z + j Im Z \quad \text{II. 8}$$

Où la partie réelle de l'impédance complexe $Re(z) = Z \cos \varphi$ représente la résistance et la partie imaginaire $Im(Z) = Z \sin \varphi$ représente la réactance de système.

Le module de l'impédance est donné par :

$$|Z|^2 = (Re Z)^2 + (Im Z)^2 \quad \text{II. 9}$$

La phase de l'impédance φ est définie par :

$$\varphi = \arctan\left(\frac{Im Z}{Re Z}\right) \quad \text{II. 10}$$

II.9 Eléments de circuits équivalents

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observable sur le diagramme de nyquist/ou de Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simple ; les éléments les plus couramment utilisés sont :

- la résistance d'impédance R , uniquement modélisée par sa partie réelle.
- la capacité d'impédance $Z_C = \frac{-j}{c\omega}$
- l'inductance d'impédance $Z_L = jL\omega$

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire de (CEE) doit respecter deux conditions primordiales :

- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physique de système.
- Le spectre simulé à partir du (CEE) doit être fidèle au spectre expérimental.

Notre étude se focalise sur la modélisation de la réponse en impédance obtenue par les capteurs d'humidité. En rappelant que la chimisorption et la physisorption sont responsables des

différents mécanismes de transport de charge : transfert de charges par saut, diffusion ionique et conduction électrolytique [131, 132].

Les données d'impédance sont fréquemment accompagnées d'un circuit équivalent constitué d'éléments de circuit reliés aux processus physique. Dans de nombreux cas, des éléments de circuit idéaux tels que des résistances et des condensateurs peuvent être appliqués mais dans la pratique, l'introduction d'autres éléments tels que la constante de phase (constant Phase Element CPE) et l'impédance diffusion de Warburg doit être ajoutées [132].

- Un élément de phase constant (en anglais CPE), a été introduit pour permettre la modélisation des courbes expérimentales. Il est souvent utilisé à la place d'un condensateur pour tenir compte de la diffusion et des phénomènes d'interface [132], l'expression de son impédance est donnée sous la forme suivante :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad \text{avec } 0 < n < 1 \quad \text{II. 11}$$

L'analyse de cette impédance dans le plan de Nyquist montre que lorsque n passe de 0 à 1, l'impédance passe d'une résistance à une capacité. Dans le cas particulier où n est égal à 0,5, on a une impédance particulière appelée impédance de Warburg [132- 134].

Q est l'admittance ; c'est une valeur constante qui est une combinaison des propriétés relatives à la surface de l'électrode et les espèces électro actives.

- *Circuit RC parallèle*

L'impédance équivalente d'un circuit composé d'une résistance R et d'un condensateur C placés en parallèle est :

$$Z(\omega) = \frac{R}{1+j\omega R C} \quad \text{II. 12}$$

Sa représentation dans le plan de Nyquist est un demi-cercle (figure II.11).

- L'élément de diffusion de Warburg est un composant de circuit électrique équivalent qui modélise le processus de diffusion d'une espèce de la solution à l'interface de l'électrode. Cet élément porte le nom du physicien allemand Emil Warburg

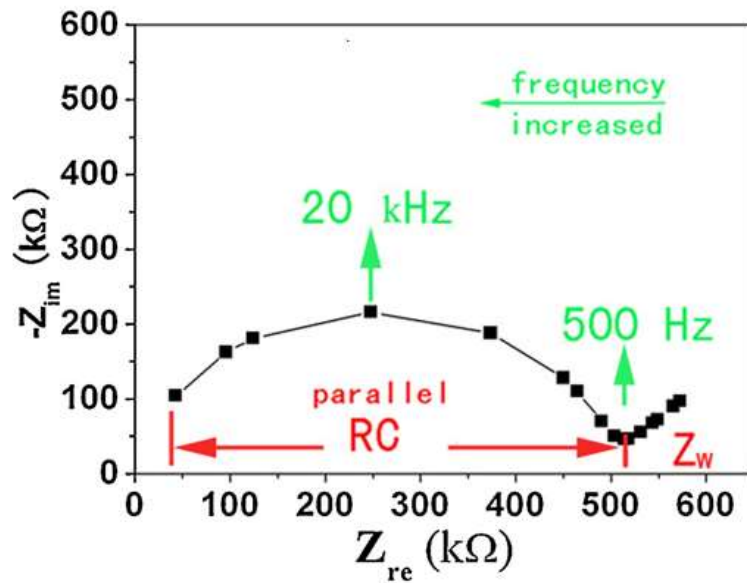


Figure II.11: le diagramme du nyquist pour le capteur d'humidité à base de MgO/KCl-SiO_2 en fonction d'humidité relative [134]

Conclusion

Ce chapitre présente un état de l'art sur les capteurs d'humidité et le principe de fonctionnement. Pour connaître l'influence de la géométrie des électrodes sur la sensibilité de capteurs nous avons présenté les types d'électrodes coplanaires les plus utilisés et quelques travaux issus de la littérature. Nous expliquons les mécanismes de la physisorption et de la chimisorption qui sont responsables de l'apparition de deux mécanismes de conduction électronique et ionique. Nous avons présenté un rappel sur les mesures d'impédance électrique ainsi que sa définition et les circuits équivalents.

CHAPITRE III

PRÉSENTATION DES DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODES DE SYNTHÈSE

Introduction

Ce chapitre a pour objectif de présenter trois parties, la première concerne les différents matériaux (biopolymère et les renforts) et les produits chimiques nécessaires pour la réalisation de partie expérimentale. Ensuite, nous présentons les différentes techniques d'analyse utilisées au cours de cette étude. Nous nous intéressons dans la deuxième partie à la procédure suivie pour la synthèse de la kératine et la fabrication des films biocomposites Enfin dans la troisième partie, nous décrivons les différentes étapes technologiques pour la fabrication des structures interdigitées et spirales. De plus, nous présentons également la conception de la chambre de mesure associée à la caractérisation du capteur d'humidité élaboré.

III. 1 Généralités et objectifs

L'étude bibliographique effectuée dans le premier chapitre a montré que la kératine est un biopolymère semi-cristallin isolant biocompatible, biodégradable, possédant des groupements fonctionnels (OH, SH, COOH, NH₂) et des acides aminés hydrophobes qui sont responsables de son caractère amphiphile (hydrophile et hydrophobe à la fois) et d'insolubilité dans l'eau. Grâce à ces propriétés, la kératine est devenue un candidat intéressant pour de nombreuses applications (pharmaceutique, tissu anti bactérienne, conception des biomatériaux, comme couche diélectrique pour transistors organiques). Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à l'extraction de cette matière qui est présente dans les fibres de laine pour l'utiliser comme une nouvelle couche active pour les capteurs d'humidité. L'extraction de cette matière s'est faite par un traitement alcalin doux (0.5N NaOH). Ce traitement est souvent pratiqué pour extraire la kératine des matières d'origine kératinique [25]. La concentration de l'alcali, la température et le temps de traitement des fibres sont des paramètres essentiels du processus de traitement. L'optimisation de ces paramètres contribue à l'amélioration la quantité et la qualité obtenue. En revanche, le traitement alcalin peut avoir un effet néfaste sur les fibres si la base est forte (10%). Par conséquent, il y a des risques de dégrader non seulement les ponts disulfures mais également des liaisons peptidiques [135].

L'utilisation de la kératine comme couche mince est limitée par leurs faibles propriétés mécaniques et électriques. Pour réaliser notre objectif et améliorer la sensibilité des capteurs d'humidité élaborés, nous nous proposons de renforcer la kératine par des nanocharges de l'oxyde de graphène (amphiphile et semi-conducteur) et des fibres de carbone (hydrophobe et conducteur) qui seront mieux adoptées pour notre application.

Chapitre III Présentation des dispositifs expérimentaux et méthode de synthèse.

En rappelant que la partie la plus technologique dans ce travail c'est la fabrication des capteurs d'humidité. Nous proposons dans le cadre de cette étude deux types d'électrodes coplanaires (inter digitée et de type spiral rectangulaire) afin de faire une comparaison sur la sensibilité entre elles. Enfin, nous avons déposé trois couches sensibles (kératine, nanobiocomposite kératine /oxyde de graphène et biocomposite kératine /fibre de carbone) par la méthode drop casting sur les deux types d'électrodes fabriquées pour l'évaluation de la réponse de ces capteurs en fonction du taux d'humidité relative générée par les solutions salines.

III.2 Description des matériaux, le produit chimique utilisé et les dispositifs expérimentaux

III.2.1 Les matériaux

- *Le choix de la matrice*

Dans ce travail, nous nous sommes basés sur la laine du mouton comme source pour extraire la matière kératinique. Ce choix est justifié par le fait que c'est la matière la plus utilisée par nombreux chercheurs qui possède plus de 95% de kératine et de plus, elle se trouve en abondance sur le marché [135].

- *Le choix des renforts*

Dans notre travail nous avons utilisé deux renforts :

- Les nano charges de l'oxyde de graphène (sous forme poudre)
- les fibres de carbones (sous forme des fibres longues de 5 cm).

III.2.2 Les produits chimiques utilisés

Les produits qui sont utilisés pour la partie expérimentale sont les suivants :

- ✓ *la synthèse de la kératine* : L'eau oxygénée (50%), NaOH (2%) et l'eau distillée.
- ✓ *la dispersion des renforts (l'oxyde de graphène et les fibres de carbone)* : l'éthanol de pureté 96%.
- ✓ *le nettoyage des substrats et les électrodes fabriquées* : l'acétone, l'éthanol et l'eau distillée.
- ✓ *Les solutions salines saturées* : les sels utilisés : (oxyde de potassium (KOH), acétate de potassium (CH_3COOH), chlorure de magnésium (MgCl_2), nitrate de magnésium

Chapitre III Présentation des dispositifs expérimentaux et méthode de synthèse.

($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$), Nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), chlorure de potassium KCl , nitrate de potassium (KNO_3), sulfate de potassium (K_2SO_4), gel de silice).

III.2.3 Techniques de caractérisation

Diverses techniques de caractérisation ont été utilisées pour analyser nos échantillons et suivre l'évolution de la surface durant chaque partie de notre travail.

- *La microscopie à fluorescence*

La microscopie en fluorescence est une technique de microscopie optique qui exploite la capacité qu'ont certaines molécules d'émettre de la lumière quand on les éclaire avec une lumière de longueur d'onde supérieure. La figure III.1 présente une image du microscope à fluorescence de type Olympus utilisé lors de cette thèse pour visualiser la surface des films de kératine déposés sur les lames de verres.



Figure III.1 : *Image de microscopie à fluorescence*

- *Microscopie électronique à balayage MEB*

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique qui exploite les interactions électrons-matière pour produire des images topographiques réelles de la surface avec une résolution nanométrique de la surface d'un échantillon et une grande profondeur du champ [136].



Figure III.2 : *Photo de l'appareil MEB utilisé.*

Le microscope utilisé dans ce travail est de type Philips ESEM XL30 (figure II.2). Il a principalement servi à l'observation des fibres de laine et l'aspect des films élaborés [136]

- *La profilométrie optique*

Un profilomètre optique de modèle Veeco Wyko NT110 a été utilisé pour caractériser la topographie de surfaces de nos échantillons (figure III.3). L'appareil fournit des mesures de profils en trois dimensions sans aucun contact, en utilisant le principe de l'interférométrie en lumière blanche.



Figure III.3 : Image de la profilométrie optique.

- *La spectrophotométrie ultraviolet/visible*

La spectrophotométrie est largement utilisée en analyse quantitative dans divers domaines. Cette technique repose sur l'absorption d'une substance chimique du rayonnement électromagnétique dans la gamme de l'ultraviolet (185-400 nm) et du visible (400-700 nm) [137]. En effet, l'absorption a pour origine l'interaction des photons de la source lumineuse avec les ions ou molécules de l'échantillon. Ainsi, lorsqu'une molécule absorbe un photon de l'UV/Visible, l'énergie correspondante est captée par un ou plusieurs de ses électrons superficiels.



Figure III.5 : *Spectrophotomètre UV-visible.*

Dans notre étude, les analyses par UV-Visible ont été réalisées à l'aide d'un UV-1601, UV-Visible Spectrophotometer de type SHIMADZU (figure III.5).

- *Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)*

Il est reconnu que les atomes situés aux deux extrémités d'une liaison chimique sont animés d'un mouvement de vibration l'un par rapport à l'autre, formant un dipôle électrique oscillant à une fréquence spécifique. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge ($2.5\ \mu\text{m}$ – $25\ \mu\text{m}$) par le matériau analysé. Elle permet la détection des liaisons chimiques existantes entre les différents éléments composant le film et l'identification des nouvelles entités qui peuvent se présenter.

Quand la longueur d'onde (énergie des photons) avoisine l'énergie de vibration ou d'absorption des molécules présentes dans l'échantillon, une partie du rayonnement lumineux est absorbée. Sur le capteur, analyseur d'intensité lumineuse apparaissent des pics représentant des baisses d'intensité. Chaque fonction chimique est sensible à différentes longueurs d'onde. Les mouvements moléculaires les plus connus sont les vibrations d'élongation (symétrique et asymétrique) et les vibrations de déformation angulaires [137].



Figure IV.6: *Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).*

- *Diffraction des rayons X*

La technique d'analyse par diffraction des rayons-X, c'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative des matériaux cristallisés massif ou se forme de poudre. Elle est utilisée pour déterminer la structure, la phase, et les orientations cristallographiques des matériaux nonos ou poly cristallins. La diffraction des rayons X consiste en l'enregistrement des rayons diffractés par un échantillon en fonction de l'angle entre [136-137]. Les analyses par DRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre 'Philips X'Pert MPD' avec une source de radiation $\text{CuK}\alpha$ qui fonctionne à un voltage d'accélération de 45 kV et un courant d'intensité de 100 mA.

- *Mesure d'impédance*

Les mesures des propriétés diélectriques ont été effectuées à l'aide d'un impédance-mètre HP 4284A. Les fréquences sont variées de 10^2 Hz à 10^6 Hz avec une tension de polarisation de 1V. Cet appareil nous a permis de mesurer la capacité du matériau (C), la résistance de matériau (R), les pertes diélectriques, l'impédance, et l'angle de déphasage directement affichées sur l'écran.



Figure III. 7 : Impédance-mètre HP 4284 A.

Les résultats d'impédance sont obtenus sous forme de graphe de Nyquist car la forme des spectres donne une signification plus claire pour relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique des matériaux et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par des circuits électriques.

La variation en fréquence de l'impédance complexe se présente sous forme d'un demi-cercle dans le plan de Nyquist, toujours orienté vers le bas du plan complexe (figure III.8). Dans le plan Nyquist l'abscisse d'un système de coordonnées cartésiennes correspond à la partie réelle de l'impédance $Z(\omega) = R$ et l'ordonnée correspond à la partie imaginaire $-Im(Z) = \frac{R}{D}$ (D, c'est les pertes diélectrique).

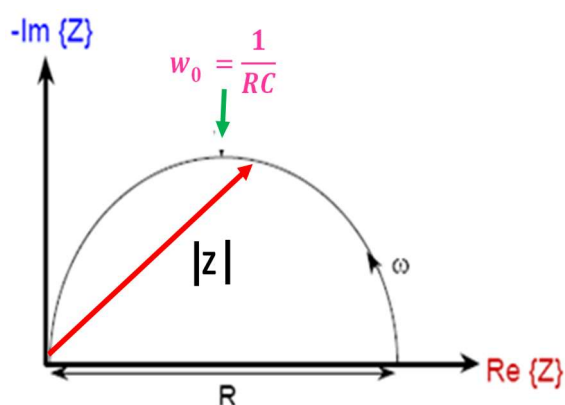


Figure III. 8: Représentation de Nyquist d'un circuit RC parallèle.

Chapitre III Présentation des dispositifs expérimentaux et méthode de synthèse.

Les valeurs remarquables sur ce spectre ((figure III.8) sont :

- L'intersection du demi-cercle avec l'axe des réels, donne la résistance totale du système

$$Z'_{(R\parallel C)}(\omega) = 0 \text{ et } Z''_{(R\parallel C)}(\omega) = R \quad \text{III.5}$$

- Le vecteur reliant l'origine à tout point du cercle : est le module $|Z|$ de l'impédance complexe
- La fréquence ou pulsation au maximum de la partie imaginaire de l'impédance complexe, appelée fréquence de relaxation f_0 , (ou pulsation de relaxation ω_0) est une caractéristique importante du circuit :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi RC} \text{ et } \omega_0 = \frac{1}{RC} \text{ (en pulsation)} \quad \text{III. 6}$$

III. 3. Méthode expérimentales

III.3.1. Procédé d'extraction de la kératine

Nous allons commencer la partie expérimentale de notre travail par décrire la synthèse de la kératine par un traitement alcalin de laine du mouton.

- *Le nettoyage de la laine du mouton*

La première étape de mise en œuvre de la laine du mouton consiste à éliminer les impuretés comme de la poussière et la matière grasse. Pour cette raison, nous avons laissé la laine dans l'eau tiède toute une nuit, nous l'avons ensuite nettoyée avec du détergeant et rincée abondamment avec de l'eau distillée puis séchée à l'air libre.

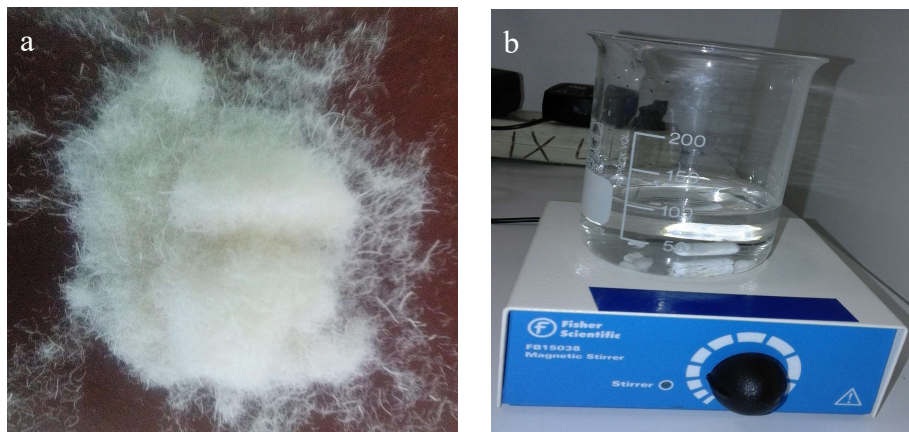


Figure III.9: a) : image des fibres de laine après obtenues nettoyage, b) solution NaOH (2%).

Chapitre III Présentation des dispositifs expérimentaux et méthode de synthèse.

La laine lavée est immergée une autre fois dans l'eau oxygénée (50 %) pendant 30 mn dans le but d'ouvrir ses écailles, suivies d'un rinçage avec l'eau distillée. Pour faciliter sa manipulation, nous avons, après le séchage, coupé la laine en fibres très courtes (figure II.9.a).

III.3.1.1. Préparation de la solution de NaOH (2%)

Dans notre travail, nous avons effectué l'extraction de kératine à partir de la laine en utilisant l'hydrolyse alcaline par NaOH. Le choix de cette méthode est lié directement aux travaux qui ont été faits sur la kératine ainsi que la disponibilité de ce produit chimique qui n'est pas toxique. Afin d'atteindre notre objectif, nous avons pris en considération la concentration de la solution, la température et la durée de l'expérience ; tous ces facteurs affectent la qualité de la kératine obtenue. Après plusieurs tests préliminaires que nous avons effectués nous avons choisi une solution de 0.5 N NaOH. La préparation des solutions NaOH a été effectuée dans un bécher en verre, nous avons dissout 2g de NaOH dans 100 ml d'eau distillée pour avoir un dosage de 2% puis, à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 5 minutes pour assurer l'homogénéité de la solution (figure III.9.b).

III.3.1.2 Préparation de la solution de la kératine

La solution de la kératine pure est fabriquée selon la procédure suivante : en introduisant 12 g de poudre de laine du mouton dans 600 ml de solution NaOH pendant environ 90 mn du temps dans une étuve réglée à 60 °C. A la fin de l'expérience, nous avons constaté un produit gélatineux qui se forme avec l'apparition d'une couleur jaune indiquant que NaOH attaque les fibres de laine et cette couleur provient des acides aminés gras existants à la surface de la cuticule. Ensuite la suspension obtenue a été séparée par centrifugation à haute vitesse (12000 rpm, 10 min).

Pour éliminer les cellules de la cuticule qui ont été détruites pendant l'hydrolyse, le produit récupéré après la centrifugation est rincé abondamment avec l'eau distillée jusqu'à ce que pH soit neutre.

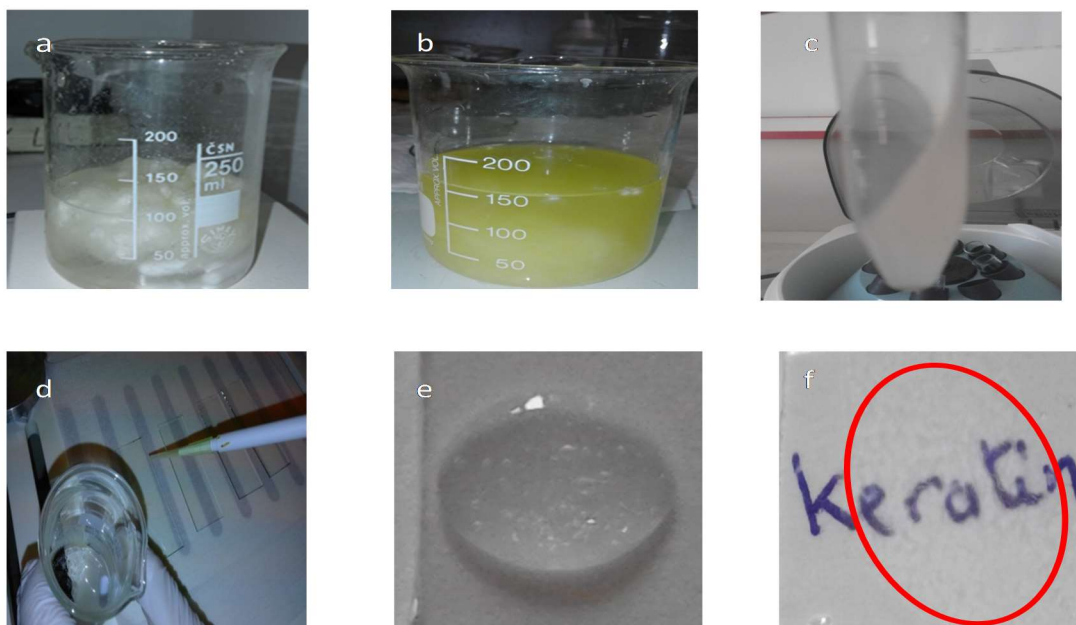


Figure III.10 : *Etape de formation de la kératine, a, b) extraction de laine dans une solution NaOH (2%), c) la solution de la kératine, d-e) dépôts de la kératine sur les lames de verre, f) film de kératine obtenu après le séchage.*

III.3.2. Mise au point du procédé d'élaboration des films de kératine

III.3.2.1. Dépôts des couches minces de sur les lames de verre

Le dépôt de matériaux sous la forme de couche mince nécessite un substrat. Pour cela, notre choix de support s'est porté sur les lames de verre qui présentent une faible rugosité, un faible coût et une bonne transparence, pour améliorer l'étalement de notre solution et assurer l'adhérence. Les substrats ont subi un nettoyage par deux solvants. Dans un premier temps les lames sont dégraissées dans un bain d'acétone pendant 10 mn, puis dans un bain d'éthanol pour éliminer les traces d'impuretés, puis rincés soigneusement. Enfin les lames de verres sont placées dans une étuve à 50°C. Différentes méthodes connues permettent l'obtention de films minces. Parmi ces méthodes nous citons particulièrement les procédés liés à l'évaporation (drop casting, spin coating et spray coating). Le dépôt par la méthode de drop casting présente l'avantage d'une grande facilité de la mise en œuvre, elle consiste à déposer une quantité de liquide sur le substrat et de l'étaler lentement ; ensuite le séchage s'effectue par l'évaporation du solvant [138]. On trouvant dans la littérature plusieurs études notamment sur les capteurs d'humidité qui utilise la méthode drop casting pour déposer les couches minces [139, 140].

✓ *Protocole de dépôt*

L'un des problèmes rencontrés pendant le processus d'extraction de la kératine c'est la présence de quelques fibres de laine gonflées qui ne sont pas encore éclatées et ça peut s'expliquer par la variété d'épaisseur des fibres de laine. Pour avoir un dépôt homogène et lisse, nous avons retiré toutes les fibres qui sont gonflées à l'aide d'une pince, avant chaque dépôt en plaçant notre solution sur l'agitateur magnétique pour assurer l'homogénéité de gel. Ensuite à l'aide d'une pipette on a déposé une quantité de 80 μ l sur chaque lame de verre. Le séchage a été effectué dans une étuve à 60 °C pendant 20 mn pour l'évaporation du solvant. Les dépôts résultants sont transparents et s'adhèrent sur les lames de verre (figure IV. 10. f).

III.3.2.2. Dépôts des films dans des boîtes pétries

La solution obtenue est coulée dans une boîte de Pétri en plastique (figure III. 11.a) (13,5 cm de diamètre) et séchée à la température ambiante. Les films formés sont démoulés puis stockés. Nous avons remarqué que les films de kératine ont une belle apparence et transparente avec une couleur légèrement jaunâtre de plus un peu lisses sur la face exposée à l'air et lisses sur la face intérieure (figure III.11.b, c).



Figure III.11 : a) gel de kératine, b) film détaché de la boîte Pétri, c) un film de kératine déposé dans la boîte Pétri.

Chapitre III Présentation des dispositifs expérimentaux et méthode de synthèse.

Les couches minces et les films formés ont été stockés dans une ambiance à 50 % d'HR et à une température de 25 °C avant chaque analyse. Plusieurs techniques de caractérisation sont utilisées pour analyser les fibres de laine et les films déposés et les résultats obtenus sont exposés dans le chapitre suivant.

III. 3.3. Préparation des biocomposites à matrice kératine

Cette partie se focalise sur la préparation des solutions biocomposites kératine/ oxyde de graphène et kératine / fibre de carbone qui serviront à conception des films biocomposites. L'objectif est de caractériser ces films afin de les utiliser comme couche active pour nos capteurs d'humidité.

La voie la plus simple pour élaborer des composites à matrice kératine est de préparer une solution de kératine et d'y disperser le renfort de façon à obtenir une suspension stable qui sera utilisée pour la préparation de films composites. Les renforts, décrits précédemment, sont utilisés tels quels, sans traitement chimique pour la réalisation des composites kératines.

La figure III.12, 13 présentent la procédure de préparation des biocomposites kératine/oxyde de graphène et kératine/ fibre de carbone.

III.3.3.3 Elaboration de biocomposite kératine

Afin d'analyser les films biocomposites, nous avons élaboré des films à partir de solutions préparées. Avant chaque dépôt il faut bien agiter les solutions pour assurer l'homogénéité de deux phases (matrice/ renfort). Des gouttes de 80 µl de deux solutions ont été déposées séparément sur des lames de verres nettoyés (figure III.12.c et figure III.13.e) ensuite le séchage a été effectué dans une étuve à 60°C pendant 20 mn. Une fois les films sont bien séchés, en remarquant que la surface de film kératine/ fibre de carbone homogène et lisse (figure III. 13.f). Ce qui concerne les films composite kératine/oxyde de graphène leurs surface n'est pas vraiment homogène ça s'explique par les nanocharges de l'oxyde de graphène qui s'agglomèrent lors de dépôts (figure III.12. d)

III.4. Processus de fabrication des capteurs d'humidité

Dans le contexte de ces travaux, rappelons que l'objectif est de réaliser un dispositif de détection de l'humidité avec différentes formes d'électrodes et de couches mince. Dans ce qui suit nous allons présenter les différentes étapes de conception des capteurs élaborés pour la détection de l'humidité.

III.4.1. Réalisation des électrodes

L'analyse bibliographique du deuxième chapitre nous a permis de connaître différentes géométries d'électrodes coplanaires utilisées pour la fabrication des capteurs d'humidité. Certaines présentent une complexité avec de coûts de fabrication élevés, alors que d'autres au contraire présentent des structures ayant une grande simplicité de fabrication avec une sensibilité parfois importante. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes orientés vers la fabrication des structures coplanaires de formes interdigitées et spirales rectangulaires. La réalisation des électrodes a été faite dans le laboratoire maquette, en utilisant des plaques d'Epoxy recouverte de cuivre. Le tableau ci-dessous regroupe les caractéristiques de l'Epoxy utilisé comme un substrat.

Matériaux du substrat	Epaisseur	Absorption de l'humidité	Constante diélectrique	Perte diélectrique	Résistivité
Epoxy	1.20 mm	0.1%	3.9	0.02 à 1MHz	$2 \times 10^5 \text{ M}\Omega$

Tableau III.1 : *Caractéristique de l'Epoxy.*

Les différents paramètres géométriques à prendre en compte lors du dimensionnement de des structures coplanaires sont : la surface du capteur, l'espacement des électrodes, la longueur des électrodes, le nombre des électrodes, l'épaisseur des électrodes. Chaque étape de photolithographie nécessite le dessin de masque. Ces dessins ont été réalisés par logiciel Protèle ensuite, l'impression a été effectuée sur un papier calque avec une imprimante laser.

✓ *Exposition aux rayons UV*

Une fois les masques fabriqués, l'échantillon (masque-circuit imprimé) est placé dans un insolateur UV. Les ultra-violets émis par les tubes de l'insolateur vont détruire la couche photosensible aux endroits non protégés par le tracé du masque. Cette technique permet d'obtenir ainsi après révélation les motifs du masque.

✓ *Développement de la résine*

Chapitre III Présentation des dispositifs expérimentaux et méthode de synthèse.

Une fois que les échantillons soient insolés, la résine exposée aux UV est éliminée avec une solution de KOH. Les zones de cuivre qui ne sont pas protégés sont alors attaquées chimiquement par le chlorure de fer.

III.4.2. Intégration du film mince sur le capteur

En rappelant que les trois types de films obtenus (kératine pur, composite kératine /1% oxyde de graphène et kératine/1% fibre de carbone) qui sont déposés sur les lames de verres par la méthode drop casting reproductibles, donc il semble intéressant d'appliquer la même technique de dépôts sur la surface des électrodes fabriquées.

Le nettoyage des électrodes est nécessaire pour assurer l'adhérence et la reproductibilité des dépôts. Cet étape consiste à éliminer les impuretés de type organique comme la résine, les graisses et de type solide comme la poussière. Le processus de nettoyage est décrit ci-dessous :

- Nettoyage avec l'acétone dans un bain à ultrasons : 10 mn.
- Nettoyage avec l'éthanol sous ultrason : 10mn.
- Séchage des structures dans une étuve 50°C pendant 30 mn.

Immédiatement après la session de nettoyage, les trois solutions qui sont déjà préparé sont déposés séparément sur la surface de deux types d'électrodes (interdigitées et spirale rectangulaire).

III.4.3. Application à la détection de l'humidité

Après le dépôt des couches minces sur les capteurs, la prochaine section décrit les différentes parties qui composent le banc de mesures. Dans un premier temps en commençant par la préparation des solutions salines saturées pour les tests d'humidité ensuite en décrivant les dispositifs utilisés.

- *Solution saline*

Une solution saline saturée est une solution saturée d'un sel spécifié en équilibre thermodynamique (ni transfert d'énergie, ni transfert de masse) entre trois phases (solide, liquide, gazeuse), obtenu pour une température T et une pression [141].

Chapitre III Présentation des dispositifs expérimentaux et méthode de synthèse.

Les solutions salines saturées sont très utilisées dans l'industrie pour le contrôle des hygromètres en raison de la facilité et du faible coût de leur mise en œuvre. Cela reste un générateur d'air humide le plus utilisé pour la réalisation des étalonnages.

- *Préparation des solutions saline*

La préparation des solutions salines simple et rapide avant de commencer la préparation, il faut d'abord prendre les précautions nécessaires car certains sels peuvent être dangereux et de déterminer en conséquence la quantité de sel à utiliser selon les normes. La solution saturée doit contenir une grande quantité de sels en excès pour diminuer le temps de mise en équilibre.

Les solutions ont été préparées en faisant dissoudre du sel correspondant à l'humidité relative dans 200 ml d'eau distillée jusqu'à ce que le sel ne dissolve plus dans l'eau. Pour accélérer la dissolution en utilisant l'agitateur magnétique à chaque fois quand on ajoute du sel. Ensuite les solutions saline préparées sont versées dans des flacons bien fermés et à l'abri de la lumière. Les flacons utilisés pour le stockage des solutions salines saturées doivent être identifiés pour éviter les mélanges accidentels entre les différents sels [141].

Après 36 heures, l'humidité relative de l'atmosphère au-dessus de la solution saline saturée va s'équilibrer à une valeur d'humidité relative qui est en fonction du sel utilisé et la stabilité de la température de la solution [141].

Les solutions salines réalisées pour produire des milieux avec un taux d'humidité relative contrôlé sont : KOH, NaCl, $MgCl_2$, KCl, $MgNO_3$, CH_3COOK , $MgNO_3$ et KNO_3 . La valeur de l'humidité relative est déterminée en utilisant un thermohygromètre.

Le tableau (III.2) suivant regroupe les différentes solutions salines utilisées avec le taux d'humidité correspondant.

Avant chaque utilisation, un nettoyage des parois est nécessaire car après stockage, les cristaux de certains sels migrent sur les parois du récipient (sels grimpants) afin de ne pas détruire l'élément sensible de la sonde ou bien les capteurs à tester.

III. 4.3.2. Conception de la chambre de mesure associée à la caractérisation du capteur élaboré

La figure III.15 montre notre schéma du système de détection que nous avons réalisé en rassemblant les différentes parties décrites auparavant.

Chapitre III Présentation des dispositifs expérimentaux et méthode de synthèse.

Le banc de mesure final est simple composé d'une enceinte étanche qui porte la solution saline, le thermo hygromètre pour mesurer l'humidité relative, les capteurs ont été fixés à l'intérieur de l'enceinte, en liant leurs extrémités à l'impédancemètre. Les mesures de l'impédance ont été réalisées avec une amplitude de 1 V avec différentes valeurs de fréquence de 100 Hz jusqu'à 1 MHz. Toutes les mesures ont été effectuées en mode d'absorption et de désorption afin d'évaluer la réversibilité (hystérésis).

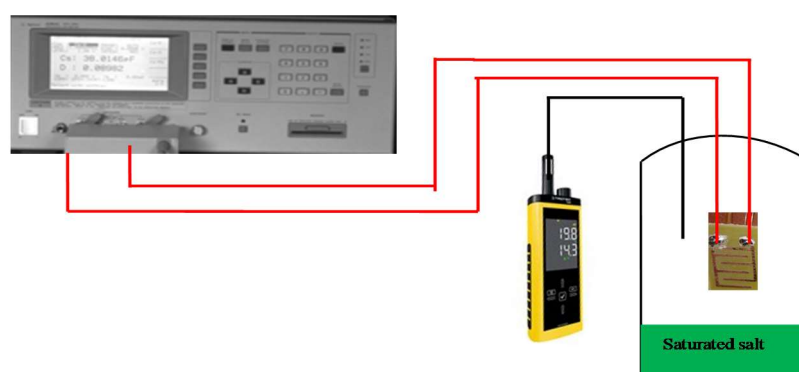


Figure III.15 : *Configuration du système de test de l'humidité*

En commençant les tests d'humidité par le processus adsorption, le taux de HR allant de 16 à 92%. Avant le relevé de chaque mesure, on laisse le système se stabiliser pendant 30 minutes afin d'atteindre la valeur d'humidité correspond à cette solution saline. Après chaque mesure on laisse les capteurs à l'air pendant 30 minutes à l'air ambiant. En suivant la même procédure pour le mode désorption (92% à 16%).

Dans le cadre de ce travail nous nous sommes intéressées à la sensibilité, l'hystérésis et le temps de réponse – recouvrement des capteurs humidité élaborés.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit en premier temps les matériaux, les produits chimiques utilisés dans les travaux de cette thèse. Ensuite nous avons présenté les techniques utilisées pour les caractérisations des propriétés physico-chimiques de nos matériaux. Ces caractérisations permettant de connaître les propriétés structurales, composition chimique et optique des films.

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction

Le renforcement des bio-polymères par des nanomatériaux n'a été abordé que ces dernières années, en raison de l'intérêt croissant porté à la valorisation de la biomasse et à la conception de nouveaux éco-matériaux. Nous nous sommes alors proposé de renforcer la kératine avec deux types de renforts que sont les nanocharges de l'oxyde de graphène et les fibres de carbone.

Dans le chapitre précédant, des films de kératine ont été préparés, la synthèse des films biocomposites à base de kératine a été réalisée par mélange en solution de deux phases matrice /renforts. L'élaboration des capteurs d'humidité à structure interdigitée et spirale rectangulaire a été illustrée dans le chapitre III.

Ce chapitre porte sur deux objectifs, nous allons présenter d'abord les résultats de caractérisation des films élaborés par la technique drop casting afin d'exploiter les caractéristiques structurales, morphologiques et électriques de ces films. La deuxième partie qui s'inscrit dans la continuité de cette étude, va porter sur le test des couches minces déposées pour la détection d'humidité. Pour cela, nous présentons l'évaluation de la réponse des différents capteurs élaborés en fonction du taux d'humidité relative, avec une étude comparative afin de connaître l'effet d'associer les renforts de types graphitiques dans la matrice de kératine sur la performance de la détection de l'humidité relative ainsi que l'influence de la structure des électrodes sur la sensibilité des capteurs d'humidité.

IV.1. Caractérisation de la matrice kératine

IV.1.1. Études morphologiques des fibres de laine et la kératine

- *Études morphologiques des fibres de laine*

De nombreux outils de caractérisation ont été utilisés dans le but de mieux comprendre la structure, la morphologie des couches minces de kératine qui servira comme une matrice pour la réalisation d'un biocomposite. Dans le premier temps nous avons visualisé les fibres de laine par la microscopie électronique à balayage, les clichés de laine brute découpée montrent que la déposition des fibres de laine confère à l'échantillon une sorte de gonflant (Figure IV.1a). La figure IV.1b montre l'apparition des fibrilles dans les zones cassées sous l'action de découpage. Ainsi l'agrandissement des images MEB fait apparaître les écailles qui existent sur la cuticule (figure IV.1c).

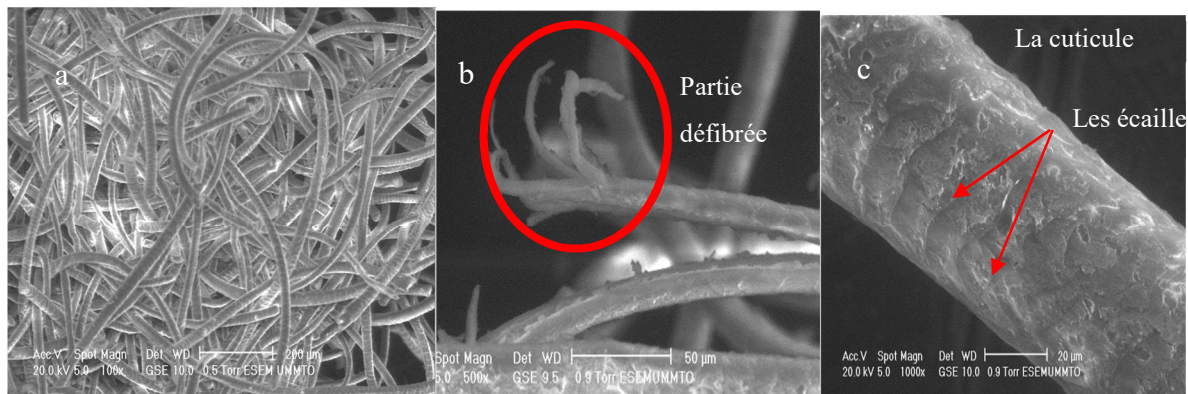


Figure IV.1: Image MEB des fibres de laine découpées.

- *Études morphologiques de film de kératine*

Dans un premier temps nous avons visualisé les dépôts de kératine par un microscope à fluorescence (figure IV.2). Les images nous montrent que la surface de kératine est produite par un aplatissement des fibrilles extraites de la laine lors de la décomposition. Celles-ci sont capables de s'associer les unes aux autres pour donner une surface rugueuse et homogène. Pour bien visualiser la fibrillation des fibres obtenue par la décomposition des fibres de laine et de les comparer avec celle de laine brute nous avons utilisé le microscope électronique à balayage (figure IV.3).

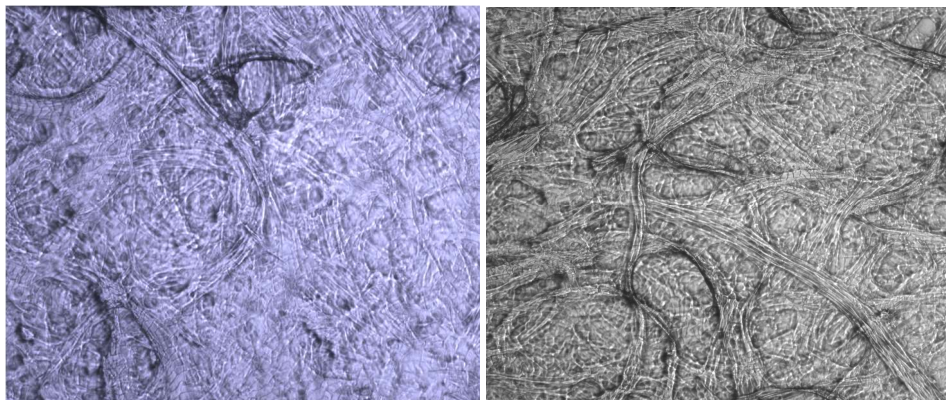


Figure IV.2 : Images obtenues par le microscope à fluorescence de la morphologie de film de kératine déposée par drop casting.

La figure IV.3 montre que la couche de kératine formée présente une structure poreuse qui est produite par un réseau de cellules corticales orientées aléatoirement. Cette surface montre une certaine variation dans la forme et le diamètre des pores pour le même film. D'après la classification des pores en fonction de leur taille, le film de kératine présente deux types de

pores, les macropores et les mésopores. Les clichés MEB (figure IV.3.c.d.e) montrent clairement deux régions, une surface lisse et plate capables de s'associer l'une à l'autre pour donner des surfaces homogènes d'aspect plastique avec dispersion des écailles de la cuticule explique par le gonflement et la décomposition simultanée des fibres de laine autrement dit, cette surface produite par agglomérat de fibres de laine éclatées. En ce qui concerne la deuxième région, celle-ci présente des fibres gonflées qui commencent à se décomposer et à éclater avec l'apparition des écailles sur la surface de la cuticule qui ne sont pas enlevées même après le rinçage. Cela peut s'expliquer par la variété d'épaisseur de la fibre de laine. L'agrandissement montre que la structure interne des cellules de cortex est constituée de cristaux de microfibrilles (figure IV.3f) [135].



Figure IV.3 : Images MEB de la morphologie de film de kératine déposée, a) structure poreuse, b, c, d) agglomérat de fibres gonflées, f) partie interne des cellules corticales.

IV.1.2. Analyse de la rugosité de surface

Une autre méthode d'analyse de surface a été utilisée pour des mesures plus rapides mais néanmoins assez précises : la profilométrie optique. Sur les images par profilométrie optique (2D, 3D) de la kératine déposée présente différentes couleurs. Chaque couleur définit une profondeur plus ou moins grande (voir échelle de la figure IV.4 a, b). Le rouge correspond à la région plus épaisse tandis que la couleur bleue indique les plus fines.

Notre matériau (zones rouge et verte sur les clichés) ne recouvre pas la totalité du substrat (zone bleu). Cela s'explique par le dépôt résultant qui a tendance à se localiser sur une partie du support et ne s'étalant pas d'une manière homogène. D'après les images 2D et 3D, on peut conclure que la suspension des cellules corticales qui favorisent leur déposition sur le substrat sous forme d'agrégats.

Ce qui induit alors à une rugosité plus importante de la surface qui s'explique par la distribution d'épaisseur du film.

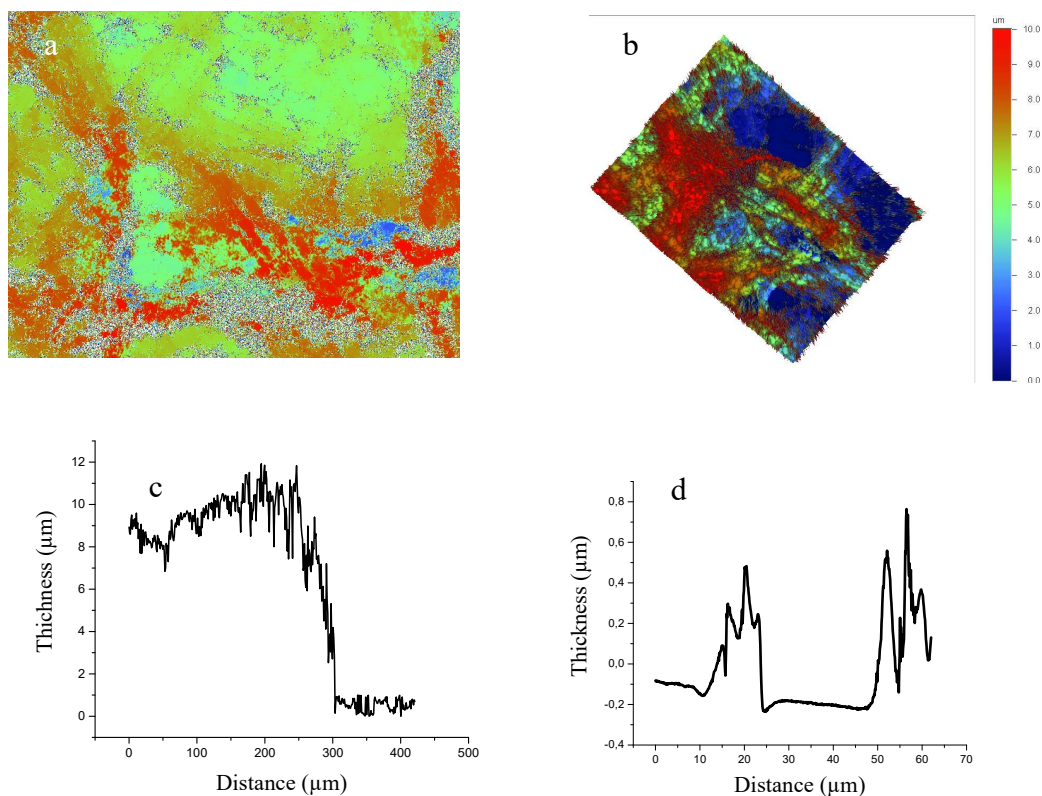


Figure IV.4 : Images de surface de dépôt de kératine par la méthode de drop casting au profilomètre optique, a) Image 2D, b) image 3D, c) profil de la couche de kératine d) profil des agrégats de la kératine.

La figure IV.4.c présente l'épaisseur de film comprise entre 7 et 10 μm . La (figure IV.4, d) montre, en s'éloignant du centre de dépôt, l'existence de quelques agrégations qui sont probablement dus à l'écoulement de la solution déposée sur le substrat dont d'épaisseur est d'environ 780 nm.

IV.1.3. Caractérisation UV –Visible

IV.1. 4. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier a été utilisée pour caractériser la structure secondaire de fibre de laine brute et de la comparer avec celle de la kératine obtenue par hydrolyse alcaline de fibres de laine.

Le spectre FT-IR de fibre de laine ainsi que celui du film de kératine déposé sur une lame de verre sont présentés dans la figure IV.6. L'attribution des bandes est résumée ci-dessous en prenant le spectre de la poudre de laine comme référence. Il apparaît clairement que les bandes d'adsorption observées dans le spectre de kératine sont similaires en position à celles observées dans le spectre de laine mais avec la différence de l'intensité

En général, les protéines ont des bandes larges et intenses dues à la superposition des vibrations des nombreux acides aminés différents qui forment la protéine.

Les protéines sont caractérisées par l'existence de trois bandes d'amides, Amide I (1600 cm^{-1} - 1700 cm^{-1}), Amide II (1600 cm^{-1} - 1500 cm^{-1}) et Amide III (1220 cm^{-1} - 1300) [17,35]. Pour les deux spectres d'absorption (laine brute et la kératine), on observe, une large bande dont le maximum est situé à environ 3296 cm^{-1} correspond aux vibrations N-H auxquelles s'ajoute une forte contribution des liaisons élongation O-H de l'eau présente dans les fibres de laine et le film de kératine, tandis que la bande à 2929 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations CH_3 . Le mode de vibration de l'amide I est centré à 1641 cm^{-1} correspond principalement à la vibration d'élongation du groupement carbonyle du squelette peptidique C=O couplées très légèrement avec les vibrations des groupes N-H et C-N. La bande amide II est observée autour de 1523 cm^{-1} . Elle est attribuée aux vibrations de déformation N-H fortement couplées aux vibrations d'élongation C-N résultants de la vibration de l'angle de liaison C-N-H.

La bande amide III c'est la bande moins intense en comparant avec les deux bandes amide I et II. Elle est caractérisée par un pic autour de 1236 cm^{-1} . Elle est attribuée principalement aux vibrations d'élongation C-N couplées aux vibrations de déformation dans le plan des liaisons N-H. Enfin une autre bande d'absorption (1000 cm^{-1} - 1200 cm^{-1}) apparaît clairement pour le film de kératine. Cette bande est caractérisée par un pic intense autour de 1039 cm^{-1} et une large bande autour de 1197 cm^{-1} qui désigne la bande d'absorption de l'oxydation de cystine qui est due aux résidus sulfonés de cystéine S qui sont formés au cours de processus d'extraction [16,35].

Une bande à 1458 cm^{-1} apparaît avec la même intensité dans les deux courbes (laine non traitée et le film de kératine) caractéristiques de CH_2CH indique que le squelette carboné du polypeptide n'est pas dégradé lors de l'extraction de kératine. En se basant sur les travaux scientifiques sur cette question [19], la bande amide I et amide II peuvent être utilisées afin de déterminer la conformation des protéines. Amide I est attribuée à la structure secondaire α -hélice et β -sheet, la bande amide II est attribuée au feuillet β et la partie amorphe est située dans la région [1697 à 1670 cm^{-1}] [11, 191].

En résumé, l'analyse des spectres FTIR a montré que la présence de trois bandes Amide I, II, III qui caractérisent les protéines montre que la structure secondaire est conservée lors de l'extraction de la kératine par hydrolyse alcaline.

IV.1. 5. Les spectres de diffraction des rayons X de laine et de la kératine

Les spectres de diffraction des rayons X (XRD) de la laine naturelle et du film de kératine sont présentés dans la figure IV.7. Deux structures cristallines sont typiquement observées pour la laine brute, une configuration en hélice α se manifeste en crête à environ $2\theta = 9,5^\circ$ alors que la structure en feuillet β est centrée en crête à environ $2\theta = 21,14^\circ$. Le film obtenu après hydrolyse alcaline a montré la disparition du pic à environ $2\theta = 9^\circ$ et un pic large centré à environ $2\theta = 22,79^\circ$ dû à la structure en feuillet β .

Les résultats indiquent que la cristallinité des films de kératine est réduite par hydrolyse alcaline et confirment que le film de kératine contient plus de la structure du feuillet β que la laine pure [142,144].

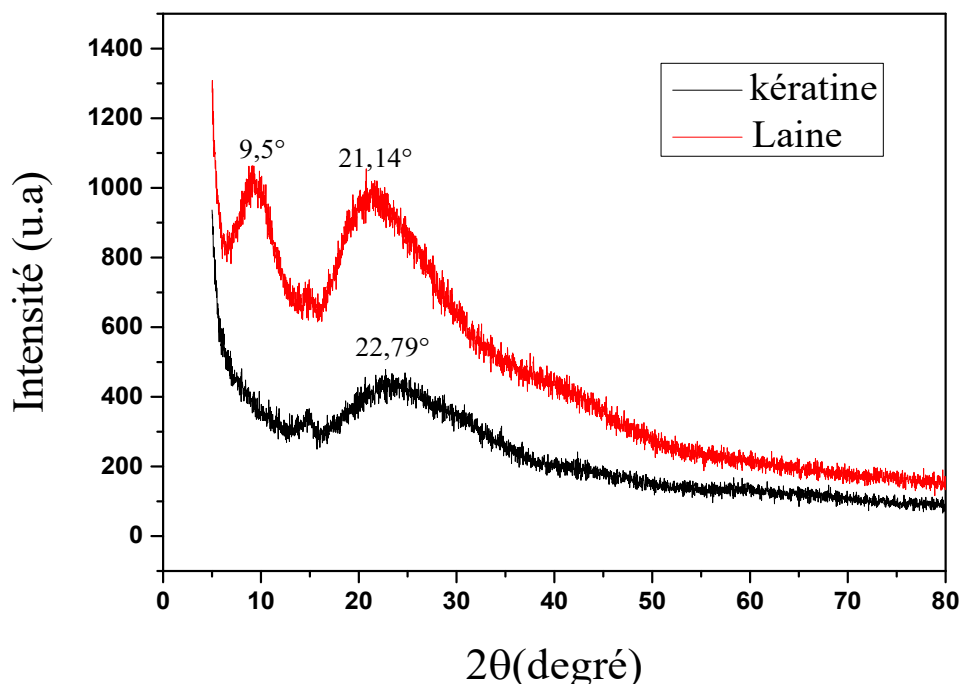


Figure IV.7 : Les spectres de la diffraction de rayon X des fibres de laine et du film de kératine.

IV.1.5. Effet de traitement alcalin sur la synthèse de la kératine

En rappelant que la fibre de laine se compose de la cuticule qui est riche en cystine et fortement réticulée, le cortex est constitué des cellules corticales orientées parallèlement à l'axe des fibres et le complexe membranaire cellulaire. Pendant le processus d'hydrolyse les ions Na^+ et OH^- pénètrent dans les fibres de laine par les interstices entre les écailles de la cuticule qui font gonfler les fibres de laine et détruisent les ponts désulfure qui existent dans les cellules de la cuticule. L'éclatement des fibres qui sont subit un gonflement radial provoque la libération des cellules du cortex. Le rinçage abondamment avec l'eau distillée permet d'éliminer la cuticule hydrolysée. Le complexe membranaire cellulaire qui tient les cellules de cortex, possède une faible résistance mécanique, ce dernier est éliminé après la méthode de centrifugation qui induit la fibrillation des fibres.

IV.2. Caractérisation des films biocomposites à base de kératine

L'observation au MEB permet de mettre en évidence la dispersion des fibres de carbone et l'oxyde de graphène au sein de la matrice kératine. Elle nous renseigne aussi sur le niveau d'adhésion entre la charge et la matrice.

IV.3. Application au capteur d'humidité

Dans cette étude, l'objectif est de mettre en application un capteur à base de kératine pour la détection de l'humidité.

Sachant que les conditions expérimentales sont : la température ambiante est de 23 °C, l'humidité relative variant entre 15% HR et 92% HR. Avec différentes valeurs de fréquence allant de 100 Hz jusqu'à 1MHz.

IV.3.1. Variation de la capacité des capteurs élaborés en fonction de l'humidité relative avec différentes fréquences

Les courbes de réponse de la capacité en fonction de l'humidité relative (HR) à différentes fréquences (10^2 - 10^6 Hz) pour chaque configuration d'électrode (interdigitée et spirale rectangulaire) avec différentes couches sensibles sont mentionnées sur la figure IV.13. 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 (en particulier $f < 10^4$ Hz). Cependant, pour les hautes fréquences (en particulier $f = 10^5$ Hz et 10^6 Hz), la capacité varie faiblement avec l'humidité relative.

Ce comportement est dû à la polarisation des molécules d'eaux absorbées par les couches sensibles (film de kératine, biocomposite kératine/1% GO et biocomposite kératine/1% FC) qui suivent la variation du champ électrique en basse fréquence mais pour les hautes fréquences la direction du champ électrique change rapidement. Les molécules ne peuvent donc plus suivre cette variation, ce qui conduit à la réduction de la constante diélectrique et donc à la réduction de la capacité du dispositif [122, 150]. La relation entre la capacité et l'humidité relative est la suivante [122, 150-152]:

$$C = \varepsilon^* C_0 = (\varepsilon_r - i \frac{\gamma}{w \varepsilon_0}) C_0 \quad \text{IV.1}$$

Où ε^* , C_0 et ε_r sont respectivement la constante diélectrique complexe, la capacité et la constante diélectrique relative d'un condensateur idéal, w est la fréquence angulaire, γ est la conductivité et ε_0 est la permittivité du vide. On peut voir à partir de cette expression que la capacité du matériau de détection est inversement proportionnelle à la fréquence angulaire w et proportionnelle à γ . Plus la fréquence est élevée, plus la capacité est faible. Cette relation devient plus évidente lorsque l'humidité relative augmente. On peut alors conclure que pour les

basses fréquences, les porteurs de charges électriques de déplacement causés par les molécules d'eau possèdent assez du temps pour répondre. Ceci explique pourquoi la capacité augmente en fonction de l'humidité relative. De plus, γ est attribué à la physisorption des molécules d'eau à la surface du film sensible. Par conséquent γ augmente avec HR, ce qui implique que la capacité augmente avec HR croissante en fonction de la fréquence [122, 150-152].

IV.3.2. Etude de la sensibilité en fonction de l'humidité relative

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.

La sensibilité (S) peut être exprimée par la variation de la capacité du capteur avec RH, elle est donnée par deux relations, comme indiqué dans des équations ci-dessous [122, 150-152] :

$$\text{Sensibilité} = \frac{C_x - C_{16}}{C_{16}} \quad \text{IV.2}$$

et

$$\text{Sensibilité} = \frac{C_x - C_{16}}{RH_x - RH_{16}} \quad \text{IV.3}$$

Où C_x et C_{16} sont les capacités aux niveaux de $x\%$ et 16% RH, respectivement. La variation de la sensibilité en fonction de l'humidité relative (dans la plage de 16 à 92 %) avec des différentes valeurs de la fréquence allant de 10^2 - 10^6 Hz. Pour les six capteurs est illustrée dans la figure IV.14. Dans ce travail, nous avons utilisé la formule IV.2 pour calculer la sensibilité des capteurs d'humidité élaborés.

Des caractéristiques importantes peuvent être déduites à partir de la figure IV.14 suivante:

- De toute évidence, la variation de la sensibilité est proportionnelle avec l'humidité relative et pratiquement affectée par la fréquence, de plus les courbes affichent une meilleure linéarité et sensibilité à 10^2 Hz est supérieure à celle des autres fréquences.
- L'écart entre les sensibilités des capteurs est plus prononcé au niveau de l'humidité relative élevée de 92%. On remarque que l'ajout de fibres de carbone à la matrice kératine améliore mieux la sensibilité des capteurs que l'ajout de l'oxyde de graphène

- Les capteurs d'humidité à des électrodes spirales rectangulaires sont plus sensibles que les capteurs à électrodes interdigitées. La meilleure linéarité est attribuée aux capteurs d'humidité interdigitée

Un deuxième mécanisme important (contacte 2 de la figure IV.17), c'est l'effet tunnel [155, 156]. Ce mécanisme apparaît lorsque deux fibres de carbone sont séparées par la kératine. En rappelant que l'effet tunnel désigne la propriété qui possède l'électron de franchir une barrière de potentiel même si son énergie est inférieure à l'énergie minimale requise pour franchir cette barrière [155-157].

IV.3.3. Etude de l'hystérésis des capteurs élaborés

L'hystérésis d'humidité est une caractéristique importante utilisée pour déterminer la stabilité et la fiabilité d'un capteur d'humidité. Ce phénomène d'hystérésis 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 16% à 92% RH (mode adsorption) puis en diminuant de 92% à 16% RH (mode désorption) à la fréquence opérationnelle de 100 Hz pour la totalité des capteurs élaborés (figure IV.18).

L'hystérésis maximale est calculée à l'aide de l'équation ci-dessous :

$$H = \frac{C_D - C_A}{S} \quad \text{IV.4}$$

Où C_D et C_A sont les valeurs de 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 [150-152].

IV.3.4. Le temps de réponse et de recouvrement des capteurs élaborés

Il s'agit de quantifier le temps que met le capteur à réagir à un événement (temps de réponse) et le temps mis pour revenir dans la configuration initiale une fois l'évènement disparu (temps de recouvrement) [150, 162]. La figure IV.19 montre les temps de réponse et de recouvrement pour les six capteurs d'humidité élaborés.

IV.3.4. Mécanisme de conduction

L'interprétation de la variation de la sensibilité des capteurs élaborés en fonction de l'humidité relative est basée sur l'adsorption chimique, l'adsorption physique et la condensation capillaire. Nous avons montré précédemment que les couches sensibles déposées sur les capteurs d'humidité présente une faible sensibilité pour les faibles taux d'humidité relative. Ce comportement peut être expliqué par le fait que la petite fraction d'eau chimisorbée adsorbée sur les sites hydrophiles des films minces. Sous l'effet de champ électrique les molécules d'eau se dissocient en ions mobiles H^+ et OH^- , ($H_2O \rightarrow OH^- + H^+$). Les ions OH^- se fixent sur les sites hydrophiles et H^+ devient mobile, ce qui entraîne l'augmentation de la conductivité électrique des couches sensibles (figure IV.20). Cependant, lorsque le niveau d'humidité augmente, des molécules d'eau sont physisorbées sur cette couche d'hydroxyle pour former une monocouche physisorbée [122,131, 156, 165].

Lorsque l'humidité continue à augmenter, plusieurs multicouches liées par les couches d'eau précédentes sont formées; ce qui signifie que la constante diélectrique de la couche sensible est augmentée par le phénomène d'absorption de ces molécules d'eau qui possèdent une grande constante diélectrique de l'ordre de 81. Dans ce cas, le champ électrique peut ioniser l'eau physisorbée pour produire des ions hydronium (H_3O^+) comme porteurs de charges ($2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$) [156]. Au fur et à mesure que l'humidité relative augmente pour dépasser

82%, les couches d'eau physisorbée adsorbées se comportent graduellement comme un liquide condensé [122, 156].

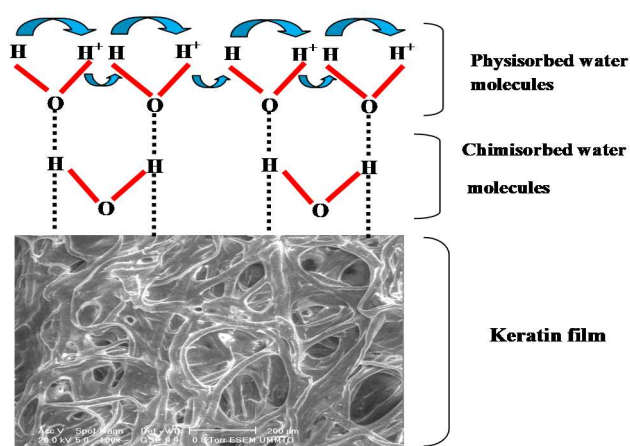


Figure IV.20 : Représentation graphique de Mécanisme de détection de l'humidité relative dans la couche poreuse de la kératine.

Conclusion

Ce travail a permis de présenter en détail des résultats de caractérisations des films de kératine et deux séries de biocomposites kératine/ oxyde de graphène et kératine/fibres de carbone broyées déposées sur des lames de verres par la méthode drop casting. Nous avons montré également la réponse électrique des capteurs élaborés en fonction de l'humidité relative avec différentes valeurs de fréquence.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif fixé dans cette thèse était la valorisation de la kératine biopolymère issue de laine de mouton et de développer de nouveaux biocomposites de type kératine/oxyde de graphène et kératine/fibre de carbone qui possèdent des propriétés performantes en vue de leur application comme couches sensibles dans des capteurs d'humidité pour deux types d'électrodes interdigitée et spirale rectangulaire.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés premièrement à l'élaboration des couches minces à base de kératine par un traitement alcalin doux en utilisant une solution 0.5 N NaOH. Cette solution permet de diffuser à l'intérieur des fibres de laine et de les décomposer afin de libérer les cellules de cortex et d'obtenir un gel de kératine. Cette étude a été focalisée aussi sur la préparation des films biocomposites à matrice kératine par la méthode de mélange en solution.

Les caractérisations morphologiques optiques et structurales de la matière kératinique ont été étudiées par la microscopie électronique à balayage (MEB), la profilométrie optique, UV –Visible, la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) et la diffraction aux rayons X (DRX). Il ressort de ces analyses que le film de kératine est produit par aplatissement des fibrilles extraites de la laine lors de la décomposition. Le traitement alcalin utilisé n'a pas dégradé la séquence d'acides aminés aromatiques ni le squelette carboné du polypeptide et même la structure secondaire qui caractérise les protéines tandis que la cristallinité des films de kératine est réduite lors du processus d'extraction.

Les structures et les morphologies de ces biocomposite kératine/1% GO et kératine/1% FC ont été étudiées. Leurs caractérisations évaluées par MEB ont montré que la surface de deux biocomposites est relativement lisse ; cela s'explique par la diffusion des renforts dans la surface poreuse de la kératine

Les analyses FT-IR et DRX ont montré que l'oxyde de graphène et les fibres de carbone n'ont pas réagi chimiquement avec les chaînes polypeptidiques de la kératine mais interagissent principalement par les liaisons hydrogène et les forces de Van der Waals. La conformation de la structure cristalline a été améliorée par l'addition de l'oxyde de graphène et les fibres de carbone dans la matrice kératine

Les résultats expérimentaux pour tous les capteurs d'humidité élaborés ont montré que le capteur d'humidité à base de kératine/1% FC possède une meilleure sensibilité, une faible valeur d'hystérésis, un temps de réponse et de recouvrement plus court par rapport aux capteurs d'humidité à base de kératine et kératine/1%GO.

Conclusion générale et perspectives

En termes de performance, les capteurs en spirale rectangulaire présentent une meilleure sensibilité et la plus grande capacité quel que soit la couche déposée contrairement au capteur à électrode interdigitée. Cependant, la réponse du capteur d'humidité à structure interdigitée est plus linéaire que la réponse des capteurs d'humidité à électrode spirale rectangulaire.

Enfin, le spectre d'impédance complexe a montré que, pour les faibles valeurs d'humidité, l'impédance de capteur d'humidité est déterminée par les électrons libérés par la petite fraction d'eau adsorbée et quand l'humidité augmente les protons H^+ peuvent se déplacer entre les molécules d'eau adjacentes sur une petite surface. Ce comportement peut être modélisé par un circuit électrique comprenant une résistance en parallèle avec une capacité. Lorsque l'humidité continue à augmenter, plusieurs multicouches sont formées, liées par les couches d'eau précédentes, et se comportent graduellement comme un liquide condensé. Le système peut être modélisé comme impédance supplémentaire Z_w .

D'après les résultats de cette étude, on peut conclure que l'incorporation de fibres de carbone à la matrice kératine permet de créer un nouveau biocomposite fonctionnel ayant une excellente sensibilité à l'humidité relative.

Au terme de cette thèse de nombreuses perspectives sont envisagées, en ce qui concerne les biocomposites mais également pour la partie concernant la détection de l'humidité.

- Il serait intéressant d'étudier les propriétés mécaniques, la résistivité électrique, l'angle de contact et faire l'analyse thermogravimétrique (ATG) de deux biocomposites kératine/GO et kératine/FC et les comparer à celle de matrice et d'utilisée.
- Il est nécessaire d'étudier la surface spécifique et la porosité par la modèle Langmuir et l'analyse par BET.
- Il est nécessaire également d'utiliser des structures coplanaires flexibles et de chercher une autre technique de dépôt des couches minces pour bien contrôler l'épaisseur
- Une étude concernant l'influence de la température sur la réponse des capteurs d'humidité est nécessaire.

RÉFÉRENCES

Références

- [1] Xiong. Rui, Grant. Anise M., MA, Ruilong, et al. *Naturally-derived biopolymer nanocomposites: Interfacial design, properties and emerging applications*. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2018, vol. 125, p. 1-41.
- [2] Delphine Rutot, Philippe Dubois, *Les (bio) polymères biodégradables : l'enjeu de demain Service des Matériaux Polymères et Composites*, Centre de Recherche Materia Nova Chimie nouvelle - N° 86 - juin 2004.
- [3] Tanase, Elisabeta Elena, Râpă, Maria, Popa, Ovidiu, et al. *Biopolymers based on renewable resources :A review*. Scientific Bulletin. Series F. Biotechnologies, 2014, vol. 18, p. 188-195.
- [4] Yu, L., Dean, K. and Li, L. *Polymer blends and composites from renewable resources*. Progress in Polymer Science, (2006). vol. 31, n° 6, p. 576-602
- [5] Rita Rebelo , Margarida Fernandes , Raul Figueiroa, *Biopolymers in Medical Implants: A Brief Review*, Procedia Engineering 200 (2017) 236–243
- [6] Capuano giovanna, Amphiphilic, biodegradable and biocompatible polymers for industrial applications
- [7] Kathleen Van de Velde, P. Kiekens, *Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications*, Polymer Testing 21 (2002) 433–442
- [8] Matet, Marie. *Préparation de films à base de chitosane par voie fondue*. Thèse de doctorat. École polytechnique de Montréal (2014).
- [9] Rhim, Jong-Whan et KIM, Young-Teck. *Biopolymer-based composite packaging materials with nanoparticles*. In : *Innovations in Food Packaging* (Second Edition). 2014. p. 413-442.
- [10] Andreia vasconcelos, Artur Cavaco. Paulo, *The use of keratin biomaterial application*, Current drug targets, 2013, 14, 612-619
- [11] Paweł Staroń, Marcin Banach, Zygmunt Kowalski, *keratin, origins, properties, application*, Institute of Inorganic Chemistry and Technology, Cracow University of Technology, Cracow, Chemik 2011, 65, 10, 1019-1026
- [12] T. Kornilłowicz owalska, J. Bohacz. *Biodegradation of keratin waste: Theory and practical aspects*, Waste Management 31 (2011) 1689-1701.
- [13] Ahmad. Shaabani, Z. Hezarkhani, E. Badali, “*Wool supported manganese dioxide nano-scale dispersion: a biopolymer based catalyst for the aerobic oxidation of organic compounds*”, RSC Advances, 2015.
- [14] Toshihiro Fujii, Daguang Li. *Preparation and properties of protein films and particles from chicken feather*. Université, 3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano 386-8567, Japan .2008.
- [15] Jillian G. Rouse and Mark E. Van Dyke. *A Review of Keratin-Based Biomaterials for Biomedical Applications*. Materials 2010, 3, 999-1014.
- [16] Halleh Atri, Elham Bidram, David E. Dunstan, *Reconstituted Keratin Biomaterial with Enhanced Ductility*, Materials 2015, 8, 7472–7485
- [17] A Patrucco, M Zoccola, R Consonni and C Tonin, *Wool cortical cell-based porous films*, Textile Research Journal (2013) 83 (15)
- [18] Tamrat Tesfaye, Bruce Sithole, Deresh Ramjugernath, *Preparation, Characterization and Application of Keratin Based Green Biofilms from Waste Chicken Feathers*, International Journal of Chemical Sciences (2018), Vol 16
- [19] Shinichi Hamasaki, Akira Tachibana, Daisuke Tada, Kiyoshi Yamauchi, Toshizumi Tanabe, *Fabrication of highly porous keratin sponges by freeze-drying in the presence of calcium alginate beads*, Materials Science and Engineering C 28 (2008) 1250–1254
- [20] Esparza, Yussef, Ullah, Aman, et Wu, Jianping. *Molecular mechanism and characterization of self-assembly of feather keratin gelation*. International journal of biological macromolecules, 2018, vol. 107, p. 290-296.

Références

- [21] Bomou Ma Xue Qiao Xiuliang Hou Yiqi Yang, *Pure keratin membrane and fibers from chicken feather*, International Journal of Biological Macromolecules, (2016) 04.039
- [22] Prachi Kakkar, Balaramn Madhan, Ganesh Shamugam” Extraction and caractérisation of keratin from bovine hoof: Apotential material for biomedical Applications” Springer, 2014.
- [23] R. jillian. Richter, C. Roche. de guzman, E. Mark. Van Dyke, “ Mechanisms of hepatocyte attachment to keratin biomaterials,” Biomaterials 32 (2011) 7555-7561
- [24] Ko, Jieun, Nguyen, Luong Th, Surendran, Abhijith, et al. *Human Hair Keratin for Biocompatible Flexible and Transient Electronic Devices*. ACS applied materials & interfaces, 2017, vol. 9, no 49, p. 43004-43012.
- [25] Kim, N. K. et Bhattacharyya, D. *Development of fire resistant wool polymer composites: mechanical performance and fire simulation with design perspectives*. Materials & Design, 2016, vol. 106, p. 391-403.
- [26] Aluigi A, Tonetti C, Vineis C, Vareasano A, Tonin C, Casasola R, *Study on the adsorption of chromium (VI) by hydrolyzed keratin/ polyamide blend nanofibers*, Journal Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 12,7250-7259, 2012.
- [27] Fawwaz H Jumean, Mustafa I. Khamis, Ziad A. Sara, Mahmoud S. Abourich, *Concurrent removal and Reduction of Cr (VI) by wool: short and long term Equilibration studies*, Amrican journal of analytical chemistry, 2015, 6, 47-57
- [28] Donner, Mark W., Arshad, Muhammad, Ullah, Aman, et al. *Unravellled keratin-derived biopolymers as novel biosorbents for the simultaneous removal of multiple trace metals from industrial wastewater*. Science of The Total Environment, (2019, vol. 647, p. 1539-1546.
- [29] Chieu D. Tran, Tamutsiwa M. Mututuvvari, *cellulose, chitosan and keratin copmosite materials : facile and properties*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,(2016), 4, 3, 1850-1861
- [30] . M. A Mehrabian, M Hashemian, *Measuring the relative humidity of humid air using a hair hygrometer*, Journal systems and Control Engineering, volume, 217, 2003.
- [31] Rui Xiong, Anise M. Grant, Ruilong Ma, Shuaidi Zhang, Vladimir V. Tsukruk, *Naturally-derived biopolymer nanocomposites: Interfacial design, properties and emerging applications*, Materials Science and Engineering R 125 (2018) 1–41
- [32] Bin Wang, Wen Yang, Joanna McKittrick, Marc André Meyers, *Keratin: Structure, mechanical properties, occurrence in biological organisms, and efforts at bioinspiration*, Progress in Materials Science 76 (2016) 229–318
- [33] Jacek Majewski, *low humidity characteristics of polymer-based capacitive humidity sensors*, Metrol. Meas. Syst., Vol. 24 (2017), No. 4, pp. 607–616.
- [34] Eleanor M. Brown, Kalgi Pandya, Maryann M. Taylor, Cheng-Kung Liu, *Comparison of Methods for Extraction of Keratin from Waste Wool*, Agricultural Sciences Vol.07, (2016) 670, 679
- [35] Cardamone, Jeanette M., Nuñ, Alberto, Garcia, Rafael A., et al. *Characterizing wool keratin*. Advances in Materials Science and Engineering, 2009, vol.(2009).
- [36] Hui Zhang, Runjun Sun , Hailiang Wu , Ningtao Mao, *Enhanced photocatalytic activity of wool fibers having titanium dioxide nanoparticles formed inside their cortex*, Nanotechnology, (2018) p 1-28.
- [37] Zoccola, Marina, Aluigi, Annalisa, Tonin, Claudio. *Characterisation of keratin biomass from butchery and wool industry wastes*. Journal of Molecular Structure, 2009, vol. 938, no 1-3, p. 35-40.
- [38] J. Mc. Kittrick, P.-Y. Chen, S. G. Bodde, W. Yang, E. E. Novitskaya, M. A. Meyers, *The Structure, Functions, and Mechanical Properties of Keratin*. JOM, vol. 64, no 4, p. 449-468, April 2012.
- [39] Baías, M. A. Demco, U. D. D. E. *Science and history explored by nuclear magnetic resonance*. Shaker (2009).

Références

- [40] Annalisa Aluigi, Giovanna Sotgiu, Armida Torreggiani, Andrea Guerrini, Viviana T. Orlandi, Franco Corticelli, Greta Varchi, *Methylene Blue Doped Films of Wool Keratin with Antimicrobial Photodynamic Activity*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7 (31), pp 17416–17424
- [41] E. Wojciechowska, A. Wlvochowicza, A. Weselucha-Birczynska. *Application of Fourier-transform infrared and Raman spectroscopy to study degradation of the wool fiber keratin*, *Journal of Molecular Structure* 511–512 (1999) 307–318
- [42] Ghosh, Arun, Clerens, Stefan, Deb-Choudhury, Santanu, *et al.* Thermal effects of ionic liquid dissolution on the structures and properties of regenerated wool keratin. *Polymer degradation and stability*, 2014, vol. 108, p. 108-115.
- [43] Chandrakant R. Holkar, Saransh.S. Jain, Ananda J. Jadhav, V. Pinjari, *Valorization of keratin based waste*, *Process Safety and Environment Protection* vol 115(2018) pages 85-98.
- [44] Murat Kadir, Xinwei Wang, Bowen Zhu, Jing Liu, Duane Harland, Crisan Popescu, *The structure of the “amorphous” matrix of keratins*, *Journal of Structural Biology* vol 198, (2017) pages 116-123.
- [45] Amin Shavandi, Alan Carne, Adnan A. Bekhit, Alaa El-Din A. Bekhit, *An improved method for solubilisation of wool keratin using peracetic acid*. [Journal of Environmental Chemical Engineering](#), 5(2), 1977-1984, 2017
- [46] Martelli, Silvia Maria, Moore, Geovana, Paes, Sabrina Silva, *et al.* Influence of plasticizers on the water sorption isotherms and water vapor permeability of chicken feather keratin films. *Lwt-Food Science and Technology*, 2006, vol. 39, no 3, p. 292-301.
- [47] Zhuang Du, Bolin Ji, Kelu Yan, *Recycling keratin polypeptides for anti-felting treatment of wool based on L-cysteine pretreatment*, *Journal of Cleaner Production* 183 (2018) 810-817
- [48] Ülkü, Semra, Balköse, Devrim, Çağa, Tayfun, *et al.* A study of adsorption of water vapour on wool under static and dynamic conditions. *Adsorption*, 1998, vol. 4, no 1, p. 63-73.
- [49] Ormondroyd Graham; Curling, Simon; Mansour, Elie; Hill, Callum. *The water vapour sorption characteristics and kinetics of different wool types*, *Journal of the Textile Institute* (2017), 1198-1210
- [50] Huson, Michael G. "Properties of wool. In : Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres". Woodhead Publishing, 2018. p. 59-103.
- [51] Watt, I. C. et Darcy, R. L. *Water-Vapour adsorption isotherms of wool*. *Journal of the Textile Institute*, 1979, vol. 70, no 7, p. 298-307.
- [52] Feughelman, M., and I. C. Watt. "The Physical Properties of Wool Fibers at Various Regains: Part IV: Mechanical Changes Due to" Incorporated Water". *Textile research Journal* 31.11 (1961): 962-966.
- [53] Feughelman, Max. "A two-phase structure for keratin fibers." *Textile Research Journal*, 1959, vol. 29, no 3, p. 223-228.
- [54] Lewis, David M. et Rippon, John A. "The coloration of wool and other keratin fibres". John Wiley Sons, 2013.
- [55] Rovero Giorgio, Claudio Tonin, Silvio Sicardi. "Study and scientific rationalization of the last finishing stages for high quality wool fabrics." (2014).
- [56] Wang, Bin, *et al.* "Keratin: Structure, mechanical properties, occurrence in biological organisms, and efforts at bioinspiration". *Progress in Materials Science* 76 (2016): 229-318.
- [57] Zheng, Shuangshuang, *et al.* "Highly efficient dissolution of wool keratin by dimethylphosphate ionic liquids." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 3.11 (2015): 2925-2932.
- [58] Xie, Haibo, Shenghai Li, and Suobo Zhang. *Ionic liquids as novel solvents for the dissolution and blending of wool keratin fibers*. *Green Chemistry* 7.8 (2005): 606-608.

Références

- [59] Shavandi, Amin, et al. *Evaluation of keratin extraction from wool by chemical methods for biopolymer application*. Journal of Bioactive and Compatible Polymers 32.2 (2017): 163-177.
- [60] Shavandi, Amin, et al. *Keratin: dissolution, extraction and biomedical application*." Biomaterials science 5.9 (2017): 1699-1735.
- [61] Zheleva, D. I. *Review and comparative analysis of keratin biocomposites with composites based on collagen*. Bulgarian Chemical Communications, 2015, vol. 47, p. 10-15.
- [62] Fowler, Paul A., Hughes, J. Mark, et Elias, Robert M. *Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces*. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006, vol. 86, no 12, p. 1781-1789.
- [63] Park, Soo-Jin et HEO, Gun-Young. "Precursors and manufacturing of carbon fibers. In : *Carbon Fibers*". Springer, Dordrecht, 2015. p. 31-66.
- [64] Lee, D. W., De Los Santos V, L., Seo, J. W., et al. *the structure of graphite oxide: investigation of its surface chemical groups*. The Journal of Physical Chemistry B, 2010, vol. 114, no 17, p. 5723-5728.
- [65] Huang, Xiaosong. *Fabrication and properties of carbon fibers*. Materials, 2009, vol. 2, no 4, p. 2369-2403.
- [66] Veillere, Amélie. *Drains thermiques adaptatifs: Cuivre allié/Fibre de Carbone*. 2009. Thèse de doctorat. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
- [67] Sharma, Bhasha, Malik, Parul, et Jain, Purnima. *Biopolymer reinforced nanocomposites: A comprehensive review*. Materials Today Communications, 2018, vol. 16, p. 353-363.
- [68] Park, Soo-Jin et KIM, Byung-Joo. *Roles of acidic functional groups of carbon fiber surfaces in enhancing interfacial adhesion behavior*. Materials Science and Engineering: A, 2005, vol. 408, no 1-2, p. 269-273
- [69] Novoselov, Kostya S., Geim, Andre K., Morozov, Sergei V. et al. *Electric field effect in atomically thin carbon films* science, 2004, vol. 306, no 5696, p. 666-669.
- [70] Allen, Matthew J., Tung, Vincent C. et Kaner, Richard B. *Honeycomb carbon: a review of graphene*. Chemical reviews, 2009, vol. 110, no 1, p. 132-145.
- [71] Li, Xuesong, CAI, Weiwei, AN, Jinho, et al. *Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils*. science, 2009, vol. 324, no 5932, p. 1312-1314.
- [72] Huang, Zi-Gui et SU, Chun-Fu. *Band Gap Effects in a Two-Dimensional Regular Polygonal Graphene-Like Structure*. Crystal Structure Theory and Applications, 2014, vol. 3, no 01, p. 10.
- [73] Weitz, R. Thomas et Yacoby, Amir. "Nanomaterials: graphene rests easy. Nature nanotechnology" 2010, vol. 5, no 10, p. 699 propriété de graphène
- [74] Balandin, Alexander A., Ghosh, Suchismita, BAO, Wenzhong, et al. *Superior thermal conductivity of single-layer graphene*. Nano letters, 2008, vol. 8, no 3, p. 902-907.
- [75] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*. Science, 321(2008), 385–388.
- [76] Tang, Li, LI, Xiang, Du, De, et al. *Fabrication of multilayer films from regenerated cellulose and graphene oxide through layer-by-layer assembly*. Progress in Natural Science: Materials International, 2012, vol. 22, no 4, p. 341-346.
- [77] Balandin, Alexander, A.Ghosh, Suchismita, Bao, Wenzhong, et al. *Superior thermal conductivity of single-layer graphene*. Nano letters, 2008, vol. 8, no 3, p. 902-907.
- [78] Hernandez, Yenny, Nicolosi, Valeria, lotya, Mustafa, et al. *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*. Nature nanotechnology, 2008, vol. 3, no 9, p. 563.
- [79] Shahriary, Leila et Athawale, Anjali A. *Graphene oxide synthesized by using modified hummers approach*. Int J Renew Energy Environ Eng, 2014, vol. 2, no 01, p. 58-63.

Références

- [80] Stankovich, Sasha, Dikin, Dmitriy A., Piner, Richard D., et al. *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. carbon, 2007, vol. 45, no 7, p. 1558-1565.
- [81] Pei, Songfeng et Cheng, Hui-Ming. *The reduction of graphene oxide*. Carbon, 2012, vol. 50, no 9, p. 3210-3228.
- [82] Alam, Syed Nasimul, Sharma, Nidhi, et Kumar, Lailesh. *Synthesis of graphene oxide (GO) by modified hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rGO)*. Graphene, 2017, vol. 6, no 01, p. 1.
- [83] Choi, Wonbong, LAHIRI, Indranil, Seelaboyina, Raghunandan, et al. *Synthesis of graphene and its applications: a review*. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 2010, vol. 35, no 1, p. 52-71.
- [84] Acik, Muge, Mattevi, Cecilia, Gong, Cheng, et al. *The role of intercalated water in multilayered graphene oxide*. ACS nano, 2010, vol. 4, no 10, p. 5861-5868.
- [85] KIM, Jaemyung, Cote, Laura J. KIM, Franklin, et al. *Graphene oxide sheets at interfaces*. Journal of the American Chemical Society, 2010, vol. 132, no 23, p. 8180-8186.
- [86] Becerril, Héctor A., Mao, Jie, Liu, Zunfeng, et al. *Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors*. ACS nano, 2008, vol. 2, no 3, p. 463-470.
- [87] Gómez-Navarro, Cristina, Weitz, R. Thomas, Bittner, Alexander M., et al. *Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets*. Nano letters, 2007, vol. 7, no 11, p. 3499-3503.
- [88] Dikin, Dmitriy A., Stankovich, Sasha, Zimney, Eric J., et al. *Preparation and characterization of graphene oxide paper*. Nature, 2007, vol. 448, no 7152, p. 457.
- [89] SHARMA, Bhasha, MALIK, Parul, et JAIN, Purnima. *Biopolymer reinforced nanocomposites: a comprehensive review*. Materials Today Communications, 2018, vol. 16, p. 353-363.
- [90] Luo, Zhengtang, Vora, Patrick M., Mele, Eugene J., et al. *Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide*. Applied physics letters, 2009, vol. 94, no 11, p. 111909.
- [91] Potts, Jeffrey R. Dreyer, Daniel R. Bielawski, Christopher W., et al. *Graphene-based polymer nanocomposites*. Polymer, 2011, vol. 52, no 1, p. 5-25.
- [92] Guan, Li-Zhi, Zhao, Li, Wan, Yan-Jun, et al. *Three-dimensional graphene-based polymer nanocomposites: Preparation, properties and applications*. Nanoscale, 2018, vol. 10, no 31, p. 14788-14811.
- [93] KIM, Hyunwoo, ABDALA, Ahmed A, et Macosko, Christopher W. *Graphene/polymer nanocomposites*. Macromolecules, 2010, vol. 43, no 16, p. 6515-6530.
- [94] Kuila, Tapas, Bose, Saswata, Khanra, Partha, et al. *Characterization and properties of in situ emulsion polymerized poly (methyl methacrylate)/graphene nanocomposites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2011, vol. 42, no 11, p. 1856-1861.
- [95] Rodriguez-Gonzalez, Claramaria, Kharissova, Oxana V., Martinez-Hernandez, Ana L., et al. *Graphene oxide sheets covalently grafted with keratin obtained from chicken feathers*. Digest J. Nanomater. Biostruct, 2013, vol. 8, no 1, p. 127-38.
- [96] Park, Mira, Kim, Byoung-Suhk, Shin, Hye Kyoung, et al. *Preparation and characterization of keratin-based biocomposite hydrogels prepared by electron beam irradiation*. Materials Science and Engineering: C, 2013, vol. 33, no 8, p. 5051-5057.
- [97] Amieva, E. Jimenez-Cervantes, Fuentes-Ramirez, R., Martinez-Hernandez, A. L., et al. *Graphene oxide and reduced graphene oxide modification with polypeptide chains from chicken feather keratin*. Journal of Alloys and Compounds, 2015, vol. 643, p. S137-S143.
- [98] Li, Bo, Yao, Jinbo, N, Jiarong, *Effects of Graphene Oxide on the Structure and Properties of Regenerated Wool Keratin Films*. Polymers, 2018, vol. 10, no 12, p. 1318.

Références

- [99] A. Mills, D. Hawthorne, L. Burnes, D. Hazafy, *Novel temperature- activated humidity-sensitive optical sensors*, Sensors and Actuators B 240 (2017) 1009-1015.
- [100] L. Kumar, T. Islam, S. C. Mukhopadhyay, *Sensitivity enhancement of a PPM level capacitive moisture sensor*, Electronics (2017) 6-41.
- [101] Farahani, Hamid, Wagiran, Rahman, et Hamidon, Mohd. *Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: a comprehensive review*. Sensors, 2014, vol. 14, no 5, p. 7881-7939.
- [102] Woyessa, Getinet, Nielsen, Kristian, Stefani, Alessio, et al. *Temperature insensitive hysteresis free highly sensitive polymer optical fiber Bragg grating humidity sensor*. Optics express, 2016, vol. 24, no 2, p. 1206-1213.
- [103] Hong, Hoang-Si et Chung, Gwi-Sang. *Controllable growth of oriented ZnO nanorods using Ga-doped seed layers and surface acoustic wave humidity sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, vol. 195, p. 446-451.
- [104] Smith, Anderson D., Elgammal, Karim, Niklaus, Frank, et al. *Resistive graphene humidity sensors with rapid and direct electrical readout*. Nanoscale, 2015, vol. 7, no 45, p. 19099-19109.
- [105] Rivadeneyra, Almudena, Fernández-Salmeron, José, Agudo, Manuel, et al. *Design and characterization of a low thermal drift capacitive humidity sensor by inkjet-printing*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2014, vol. 195, p. 123-131.
- [106] Najeeb, Mansoor Ani, Ahmad, Zubair, et Shakoor, Rana A. *Organic Thin-Film Capacitive and Resistive Humidity Sensors: A Focus Review*. Advanced Materials Interfaces, 2018, vol. 5, no 21, p. 1800969.
- [107] Vivekananthan, Venkateswaran, Alluri, Nagamalleswara Rao, Purusothaman, Yuvasree, et al. *Biocompatible collagen-nanofibrils: An approach for sustainable energy harvesting and battery-free humidity sensor applications*. ACS applied materials & interfaces, 2018.
- [108] Bibi, Fabien, Villain, Maud, Guillaume, Carole, et al. *A review: origins of the dielectric properties of proteins and potential development as bio-sensors*. Sensors, 2016, vol. 16, no 8, p. 1232.
- [109] LI, Xiaobei B., Larson, Sam D., Zyuzin, Alexei S., et al. *Design principles for multichannel fringing electric field sensors*. IEEE Sensors journal, 2006, vol. 6, no 2, p. 434-440
- [110] Kim, Jin Soo, et al. *Analysis of dielectric sensors for the cure monitoring of resin matrix composite materials*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1996, vol. 30, no 2, p. 159-164
- [111] Kim, Youngdeuk, Jung, Bongbu, Lee, Hunkee, et al. *Capacitive humidity sensor design based on anodic aluminum oxide*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, vol. 141, no 2, p. 441-446
- [112] Blank, T. A., Eksperiandova, L. P., Ebelikov, K. N. *Recent trends of ceramic humidity sensors development: A review*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, vol. 228, p. 416-442
- [113] Rivadeneyra, Almudena, Fernández-Salmerón, José, Agudo-AcemeL, Manuel, et al. *Printed electrodes structures as capacitive humidity sensors: A comparison*. Sensors and Actuators A: Physical, 2016, vol. 244, p. 56-65

Références

- [114] Boudaden, Jamila, Steinmal, Matthias, ENDRES, Hanns-Erik, et al. Polyimide-Based Capacitive Humidity Sensor. *Sensors*, 2018, vol. 18, no 5, p. 1516
- [115] Ibrahim, Mouhamad. *Mesure de bioimpédance électrique par capteurs interdigités*. 2012. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.
- [116] Laureyn, Wim, Nelis, Daniël, Van Gerwen, P., et al. *Nanoscaled interdigitated titanium electrodes for impedimetric biosensing*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2000, vol. 68, no 1-3, p. 360-370.
- [117] Pawlak, Bartłomiej Jan et Janssens, Tom. *Fabrication method for interdigitated back contact photovoltaic cells*. U.S. Patent No 8, 900,891, 2 déc. 2014.
- [118] Rahman, Mohd Syaifudin Abdul, Mukhopadhyay, Subhas Chandra, et YU, Pak-Lam. *Novel planar interdigital sensors*. In : *Novel Sensors for Food Inspection: Modelling, Fabrication and Experimentation*. Springer, Cham, 2014. p. 11-35
- [119] Mamishev, A. et al., 2004. *Interdigital sensors and transducers. Proceedings of the IEEE*, Volume 92, pp. 808-845.
- [120] Ong, Keat Ghee et Grimes, Craig A. A resonant printed-circuit sensor for remote query monitoring of environmental parameters. *Smart materials and structures*, 2000, vol. 9, no 4, p. 421
- [121] FarahanI, Hamid, Wagiran, Rahman, et Hamidon, Mohd. *Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: a comprehensive review*. *Sensors*, 2014, vol. 14, no 5, p. 7881-7939.
- [122] Hengchang, Bi, K. Yin, X. Xie, J. Ji, S. Wan, L. Sun, *Ultrahigh humidity sensitivity of graphene oxide*, *Sci. Rep.*, 2013, 3, 2714.]
- [123] Borini, R. White, D. Wei, M. Astley, S. Haque, E. Spigone, N. Harris, J. Kivioja and T. Ryhanen, *Ultrafast graphene oxide humidity sensors*, *ACS Nano*, 2013, 7, 11166–11173]
- [124] LI, Ning, Chen, Xiangdong, Chen, Xinpeng, et al. *Ultrahigh humidity sensitivity of graphene oxide combined with Ag nanoparticles*. *RSC Advances*, 2017, vol. 7, no 73, p. 45988-45996.
- [125] Zhang, Dongzhi, Tong, Jun, XIA, Bokai, et al. *Ultrahigh performance humidity sensor based on layer-by-layer self-assembly of graphene oxide/polyelectrolyte nanocomposite film*. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, vol. 203, p. 263-270.
- [126] Kafy, Abdullahil, Akther, Asma, Shishir, Md IR, et al. *Cellulose nanocrystal/graphene oxide composite film as humidity sensor*. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2016, vol. 247, p. 221-226.
- [127]. Bal Chandra Yadav, Ritesh Kumar , Ravindra Kumar , Subhasis Chaudhuri , Panchanan Pramanik . *Electrical Behaviour of Chitosan-Silver Nanocomposite in Presence of Water Vapour*. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 2017, vol. 2, no 2, p. 71-79. 1
- [128] Changzhou Chen , Xiluan .Wang, Mingfei. Li, Yongming. Fan, Runcang. Sun, *Humidity sensor based on reduced graphene oxide/lignosulfonate composite thin-film*. *Sensors and Actuators B: Chemical* Volume 255, Part 2, February 2018, Pages 1569-1576
- [129] Thommes, Matthias, Kaneko, Katsumi, Neimark, Alexander V, et al. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, vol. 87, no 9-10, p. 1051-1069.
- [130] Ordinario, David D. Phan, Long, Walkup IV, Ward G. et al. *Bulk protonic conductivity in a cephalopod structural protein*. *Nature chemistry*, 2014, vol. 6, no 7, p. 596.
- [131] Qu, Wenmin, Meyer, Jörg-Uwe. *Thick-film humidity sensor based on porous material*. *Measurement Science and Technology*, 1997, vol. 8, no 6, p. 593.

Références

- [132] Faia, P. M., Furtado, C. S. Ferreira, A. J. *AC impedance spectroscopy: a new equivalent circuit for titania thick film humidity. sensors. Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005, vol. 107, no 1, p. 353-359.
- [133] Xie- Wuyuan, Liu, Bin, Xiao, Songhua, et al. *High performance humidity sensors based on CeO₂ nanoparticles. Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, vol. 215, p. 125-132.
- [134] Geng, Wangchang, YUAN, Qing, JIANG, Xingmao, et al. *Humidity sensing mechanism of mesoporous MgO/KCl-SiO₂ composites analyzed by complex impedance spectra and bode diagrams. Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, vol. 174, p. 513-520
- [135] Jacques, Christophe. *Etude de la valorisation des déchets d'origine kératinique par voie thermo-mécano-chimique en vue de l'obtention de filaments continus: cas spécifique de la laine*. 2003. Thèse de doctorat.
- [136] Meryem, Goumri. *Nanocomposites à base de polymères chargés par des nanocarbones: Etudes physico-chimiques et application aux dispositifs électroniques*. Thèse de doctorat (2017).
- [137] EL Achaby, Mounir. *Nanocomposites graphène-polymère thermoplastique: Fabrication et étude des propriétés structurales, thermiques, rhéologiques et mécaniques*. 2012. Thèse de doctorat. Université Mohammed V-Agdal, Faculté des Sciences de Rabat; Faculté des sciences de Rabat.
- [138] Eslamian, Morteza, Soltani-Kordshuli, Firuze. *Development of multiple-droplet drop-casting method for the fabrication of coatings and thin solid films. Journal of Coatings Technology and Research*, 2018, vol. 15, no 2, p. 271-280.
- [139] Azzuhri, S. R., Amiri, I. S., Zulkhairi, A. S. *Application of graphene oxide based Microfiber-Knot resonator for relative humidity sensing. Results in Physics*, 2018, vol. 9, p. 1572-1577
- [140] Erol, Ayşe, Okur, Salih, Comba, B., et al. *Humidity sensing properties of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel process. Sensors and Actuators B: Chemical*, 2010, vol. 145, no 1, p. 174-180.
- [141] Vaisala Oyj, Manuel de l'utilisateur: Système d'étalonnage de l'humidité Vaisala HMK15 manuel d'utilisation, Finlande, 2010.
- [142] Wang, Dongyue et Tang, Ren-Cheng. *Dissolution of wool in the choline chloride/oxalic acid deep eutectic solvent. Materials Letters*, 2018, vol. 231, p. 217-220.
- [143] Martin, Justin J., Cardamone, Jeanette M., Irwin, Peter L., et al. *Keratin capped silver nanoparticles-Synthesis and characterization of a nanomaterial with desirable handling properties. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, vol. 88, no 1, p. 354-361.
- [144] Hezarkhani, Zeinab et Shaabani, Ahmad. *Palladium (II) tetrasulfophthalocyanine covalently immobilized on keratin protein grafted graphene oxide nanosheets as a new high-performance catalyst for C-C coupling reactions. RSC Advances*, 2016, vol. 6, no 101, p. 98956-98967.
- [145] R, María Luz Peralta, Galaburri, Gonzalo, González, Joaquín Antonio, et al. *Influence of GO reinforcement on keratin based smart hydrogel and its application for emerging pollutants removal. Journal of environmental chemical engineering*, 2018, vol. 6, no 6, p. 7021-7028.
- [146] Oliveira Junior, Mauro Santos de, Diniz, Milton Faria, Dutra, Rita de Cássia Lazzarini, et al. *Applicability of ft-ir techniques and goniometry on characterization of carbon fiber surfaces. Journal of Aerospace Technology and Management*, 2016, vol. 8, no 1, p. 26-32.
- [147] Amieva, Edgar Jimenez-Cervantes, López-Barroso, Juventino, Martínez-Hernández, Ana Laura, et al. *Graphene-Based Materials Functionalization with Natural Polymeric Biomolecules. In : Recent Advances in Graphene Research. InTech*, 2016.
- [148] Rodríguez-González, Claramaría, Martínez-Hernández, Ana L., Castaño, Víctor M., et al. *Polysaccharide nanocomposites reinforced with graphene oxide and keratin-grafted graphene oxide. Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, vol. 51, no 9, p. 3619-3629.

Références

- [149] Dandekar, A., Baker, R. T. K., et Vannice, M. A. *Characterization of activated carbon, graphitized carbon fibers and synthetic diamond powder using TPD and DRIFTS*. Carbon, 1998, vol. 36, no 12, p. 1821-1831.
- [150] A. Tripathy, 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 (2016) 1-18
- [151] BI, Hengchang, Yin, Kuibo, XIE, Xiao, et al. *Ultrahigh humidity sensitivity of graphene oxide*. Scientific reports, 2013, vol. 3, p. 2714.
- [152] Lin, Wang-De, Chang, Hsiu-Mei, Wu, Ren-Jang. *Applied novel sensing material graphene/polypyrrole for humidity sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, vol. 181, p. 326-331.
- [153] YU, Xinglin, CHEN, Xiangdong, DING, Xing, et al. *High-sensitivity and low-hysteresis humidity sensor based on hydrothermally reduced graphene oxide/nanodiamond*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, vol. 283, p. 761-768.
- [154] Roldughin, V. I. et Vysotskii, V. V. Percolation properties of metal-filled polymer films, structure and mechanisms of conductivity. Progress in organic coatings, 2000, vol. 39, no 2-4, p. 81-100.
- [155] Tang, Qing-Yuan, Chan, Y. C, Zhang, Kaili. *Fast response resistive humidity sensitivity of polyimide/multiwall carbon nanotube composite films*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, vol. 152, no 1, p. 99-106.
- [156] Dai, Haipo, FENG, Nana, LI, Jiwei, et al. Chemiresistive humidity sensor based on chitosan/zinc oxide/single-walled carbon nanotube composite film. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, vol. 283, p. 786-792.
- [157] J. H. Kim, B. M. Moon, S. M. Hong, Capacitive humidity sensors based on a newly designed interdigitated electrode structure, Microsyst Technol (2012) 31-35.
- [158] Bjorkqvist, Mikko, Paski, Jaani, Salonen, Jarno, et al. *Studies on hysteresis reduction in thermally carbonized porous silicon humidity sensor*. IEEE Sensors Journal, 2006, vol. 6, no 3, p. 542-547.
- [159] Boukezzata, Assia, Keffous, Aissa, Nezzal, Ghania, et al. *Investigation properties of Au-porous α -SiO₂ as humidity sensor*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, vol. 176, p. 1183-1190.
- [160] Zafar, Qayyum et Sulaiman, Khaulah. Utility of PCDTBT polymer for the superior sensing parameters of electrical response based relative humidity sensor. Reactive and Functional Polymers, 2016, vol. 105, p. 45-51.
- [161] Cao, C. L., Hu, C. G., Fang, L., et al. *Humidity sensor based on multi-walled carbon nanotube thin films*. Journal of Nanomaterials, 2011, vol. 2011, p. 5.
- [162] Rubinger, C. P. L., Martins, C. R., De Paoli, M.-A., et al. *Sulfonated polystyrene polymer humidity sensor: synthesis and characterization*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, vol. 123, no 1, p. 42-49.
- [163] Yu, Xinglin, Chen, Xiangdong, Ding, Xing, et al. *High-sensitivity and low-hysteresis humidity sensor based on hydrothermally reduced graphene oxide/nanodiamond*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, vol. 283, p. 761-768
- [164] Yao, Yao, Chen, Xiangdong, Zhu, Jinfeng, et al. *The effect of ambient humidity on the electrical properties of graphene oxide films*. Nanoscale research letters, 2012, vol. 7, no 1, p. 363
- [165] Xiao, Xin, Zhang, Qi-Jian, HE, Jing-Hui, et al. *Polysquaraines: Novel humidity sensor materials with ultra-high sensitivity and good reversibility*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, vol. 255, p. 1147-1152.

Références

- [166] T. Yang, Y. Z. Yu, L. S. Zhu, X. Wu, X. H. Wang, and J. Zhang, *Fabrication of silver interdigitated electrodes on polyimide films via surface modification and ion-exchange technique and its flexible humidity sensor application*, Sens. Actuators B, Chem., vol. 208, pp. 327-333, Mar. 2015. DOI: 10.1016/j.snb.2014.11.043
- [167] Arena, Antonella, Donato, N., et Saitta, Gaetano. *Capacitive humidity sensors based on MWCNTs/polyelectrolyte interfaces deposited on flexible substrates*. Microelectronics Journal, 2009, vol. 40, no 6, p. 887-890.
- [168] D. Zang, J. Tong, B. Xia, *Humidity-sensing properties of chemically reduced graphene oxide/polymer nanocomposite film sensor based on layer by layer nano self-assembly*, Sensors and Actuators (2014) 66-72
- [169] Schönberg, Jan-Niklas, Kondrashov, Vitaliy, Prokhorov, Anton, et al. *Capacitive humidity and dew-point sensing: Influence of wetting of surface-attached polymer monolayers on the sensor response*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, vol. 222, p. 87-94.