

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERRI DE TIZI-OUZOU  
FACULTÉ DU GENIE ÉLECTRIQUE ET D'INFORMATIQUE  
DÉPARTEMENT D'ÉLECTRONIQUE



## ***MEMOIRE DE MAGISTER***

Spécialité : Electronique

Option : Micro-électronique

Présenté par :

**M<sup>me</sup> HAMOUCHE Hayat ep: AKSOUM**

**Thème :**

***Caractérisation des fibres kératiniques en vue de leur utilisation comme capteur d'humidité.***

Devant le jury d'examen :

Mr BELKAID Mohamed Saïd	Professeur	UMMTO	Président
Mr MAKHLOUF Saïd	Maître de conférences A	UMMTO	Rapporteur
Mr LAGHROUCHE Mourad	Professeur	UMMTO	Examineur
Mr AGROUI Kamel	Directeur de recherche	UDTS/Alger	Examineur
Mr BENNAMANE Kamal	Maître de conférences B	UMMTO	Examineur

Soutenance le : / / 2012

# Remerciements

*Je remercie le Bon Dieu le tout puissant de nous avoir éclairé de son savoir et de nous avoir guidé tout au long de ce travail.*

*Je remercie, Mr BELKAID Mohamed Saïd Professeur au département d'électronique. pour avoir accepté d'honorer de sa présence et de présider le Jury*

*J'exprime mes chaleureux remerciements au directeur de thèse, Mr MAKHLOUF Saïd Maître de Conférences au département de Génie Mécanique à l'UMMTO. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour avoir dirigé ce travail avec beaucoup de patience. Ses conseils, son aide, ses encouragements, sa disponibilité m'ont été très précieux.*

*J'exprime mes chaleureux remerciements au co-directeur de thèse, Mr LAGHROUCHE Mourad, Professeur au département d'Electronique à UMMTO, qui m'a accordé de son temps et qui a contribué pour l'orientation de ce travail dans la bonne direction, pour ses précieux conseils et ses encouragements.*

*Je remercie aussi Mr AGROUI Kamel, Directeur de Recherche à UDTS/Alger d'avoir bien voulu accepter de faire partie du jury à ce titre.*

*J'adresse toute ma gratitude à, Mr BENNAMENE Kamal, Maître de Conférences à UMMTO d'avoir accepté de juger ce document.*

*A Monsieur KEFFOUS Aïssa, Maître de Recherche A à l'unité de Développement de la Technologie du Silicium (U.D.T.S), pour toute l'aide précieuse qu'il m'a prodiguée sur les tests d'humidité, ces encouragements et ses explications enrichissantes, je le remercie infiniment.*

*La compréhension de notre travail a été améliorée grâce aux discussions, souvent fructueuses, avec l'équipe de l'UDTS Mr Hamid MENARI et Mr MENNARI Hamid, Mr KERMADI Salim, Mr SAIBI Ali. Merci à eux d'avoir partagé leur savoir et leur temps.*

*Je tiens à remercier les techniciennes de laboratoire commun II surtout Dahbia et Liza.*

*J'adresse mes vifs remerciements Mr HAMRAOUI Noumi Chimiste (Ets HAMADI MAKHLOUF MASCEN), je le remercie pour sa gentillesse et de m'avoir toujours proposé son aide.*

*Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance et mon affection à «KHTAOUI lamia» pour son soutien moral, ses conseils.*

*Je tiens vivement à remercier mon mari Mr AKSOUM Youcef pour m'avoir encouragée lors de la préparation de cette thèse. Je le remercie de tout mon cœur, merci beaucoup.*

*Je voudrais de tout cœur remercier ma famille, qui a 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.*

## *Dédicaces*

*A mes très chers parents; je ne saurai jamais assez leur exprimer  
ma grande reconnaissance ni leur témoigner mon profond amour  
pour tout ce qu'ils ont fait pour moi  
Que dieu me les protège  
A mon mari Youcef  
Qui m'a beaucoup aidé moralement  
A ma précieuse fille Anais  
Qui a éclairé ma vie.  
A mes très chers frères Amar, karime, yacine  
mouhande, massinisa et samy.  
A mes sœurs Rabia, Fahima et Amel  
A Ma belle famille  
A tous mes amis*

*Avec tout mon amour et toute ma reconnaissance*

# SOMMAIRE

# SOMMAIRE

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

## *Chapitre I*

## *Présentation de la kératine*

I Introduction .....	3
II Définition d'un polymère .....	3
III Rappels sur la structure des protéines .....	3
III.1 Constitution des protéines .....	3
III.2 La conformation des protéines .....	4
III.2.1 La structure primaire .....	4
III.2.2 La structure secondaire .....	5
a) Hélice $\alpha$ .....	5
b) Feuillet $\beta$ .....	5
III.2.3 La structure tertiaire .....	6
III.2.4 La structure quaternaire .....	6
III.3 Les type de protéines .....	7
III.3.1 La protéine globulaire.....	7
III.3.1 La protéine fibreuse .....	7
IV Présentation de la kératine .....	7
IV.1 Définition de la kératine .....	7
IV.2 Histoire de la kératine.....	8
IV.4 Les ressources de la kératine .....	9
IV.4.1 La kératine de laine .....	9
IV.4.1.1 Structure et morphologie de la laine.....	9
a) La cuticule .....	10
b) Le cortex .....	11
c) Le molle .....	12
IV.4.1.2 Les propriétés physiques de la laine .....	12
IV.4.1.3 Composition chimique de la laine .....	12
IV.4.2 La kératine de cheveu .....	13
IV.4.3 Kératine de plume .....	13
IV.4.3.1 Structure physique d'une fibre de plume .....	13
IV.4.3.2 Propriété physique de plume .....	14
IV.5 La structure de kératine .....	14
IV.5 .1 Des ponts disulfures (liaisons covalentes) .....	15
IV.5 .2 Des ponts salins ou liaisons ioniques.....	15
IV.5 .3 Des liaisons hydrogènes .....	16
IV.5 .4 Des interactions hydrophobes.....	16
IV.6 Composition en acide aminés des différentes fibres kératiniques .....	16
IV.7 La morphologie de la kératine avec la température .....	17
IV.8 Extraction de kératine.....	18
IV.8.1 Réduction de la laine .....	18
IV.8.2 Oxydation de la laine .....	19
IV.8.3 Hydrolyse de la laine par un traitement alcaline .....	19
IV.9. Conclusion .....	20
Bibliographie .....	21

## **Chapitre II**      *Influence de l'eau sur les polymères et les fibres kératiniques*

I Introduction .....	23
II Propriété moléculaire de l'eau .....	23
III Description du Principe de l'adsorption moléculaire .....	24
III.1 Définition de l'adsorption moléculaire .....	24
III.2 Différents phénomènes d'adsorption .....	24
III.2.1 Adsorption physique (Physisorption) .....	24
III.2.2 Adsorption chimique (Chimisorption) .....	25
III.3 Désorption .....	25
IV Définition de l'humidité relative RH .....	26
V Action de l'eau sur les polymères.....	26
V.1 Les polymères hydrophiles .....	26
V.2 Effet de la plastification.....	27
V.2.1 Conséquences de la plastification .....	28
V.3 Effet du gonflement .....	28
V.4 Angle de contact de laine .....	29
V.5 Etat de l'eau dans les fibres kératiniques .....	31
V.5.1 Les étapes d'adsorption de l'eau dans la structure kératinique .....	31
a) Zone I : modèle de Langmuir .....	31
b) Zone II : Modèle de Henry: .....	32
c) Zone III .....	32
V.6 Comportement thermique de la kératine .....	32
V.7 Effet de sorption de vapeur d'eau sur le changement de température .....	33
V.8 la conductivité des matériaux hygroscopiques .....	33
V.9 Phénomène de conduction protonique .....	34
VI Conclusion I.....	35
Bibliographie .....	36

## **Chapitre III**      *Les capteurs d'humidité*

I Introduction .....	38
I Définition.....	38
III Processus de fabrication des capteurs.....	38
III.1 Les procédés de photolithographie.....	39
III.1.1 Dépôt de résine par spin coating.....	40
III.1.2 Cuisson de la résine .....	40
III.1.3 Exposition UV - Transfert du masque.....	40
III.1.4 Recuit après exposition .....	40
III.1.5 Développement de la résine .....	41
III.1.6 Gravure .....	41
III.1.6.1 Les différentes méthodes de gravure. ....	41
a) Gravure humide .....	41
b) Gravure sèche.....	41
III.2 Les électrodes métalliques .....	42
III.2.1 Les matériaux pour les électrodes .....	42
III.2.2 Géométrie des électrodes .....	42
III.2.3 Dépôts des électrodes par évaporation thermique sous vide .....	42

IV Capteur d'humidité .....	43
IV.1 Influence de l'humidité de l'air les secteurs industriels.....	43
IV.2 Historique .....	43
IV.2 Principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité.....	44
IV.3.1 Les capteurs capacitifs .....	44
IV.3.2 Capteurs résistifs.....	46
IV.3.4 Capteurs hygrométriques .....	46
IV.4 Le choix de la couche sensible .....	47
IV.5 Intérêt des polymères .....	47
IV.6 Différents types de capteurs d'humidité.....	47
IV.6.1 Capteur d'humidité en Si poreux .....	47
IV.6.1.1 Principe d'un capteur d'humidité capacitif en Si poreux.....	48
IV.6 Les capteurs d'humidité à base de céramique .....	49
IV.6.2.1 Capteur d'humidité à base de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	49
IV.6.3 Capteur d'humidité à base de polymère.....	50
IV.6.3.1 Capteur d'humidité à base de film d'hexamethyldisiloxane .....	51
V Conclusion .....	53
Bibliographie .....	54

## *Chapitre IV*

## *Méthodes expérimentales*

I Introduction .....	56
<i>Partie A: Méthodes expérimentales.....</i>	<i>56</i>
I Description des matériaux utilisés et des dispositifs expérimentaux.....	56
I.1 Généralités et objectifs.....	56
I.2 Le choix de la matière de base .....	56
I.3 Le choix de la méthode d'extraction .....	57
II.1 Techniques de caractérisation.....	57
II.1.1 Microscopie électronique à balayage MEB .....	57
II.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	58
II.1.3 Angle de contact.....	58
II.1.3.1 Principe de la technique .....	59
III Mesure des propriétés diélectriques.....	60
IV Etapes de réalisation de capteur d'humidité.....	61
IV La structure choisie.....	61
IV.2 Réalisation des circuits imprimés .....	62
IV.2.1 Dessin des masques.....	62
IV.2.2 Développement .....	62
IV.2.3 Caractéristique électrique de substrat époxy .....	62
IV.3 Caractéristique courant-tension .....	63
IV.3.1 Description du dispositif de mesure.....	63
<i>Partie B : Synthèse de la kératine, Application : capteur d'humidité .....</i>	<i>68</i>
I Extraction de la kératine .....	65
I.1 Préparation de la matière .....	65
I.2 Préparation de la solution de NaOH .....	65

I.3 Préparation des échantillons .....	66
I.4 Résultats et discussion.....	67
I.5 Préparation des films .....	68
I.5.1 Des films déposés sur des lames de verres.....	68
I.5.2 Des films déposés dans des boîtes en pétrie.....	69
I.6 Influence de l'eau sur les films kératinique .....	70
II Caractérisation .....	71
II.1 Microscope électronique à balayage (MEB) .....	71
II.1.1 Etude morphologique de la poudre de laine pure .....	71
II.1.2 Etude morphologique des films.....	72
II.1.3 Etude morphologique des membranes kératiniques .....	73
II.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) .....	74
II.2.1 Préparation des pastilles en fibre de laine .....	74
II.2.2 Analyse de poudre de laine par FTIR.....	74
III.3 Angle de contact .....	76
IV Caractérisation diélectrique .....	77
IV.1 Préparation des échantillons et électrodes .....	77
IV.2 Etude des propriétés diélectrique .....	78
Application: capteur d'humidité .....	79
V Réalisation d'un capteur d'humidité.....	79
V.1 Réalisation des couches actives.....	79
V.1.1 Dépôt de la couche active à l'aide d'un disque tournant .....	79
V.1.1.1 Etude morphologique .....	80
V.1.2 Dépôt de la couche active par étalement manuel .....	80
V.1.2.1 Etude morphologique .....	80
V.2 Etude du capteur en présence de l'humidité .....	81
V.2.1 Caractéristique courant-tension I (V) .....	81
V.2.2 Evolution de l'impédance du capteur en fonction de $H_R$ .....	82
V.2.3 Evolution du courant capteur en fonction de $H_R$ .....	83
VI. Conclusion .....	85
Bibliographie .....	86
Conclusion générale .....	87
Annexe I.....	89

## Table des figures

### Chapitre I

- Figure I. 1 : Formations des liaisons peptidiques.
- Figure I.2 : Structure primaire d'une protéine.
- Figure I.3 : Représentation schématique d'une hélice  $\alpha$ .
- Figure I.4 : Représentation schématique d'une Feuille  $\beta$ .
- Figure I.5 : Représentation schématique Structure tertiaire.
- Figure I.6 : Représentation schématique d'une structure quaternaire.
- Figure I.7: Structure d'une fibre de laine.
- Figure I.8: Représentation schématique d'une microfibrille entourée d'une matrice.
- Figure I.9: Structure d'une fibre de cheveu.
- Figure I.10: Représentation schématique d'une plume de poulet.
- Figure I.11 : Les liaisons de cohésion de la kératine.
- Figure I.12: La formation des ponts disulfures.
- Figure : I.13 : Le changement de la morphologie de la kératine en fonction de la température.
- Figure I.14 : Réduction de la laine.
- Figure I.15: Oxydation de la laine.

### Chapitre II

- Figure II.1 : Présentation schématique de la molécule d'eau et de la liaison hydrogène.
- Figure II.2: Principe de la physisorption d'une molécule sur une surface.
- Figure II.3: Principe de la chimisorption d'une molécule sur une surface.
- Figure II.4: Phénomène de désorption d'une molécule d'une surface.
- Figure II.5: Une molécule d'eau formant un « pont » entre 2 sites hydrophiles.
- Figure II.6: L'eau adsorbée par les fibres en fonction de l'humidité relative.
- Figure II.7 : La plastification dans une macromolécule.
- Figure II.8: Effet de l'eau sur les fibres kératinique.
- Figure II.9 : Evaluation du caractère hydrophobe d'un matériau avec la mesure de l'angle de contact  $\theta$ .
- Figure II.10 : Angle de contact  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{HfO}_2$ .
- Figure I.11 : Représentation d'une goutte d'eau sur la laine.
- Figure I.12 : Adsorption et désorption d'eau par la laine en fonction de l'humidité relative.
- Figure II.13 : Isotherme d'adsorption de laine à 20°C.
- Figure II.14 : Changement de la température avec l'humidité relative.
- Figure II.15: La conduction ionique.
- Figure II.16: La conduction protonique.

### Chapitre III

- Figure III.1: Schéma synoptique d'un capteur.
- Figure III.2: Représentation schématique des étapes du procédé de photolithographie.
- Figure III.3: Système de centrifugation.
- Figure III.4: Comparaison entre les gravures sèche et humide.
- Figure III.5: Condensateur plan.
- Figure III.7 : La morphologie du Si poreux.
- Figure III.6: Structure capacitive interdigitée
- Figure III.7 : La morphologie du Si poreux.

Figure III.8: Capteur d'humidité à base de Si poreux.

Figure III.9: La capacité en fonction de l'humidité relative d'un film sensible  $Al_2O_3$ .

Figure III.10: Image SEM des matériaux sensibles nanoporeux (a) Polycarbonate, (b) polyester.

Figure III.11 : Mesure de la résistance en fonction de l'humidité relative des capteurs à base de Polycarbonate, Cellulose acetate et polyester à  $T = 25^\circ C$ .

Figure III.12 : Structure du capteur de molécules d'eau [16].

Figure III-13: Evolution de la réponse en impédance du capteur en fonction de  $H_R$ .

## Chapitre IV

Figure IV.1 : Photo de l'appareil MEB.

Figure IV.2 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Figure IV.3: Image enregistrée lors de la mesure angle de contact.

Figure IV.4: Schéma du dispositif de mesure de l'angle de contact.

Figure IV.5 : Schéma représentant les différentes forces intervenantes dans l'angle de contact.

Figure IV.4: Schéma du dispositif de mesure de l'angle de contact.

Figure IV.5 : Schéma représentant les différentes forces intervenantes dans l'angle de contact.

Figure IV.6 : Photo de l'appareil de mesures des propriétés diélectriques.

Figure IV.7 : Schéma d'un condensateur plan.

Figure IV.8: Les structures inter-digitées réalisées.

Figure IV. 9: Schéma de dispositif de mesure.

Figure IV.10: présentation des appareils de mesure.

Figure IV. 11: Présentation des testes d'humidité effectués.

Figure IV. 9: Schéma de dispositif de mesure.

Figure IV.10: présentation des appareils de mesure.

Figure IV. 11: Présentation des testes d'humidité effectués.

Figure IV.12 : Fibres de laine.

Figure IV.13: Solution NaOH.

Figure IV. 14 : Préparation des les échantillons.

Figure : IV.15 : Etape de filtration des solutions.

Figure IV.16 : Une goutte de gel déposé sur une lame en verre.

Figure IV.17: Filme de produit obtenu sur une lame de verre.

Figure IV.18: les films détachés de lame en verre après l'émersion dans l'eau.

Figure IV .19: Représentation des films plastifiés.

Figure IV.20: Influence de l'eau sur les films kératinique.

Figure IV.21 : Image en MEB des fibres de laine découpée.

Figure IV.22 : Image MEB d'un film kératinique obtenu par l'hydrolyse NaOH 2%.

Figure IV.21 : Image en MEB des fibres de laine découpée.

Figure IV.22 : Image MEB d'un film kératinique obtenu par l'hydrolyse NaOH 2%.

Figure IV.23 : Image MEB d'un film kératinique d'épaisseur  $40\mu m$  obtenu par l'hydrolyse NaOH 2%.

Figure IV.24: pastille en fibre de laine.

Figure IV.25: FTIR de la poudre et de film.

Figure IV.26: schéma présente angle de contact de kératine.

Figure IV.27: schéma d'un échantillon préparé (a) avant métallisation (b) après métallisation.

Figure IV.28: Variation de la partie réelle de la permittivité relative en fonction de la fréquence.

Figure IV.29: Variation de la partie réelle des pertes diélectriques en fonction de la fréquence

Figure IV. 30 : Dépôt de gel obtenu par disque tournant.

Figure IV.31: Image MEB d'une couche kératinique déposée par un disque tournant.

Figure IV.32 : Image de MEB d'une couche kératinique déposée par étalement.

Figure IV.33 : Capteur d'humidité à base de kératine.

Figure IV.34 : Variation du courant en fonction de la tension à différentes valeurs d'humidité de dispositif N°2.

Figure IV.35 : Variation du courant en fonction de la tension à différentes valeurs d'humidité de dispositif N°6.

Figure IV.36: Evolution de la réponse en impédance du capteur en fonction de RH à 20

Figure IV.37: Evolution de l'impédance en fonction de la tension en fonction avec différentes valeurs de l'humidité dispositif N°6

Figure IV.38 : Réponse en courant à des variations de  $H_R$ .

## Liste des tableaux

Tableau I.1: La quantité de cystéine dans la laine, plumes et les cheveux.

Tableau I.2: Composition en acide aminés des différentes fibres kératiniques.

Tableau I.3: Comparaison entre l'extraction de kératine par réduction et hydrolyse alcaline.

Tableau II.2: Gonflement longitudinal et radial de quelque fibre textile.

Tableau III.1: Propriété des membranes nanoporeux en polymère.

Tableau III.2: Adsorption de l'eau par les fibres.

Tableau IV.1: Caractéristique de l'époxy.

Tableau IV.2: Composition des échantillons préparés.

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

## Introduction générale

---

La nature est si bien faite et elle a créé des matériaux avec des propriétés mécaniques, thermiques, diélectriques ou phoniques surprenantes qui n'ont pas souvent été exploitées dans toutes leurs potentialités. De nos jours, les chercheurs en sciences des matériaux s'intéressent à de nouvelles sources de fibres comme alternative aux fibres minérales ou synthétiques traditionnellement utilisées pour renforcer les matrices de matériaux composites. Le choix de ce renforcement par des fibres naturelles ne rentre pas uniquement dans le souci d'écologie environnementale mais surtout en raison des propriétés tant physicochimique que mécaniques intéressantes que certains matériaux présentent.

C'est pour toutes ces raisons qu'un effort important est de nos jours consenti par les scientifiques pour essayer de trouver un nouveau matériau à partir des protéines qui permettrait d'être à la fois hydrophile et hydrophobe. Ce sont des matériaux à base de kératine, protéine fibreuse contenue dans la laine, les plumes, les cheveux, les cornes, les sabots ou autres matières d'origine animale. Ces 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 mécaniques et diélectriques. Une des propriétés très importante est que la kératine est un matériau capable d'absorber des molécules d'eau sans se dissoudre dans l'eau. C'est la raison qui nous fait penser à exploiter la kératine comme une couche active pour la réalisation des capteurs d'humidité.

L'humidité relative a une influence importante sur la sécurité des industries et la santé. L'utilisation d'un capteur d'humidité est primordiale pour le contrôle et le maintien de cette l'humidité selon la nature des produits. Mais il faut noter que la plupart des capteurs existants sont coûteux et souvent difficiles à mettre en œuvre. De plus, leur fabrication est souvent difficile. Les capteurs d'humidité existant sur le marché sont basés sur les matériaux semi conducteurs, les céramiques et les polymères. Tous ces matériaux doivent être sensibles à l'humidité et insoluble dans l'eau. L'utilisation d'une couche de kératine peut s'avérer intéressant puisqu'elle répond aux exigences au lieu de la considérer comme un déchet sans valeur ajoutée.

L'objectif de notre travail c'est de réaliser des capteurs d'humidité dont la couche sensible serait constituée de kératine extraite de la laine par hydrolyse alcaline.

## **Introduction générale**

---

Le mémoire est structuré en quatre chapitres et une conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré aux rappels sur la structure des protéines et une synthèse bibliographique sur la kératine, en s'intéressant davantage à leur composition et leur structure ainsi que leurs différentes propriétés physicochimiques. Nous présentons quelques ressources du déchet kératinique comme la laine, cheveux et les plumes. Enfin, l'extraction de la kératine a été brièvement introduite.

Dans le second chapitre, nous commençons par des rappels sur les propriétés physicochimiques de l'eau ensuite les notions physiques nécessaires concernant la fixation des molécules sur une surface d'un matériau en expliquant les réactions de physisorption et de chimisorption. Ensuite, nous présentons l'influence de l'eau adsorbée sur les polymères qui engendre deux effets, la plastification et le gonflement et des explications sur les mécanismes d'adsorptions de l'eau dans la structure kératinique.

Le troisième chapitre a été consacré à des rappels sur les capteurs en général et le processus de fabrication et puis nous nous intéressons aux capteurs d'humidité où nous présentons d'abord l'effet d'humidité sur les secteurs industriels. Les différents types de capteurs d'humidité sont rappelés dans ce chapitre.

Dans le quatrième chapitre nous présentons les méthodes et les techniques mises en œuvre pour extraire et analyser nos échantillons, ainsi que les divers instruments électriques que nous avons utilisés durant notre travail.

La partie expérimentale de notre travail consiste à synthétiser la kératine à partir de laine. Le produit obtenu est ensuite caractérisé par le microscope électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et angle de contact, en effectuant des caractérisations diélectriques en utilisant l'impédancemètre.

Une partie importante de ce travail est consacrée à la réalisation des capteurs d'humidité à structure inter-digitée à base de la kératine, nous montrons l'évolution des caractéristiques électriques avec la variation de l'humidité relative.

Enfin nous terminons notre travail par une conclusion générale où sont rassemblés nos principaux résultats et les perspectives du travail que nous avons effectué.

# CHAPITRE I

## PRÉSENTATION GÉNÉRALE DE LA KÉRATINE

## I Introduction

**D**ans tous les secteurs de l'activité humaine les matériaux constituent le support essentiel pour la fabrication des objets indispensables à l'homme. Les matériaux peuvent être classés en trois catégories selon leur composition, leur microstructure ou leurs propriétés: ce sont les métaux et leurs alliages, les céramiques et les verres, ensuite les polymères qui sont dans l'ensemble relativement récents. Ces matériaux peuvent être d'origine biologique (les protéines, la kératine, cellulose, l'hémoglobine, ADN et ARN ou d'origine synthétique (polyéthylène, nylon et polyester...)).

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 protéines, ensuite nous nous intéresserons à la présentation de la matière kératinique de différentes ressources (cheveu, laine, plume...) ainsi que ses propriétés physico-chimiques. Enfin, nous traiterons des méthodes d'extraction de cette matière.

## II Définition d'un polymère

Les polymères sont des matériaux composés de très longues chaînes (macromolécules), elles-mêmes formées de molécules élémentaires (Unité monomères) assemblées entre elles par des liaisons chimiques covalentes. Leur « squelette » est constitué d'atomes de carbone [1].

## III Rappels sur la structure des protéines

### III.1 Constitution des protéines

Les protéines sont des polymères organiques résultant de la condensation d'acides aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques (figure I-1). Elles résultent de la combinaison entre le groupement carboxyle (COOH) d'un acide aminé et le groupement amine (NH<sub>2</sub>) de l'autre, avec perte d'une molécule de H<sub>2</sub>O [2].

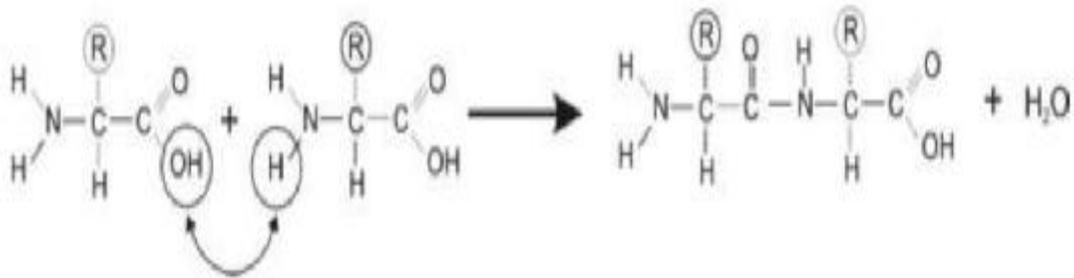


Figure I. 1 : formations des liaisons peptidiques

### III.2 La conformation des protéines

Les protéines présentent plusieurs structures différentes:

#### III.2.1 La structure primaire

Elle correspond à l'enchaînement des acides aminés liés par des liaisons peptidiques (figure : I-2). A partir de cette structure primaire, les propriétés chimiques des groupements latéraux (acide ou basique, chargé ou neutre, polaire ou apolaire, hydrophobe ou hydrophile) interviennent dans l'organisation de la structure macromoléculaire [3,4].

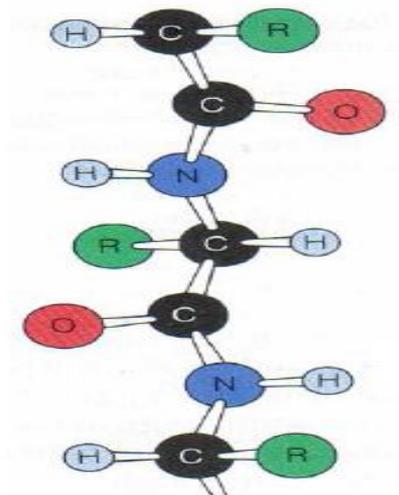


Figure I.2 : Structure primaire d'une protéine [3].

### III.2.2 La structure secondaire

Cette structure est produite par des liaisons entre les résidus des acides aminés et conduisant à deux types plus importants, l'hélice  $\alpha$  et le feuillet  $\beta$  [3].

#### a) L'hélice $\alpha$

Dans une hélice  $\alpha$ , la structure primaire s'enroule sur elle-même puis elle se stabilise par des liaisons hydrogènes entre le groupement carbonyle (C=O) et le groupement amide (N-H) (Figure I-3).

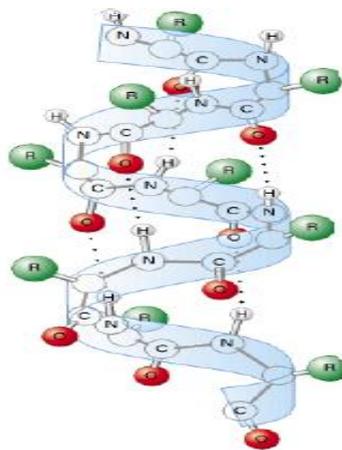


Figure I.3 : Représentation schématique d'une hélice  $\alpha$  [4].

Dans ces liaisons hydrogène, la distance entre l'atome N et l'atome O est de 2,86 Å. De plus, les liaisons hydrogène sont quasiment toutes parallèles à l'axe de l'hélice (figure I-3) [4]

#### b) Le feuillet $\beta$

Le feuillet  $\beta$  est autre structure secondaire où les chaînes primaires ne s'enroulent pas mais il se forme des liaisons hydrogène entre les chaînes voisines disposées parallèlement les unes par rapport aux autres et l'ensemble forme un feuillet plissé (Figure I-4).

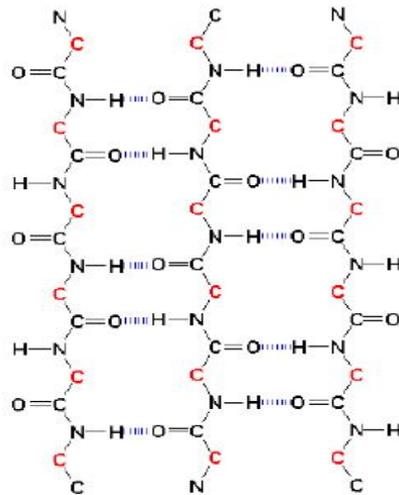


Figure I.4 : Représentation schématisée d'un feuillet  $\beta$  [20].

### III.2.3 La structure tertiaire

La structure présente à la fois une hélice  $\alpha$  et des feuillets  $\beta$  [7].

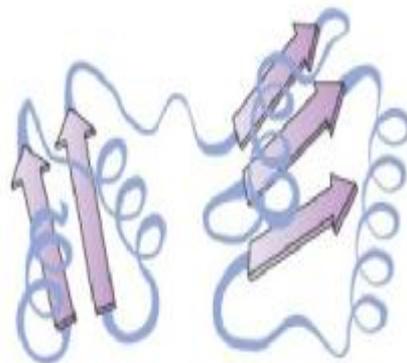


Figure I.5 : Représentation schématisée d'une structure tertiaire

### II.2.4 La structure quaternaire

C'est l'association d'éléments de structure tertiaire. La kératine se trouve dans ce dernier cas. Qui est classée parmi les protéines fibreuses [7].

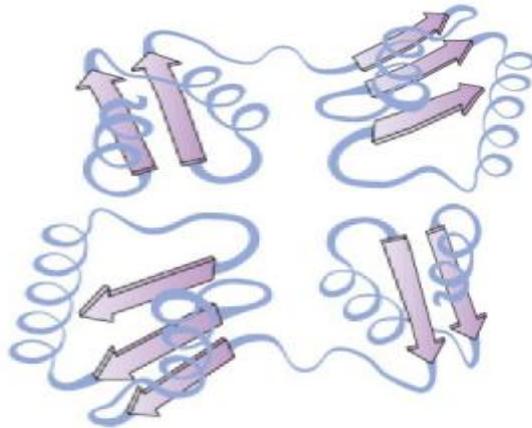


Figure I.6 : Représentation schématique d'une structure quaternaire [7]

### III.3 Les types de protéine

On classe les protéines en deux catégories suivant leur forme générale : la protéine globulaire et la protéine fibreuse.

#### III.3.1 La protéine globulaire

Les protéines globulaires sont formées des chaînes enroulées sur elles-mêmes engendrant des formes sphériques ou ellipsoïdales.

#### IV.3.1 La protéine fibreuse

Les protéines fibreuses sont appelées protéines structurelles car elles constituent le matériau principal de construction chez les vertébrés. Elles sont insolubles dans l'eau et sont d'une grande stabilité et avec une bonne résistance à la traction.

Les principales protéines fibreuses sont:

- Ø Le collagène (que l'on trouve dans les tendons et les os)
- Ø La kératine (que l'on trouve dans les ongles, les cheveux, les plumes, la laine...etc.)

## IV Présentation de la kératine

### IV.1 Définition de la kératine

Les kératines représentent une famille de protéines fibreuses produites dans certaines cellules épithéliales des vertébrés supérieurs (reptiles, oiseaux, et mammifères). Elles forment la

plus grande partie des couches cornées de l'épiderme. On trouve deux sortes de la kératine : 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 [7,8].

Les chimistes distinguent deux types de kératine, alpha et de bêta kératines [7, 16] :

- Ø la kératine alpha à une forme en hélice, on la retrouve généralement chez les mammifères.
- Ø la kératine à une forme en feuillet  $\beta$ , présente chez les oiseaux et les reptiles, la masse moléculaire environ 40-50 kDa [7,16].
- Ø Le rôle de la kératine est d'assurer une protection de l'animal (ou de l'homme) contre son environnement naturel. C'est pourquoi elle montre une grande résistance aux attaques chimiques et enzymatiques. Cette résistance est due à sa forte teneur en cystéine, un acide aminé soufré qui est à l'origine de la formation de ponts disulfure (cystine) qui créent un réseau tridimensionnel compact engendrant une grande stabilité.

La kératine est sensible à l'humidité, elle a une capacité d'absorber de grandes quantités d'eau sans dissoudre. C'est la raison pour la quelle on lui trouve un grand nombre d'applications, notamment dans le domaine des capteurs d'humidité. Ajouté à cela le fait que la kératine est un matériau isolant. La kératine est caractérisée par la capacité de fixation des particules volatiles pour la filtration de l'air. Toutes ces propriétés, font de la kératine une protéine fibreuse particulière [8, 11, 15, 18, 19].

## IV.2 Histoire de la kératine

Le mot « kératine » est apparu dans la littérature aux environs 1850. La kératine vient du mot « Kera » en grec qui signifie une corne. 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.

L'insolubilité de kératine est restée un grand problème jusqu'à 1905 où John Hoffmeir [9] a décrit un processus pour extraire des kératines à partir de cornes d'animaux en utilisant la chaux.

Après une bonne période, les scientifiques ont compris que les méthodes chimiques comme l'oxydation et la réduction sont efficaces pour extraire la kératine des cornes et des sabots

d'animaux et par la suite sur la laine et les cheveux humains et l'obtenir sous forme d'une poudre pour des produits de beauté [9].

Pendant les années 20, des recherches sont effectuées pour bien comprendre la structure qui complexe de kératine et sa fonction comme une protéine. Ensuite, en 1934 ils ont publié un article contenant les différents types de kératines et déterminé ainsi la masse molaire [9].

Juste après la 2<sup>ème</sup> guerre mondiale, un projet de recherche industriel a été basé sur la chimie des fibres de cheveux et de la laine. On a ensuite connu la commercialisation des fibres synthétiques, telles que le nylon et le polyester. On a alors compris que ces fibres se composent d'une cuticule externe et d'un cortex.

Actuellement la solubilité, la purification et la caractérisation de la kératine sont bien métrisées. Ainsi ces propriétés physicochimiques et mécaniques ont été déterminées.

Les scientifiques ont considéré les fibres de cheveux et les fibres de la laine comme une source renouvelable [9].

#### **IV.4 Les ressources de la kératine**

Les matières d'origine kératinique sont la laine, les cheveux, les plumes, les cornes, les sabots d'animaux...etc. Les différences existant entre ces matières se situent essentiellement au niveau de leur composition en acides aminés. Les explications qui viennent montrent que les propriétés morphologiques et physico-chimiques sont presque identiques.

##### **IV.4.1 La kératine de laine**

La laine fait partie de la famille des fibres protéiques. Elle est composée d'environ 97% de kératine, les 3% restants étant des lipides (2%) et des sels minéraux (1%). Elle est donc considérée comme une protéine fibreuse [7].

###### **IV.4.1.1 Structure et morphologie de la laine**

Une fibre de la laine comporte presque la même structure que les cheveux. Elle est constituée de trois types de cellules (figure I-7).

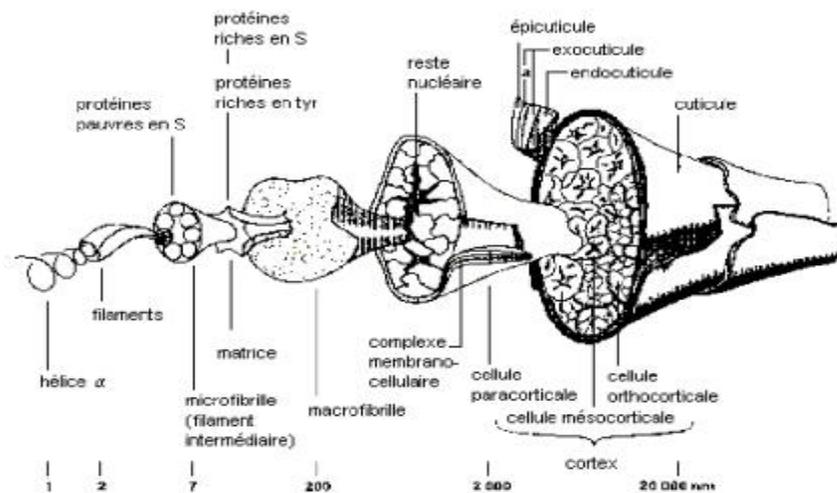


Figure I.7: structure d'une fibre de laine [7]

CMC: Le complexe cellulaire membranaire

#### a) La cuticule

La cuticule compte environ 10% de la masse totale de la fibre de laine. Ces cellules sont en forme d'écaille à la surface de la fibre et chaque cellule cuticulaire est composée de trois couches ayant des teneurs en cystine différentes [7, 8,12].

##### Ø 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 [7, 8, 12].

##### Ø 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 disulfure assurant le maintien de la structure.

##### Ø 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.

## b) Le cortex

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

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 élaborée ; ce qui permet aux liquides de mieux pénétrer [7, 8, 12].

Ces cellules corticales sont constituées de 5 à 8 microfibrilles, elles-mêmes composées de 500 à 800 filaments intermédiaires de kératine appelés microfibrilles. Une microfibrille contient des protofibrilles qui sont constituées de protofilaments. Ces dernières sont constituées de deux chaînes polypeptides de kératine (hélice  $\alpha$ ) enroulées en spirale [7].

La matrice est un matériau protéique d'une structure amorphe moins organisée que celle des microfibrilles qu'elle recouvre. La matrice est riche en glycine (Gly), tyrosine (Tyr) et en cystéine (Cys), formant des ponts disulfures (figure-8). Cette matrice apparaît plus présente dans les cellules du paracortex que dans celles de l'orthocortex. Ceci explique que l'orthocortex, qui contient moins de protéines riches en ponts disulfures qui maintiennent la structure, soit plus accessible aux traitements enzymatiques et chimiques [7].

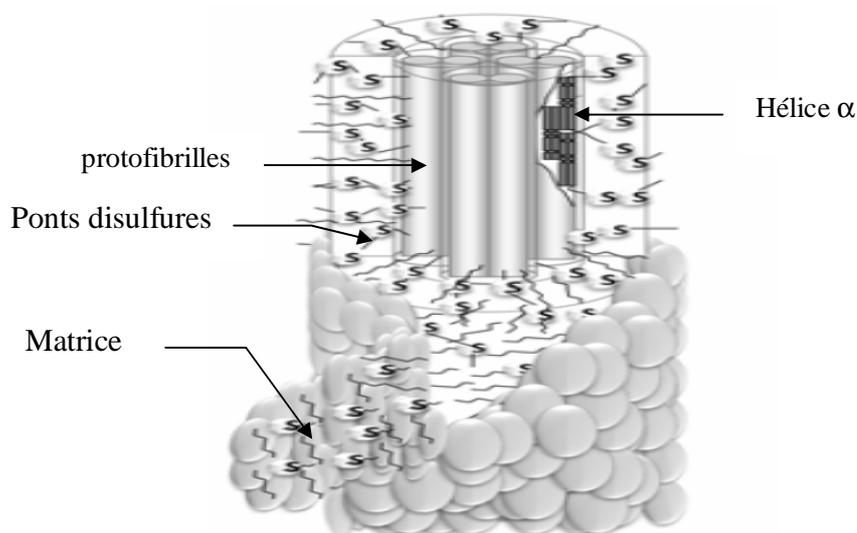


Figure I.8: Représentation schématique d'une microfibrille entourée d'une matrice [14].

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.

#### c) La moelle

La moelle sert à remplir l'espace vide de la fibre.

#### IV.4.1.2 Les propriétés physiques de la laine

La laine pure présente des caractéristiques physiques intéressantes [7 ,8]:

- Ø Densité de la laine: 20 kg/m<sup>3</sup>.
- Ø C'est un très bon isolant thermique qui présente une très bonne tenue au feu: en effet, la laine pure brûle sans flamme à partir de 560 °C sans dégager de gaz toxiques.
- Ø Il résiste à la combustion, il contient une quantité élevée d'azote et de soufre qui retarde les flammes.
- Ø Conductivité thermique de la laine pure: 0.035 W/m.K.
- Ø La laine pure est très fortement hygroscopique. Cela signifie qu'elle peut absorber et relâcher l'eau à concurrence de 33% de son poids (i.e. 1 kg de laine absorbe jusqu'à 330 millilitres d'eau).
- Ø La laine est un matériau qui fonctionne comme un parfait isolant pour le bruit avec sa capacité d'atténuer et d'absorber les sons, aussi bien pour les hautes que les basses fréquences. La structure complexe de la laine agit comme "un piège à ondes".

#### IV.4.1.3 Composition chimique de la laine

L'analyse élémentaire de la laine lavée et séchée donne les résultats suivants :

Carbone 50%, Hydrogène 7%, Oxygène 22%, Azote 17%, Soufre 3.5% Cendres 0.5% [7].

#### IV.4.2 La kératine de cheveu

Le cheveu est un élément complexe du corps humain. Ses propriétés résultent d'une architecture protéique remarquable de la kératine qui présente la matière première du cheveu (environ 95% de sa structure finale). La kératine de cheveu est essentiellement constituée de glycine, de leucine et de cystéine.

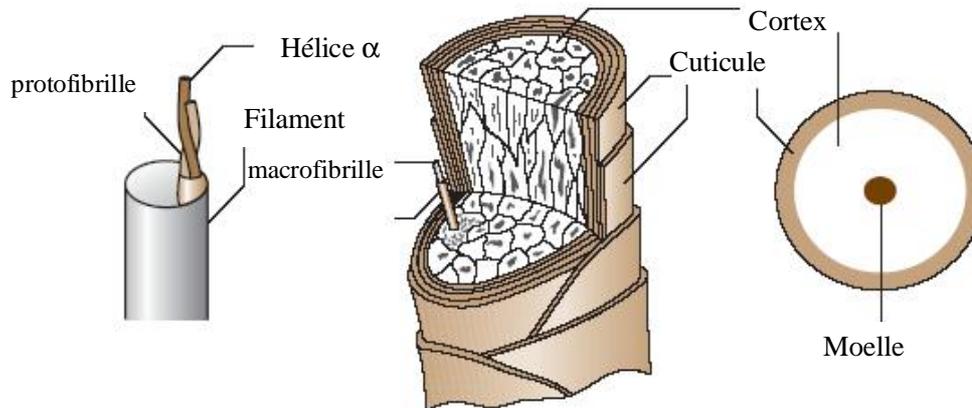


Figure I.9: structure d'une fibre de cheveu [22].

La figure (I-9) montre que le cheveu comprend trois couches concentriques : la cuticule, le cortex et la moelle.

#### IV.4.3 Kératine de plume

Les plumes ont des structures très spéciales qui distinguent les oiseaux des autres animaux et des fonctions physiologiques importantes. Les plumes se composent de la kératine (environ de 91 %), de la graisse (1.3 %) et de l'eau (7.9 %) [14].

##### IV.4.3.1 Structure physique d'une fibre de plume

La figure (I-10) montre que les plumes ont une structure hiérarchique. Les bavures centrales (barbe) qui se développent directement de la cannette (rachis). Ces bavures ont la même structure que les plumes en général.

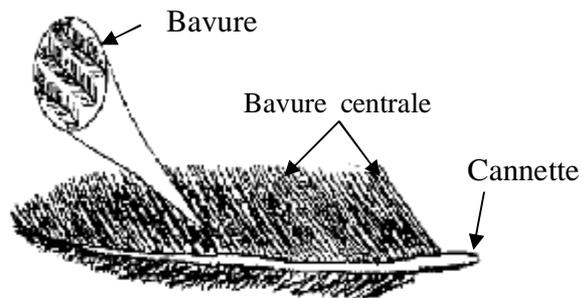


Figure I.10: représentation schématique d'une plume de poulet [15].

#### IV.4.3.2 Propriétés physiques de la plume

La kératine de plume présente un caractère hydrophobe et hydrophile. Parmi les 95 acides aminés existants, on retrouve 39 acides aminés hydrophiles [16]. La conductivité thermique est de 0,035 W/m.K et la densité des fibres est d'environ 0,89 g/cm<sup>3</sup> [15]. Le module d'Elasticité de la plume s'étend de 0,045 GPa à 10 GPa [16].

#### IV.5 La structure de kératine

Dans une protofibrille, les chaînes de kératine sont liées entre elles par des liaisons intercaténares, Les liaisons disulfures, ioniques et hydrophobes (voir Figure I-11).

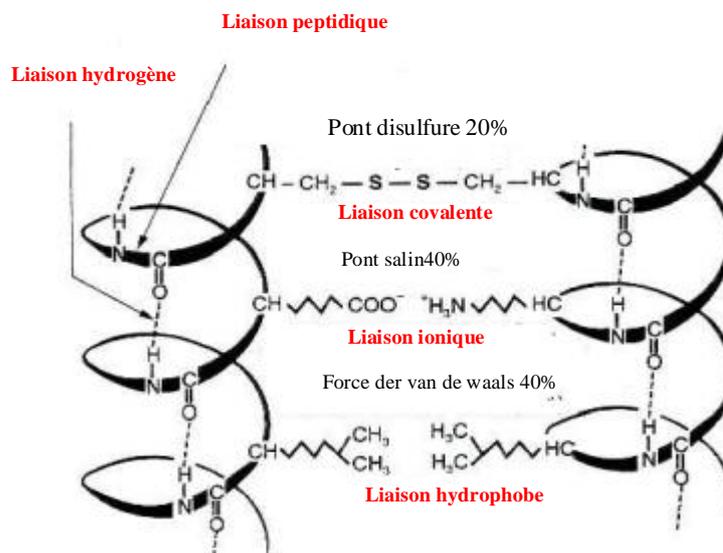


Figure I.11: Les liaisons de cohésion de la kératine [21].

### IV.5.1 Des ponts disulfures (liaisons covalentes)

Les ponts disulfures peuvent se former entre deux groupements cystéine. Il se forme alors le motif dipeptidique appelé cystine

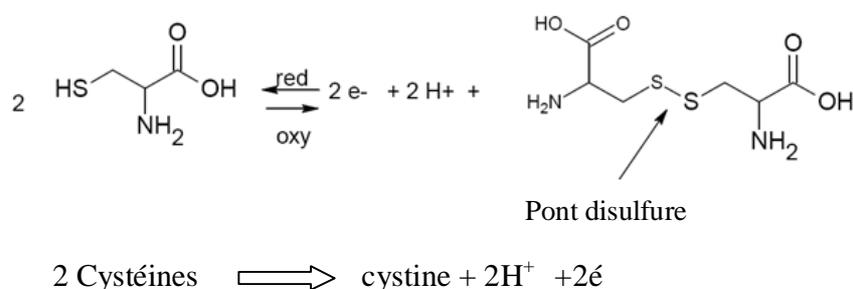


Figure I.12: la formation des ponts disulfures [10].

C'est la forte teneur en cystine dans les fibres kératiniques, impliquant une grande quantité de liaisons covalentes entre les chaînes peptidiques, qui est à l'origine de la stabilité dimensionnelle de la kératine et donc de son insolubilité dans les solvants. La quantité de cystéine change selon la source de kératine (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 [7,15].

### IV.5.2 Des ponts salins ou liaisons ioniques

Ces liaisons résultent des forces électrostatiques entre un groupement amine et un groupement carboxyle. L'origine de ces interactions est l'attraction ou la répulsion coulombienne, donnée par la loi de Coulomb.

Dans l'eau cela conduit à une forte diminution de cette énergie d'interaction en solution par rapport au vide [8,12].

### IV.5.3 Des liaisons hydrogène

La stabilité de l'hélice  $\alpha$  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 [8-12].

### III.5.4 Des interactions hydrophobes

Ces interactions résultent de la mise en relation de deux chaînes latérales 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 [8-12].

### III.6 Composition en acides aminés des différentes fibres kératiniques

Le tableau I.2 permet de constater que la laine est une référence valable car sa composition en acides aminés est très proche de la moyenne des 17 types de fibres kératiniques différentes (cheveux, cornes, plumes...). La différence entre toutes ces fibres réside bien dans leur composition en acides aminés mais leurs structures et leurs comportements sont très similaires à celles de la laine.

Famille d'acides aminés	Non	Chaîne latérale	Contenant (%)				
			laine	plume	Corne	Sabots	Fibres kératiniques
les acides aminés charges négative « acide »	Acide aspartique	$-\text{CH}_2\text{-COOH}$	6.4	5	7.80	8.39	6.2
	Acide glutamique	$-(\text{CH}_2)_2\text{-COOH}$	11.9	7	12.9	13.70	12.3
acides aminés charge négative «basique»	Arginine	$-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-C-NH}_2$    NH	6.8	5	6.68	7.17	6.4
	Lysine	$-(\text{CH}_2)_4\text{-NH}_2$	3.1		3.76	3.96	2.8
Acides aminés	Serine	$-\text{CH}_2\text{-OH}$	10.2	10.2	4.78	4.03	10.2

hydrophiles	Threonine	-CH-OH   CH <sub>3</sub>	6.5		5.00	4.78	6.5
	Alanine	-CH <sub>3</sub>	5.3	4	5.90	6.37	5.4
Acide amines hydrophobe «acides aminés sans groupe réactifs »	Valine	-CH-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5.5	9	5.21	5.66	5.3
	Isoleucine	-CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>   CH <sub>3</sub>	2.9	5		9.51	3
	Phénylalanine	-CH <sub>2</sub> 	2.9	4	9.13	2.65	2.3
	Leucine	-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	7.7	6	9.13	9.51	7

Tableau I.2: Composition en acide aminés des différentes fibres kératiniques [7, 15, 17].

### III.7 La morphologie de la kératine avec la température de la dénaturation

La figure I.13 présente le changement de la morphologie de kératine: la figure I.13a, à la température ambiante la kératine sous forme hélice  $\alpha$  entourée d'une matrice; la figure I.13b, à 140°C cette protéine commence à se dénaturer; la réduction de la température montre la diminution du diamètre transversal (figure I.13c) due à la réorganisation de la kératine.

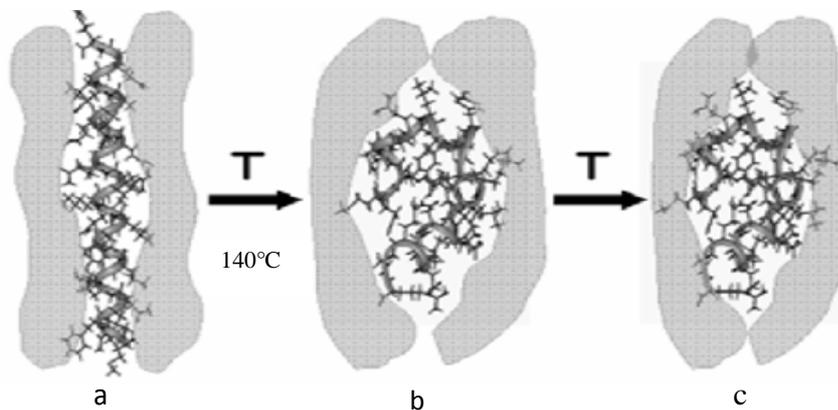


Figure I.13: Le changement de la morphologie de la kératine en fonction de la température [14].

### III.8 Extraction de la kératine

Plusieurs travaux ont été faits sur l'extraction de kératine à partir de la laine, les plumes, ou les cheveux.

Pour extraire la kératine de laine 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.

#### III.8.1 Réduction de la laine

Les agents réducteurs les plus fréquemment utilisés pour réduire les ponts disulfures de la kératine sont les thiols. Parmi eux on trouve principalement l'acide thioglycolique et le mercaptoéthanol.

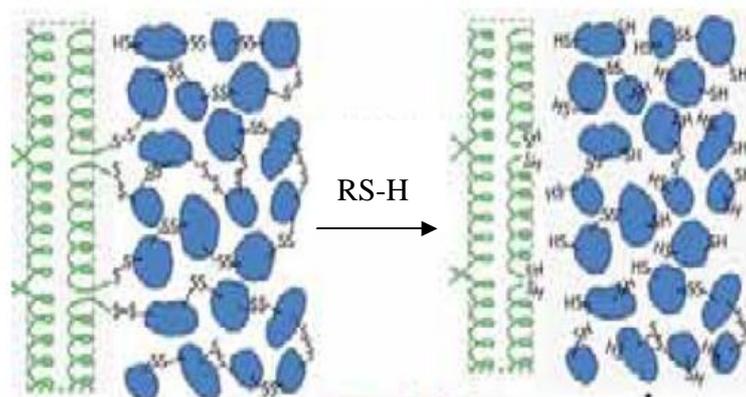
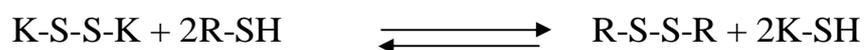


Figure I-14 : Réduction de la laine [14]

L'action de ces agents conduit à la formation de deux groupements sulfhydryles [14].



Cette réaction est réversible, pour éviter la reformation des ponts disulfures par oxydation à l'air, la plupart des auteurs préconise l'alkylation des groupements sulfhydryles par un composé organohalogénéité, généralement l'acide iodoacétique [7]

### III.8.2 Oxydation de la laine

Il existe deux classes d'agents oxydants pour la kératine, ceux qui sont capables de casser la totalité des ponts disulfures comme les peracides, l'eau oxygénée, l'acide hypochloreux et les chlorures.

L'oxydation des ponts disulfures par tous ces agents conduit à la formation de l'acide cystéique par un mécanisme irréversible [7].

L'eau oxygénée  $H_2O_2$  est un agent oxydant qui permet de rompre une grande partie des ponts disulfures de la laine (figure I-15). La solution obtenue ne présente pas de fraction à haut poids moléculaire, ce qui signifie que les liaisons peptidiques sont largement endommagées.

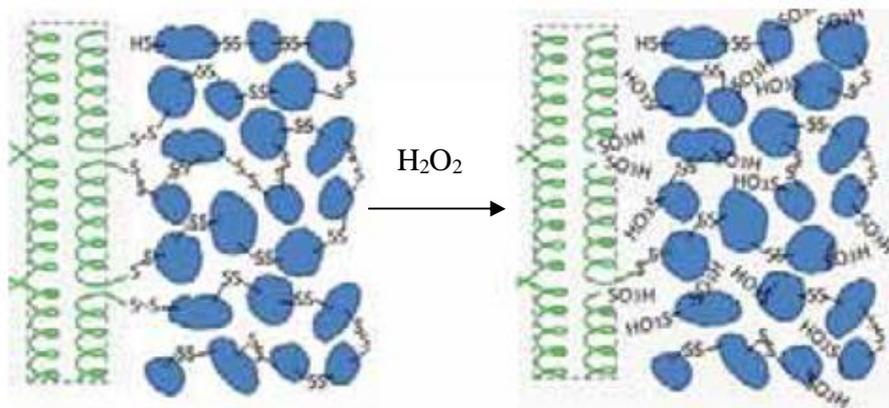


Figure I-15: Oxydation de la laine [14]

### III.8.3 Hydrolyse de la laine par un traitement alcalin

L'hydrolyse alcaline, comme toute méthode d'hydrolyse, conduit à la rupture de toutes les liaisons peptidiques d'une protéine si la base est forte. L'extraction de la kératine par plusieurs chercheurs se fait par des bases de NaOH à faible concentration (0,5 N). Cette solution permet la rupture des ponts de cystines [11].

Jeanette M. et al [11] ont extrait la kératine sous l'action des substances alcalines comme l'hydrolyse par NaOH, et par réduction en utilisant la mercaptoéthanol, la kératine obtenue sous forme gélatine qui contient des microfibrilles et la matrice. La cuticule est par contre détruite. Ils ont obtenu les résultats reportés dans le tableau I-3.

	Hélice $\alpha$	Feuillet $\beta$	Partie amorphe
Laine brute	58.2%,	37.9%	3.9%
Kératine obtenue par réduction	36.7%	50.2%	13.1%
Kératine obtenue par hydrolyse alcaline	25.7%	51.8%	22.5%

Tableau I-3: La comparaison entre l'extraction de kératine par réduction et hydrolyse alcaline.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la structure de la kératine, les propriétés physico-chimique, en exposant les déchets kératiniques comme la laine, les cheveux et les plumes. D'après cette étude bibliographique, nous constatons que la différence entre toutes ces fibres réside dans leur composition en acides aminés mais leurs structures et leurs comportements sont très similaires à celles de la laine. Ensuite, nous avons décrit brièvement les méthodes d'extraction de la kératine.

**Bibliographie**

- [1] Abdoulaye SEYNI « *Propriétés physico-chimiques et d'usage de matériaux composites à charge dégradable produits par co-broyage* ».Thèse de Doctorat, l'université de Toulouse. 2008
- [2] Khalid RBII « *Formation d'agrégats de hauts poids moléculaires dans la gélatine et comportement en solution aqueuse* »Thèse de doctorat, université de Toulouse, p 17. 2010
- [3] Thorsten Dbenfeld « *Etude de complexes protéiques non covalents par spectrométrie de masse FT-ICR* ».Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique, pp 12-23. 2006.
- [4] Christian BIJANI, « *Les lipoamino acides : des vecteurs d'absorption pour l'administration transmembranaire de biomolécules* ». Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux1, pp 13-21. 2010.
- [5] Doris Tintar « *Sciences et Génie des Matériaux « Etude de la dynamique de chaîne des protéines de la matrice extracellulaire par spectroscopies mécanique et diélectrique* » Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III.
- [6] Loïc NOLIN. « *Modélisation surfacique et visualisation sémantique des feuilletts  $\beta$*  » 2010.
- [7] JACQUES Christophe « *Etude de la valorisation des déchets d'origines kératiniques par voie thermo-mécano-chimique en vue de l'obtention de filament continu : cas spécifique de la laine* » Thèse de Doctorat, Université de Toulouse. P 15-30,184, 198. 2003
- [8] Frédérique Salpin « *Laine et Colorants : fixation, quantification et vieillissement. Etude par spectrométrie Raman* ». Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie P 7-16. 2008.
- [9] Jillian G. Rouse and Mark E. Van Dyke « *A Review of Keratin-Based Biomaterials for Biomedical Applications* ». Université de Wake Forest, Winston-Salem, North Carolina, pp 1001,1003. 2010
- [10] Céline PARIS « *Méthodologies spectroscopiques pour l'étude de matériaux : objets du patrimoine de la fin du 19ème au début du 20ème siècle* ».Thèse de Doctorat, Université de Paris 6, p 16 .2004
- [11] Jeanette M. Cardamone, Alberto N, Rafael A. Garcia, andMila Aldema-Ramos « *Characterizing Wool Keratin* » *Fats, Oils, and Animal Coproducts Research Unit, Wool Research, USDA ARS Eastern Regional Research Center,USDA ARS, 2009*
- [12] Barba M. Martı́ A. Roddick-Lanzilotta A. Manich J. Carilla J. L. Parra L. Coderch « *Effect of wool keratin proteins and peptides on hair water sorption kinetics* »,2010
- [13] John W. S. Hearle « *Protein fibers: structural mechanics and future opportunities* ». 2006

- [14] Maria Antoaneta Baias «*Science and History Explored by Nuclear Magnetic Resonance*». These de Doctorat , université de berichter, p 27. 2009
- [15] Xiuling Fan. «*Value added products from chicken feather fibers and protein.* » Thèse de Doctorat, université de Auburn. pp 4-7. 2008.
- [16] 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.
- [17] Robert C. Marshall and J. M. Gillespie «*The Keratin Proteins of Wool, Horn and Hoof from Sheep* ». Division of Protein Chemistry, CSIRO, Parkville, Vic, 3052, p 393. 1977.
- [18] Xin J. H., K. Cheuk, and K. Qi; Walid A. Daoud, S. K. Leung, W. S. Tung, «*Self-Cleaning Keratins* » Université de la chine, p1. 2008.
- [19] Manoj A. Lazar, Jalil K. Tadvani, Wing Sze Tung, Lorena Lopez, Walid A. Daoud «*Nanostructured thin films as functional coatings*». Université de Australia, P2. 2009
- [20] Jinbo Yao, Ph. D., Yanbo Liu, Ph. D., Suoting Yang, Jianzhong Liu «*Characterization of Secondary Structure Transformation of Stretched and Slenderized Wool Fibers with FTIR Spectra*». Université de Tianjin, Chine.
- [21] Saïd Berrada «*Les principaux Produits Capillaires Composition et Propriétés*» Académie de Montpellier, p3.2007.
- [22] Chen N. H, B. Bhushan: « *Morphological, nanomechanical and cellular structural characterization of human hair and conditioner distribution using torsional resonance mode with an AFM, J. Microscopy*» . p4 .2005.

# CHAPITRE II

## INFLUENCE DE L'EAU SUR LES POLYMÈRES ET LES FIBRES KÉRATINIQUES

## I Introduction

La pénétration de l'eau dans la structure moléculaire des fibres kératinique provoque un changement de leurs caractéristiques physiques, morphologiques et diélectrique. Nous nous proposons de présenter dans ce chapitre une introduction sur les propriétés physico-chimiques de l'eau. Ensuite nous détaillerons un peu plus sur les notions physiques nécessaires concernant la fixation de molécule d'eau sur une surface d'un matériau, et le processus de sorption pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption des molécules d'eau par les fibres kératiniques. Enfin, nous présenterons la conductivité des matériaux hygroscopiques et comment le mécanisme de la conductivité dépend de l'humidité relative.

## II Propriété moléculaire de l'eau

Une propriété très importante de l'eau est sa nature polaire. La molécule d'eau forme un angle de  $105^\circ$  au niveau de l'atome d'oxygène entre les deux atomes d'hydrogène. Puisque l'oxygène a une électronégativité plus forte que l'hydrogène, le côté de la molécule d'eau où se trouve l'atome d'oxygène est chargé négativement, par comparaison avec le côté hydrogène. Une molécule avec une telle différence de charge est appelée un dipôle ou molécule polaire [1, 2].

La disposition dipolaire de la molécule d'eau favorise l'établissement de liaisons hydrogène découlant de l'attraction qu'exerce l'atome d'oxygène sur les atomes d'hydrogène des molécules d'eau avoisinantes (voir figure II.1).

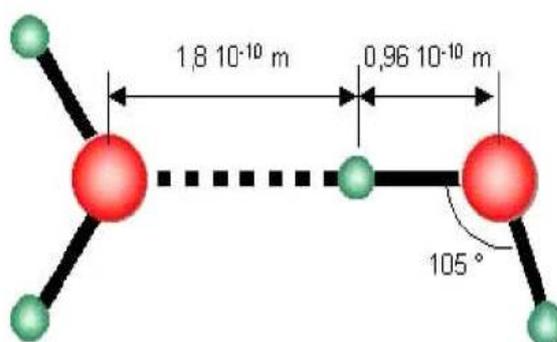


Figure II-1: Présentation schématique de la molécule d'eau et de la liaison hydrogène [3].

Dans la glace comme dans l'eau liquide, toutes les molécules d'eau sont reliées entre elles par des liaisons hydrogène. A l'état liquide les molécules d'eau subissent une agitation résiduelle permettant aux liaisons hydrogène de se tordre. Tandis que dans la glace, les molécules d'eau forment un réseau cristallin stable [3].

### III Description du Principe de l'adsorption moléculaire

#### III.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 changement de la chaleur. Elle est réversible (l'opération inverse s'appelle la désorption) [4, 5, 6].

#### III.2 Les différents phénomènes d'adsorption

Selon l'énergie d'adsorption, les phénomènes d'adsorption peuvent être classés soit chimiquement ou physiquement [4,6].

##### III.2.1 L'adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique résulte de la présence des forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines (entre atomes ou groupement d'atomes du solide et les molécules de gaz). Ces derniers sont fixés sur le solide par des forces électrostatiques (forces de Van der Waals). Les liaisons entre le solide et le gaz sont de faible énergie (de 0 à 40 kJ/mol). Le phénomène d'adsorption contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Il n'y a pas de modification électronique de la surface (figure I-2).

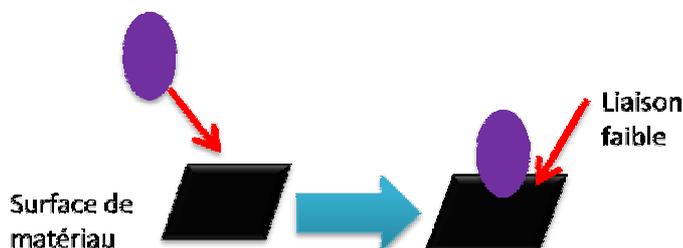


Figure II-2: Principe de la physisorption d'une molécule sur une surface [4].

### III.2.2 L'adsorption chimique (Chimisorption)

Le second type d'adsorption est la Chimisorption. L'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz conduit à la formation des liaisons chimiques (figure II-3). 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. Les énergies d'interaction sont élevées, généralement supérieure à 40 kJ/mol. 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 joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons.
- ∅ La liaison covalente.

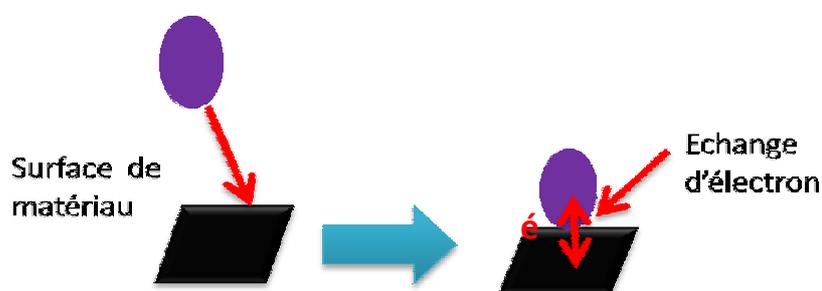


Figure II-3: Principe de la chimisorption d'une molécule sur une surface. [4]

### III.3 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.

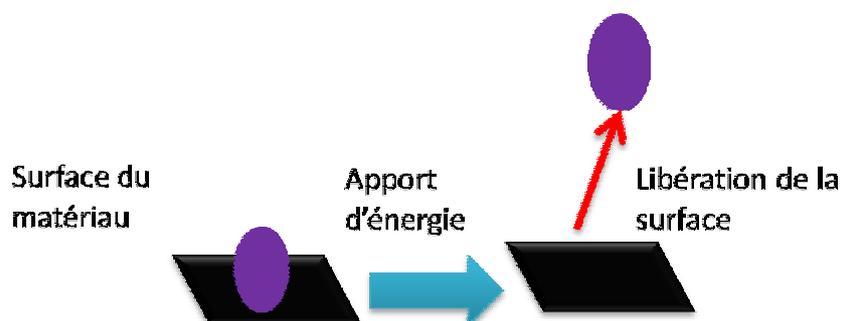


Figure II-4: Phénomène de désorption d'une molécule d'une surface [4].

#### IV Définition de l'humidité relative $H_R$

L'humidité relative est le rapport de la quantité d'eau contenue dans l'air sur la quantité d'eau maximale possible. L'humidité relative s'exprime en %. 100% correspond à un air saturé en vapeur d'eau.

$$H_r = \left[ \frac{P_v}{P_s(T)} \right] \cdot 100 (\%) \quad \text{II.1}$$

$P_v$ , pression de la vapeur d'eau.

$P_s(T)$ , pression de la vapeur d'eau saturée

L'humidité relative varie en fonction de la température. Elle baisse lorsque la température s'élève et augmente lorsque la température baisse [6].

#### V. L'action de l'eau sur les polymères

##### V.1 Les polymères hydrophiles

Les polymères hydrophiles possèdent des groupements réactifs qui fixent plus ou moins fortement les molécules d'eau (figure I-9) [6].

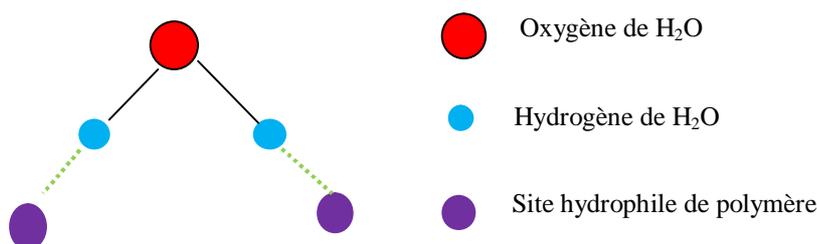


Figure II-5: Une molécule d'eau formant un « pont » entre 2 sites hydrophiles.

Gaudichet et al [1] formulent l'hypothèse que toutes les molécules d'eau dans ces polymères sont doublement liées à des sites de polymère, *i.e.* les molécules d'eau forment des « ponts » entre les sites hydrophiles du polymère (Figure I.5).

La prise d'eau d'un polymère est liée à son hydrophilie. Elle se détermine par la mesure de la teneur en eau, généralement exprimée en pourcentage massique. Celle-ci se mesure le plus souvent par gravimétrie.

Le tableau (II.3) suivant montre l'adsorption de l'eau par les fibres (laine, coton, polyamide et polyester). On remarque que la laine absorbe jusqu'à 35% de son poids, contrairement à la fibre polyester qui n'absorbe que 1% de son poids.

Les fibres	Le regain
laine	35%
coton	24%
polyamide	7%
polyester	1%

Tableau II-2 : Adsorption de l'eau par les fibres [8]

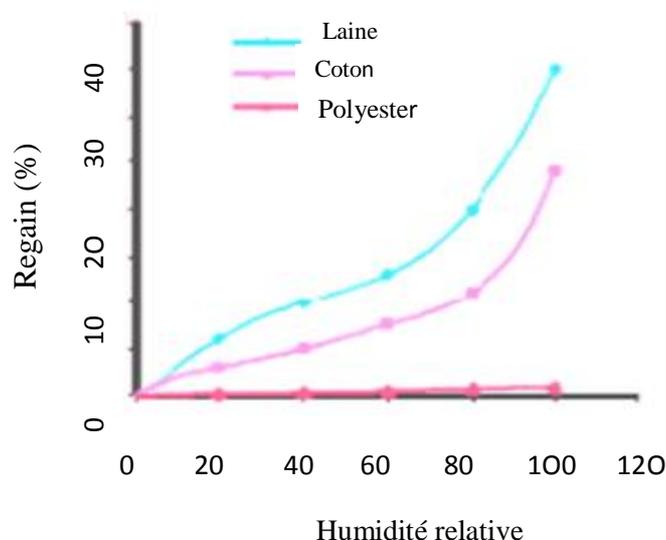


Figure II.6: L'eau adsorbée par les fibres en fonction de l'humidité relative [8].

La figure II.6 montre que la quantité d'eau adsorbée augmente avec l'augmentation de l'humidité relative de l'air. La quantité d'eau adsorbée par le polyester est très faible même avec l'augmentation de l'humidité relative.

## V.2 Effet de la plastification

Un effet de plastification est très visible dans le cas des polymères très hydrophiles (figure I-7). Lorsque les molécules d'eau pénètrent dans le réseau macromoléculaire, elles brisent des liaisons secondaires (liaison hydrogène) entre les groupes polaires portés par des chaînes voisines pour établir des liaisons préférentielles entre elles [7, 10].

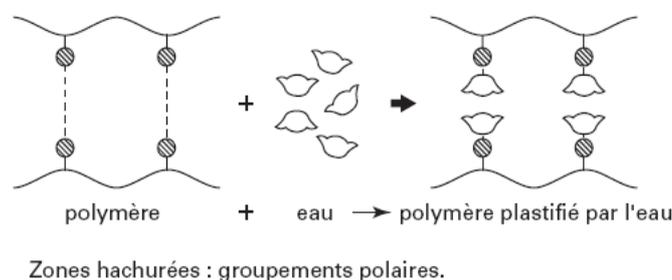


Figure II-7 : La plastification dans une macromolécule [10].

### V.2.1 Conséquences de la plastification

La présence d'eau dans le réseau macromoléculaire entraîne:

- Ø une diminution de la température de transition vitreuse  $T_g$ ;
- Ø un gonflement qui réduit les interactions inter-chaîne.

### V.3 Effet du gonflement

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 suivant :

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

Tableau II.2 : Gonflement longitudinal et radial de quelque fibre textile [2].

Pour expliquer l'adsorption d'eau, Feughelman [7] a décrit le modèle à deux phases pour la kératine  $\alpha$ . Cela consiste à considérer la fibre comme constituée de rubans cylindriques cristallins, relativement rigides et imperméables à l'eau (phase C de la figure II.8). Cette partie est entourée d'une matrice amorphe qui est hygroscopique et se déforme par l'adsorption de l'eau (phase M de la Figure I-8).

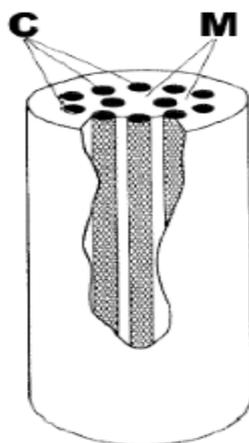


Figure II-8: Effet de l'eau sur les fibres kératinique [7].

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. De plus, ce modèle permet de considérer la laine comme un polymère semi- cristallin à deux phases [7].

La valeur du gonflement dépend du pourcentage des zones amorphes du matériau et du nombre des groupes réactionnels existant dans les différentes fibres. Le taux de gonflement est calculé par la relation suivante :

$$\text{Taux de gonflement} = \frac{(m_g - m_i)}{m_i} \times 100 \quad \text{II.2}$$

$m_g$  est la masse de la pastille gonflée.

$m_i$  est la masse initiale de la pastille (sèche)

#### V.4 Angle de contact de la laine avec l'eau

Pour connaître le caractère hydrophobe ou hydrophile d'un matériau on applique la technique de la mesure de l'angle de contact.

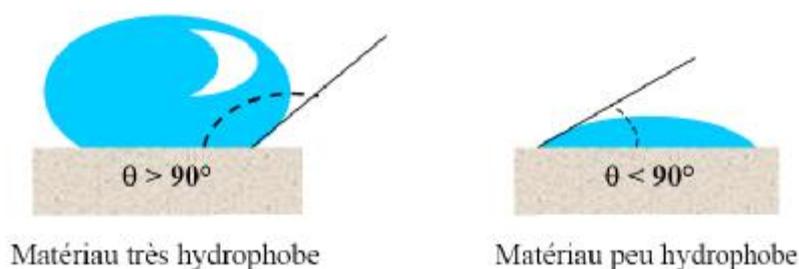


Figure II.9 : Evaluation du caractère hydrophobe d'un matériau avec la mesure de l'angle de contact  $\theta$  [7].

Cette technique consiste à déposer une goutte de liquide, en l'occurrence d'eau, sur la surface lisse d'un matériau et de mesurer l'angle  $\theta$  entre cette goutte et le matériau. Plus la valeur de  $\theta$  est élevée, plus le matériau présente un caractère hydrophobe [5].

La figure II.10 présentant les angles de contact de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{HfO}_2$  montre une nature hydrophile plus élevée sur les substrats  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , par rapport à  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{HfO}_2$  [8].

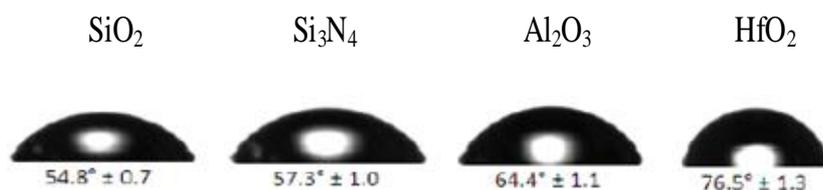


Figure II.10: Angle de contact  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{HfO}_2$  [12]

L'angle de contact des fibres de laine avec l'eau est de 119.2°. On peut donc conclure que la fibre de laine est un matériau très hydrophobe figure (I-11) [11].



Figure I.11: Représentation d'une goutte d'eau sur la laine [8].

La laine présente un caractère hydrophobe prononcé en surface mais elle est hygroscopique. 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 des gouttelettes est repoussée par l'extérieur (voir figure I.11) grâce notamment à la cuticule [5].

### V.5 Etat de l'eau dans les fibres kératiniques

La laine est un polymère semi cristallin, contient une phase cristalline et une phase amorphe. Dans la partie cristalline l'eau ne peut pas pénétrer par contre, la partie amorphe est sensible à l'eau.

La quantité d'eau adsorbée dépend de l'humidité relative et de la température du milieu. La figure I.12 montre l'adsorption et la désorption d'eau par la laine en fonction de l'humidité relative de l'air [5].

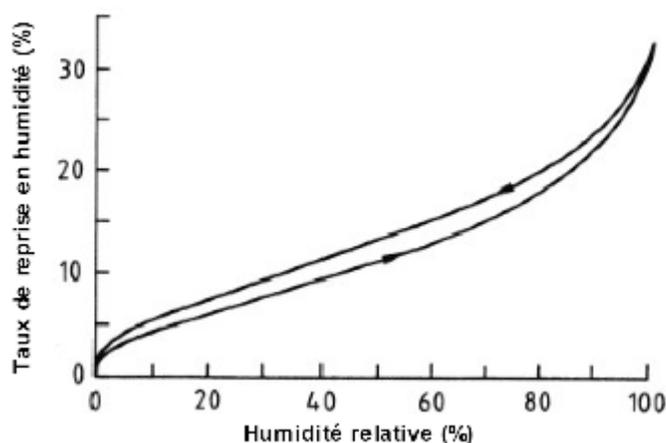


Figure I.12: Adsorption et désorption d'eau par la laine en fonction de l'humidité relative [7].

#### V.5.1 Les étapes d'adsorption de l'eau dans une structure kératinique

Les isothermes d'adsorption de l'eau traduisent l'évolution de la masse d'eau adsorbée (taux de reprise en humidité) en fonction de l'humidité relative à une température constante (figure I.13). On peut distinguer trois zones sur les isothermes de sorption [7]:

##### a) 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.

### b) 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.

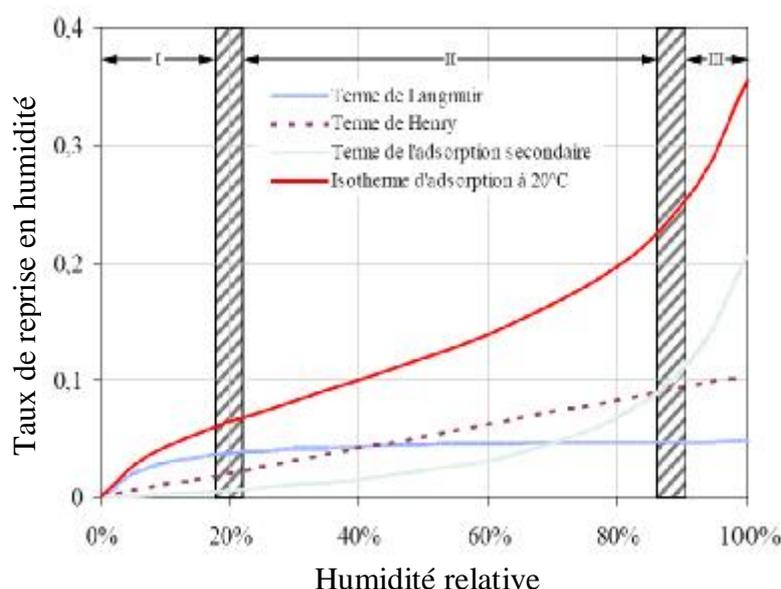


Figure II-13 : Isotherme d'adsorption de laine à 20°C [5].

### b) 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.

## V.6 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 subite à la transition vitreuse  $T_g$ . Cette température désigne le passage de l'état liquide caoutchoutique à l'état vitreux.

Comme la kératine est sensible à l'humidité, elle absorbe environ 15% d'humidité dans une atmosphère à 65% d'humidité relative. La transition vitreuse est donc fortement influencée par la présence de l'eau qui joue le rôle de plastifiant. Cette molécule va s'infiltrer entre les chaînes de polymère et les écarter, induisant ainsi une augmentation de volume libre qui facilite le mouvement des chaînes et diminue donc la température de transition vitreuse  $T_g$  du polymère [7].

### V.7 Effet de sorption de vapeur d'eau sur le changement de température

En 1987 Benjamin Thompson était parmi les premiers à étudier la capacité des fibres de laine à absorber et libérer la vapeur d'eau de l'atmosphère.

Ce phénomène produit un changement de température, l'énergie libérée s'appelle « la chaleur de sorption ». La figure I-14 montre que le dégagement de la chaleur et le changement de température dépendent de l'humidité relative.

En effet, l'augmentation de l'humidité (de 10% à 90%) entraîne une augmentation de température dans la laine qui dégage de la chaleur. Ceci explique pourquoi les vêtements en laine tiennent chaud lorsque l'humidité de l'air augmente [9].

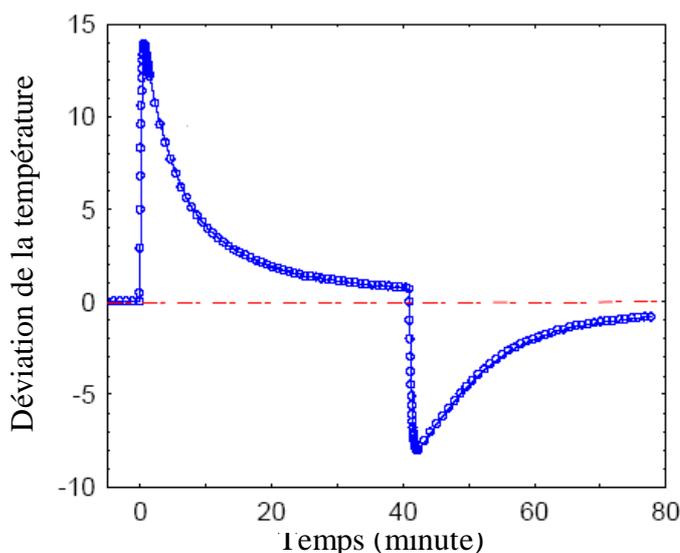


Figure II-14: Changement de la température avec l'humidité relative [12].

### V.8 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 le polymère. On peut citer :

- Ø une conductivité électronique correspond à un déplacement d'électrons.
- Ø 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. On conclut que dans la kératine, le processus de conduction était protonique [14].

### V.9 Phénomène de conduction protonique

Le courant électrique, quelle 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 [14]. McCafferty et al. [15] expliquent à travers ce schéma que lorsque la couche adsorbe une petite fraction d'eau (chimisorption et physisorption), cette couche va être immobile car elle ne présente pas des liens d'hydrogène formés entre les molécules d'eau dans cette couche.

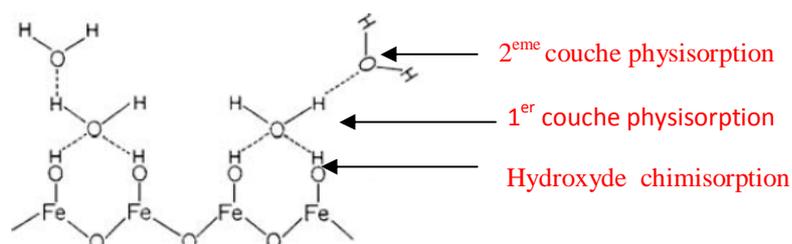


Figure II. 15: La conduction ionique [15].

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.15). 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 (figure II.16). Le processus de saut de proton entre les molécules d'eau adjacentes est connu sous le nom de réaction en chaîne de Grotthus par lequel le proton passe par effet tunnel 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 [15].

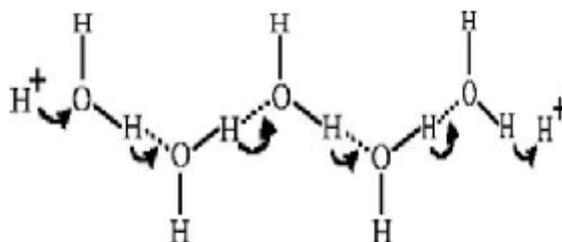


Figure II16: La conduction protonique [15].

## VI Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les propriétés moléculaire de l'eau et comment cette molécule peut engendre des modifications importantes dans la structure des fibres kératiniques, tout d'abord nous avons présenté le phénomène d'adsorption et la désorption ainsi la laine est un polymère semi cristallin adsorbe les molécules d'eau sous forme de vapeur à l'intérieur de la fibre alors que l'eau liquide est repoussée par l'extérieur de la fibre grâce, notamment, à la cuticule.

Nous avons présenté les étapes d'adsorptions de l'eau dans les fibres kératiniques et l'effet de sorption sur le changement de la température ainsi le phénomène de conduction dans les matériaux hygroscopiques.

**Bibliographie**

- [1] Grégory Marque. « *Absorption de l'eau par les polymères* ». Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, p34, 2009.
- [2] Moutsi Abdemal. « *Etude de l'influence de l'humidité sur les propriétés électrique de la surface d'un polymère.* ». Thèse de Magister, Université de Constantine.
- [3] Bhouri Naoufel « *Comportement thermodynamique et dimensionnel des matériaux textiles soumis à des variations des conditions climatiques* ». Thèse de Doctorat, Université de Nancy-France, pp24-26. 2009.
- [4] Cyril TROPIS. « *Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO<sub>2</sub> nano particulaire: Application à la détection de CO et CO<sub>2</sub>.* ». Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, pp 19,20. 2009.
- [5] Delphine Charrière « *Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons. Application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbon.* » 2009
- [6] Guermat Noubail. « *Etude du pouvoir d'absorption d'humidité de films minces déposés à partir de vapeurs d'hexamethyldisiloxane ( HMDSO ).* ». Thèse de Magister, pp 24-26. 2006.
- [7] 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* ». Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, pp 31-38. 2003.
- [8] David Cottle. « *Wool fiber properties, the Australian Wool Industry.* » [Http: //wwwpersonal.une.edu.au/dcottle2](http://wwwpersonal.une.edu.au/dcottle2) p 2. 2009.
- [9] VERDU Jacques. « *Action de l'eau sur les plastiques* ». Laboratoire de transformation et vieillissement des polymères». Laboratoire de transformation et vieillissement des polymères
- [10] Christelle reti. « *Procèdes d'élaboration des matériaux biosourcés à propriétés retard au feu amélioré. Application à l'acide polylactique.* » Thèse de Doctorat, Université de Lille, p35. 2009
- [11] Tsoi<sup>1</sup> W.Y.I., Kan<sup>1</sup>, C.W.M. Yuen<sup>1</sup> and T.B.Tang Nano « *Plasma Etching Hydrophilisation of Keratin* », Université de Hong Kong, p5. 2010.
- [12] Michael Leea, Nadia Zinea, Abdellatif Baraketa, Miguel Zabalab, Francesca Campabadalb, « *Novel capacitance biosensor based on hafnium oxide for interleukin-10 protein detection.* » 2011.
- [12] Phillip w. Gipson « *Effect of Wool Components in Pile Fabrics on Water Vapor Sorption, Heat Release and Humidity Buffering* ». Centre de développement de la technologie. USA. p12. 2011

[14] Liang-Tsé YU « *Conductivité en courant continu des substances macromoléculaire* »  
Université de Paris .1963.

[15] Zhi Chen and Chi Lu «*Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms*»  
Université de Kentucky, Lexington, Kentucky 40506, USA. p3. 2005

# CHAPITRE III

## LES CAPTEURS D'HUMIDITÉ

## I Introduction

Pendant ces dernières années les capteurs sont devenus primordiaux du fait de leurs nombreuses applications dans des domaines très variés allant de la recherche scientifique à l'observation de processus industriels. Dans ce contexte, ce chapitre est une synthèse de nombreuses informations sur les capteurs en général, en rappelant quelques étapes technologiques pour leur fabrication et puis, un intérêt particulier sera porté à l'étude des capteurs d'humidité et le principe de fonctionnement avec une description des matériaux qui sont sensibles à l'humidité pour l'amélioration de tels dispositifs.

## II Définition

Un capteur est un dispositif électronique capable de transformer une grandeur physique, chimique, biologique (mesure) en une grandeur électrique, généralement une tension ou un courant [1].

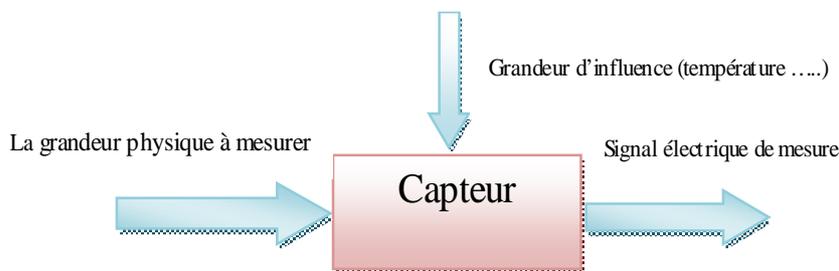


Figure III.1: Schéma synoptique d'un capteur.

Deux objectifs sont à la base des choix des capteurs. Le premier, consiste à réaliser des capteurs aux performances compatibles avec les contraintes industrielles, en termes de coût, de sensibilité, de stabilité, de rapidité et de sélectivité. Le deuxième objectif vise la compréhension des phénomènes de transfert de charges qui se produisent dans ces composants au moment de la détection.

## III Processus de fabrication des capteurs

Le procédé de fabrication des capteurs et des dispositifs microsystemes nécessitent la technologie standard de la microélectronique. Le choix du substrat et le nettoyage des échantillons, la photolithographie, la gravure et la métallisation. En ajoutant, une étape plus importante c'est le dépôt de matériaux en couche mince et le choix de la technique se base sur

la nature de film à déposer. Dans cette partie, nous développons l'ensemble des étapes technologiques nécessaires à la réalisation des capteurs [1].

### III.1 Les procédés de photolithographie

La photolithographie est l'étape technologique nécessaire pour transformer des motifs. Les motifs sont présents sur un masque. Le transfert se fait sur la résine photosensible étalée sur la surface où on veut imprimer les motifs.

Par l'insolation en utilisant les rayonnements UV, la résine exposée réagit et sa structure change, engendrant des modifications physico-chimiques. Il est alors possible d'enlever sélectivement soit les parties exposées, soit les parties protégées selon le type de résine exploitée.

Plusieurs résines photosensibles sont présentes sur le marché et parmi elles on trouve la résine positive (dont la partie exposée aux ultraviolets sera enlevées) et la résine négative (dont la partie exposée reste après le développement). D'autres résines sont standards CTD contient les deux types (positive est négative), sont dites réversible nécessite une étape de recuit supplémentaire et une insolation pleine plaque [1,2].

La figure III.2 présente les étapes de la photolithographie:

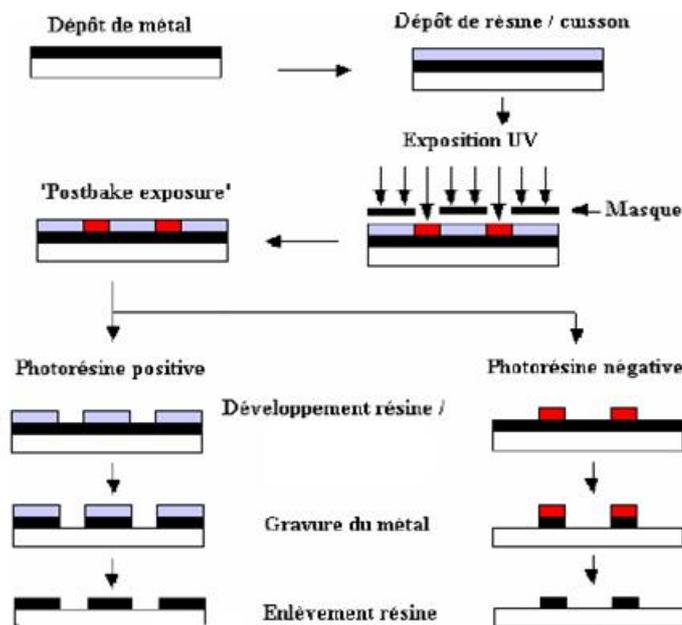


Figure III.2: Représentation schématique des étapes du procédé de photolithographie [2].

### III.1.1 Dépôt de résine par spin coating

L'opération consiste à déposer la résine photosensible sur le substrat par centrifugation. Cette résine permettra le transfert du dessin du masque sur le substrat. Le substrat étant fixé sur un plateau par un dispositif d'aspiration. La mise en rotation permet au matériau en solution de se répartir uniformément sur toute la surface du substrat grâce à la force centrifuge. La vitesse de rotation et l'accélération de la tournette sont les deux principaux paramètres qui font varier l'épaisseur de la résine (figure III) [4].

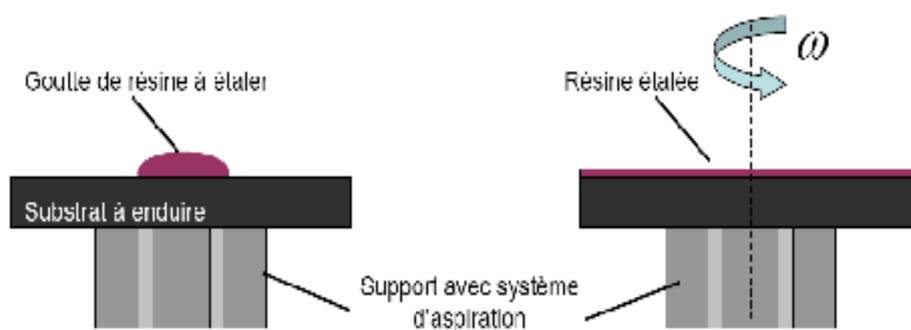


Figure III.3: Système de centrifugation [4].

### III.1.2 Cuisson de la résine

La cuisson s'effectue immédiatement après la centrifugation et consiste à sécher à chaud la couche de résine dans un four ou sur une plaque chauffante à environ 100 °C. Ce recuit réduit les solvants qui sont retenus fortement dans le polymère et permet également de réduire l'épaisseur de la couche de résine, améliorant ainsi l'adhésion, la photosensibilité et la résistance de la couche [4].

### III.1.3 Exposition UV - Transfert du masque

L'exposition aux UV ( $\lambda=320$  nm) ou à la lumière bleue ( $\lambda=436$  nm) provoque l'insolation des zones adéquates grâce à un masque. Une illumination en lumière ultraviolette induit un changement dans la solubilité de toutes résines lithographiques [4].

### III.1.4 Recuit après exposition (Post Exposure Bake)

Cette étape est optionnelle et n'est pas usuellement nécessaire si l'étape de cuisson est utilisée. Elle permet d'évaporer les solvants restants. L'opération consiste à recuire la résine après l'exposition à une température de 115 °C pendant 20 mn [4].

### III.1.5 Développement de la résine

Le bain de développement va dissoudre soit la partie de résine insolée dans le cas d'une résine dite positive, soit la résine non insolée dans le cas d'une résine négative. Dans le cas d'une résine positive on retrouve, après l'opération, exactement le même motif sur la couche gravée de la plaquette que sur le masque de départ. Par exemple, à un motif de métal sur le masque (correspondant à un motif opaque), correspond le même motif d'oxyde restant sur la plaquette après gravure. Dans le cas d'une résine négative, on obtient sur la plaquette le motif complémentaire [4].

### III.1.6 Gravure

La gravure est une méthode de transfert soustractive, c'est-à-dire que la structure est formée par un enlèvement de la matière non protégée par les masques. Cette attaque peut être réalisée en milieu liquide (gravure humide) ou en milieu gazeux (gravure sèche par plasma ou faisceau d'ions) [4].

#### III.1.6.1 Les différentes méthodes de gravure

##### a) La gravure humide

La gravure humide consiste en une attaque chimique en solution. Cette méthode exige l'immersion de l'échantillon dans la solution adaptée. En plus d'être très sélective vis à vis des matériaux du masque et du substrat, elle présente des vitesses de gravure élevées. La gravure humide est relativement simple à mettre en œuvre mais nécessite la manipulation de grands volumes de produits réactifs et corrosifs en phase liquide.

##### b) Gravure sèche

Les techniques de gravure sèche exploitent des mécanismes d'interaction entre le matériau à graver et des particules. Ces derniers sont, soit des particules neutres réactives, soit des particules chargées, générées par un plasma produit par une décharge dans des gaz à basse pression. Les mécanismes d'interaction sont de nature physique (pulvérisation de la surface par le bombardement d'ions énergétiques), ou de nature chimique (réactions particules-surface avec production de produits de gravure volatils) [4]. Le procédé de gravure sèche est le plus souvent utilisé car il permet un meilleur contrôle des paramètres, telle que la direction de la gravure. La figure III.4 montre une comparaison entre la gravure par attaque chimique et celle par gravure sèche [4].



Figure III.4: Comparaison entre les gravures sèche et humide.

## III.2 Les électrodes métalliques

Les électrodes permettent d'établir un contact électrique avec la couche active afin de mesurer sa conductivité (ou sa résistivité). Elles permettent la conduction des charges du matériau vers le circuit qui récupère le signal. Des électrodes sont optimales si elles établissent un bon contact ohmique avec la couche sensible et si elles favorisent le transfert du maximum de charges du matériau vers le circuit. Les paramètres qui entrent en jeu dans leur conception sont le matériau et la géométrie utilisés [3].

### III.2.1 Les matériaux pour les électrodes

Les métaux des électrodes doivent être de bons conducteurs, le choix se porte sur des métaux comme l'aluminium, l'or, le platine, le tungstène et le chrome. Ces métaux nécessitent des techniques de dépôts comme l'évaporation thermique, la pulvérisation cathodique [3].

### III.2.2 Géométrie des électrodes

La géométrie des électrodes a une influence sur la sensibilité et la sélectivité du capteur. De mauvaises électrodes peuvent faire un mauvais capteur même si le matériau sensible est bien adapté. De même, plus la surface de contact électrode/couche sensible est grande, plus la résistance mesurée est faible [3].

### III.2.3 Dépôts des électrodes par évaporation thermique sous vide

La métallisation nécessite l'utilisation du masque spécifique aux électrodes pour l'étape de photolithographie. Cette technique consiste à provoquer l'évaporation d'un métal sous vide en le chauffant jusqu'à sa température d'ébullition dans un creuset. Les atomes métalliques se propagent alors en ligne droite et se fixent sur la surface froide de l'objet à traiter. Le vide doit être suffisamment poussé pour que les atomes ne rencontrent pas de

particules pendant leur trajet. Pour cela, il faut que le libre parcours moyen soit bien supérieur à la distance qui sépare la cible et le filament de l'échantillon [6].

## IV Capteur d'humidité

L'humidité est un facteur très important dans l'industrie qui influe beaucoup sur les propriétés physico-chimique et biologique de la matière. Ces réactions sont dues à la nature polaire de l'eau. C'est pourquoi l'utilisation des capteurs d'humidité à film mince est devenue le standard industriel mondial pour connaître la valeur du taux d'humidité de l'air afin de la maintenir à une valeur fixée pour un bon fonctionnement des appareils.

### IV.1 Influence de l'humidité de l'air dans les secteurs industriels

L'influence de l'humidité est d'une importance primordiale dans divers secteurs, tels que :

- Ø L'agro-alimentaire où l'humidité joue un rôle dans l'altération de stocks.
- Ø Pharmaceutique où le taux d'humidité des produits sous forme de poudre doit être étroitement contrôlé.
- Ø L'industrie gazière où une pollution de gaz par l'humidité pouvant entraîner une réaction parasite et où des phénomènes de condensation et de givrage peuvent bloquer la distribution de gaz.
- Ø L'industrie des semi-conducteurs pour laquelle l'adsorption de molécules d'eau peut nuire à la réalisation des dépôts de couches minces.
- Ø L'électronique pour notamment la fiabilité des systèmes.

### IV.2 Historique

Les ancêtres des hygromètres apparaissent dès le milieu du XV<sup>ème</sup> siècle. Ils utilisent les propriétés hygroscopiques de certaines substances organiques (la laine ou l'éponge par exemple), qui lorsqu'elles absorbent de la vapeur d'eau, changent de masse, de forme, de longueur ou de couleur.

Puis en 1623, Santorio [17] décrit plusieurs hygromètres utilisant notamment une boule de plomb et une corde: plus l'air est humide, plus la corde se raccourcit, provoquant ainsi la montée de la boule dont le déplacement est suivi par une échelle graduée. Il faut attendre plus d'un siècle pour que de nouvelles améliorations apparaissent concernant ce type d'hygromètres. Horace Bénédicte de Saussure [17] met au point en 1781 le premier

hygromètre à cheveu de l'histoire. L'aiguille, reliée au cheveu, se déplace devant un cadran gradué. C'est ensuite en 1815, que Louis Joseph Gay-Lussac [17] réalise le lien entre les indications de l'hygromètre à cheveu et une échelle d'humidité relative. Les hygromètres à cheveu restent très utilisés jusqu'au XX<sup>ème</sup> siècle car ils sont simples, peu coûteux et relativement précis, bien que nécessitant un étalonnage régulier.

En 1819, John Frederic Daniell [17] invente un nouvel instrument d'hygrométrie composé de deux ampoules de verre reliées par un tube: l'hygromètre à condensation. Par la suite, plusieurs chercheurs l'améliorent et fabriquent un instrument très précis bien que nécessitant des manipulations très soigneuses à chaque mesure.

En 1825, après avoir repris plusieurs travaux, Ernst Ferdinand August [17] donne le nom de psychromètre à un nouvel instrument d'hygrométrie reposant sur le principe d'évaporation de l'eau, d'où cette nouvelle appellation. Pendant très longtemps, le psychromètre reste l'instrument de mesure de l'humidité utilisé dans l'abri météorologique.

### IV.3 Principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité

Le principe de fonctionnement d'un capteur d'humidité est basé sur la variation de l'impédance électrique (résistance ou capacité) dûe 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:

Les capteurs de type capacitif représentant 75% des capteurs d'humidité commerciaux, les capteurs résistifs et les capteurs hygrométriques [5].

#### IV.3.1 Les capteurs capacitifs

Le principe de détection de ce type de capteur, 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  $\epsilon_r$  induit une variation de capacité qui est directement mesurable. En rappelant que l'eau présente un constant diélectrique, de valeur élevée (80.1), elle provoque une fois absorbée dans le film de fortes variations de capacité. L'électronique de l'instrument mesure la capacité et affiche la mesure sous forme de valeur de l'humidité relative [5, 6].

La capacité entre deux électrodes planes (figure III.5) s'exprime par:

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d} \quad (\text{III.1})$$

Où  $\epsilon_0$ , représente la permittivité du vide,  
 $\epsilon_r$  représente la permittivité du matériau,  
 $S$  est la surface des électrodes,  
 $d$  est la distance séparant les deux électrodes.

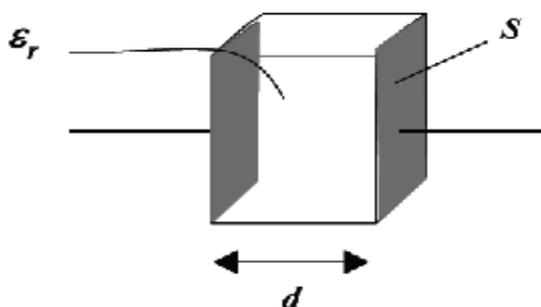


Figure III.5: Condensateur plan.

La géométrie la plus utilisée dans les dispositifs capacitifs intégrés est le réseau d'électrodes inter-digitées car elle permet de maximiser la surface de détection en contact direct avec l'environnement à caractériser [5, 7].

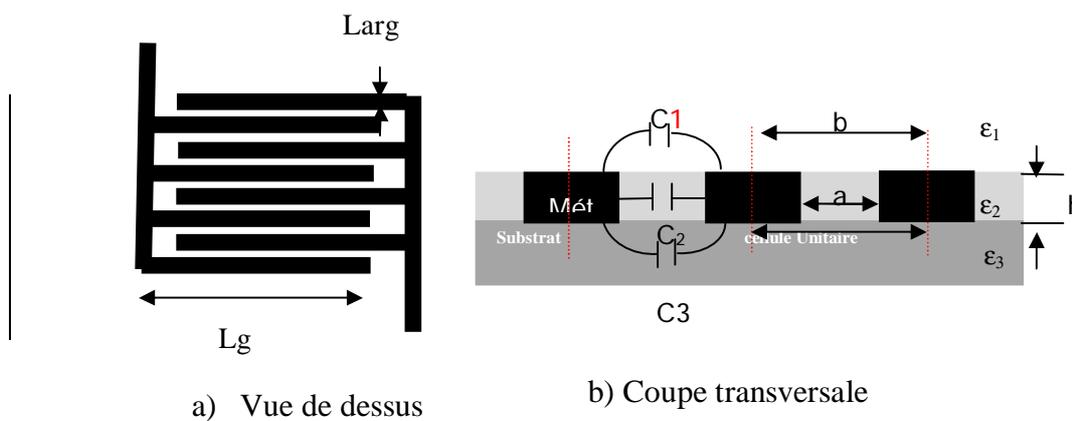


Figure III.6: Structure capacitive inter-digitée.

Dans littérature on trouve plusieurs formules pour calculer la capacité des électrodes inter-digitées à partir d'une cellule unitaire. N. Angkawisittpan [19] montre à partir de la figure (III.6.b) un calcul pour cette capacité inter-digitée.

$$C = C_{uc} (N - 1) L \quad \text{III.3}$$

$$C_{uc} = C_1 + C_2 + C_3 \quad \text{III.4}$$

$$C_1 + C_3 = \epsilon_0 \left( \frac{\epsilon_1 + \epsilon_3}{2} \right) \frac{K(\sqrt{1-k^2})}{K(k)} \quad \text{III.5}$$

$$C_2 = \epsilon_0 \epsilon_2 \frac{h}{a} \quad \text{III.6}$$

$$k = \frac{a}{b} \quad \text{III.7}$$

N, Nombre d'électrodes.

$\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ , respectivement la permittivité relative du gaz, de la couche sensible, et du substrat  
 $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  (f.m<sup>-1</sup>) 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<sup>er</sup> ordre.

### IV.3.2 Les capteurs résistifs

Les capteurs résistifs sont basés sur le changement d'impédance d'une couche sensible entre deux électrodes après absorption de l'humidité. Le circuit électrique est simple et de faible coût de fabrication [8].

La résistivité est simplement donnée par la formule:

$$r = \frac{R_s S}{L} \quad \text{III.9}$$

Où R est la résistance de l'échantillon, S est la surface des électrodes, L est la distance entre deux électrodes métalliques.

### IV.3.4 Capteurs hygrométriques

Ce principe est historiquement le premier utilisé pour évaluer le taux ambiant d'humidité. La transduction repose sur la déformation d'un solide: membrane, cheveu... après absorption de l'humidité. Dans le cas du cheveu, l'absorption de l'humidité provoque un effet de gonflement qui se traduit essentiellement par une variation de la longueur qui va être transmise à une aiguille ou une pointe d'enregistrement par une transmission spéciale [6].

#### IV.4 Le choix de la couche sensible

Depuis 1938, les capteurs d'humidité ont été améliorés et devenus importants, en offrant multiples avantages dans les différents domaines (physique, chimique, industriel, médical et agricole). En effet, le développement de ces dispositifs s'intéresse à la recherche de nouvelles couches sensibles pour l'élaboration de ce capteur. Les couches sensibles doivent être hydrophiles et hydrophobes au même temps, insoluble dans l'eau, capable d'adsorber les molécules d'eau sous forme de vapeur avec une désorption rapide, et doivent avoir en plus un comportement stable chimiquement et thermiquement. Toutes ces propriétés permettent au capteur d'avoir une petite hystérésis, une haute sélectivité, et une sensibilité élevée.

Aujourd'hui, nous trouvons dans la littérature et dans le marché divers capteurs d'humidité selon la couche sensible qui peut être de différente nature, inorganique (silicium poreux), la céramique poreuse et les polymères [9, 10].

#### IV.5 Intérêt des polymères

Les polymères sont largement exploités en tant que couche sensible du fait des avantages qu'ils apportent à la mise en œuvre technologique. En terme de fabrication et de coût, le nombre d'étapes d'obtention de la couche sensible est simplifiée par rapport aux systèmes inorganiques à base d'oxydes. De plus, les couches polymères présentent l'intérêt d'une capacité d'adsorption plus grande que les céramiques et de manière totalement réversible [9].

#### IV.6 Différents types de capteurs d'humidité

Selon le matériau utilisé comme matière de base pour la fabrication des capteurs d'humidité, on peut distinguer trois types de capteurs.

##### IV.6.1 Capteur d'humidité en Si poreux

Le silicium poreux est d'un grand intérêt pour les domaines des capteurs du fait de la grande surface de contact dont il dispose pour l'interaction entre stimulus et partie sensible figure (III.7). Ainsi, il utilise comme élément sensible pour des capteurs de gaz, d'humidité, biologiques (enzymatique) et chimiques. Il a servi aussi dans le domaine photovoltaïque pour la réalisation de couches antireflet [8,11].

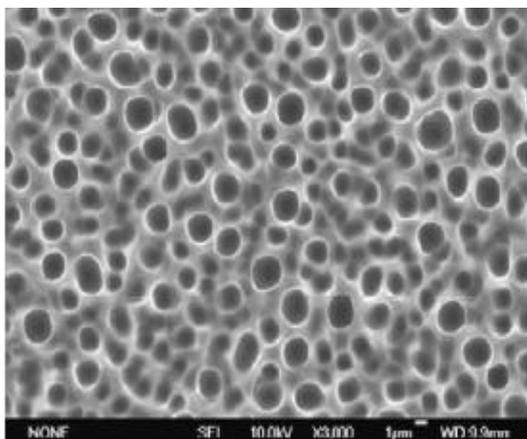


Figure III.7: La morphologie du Si poreux [8].

#### IV.6.1.1 Principe d'un capteur d'humidité capacitif en Si poreux

Le principe du capteur repose sur un dépôt d'électrodes métalliques Cr/Au/Cr à la surface d'une couche de Si poreux épaisse de 1  $\mu\text{m}$ . L'électrode consiste en un trame de la couche métallique. Une thermistance est incluse pour permettre l'évacuation de l'humidité. Le silicium poreux a été obtenu avec une solution d'acide fluorhydrique à 50 % et une densité de courant 20 mA/cm<sup>2</sup>. La sensibilité obtenue entre 20 et 95 % R<sub>H</sub> [8].

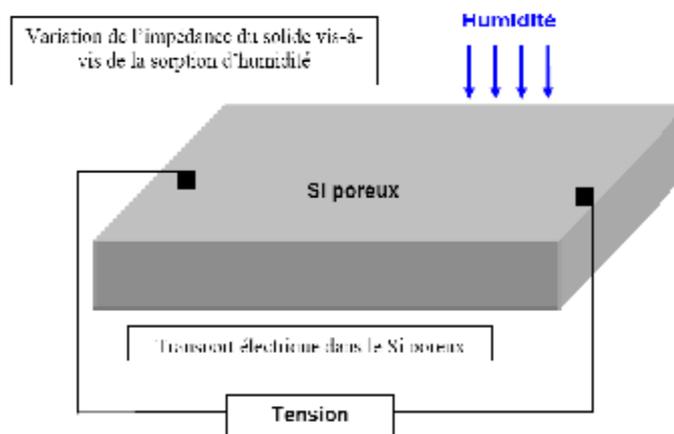


Figure III.8: Capteur d'humidité à base de Si poreux [8].

Le capteur d'humidité en silicium poreux rencontre plusieurs problématiques [8]:

- ∅ Les propriétés électriques macroscopiques d'un matériau poreux où les diamètres poreux et distance inter pores sont de l'ordre du nanomètre.
- ∅ La sorption d'humidité par le solide poreux ou la relation entre le taux d'humidité présent dans l'atmosphère et la quantité d'humidité retenue par le solide ; cela englobe

les problèmes d'hystérésis rencontrés lors du retour à un faible taux d'humidité après avoir exposé le matériau à un niveau d'humidité élevé.

#### IV.6 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. Le faible coût, la résistance élevée à l'attaque chimique et à la contrainte mécanique, la stabilité thermique, la réponse rapide et la résistance à la corrosion rendent les céramiques fortement prometteuses pour être utilisés comme sondes d'humidité. Néanmoins, ce type de sonde présente l'inconvénient de la faible sensibilité et le manque de la réversibilité dus à la sorption chimique des molécules d'eau [9,12].

##### IV.6.2.1 Capteur d'humidité à base de $Al_2O_3$

L'oxyde d'aluminium, généralement désigné sous le nom de l'alumine, ce matériel est le plus répandu dans la famille de la céramique.  $Al_2O_3$  poreux utilisé comme un film sensible à l'humidité, est un bon candidat pour la fabrication des capteurs d'humidité [9,13].

Chakraborty et al montre à travers cette figure (III) que la capacité augmente lentement pour les faibles valeurs d'humidité relative et augmente rapidement pour les valeurs d'humidité plus élevées.

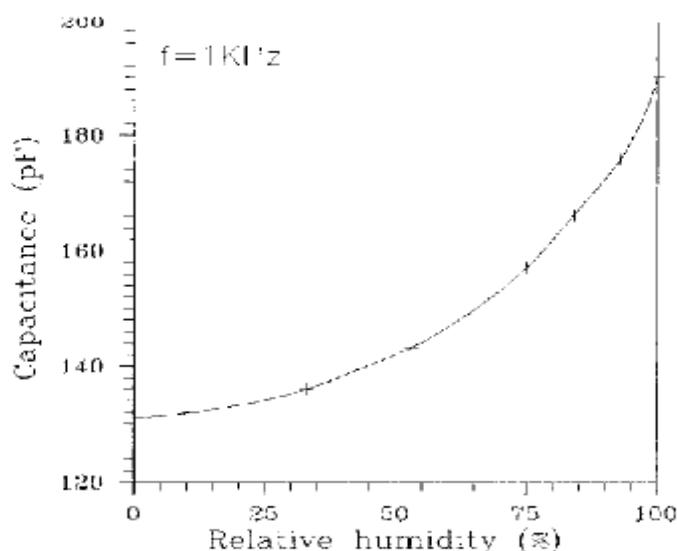


Figure III.9: La capacité en fonction de l'humidité relative d'un film sensible  $Al_2O_3$ [18].

Le changement de la capacité de Film d' $Al_2O_3$  avec la variation de l'humidité relative n'est pas linéaire, l'adsorption de la vapeur d'eau est effectuée par les pores du film d' $Al_2O_3$

### VI.6.3 Capteur d'humidité à base de polymère

Les sondes polymères sont classifiées en deux types : la sonde capacitive, qui utilise le polymère comme une couche mince hydrophile est maintenant largement répandue sur le marché. Cependant, elle exige des circuits électriques très compliqués puisque la variation de la capacité est très faible. Bien que pour les autres types de capteurs qui sont les sondes polymères résistives, le circuit électrique est simple et de faible coût de fabrication, mais ce genre de capteur (résistif) possède quelques inconvénients tels que le manque de fiabilité et la mauvaise hystérésis due à la nature du polymère et son mécanisme de conduction ionique [9]. Poly carbonate, cellulose acetate et polyester sont des polymères poreux figure (III.10) sensibles à l'humidité utilisée par Bozhi Yang et al comme des couches active pour la réalisation des nano capteurs d'humidité [15].

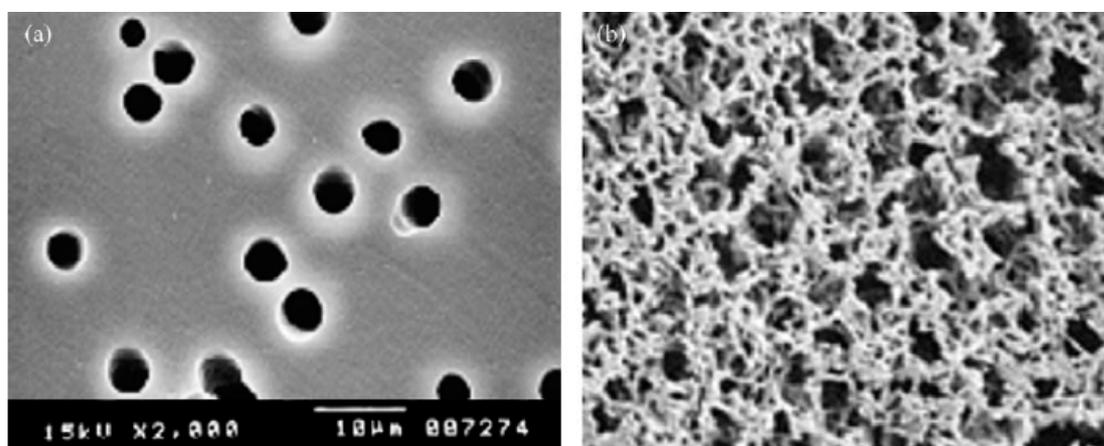


Figure III.10: image MEBE des matériaux sensible nanoporeux (a) Polycarbonate , (b) polyester [15].

Le tableau suivant montre les propriétés de ces films.

Films poreux	Résistivité ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Constante diélectrique à 1MHz	Diamètre des pores (nm)	L'épaisseur ( $\mu\text{m}$ )
✓ Polycarbonate	$5 \cdot 10^{12}$	5	200	10
✓ Cellulose acetate	$10^{14}$	2.9	200	125
✓ Nylon	$10^{13}$	3.4	100	110

Tableau III.1 : Propriété des membranes nano poreux en polymère [15].

La figure III .11 présente la variation de la résistance en fonction de l'humidité relative des lorsque l'humidité relative change entre 39 – 100% la résistance change ( $300\text{G}\Omega$ - $2\text{G}\Omega$ ), ( $1612\text{G}\Omega$ - $2\text{G}\Omega$ ) et ( $1389\text{G}\Omega$  - $15\text{G}\Omega$ ) pour les couches de Polycarbonate, Cellulose acétate et polyester respectivement.

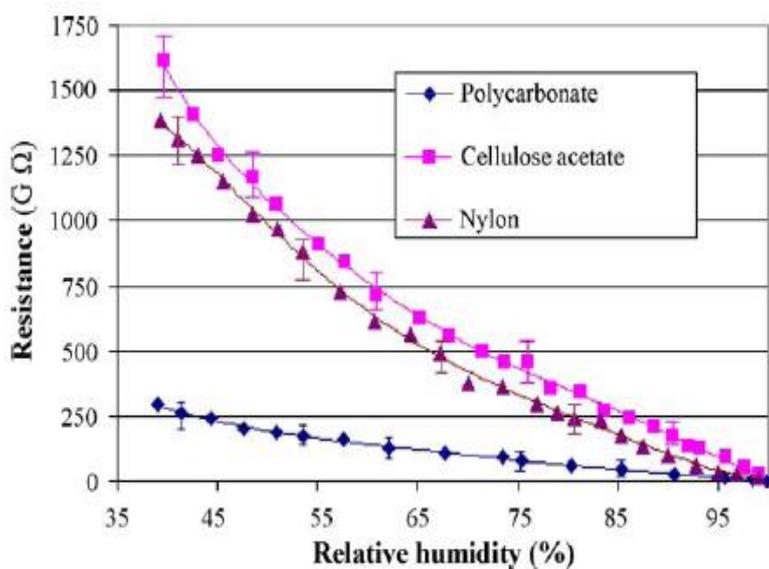


Figure III.11: Mesure de la résistance en fonction de l'humidité relative des capteurs à base de Polycarbonate, Cellulose acetate et Nylon à  $T= 25^{\circ}\text{C}$  [15].

#### IV.6 .3.1 Capteur d'humidité à base de film d'hexamethyldisiloxane

Le film hexamethyldisiloxane (HMDSO) élaboré à partir d'un monomère de la famille des organosiliciés, possèdent des propriétés intéressantes, une bonne transparence, une bonne adhérence sur divers substrats ainsi qu'une bonne propriété thermique

Le film est déposé par la technique PE CVD (dépôt par voie chimique assistée par plasma à basse fréquence). La couche sensible a été déposée sur des interdigitées en aluminium évaporé sur de substrat en verre. Avant le dépôt des couches sensibles, les deux extrémités des doigts sont reliées à des fils en cuivre au moyen d'une colle conductrice afin de polariser le capteur après le dépôt [16].

La structure obtenue correspond à un capteur d'humidité du type résistive, est schématisée sur la figure III.12.

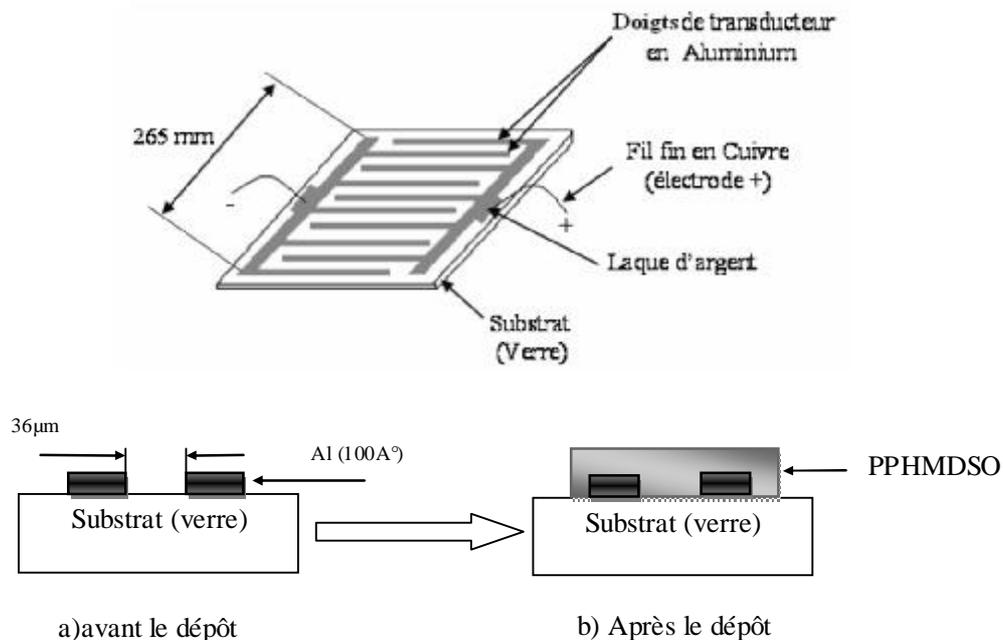


Figure III.12: Structure du capteur de molécules d'eau [16].

La détection électrique est basée sur les changements de l'impédance due à l'absorption des molécules de l'eau.

La figure (III.13) présente l'évolution de la réponse en impédance du capteur d'humidité en une absorption et de désorption mode en fonction de  $H_R$ .

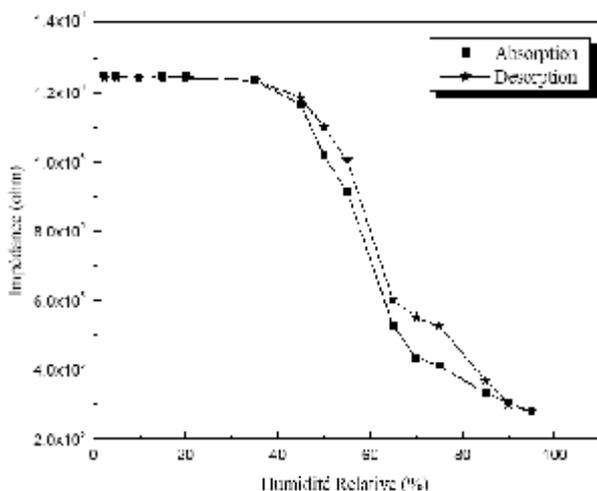


Figure III-13: Evolution de la réponse en impédance du capteur en fonction de  $H_R$  [16].

Entre 2.5 et 20% de  $H_R$ , les mesures montrent que la couche déposée était peu sensible à la présence des molécules d'eau. Le capteur élaboré à base de vapeur HMDSO ne montre aucun changement visible de l'impédance électrique, dont la valeur de ce dernier été aux environs de

$10^6 \Omega$ . Le comportement d'insensibilité observé pour les faibles taux d'humidité RH. Cependant lorsque le taux d'humidité augmente au delà de 40%, la valeur de l'impédance électrique décroît jusqu'à atteindre une valeur minimale de  $10^4 \Omega$ . Lorsque les chaînes des films deviennent suffisamment hydratées (mouillées), on obtient une saturation dans les valeurs de l'impédance [16].

## **V Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les notions physiques nécessaires pour bien comprendre les mécanismes d'un capteur, en commençant par une définition d'un capteur ensuite le processus de fabrication ce qui concerne la photolithographie, gravure et la métallisation ont été détaillés

Notre domaine d'étude concerne les capteurs l'humidité pour cela nous avons présenté d'abord l'effet d'humidité sur l'environnement ainsi sur la sécurité des industries

Le choix de la couche sensible est très important sur la quelle se déroule les réactions chimisorbtion et physisorbtion ce qui permet l'amélioration de la sensibilité et la sélectivité des capteurs ensuite un aperçu sur les capteurs d'humidité à base de silicium poreux, céramique et polymère.

**Bibliographie**

- [1] SELLA Xavier MOGHRABI Florian « *La fabrication des écrans à cristaux liquides à matrice active : l'amélioration visent à diminuer les couts pour prendre les grands formats accessibles un public plus large* »
- [2] Webster James. R « *Thin Film Polymer Dielectrics for High-Voltage Applications under Severe Environments*» Master en science. 1998.
- [3] Yoboue N'Goran Pamela Marie Josephe « *Etude technologique pour l'amélioration des performances d'un capteur de gaz à oxyde métallique* » Thèse de Doctorat, Université de Toulouse 2010
- [4] Joel Briones Hernandez « *Anisotropie magnétique induite par modulation de surface et étude de la propagation de parois de domaines dans des nanostructures magnétiques* ». Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy.
- [5] Laurent Elisabeth « *Matériaux mésomorphes à empreinte moléculaire pour le développement d'un capteur* » Thèse de doctorat à l'université de Toulouse.2008
- [6] Isabelle BORD « *Etude d'un capteur capacitif différentiel pour la détection de pluie* » Thèse de doctorat. Université de Bordeaux 1. 2006
- [7] Elias FAYAD. « *Caractérisations optiques, morphologiques et électriques Caractérisations optiques, morphologiques et électriques d'oligoanilines : Application pour les capteurs* » Thèse de Doctorat, Université de Nantes, 2002.
- [8] Pellet Claude « *Capteur d'humidité en Si poreux pour la fiabilité des Systems in Package* » Thèse de doctorat à l'université de BORDEAUX1. 2008
- [9] Zhi Chen, Chi Lu « *Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanism*» Université Kentucky. USE.2005
- [10] Sakai.Y, Y. Sadaoka, M. Matsuguch «*Humidity sensors based on polymer thin films*» Département de chimie, faculté énergétique, japon, 1996.
- [11] Corrina Thompson «*Development of Chemical Gradients across, porous Silicon Sensors* » Thèse de Doctorat, Université de Auckland, 2009.
- [12] Arshaka. K, K.Twomey et D.Egan « *A Ceramic Thick Film Humidity Sensor Based on MnZn Ferrite*» Département national de la technologie Park, Université de Limerick, Ireland. 2002.
- [13]Yong-Ho Kim, Joon-Young Lee, Yong-Jung-Hyun Kim. «*A Highly Sensitive Humidity Sensor Using a Modified Polyimide Film*» Département de chimie. Université de Yonsei. Koury. 2004.

- [14] Ji-Hong Kim, Byung-Moo Moon , Sung-Min Hong «*Capacitive humidity sensors based on a newly designed interdigitated electrode structure*» Université de Korea .2011
- [15] Bozhi Yang, Burak Aksak, Qiao Lin, Metin Sitti «*Compliant and Low-cost Humidity Sensors using Nano-porous Polymer Membranes* » Département mécanique. Université de Pittsburgh. 2006
- [16] Guermat Noubail « *Etude du pouvoir d'absorption d'humidité de films minces déposés à partir de vapeurs d'hexamethyldisiloxane ( HMDSO )* » Université de Constantine 2006
- [17 ]Mylène Civate et Flavie Mandel - ENM « mesure de l'humidité ». Fiche descriptive sur les instruments de mesure météorologique -Version 1.0 - décembre 2008
- [18]Supratic Chakrabort, Kohtaro Nemoto, Kazuhiro Hara and PT Lai«*Moisture sensitive field effect transistors using SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gate structure*» Université de Tokyo Denki p2. 1998
- [19] Angkawisittp. N, T.Manasri «*Determination of sugar content in sugar solutions using Interdigital Capacitor sensor*». Université de Mahasarakham, p 9. 2012.

**CHAPITRE IV**

**MÉTHODES  
EXPÉRIMENTALES**

## I. Introduction

Ce chapitre est scindé en deux parties, la première partie présente la description des techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'angle de contact, ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour la caractérisation diélectrique et électrique qui permet de mesurer la réponse du capteur à des variations de l'humidité relative  $H_R$ . La Deuxième partie comporte deux objectifs, le premier est consacré à l'extraction de la kératine par l'hydrolyse alcaline, ensuite la formulation des films plastifiés kératiniques et d'effectuer les caractérisations structurelles et chimiques afin de connaître la morphologie et les propriétés de ces films. Le deuxième objectif est l'application du produit obtenu comme couche active pour la réalisation d'un capteur d'humidité à structure inter-digitée. Nous avons également étudié l'évolution des caractéristiques électriques avec la variation de l'humidité relative.

### *Partie A: Méthodes expérimentales*

#### I Description des matériaux utilisés et des dispositifs expérimentaux

##### I.1 Généralités et objectifs

Les matières d'origine kératinique sont, la laine, les plumes, les cheveux, les cornes etc..., en rappelant que tous ces déchets contiennent plus de 90% de kératine. L'étude bibliographique effectuée à cet effet a montré que la kératine est une protéine fibreuse très particulière et parmi les polymères semi cristallins, possédant de nombreux ponts disulfures qui lui confèrent sa stabilité et sa résistance aux agressions chimiques ; elle présente un caractère hydrophile sans dissoudre dans l'eau. Grâce à toutes ces caractéristiques, nous avons pensé que cette matière pouvait servir à la mise au point de nouvelles couches actives pour la fabrication des capteurs d'humidité.

##### I.2 Le choix de la matière de base

Dans ce travail, nous nous sommes basés sur la laine comme source kératinique. Ce choix est justifié par le fait que c'est la matière la plus utilisée par de nombreux chercheurs pour caractériser la kératine et de plus, elle se trouve en abondance sur le marché [10].

### I.3 Le choix de la méthode d'extraction

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 comme d'autres agents d'extraction comme l'acide thioglycollique.

Dans notre travail, nous nous intéressons à l'extraction de la kératine par hydrolyse alcaline en utilisant NaOH. 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 [6].

### II.1 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 :

- Ø La microscopie électronique à balayage MEB [1].
- Ø La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) [1].

Le principe de ces techniques n'est pas présenté dans ce chapitre mais figure dans l'annexe

- Ø L'angle de contact [1, 2].

#### II.1.1 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. Le microscope utilisé dans ce travail est de type Philips ESEMXL30. Il a principalement servi à l'observation des fibres de laine et de l'aspect des films déposés.



Figure IV.1 : Photo de l'appareil MEB utilisé

### II.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge ( $4000\text{ cm}^{-1}$  -  $400\text{ cm}^{-1}$ ) ( $2.5\text{ }\mu\text{m}$ – $25\text{ }\mu\text{m}$ ), 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. Les spectres obtenus par analyse FTIR sont enregistrés dans une gamme spectrale  $400\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ .



Figure IV.2 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

### II.1.3 Angle de contact

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide plane, l'angle entre la tangente à la goutte au point de contact et la surface solide est appelé angle de contact ( $\theta$ ). Il est généré par combinaison de la tension de surface d'un liquide et de l'énergie libre de surface du solide. La mesure de cet angle nous donne trois types d'informations:

- Ø L'utilisation de l'eau pour mesurer l'angle de contact donne une information directe sur le caractère hydrophobe ( $\theta > 90^\circ$ , faible énergie de surface) ou hydrophile ( $\theta < 90^\circ$ , grande énergie de surface) de la surface. Le mouillage total est obtenu quand l'énergie libre de surface est égale ou supérieure à la tension de surface. Dans ce cas, l'angle de contact est voisin de zéro.
- Ø L'utilisation de plusieurs liquides différents permet d'accéder à l'énergie libre de surface avec ses différentes composantes chimiques.
- Ø La mesure de l'hystérésis entre l'angle à l'avancée de la goutte et à son retrait nous renseigne sur la non homogénéité physique (rugosité) ou chimique de la surface [1, 2].

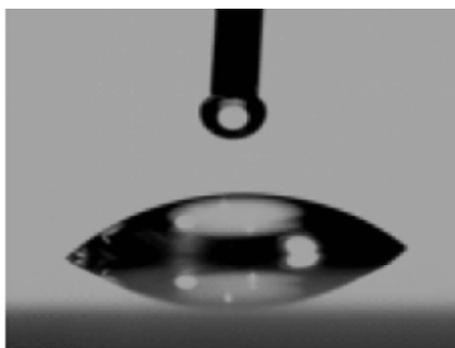


Figure IV.3: Image enregistrée lors de la mesure angle de contact

### II.1.3.1 Principe de la technique

Une goutte d'eau ionisée est déposée à l'aide d'une micropipette de 1  $\mu\text{l}$  sur la surface de l'échantillon à analyser, l'image du profil de la goutte est capturée par un PC via une caméra, et un logiciel est utilisé pour le calcul de l'angle de contact (Figure IV.4).

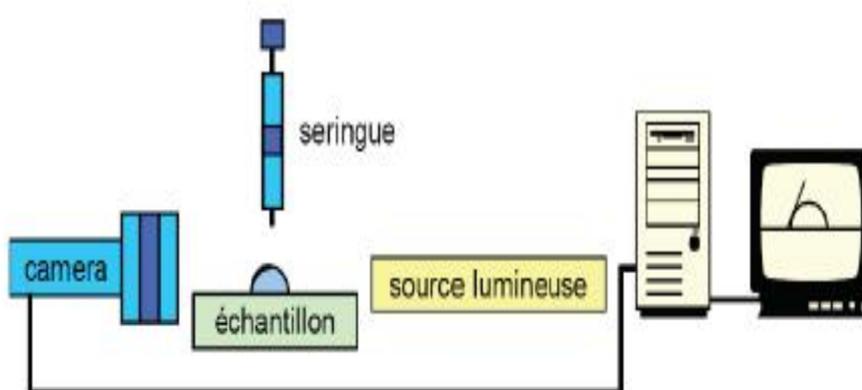


Figure IV.4: Schéma du dispositif de mesure de l'angle de contact.

La forme d'une goutte (angle  $\theta$ ) à la surface d'un solide est régit par l'équation de Young (1):

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta - \gamma_{SV} = 0 \quad \text{III.1}$$

Où  $\gamma$  représente les tensions interfaciales solide- liquide  $\gamma_{SL}$ , solide-vapeur  $\gamma_{SV}$  et liquide - vapeur  $\gamma_{LV}$

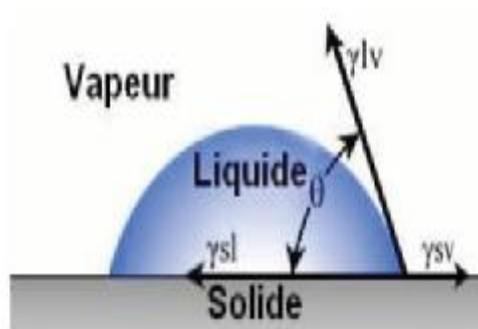


Figure IV.5: Schéma représentant les différentes forces intervenant dans l'angle de contact [2].

### III Mesure des propriétés diélectriques

Les mesures des propriétés diélectriques ont été effectuées à l'aide d'un impédance-mètre HP 4284A (voir figure IV.6). Cet appareil nous a permis de mesurer la capacité (C), la résistance (R) et les pertes diélectriques directement affichées sur l'écran des films obtenus (voir figure IV.6).



Figure IV.6: Photo de l'appareil de mesure des propriétés diélectriques.

La spectroscopie d'impédance consiste à appliquer, sur un échantillon placé entre deux électrodes métalliques (figure IV. 7) une tension sinusoïdale, créant ainsi un champ électrique alternatif. Celui-ci produit des phénomènes de polarisation de dipôles qui vont osciller à la même fréquence mais avec un déphasage [3, 4].

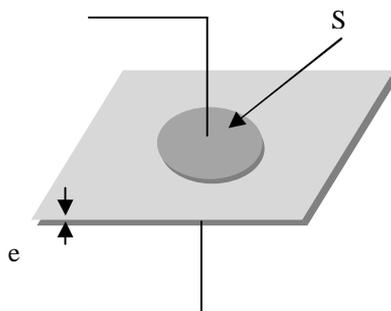


Figure IV.7: Schéma d'un condensateur plan.

La permittivité relative  $\epsilon_r$  est déterminée par la relation suivante:

$$\epsilon_r = \frac{e \times c}{S \times \epsilon_0} \quad \text{III.2}$$

Où :

C est la capacité mesurée (F).

e est la distance entre les deux électrodes (m).

S est la surface de l'électrode (m<sup>2</sup>).

$\epsilon_0$  est la permittivité du vide  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^9$  F/m.

#### IV Etapes de réalisation du capteur d'humidité

Les électrodes sont réalisées par un procédé de photolithographie par masque.

##### IV.1 La structure choisie

Les structures inter-digitées sont très répandues et trouvent des applications dont le motif (largeur, écart entre les électrodes, longueur) est répété périodiquement.

Il en résulte deux électrodes en forme de "peignes" imbriquées l'une dans l'autre. Les "branches" des "peignes" formées par chacune des électrodes sont parfois appelées "doigts" (ou digits en anglais).

Afin de réaliser des masques d'une structure inter-digitée, il faut prendre en considération les caractéristiques suivantes:

- Ø La largeur du doigt.
- Ø l'espacement entre les doigts.
- Ø la surface active totale.

Ø le nombre de doigts.

## IV.2 Réalisation des circuits imprimés

Cette opération est effectuée dans notre laboratoire en utilisant un circuit imprimé comme support isolant en époxy.

### IV.2.1 Dessin des masques

Nous avons choisi de réaliser une structure inter-digitée, en traçant la géométrie de l'électrode sur le Word et nous avons effectué l'impression sur un papier calque avec une imprimante laser.

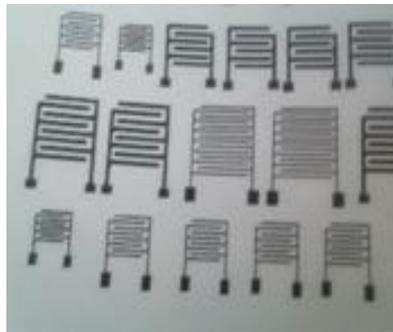


Figure IV.8: Les structures inter- digitées réalisées.

### IV.2.2 Développement

Les masques de la figure IV.8 sont déposés sur un circuit imprimé et le transfert est effectué avec une insoleuse, la résine ayant été exposée aux UV est éliminée avec une solution de KOH. Les zones de cuivre sont alors attaquées chimiquement par le chlorure de fer.

### IV.2.3 Caractéristique électrique de substrat Epoxy

Le tableau ci-dessous regroupe les caractéristiques de l'Epoxy.

Matériau de substrat	épaisseur	Absorption de l'humidité	Constante diélectrique	Perte diélectrique	Résistivité surfacique
Epoxy	1.60mm	0.1%	3 ,9	0,02 à 1 MHz, 0,01 à 1 GHz	$2 \times 10^5 \text{ M}\Omega$

Tableau IV.1 Caractéristique de l'Epoxy [5]

### IV.3 Caractéristique courant-tension

#### IV.3.1 Description du dispositif de mesure

La caractérisation électrique I-V en polarisation directe et inverse a été réalisée en utilisant une source de tension modèle ITEC 6121 (V max est de 20V) à une fréquence de 50 Hz avec un picoammètre, model Keithley 6485. Les caractéristiques I (V) sont tracées directement grâce à un logiciel installé sur l'ordinateur (Lab-View). L'analyse est effectuée dans une enceinte étanche, les mesures d'humidités ont été faites à l'air ambiant, les solutions salines, gel de silice, et l'eau.

La figure IV. 9 ci-dessous présente un schéma des composants du dispositif expérimental.

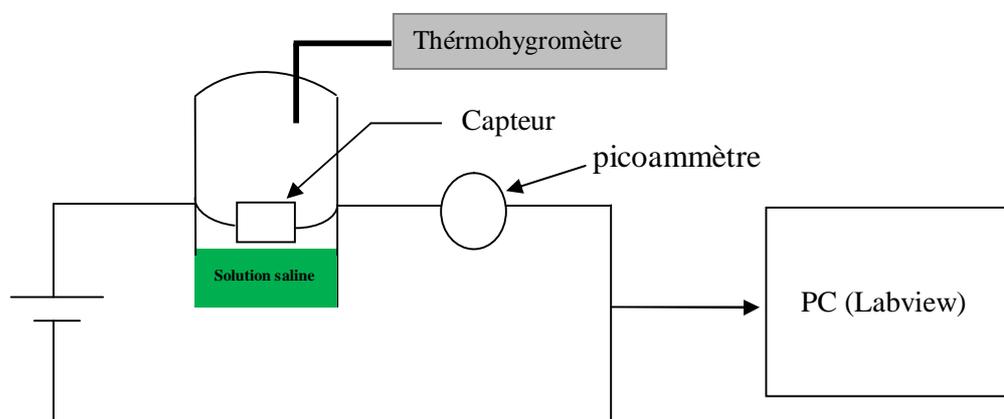


Figure IV. 9: Schéma de dispositif de mesure.

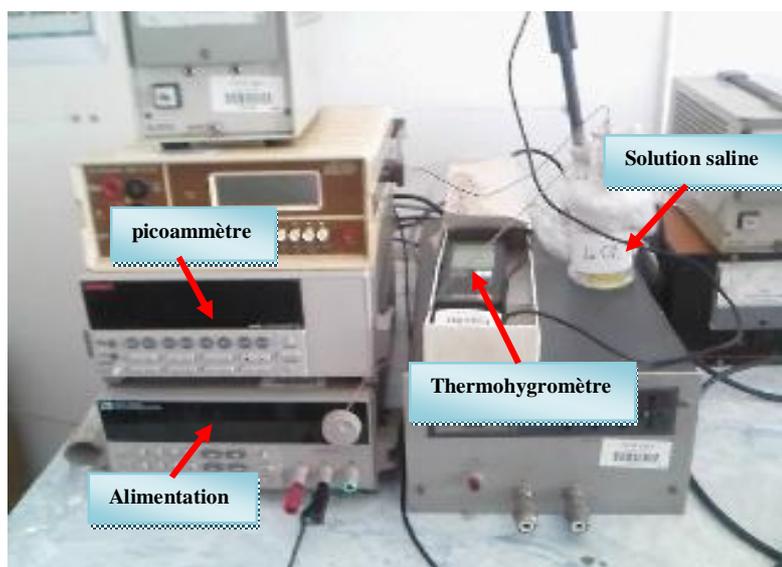


Figure IV.10: Présentation des appareils de mesure du courant

Nous avons réalisé notre expérience au niveau de l'UDTS (Unité de Développement de la Technologie du Silicium) et nous avons utilisé les solutions salines pour reproduire des milieux à humidités contrôlées ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ), en utilisant un thermohygromètre pour connaître l'humidité relative de manière précise. Pour une humidité relative de 99,9% en utilisant l'eau distillée.



Figure IV. 11: Présentation des tests d'humidité effectués.

## Partie B

### Synthèse de la kératine. Application au capteur d'humidité.

#### I Extraction de la kératine

##### I.1 Préparation de la matière de base

La laine est chargée d'impuretés comme de la poussière et la matière grasse. Pour cette raison, nous l'avons immergée dans de l'eau froide 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.

Pour faciliter sa manipulation, nous avons coupé la laine en fibres très courtes de longueur d'environ de 1 mm, en utilisant une paire de ciseaux. Ensuite nous avons effectué un broyage de ces fibres afin de les pulvériser et obtenir une poudre, comme la montre la figure ci-dessous:



Figure IV.12: fibres de laine.

##### I.2 Préparation de la solution de NaOH

Dans le laboratoire, la soude se présente sous forme de pastilles avec une masse moléculaire de 40.01 g/mole et doit être dissoute pour obtenir une solution aqueuse avec la concentration désirée. La préparation des solutions NaOH a été effectuée dans un bécher en verre en mettant 2 g de NaOH, en ajustant 100 ml de d'eau distillée pour avoir un dosage de 2% puis, à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 5 minutes, on mélange le tout pour

assurer l'homogénéité. On procède de la même façon pour réaliser une solution de 10% en pesant 10 g de NaOH dans 100 ml.

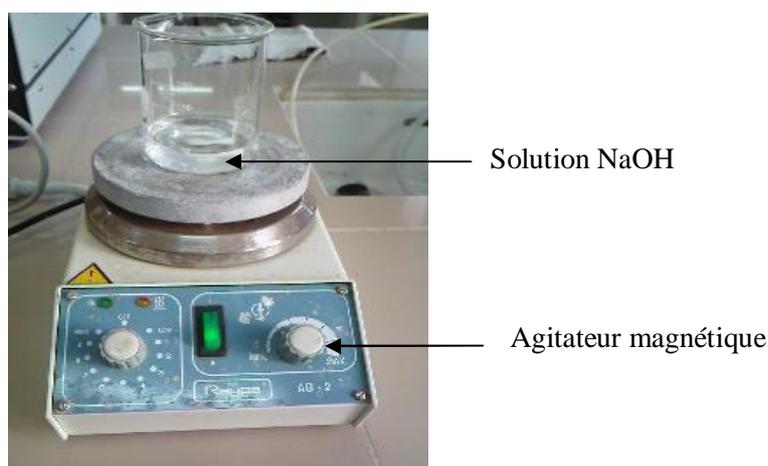


Figure IV.13: Solution de NAOH.

### I.3 Préparation des échantillons

Plusieurs essais ont été réalisés au laboratoire afin de mieux comprendre comment la solution NaOH attaque les fibres de laine pour extraire la kératine. La concentration, la température et la durée des expériences sont les paramètres sur lesquels on doit jouer pour réussir cette extraction. Pour toutes ces expériences, nous avons utilisé 2 g de laine. Cinq solutions sont préparées, la composition de chacune est illustrée dans le tableau ci-dessous.

Essai	Composition	PH	Température	Durée
01	2g de laine introduite dans 100ml de solution NaOH 2%	12	18°C	48h
02	2g de laine introduite dans 100ml de solution NaOH 2%	12	27°C	20h
03	2 g de laine introduite dans 100 ml de solution NaOH 2%	12	60°C	2h
04	2 g de laine introduite dans 100 ml de solution NaOH 10%	13	18°C	48h
05	2 g de laine introduite dans 100 ml de solution NaOH 10%	13	60°C	2h

Tableau IV.2: Composition des échantillons préparés.

La figure IV.14 montre les essais effectués pour extraire la kératine.



Figure IV. 14: Préparation des échantillons.

#### I.4 Résultats et discussion

Tout d'abord, pour chaque solution nous avons constaté l'apparition d'une couleur jaune indiquant que NaOH attaque les fibres et cette couleur provient des acides aminés gras existants à la surface de la cuticule. Ensuite lors de la filtration des solutions, effectuée en utilisant un entonnoir (figure IV.15), nous avons remarqué que pour l'essai N°5 la solution est homogène et nous n'avons pas retrouvé de filtrat. Ce qui explique que la laine s'est complètement dégradée. Par la suite, le filtrat obtenu est rincé plusieurs fois à l'eau distillée.

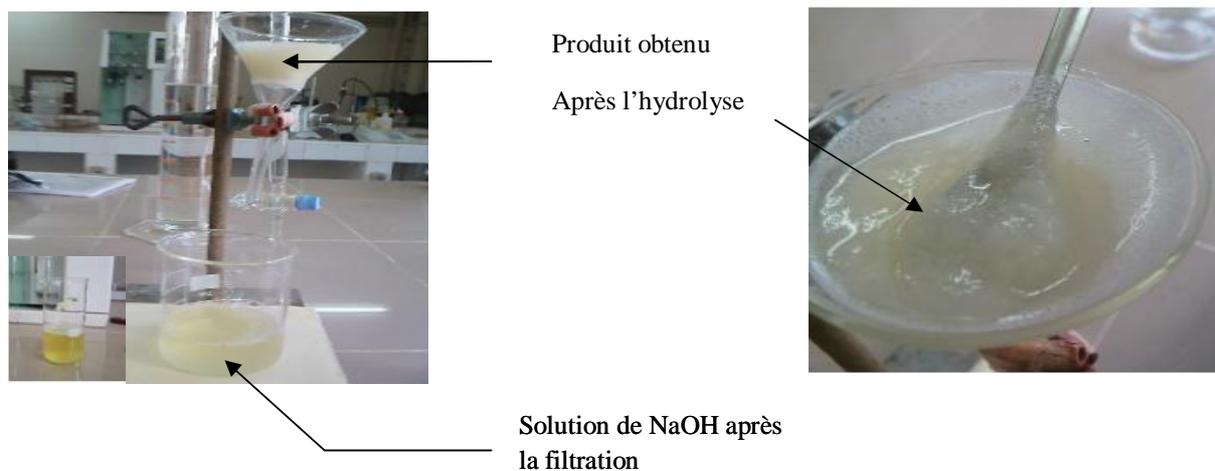


Figure IV.15: Etape de filtration des solutions.

Dans ce qui suit, nous décrivons les résultats obtenus après filtration.

#### Ø Résultat de l'essai N°01 et N°02

Dans ces deux essais, les pattes obtenues se présentent sous forme gélatineuse avec l'existence de quelques fibres gonflées (figure IV.15)

#### Ø Résultat de l'essai N°03

Après filtration, le produit obtenu est un gel et la quantité obtenue est faible par rapport au premier essai.

#### Ø Résultat de l'essai N°04

Nous remarquons une petite quantité de produit obtenu après filtration comparativement avec les premiers essais Cela provient de l'élévation de la température qui fait dégrader la laine progressivement. Pour caractériser notre produit et visualiser l'adhérence, nous avons effectué un étalement sur des lames en verre et sur des boîtes de Pétri en mica.

### I.5 Préparation des films

#### I.5.1 Films déposés sur des lames de verre

Pour éliminer les fibres non éclatées ainsi que les impuretés existantes dans la patte, nous avons effectué une autre filtration en utilisant un filtre en plastique. Nous avons ainsi obtenu un gel pur et visqueux qu'on a ensuite étalé sur des lames de verre (figure IV.16).



Figure IV.16: Une goutte de gel déposée sur une lame en verre.

Les films sont ensuite laissés à sécher dans un dessiccateur. La figure IV.17 présente un film après séchage.



Figure IV.17: film obtenu sur une lame de verre.

Nous constatons que les films formés adhèrent bien aux lames en verre. La figure IV.18 présente des films homogènes, presque transparents et un peu lisses sur la face exposée à l'air et lisses sur la face intérieure lorsqu'on détache le film par mouillage à l'eau (figure IV. 18).



Figure IV.18: Les films détachés de lame en verre après immersion dans l'eau.

### I.5.2 Films déposés dans des boîtes de Pétri

En déposant le produit obtenu dans les boîtes de Pétrie en mica, le séchage est effectué dans un dessiccateur qui contient un gel de silice dans le but d'absorber l'humidité. Après 48 h, nous avons obtenu des films plastiques cassants lorsqu'on applique une force. Nous constatons que ces films ne tiennent pas sur ces boîtes. La Figure IV .19 montre que la couleur des films change avec l'épaisseur. Ils sont presque transparents quand le film est fin, avec une épaisseur inférieure à 60  $\mu\text{m}$  et un peu jaune quand le film est épais.



Figure IV.19: Représentation des films plastifiés.

### I.6 Influence de l'eau sur les films kératiniques

Comme la molécule d'eau est un plastifiant de petite taille, lorsque nous mettons un film (figure IV.18.a) sur une vapeur d'eau intense, celle-ci provoque un gonflement et une déformation du film (figure IV.18.b). Ceci s'explique par le fait que la molécule d'eau va se situer entre les chaînes polypeptidiques et les écarter. Ce qui entraîne une mobilité de celle-ci. Nous avons remarqué que l'immersion de ce film dans l'eau pendant plusieurs jours permet au film de gonfler rapidement mais ne se dissout pas dans l'eau.

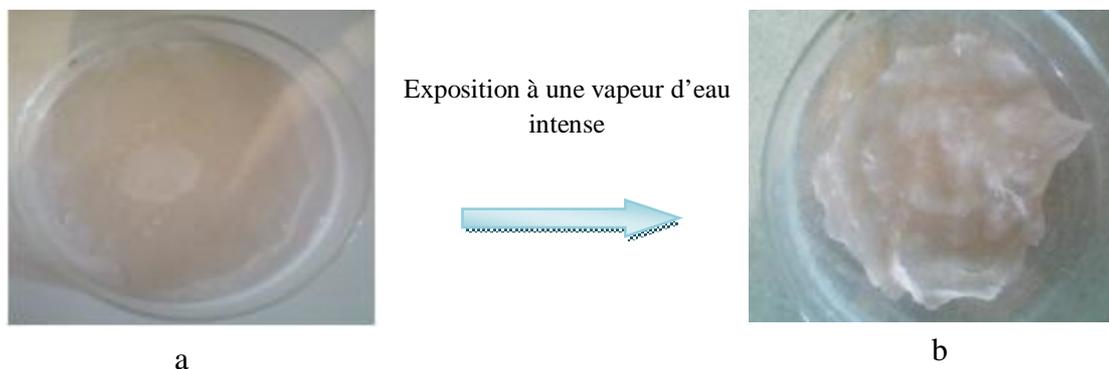


Figure IV.20: Influence de l'eau sur les films kératiniques.

## II Caractérisation

### II.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

#### II.1.1 Etude morphologique de la poudre de laine pure

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) montre que la déposition des fibres de laine confère à l'échantillon une sorte de gonflant (Figure IV.21.a) et nous renseigne aussi sur quelques détails de l'état de surface des fibres de laine, celle-ci présente des écailles sur la cuticule (Figure IV.21.b).

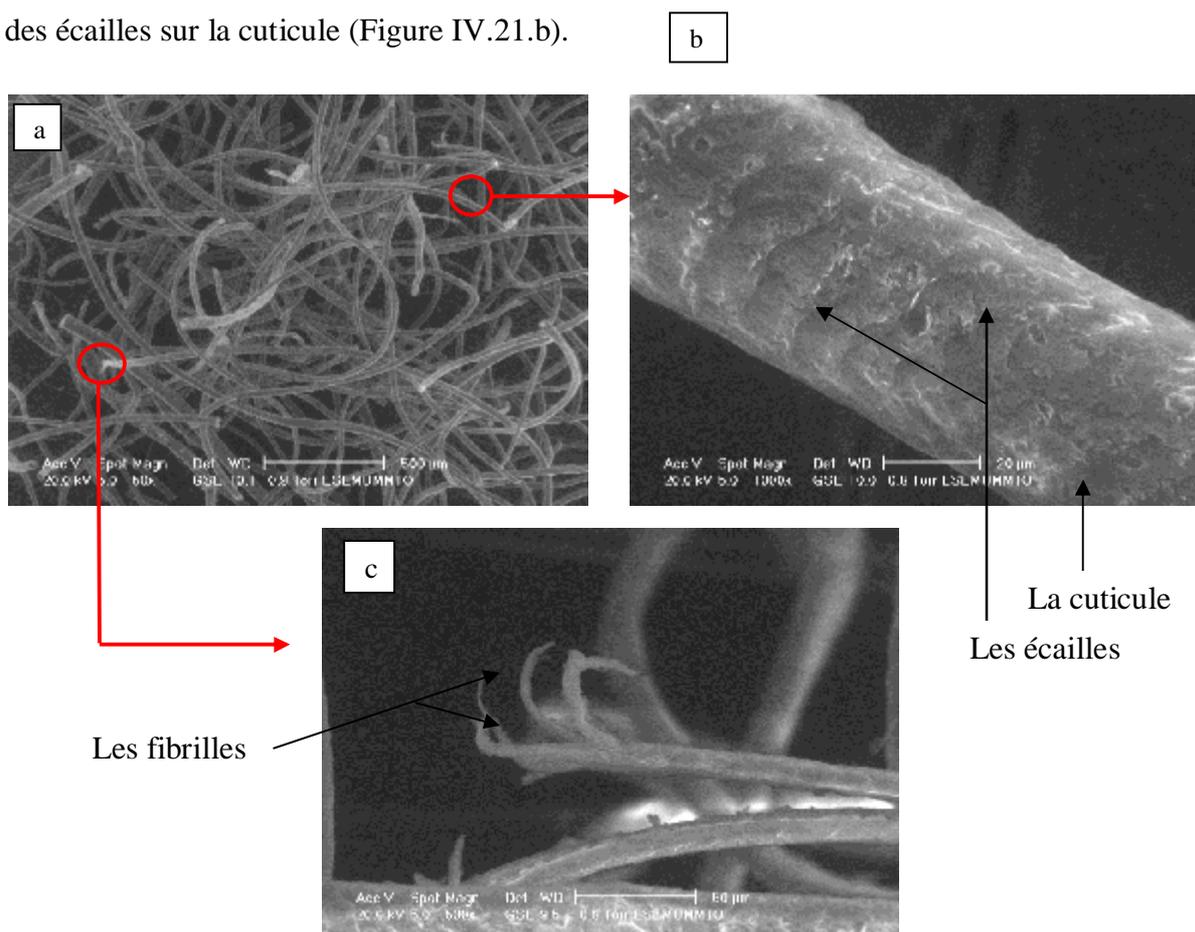


Figure IV.21: Image MEB des fibres de laine découpées.

L'agrandissement 500x au MEB montre l'existence des fibrilles dans les zones cassées sous l'action de découpage (Figure IV.21.c).

### II.1.2 Etude morphologique des films

La microscopie électronique à balayage montre que la surface des films obtenus ne ressemble pas à celle des fibres initiales de laine (figure IV.22.a). Les clichés MEB (figure IV.22.b) montrent clairement des régions où il apparaît une disparition des écailles des cuticules et nous constatons des surfaces plates et lisses. Ce qui est traduit par un aplatissement des fibres kératiniques extraites de la laine. Celles-ci sont capables de s'associer les unes aux autres pour donner une surface homogène d'aspect plastique. Mais, il apparaît aussi des fibres gonflées non exposées avec apparition des écailles sur la surface de la cuticule, cette différence peut s'expliquer par la variété d'épaisseur de la fibre de laine.

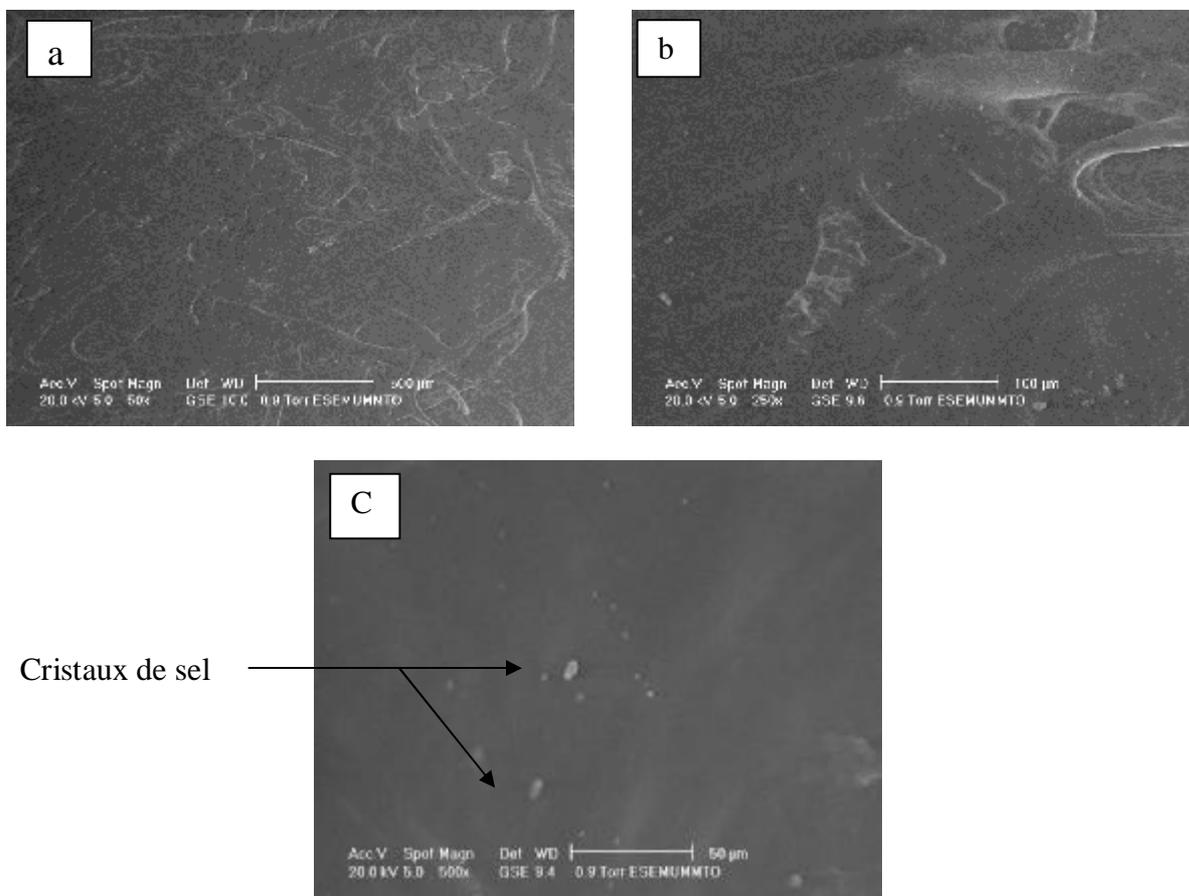


Figure IV.22: Image MEB d'un film kératinique obtenu par hydrolyse NaOH 2%.

Nous remarquons aussi l'apparition des cristaux sur la surface des films (figure IV.22.c), nous supposons que c'est le dépôt de sel.

### II.1.3 Etude morphologique des membranes kératiniques

Nous avons effectué sur le gel obtenu plusieurs filtrations dans le but d'enlever toutes les fibres qui ne sont pas décomposées en utilisant une passoire. Après cette opération, nous avons constaté que la matière obtenue s'écoule très facilement. Par la suite, nous avons déposé le produit final dans une boîte de Pétrie sous forme d'une couche mince dans le but d'accéder à la structure interne des fibres. Le séchage a par la suite été effectué à l'air ambiant, pour aboutir à des membranes transparentes souples mais très fragiles, l'épaisseur des films obtenus est de l'ordre de 40  $\mu\text{m}$ .

L'analyse par microscopie à balayage montre une surface poreuse et les fibres lisses, ne comportent pas d'écailles en surface (figure IV.23.a .b).

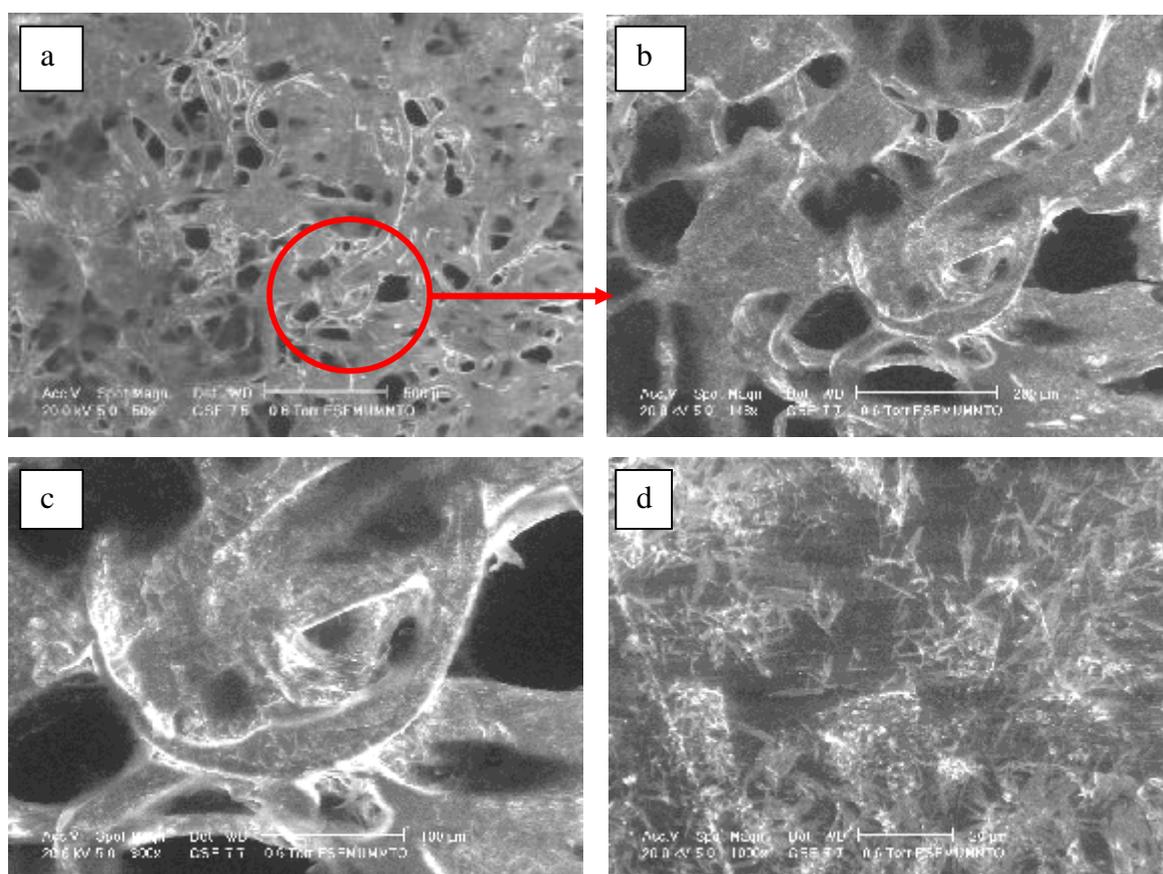


Figure IV.23: Image MEB d'un film kératinique d'épaisseur 40 $\mu\text{m}$  obtenu par hydrolyse de NaOH 2%.

L'agrandissement montre l'apparition des cristaux dans la partie interne des microfibrilles (figure IV.23.b, c). D'après la littérature, le paracortex résiste à la base NaOH alors que l'orthocortex, plus sensible, est dissout à la température ambiante, cela confirme que les cristaux sont des chaînes polypeptidiques de kératine (hélice  $\alpha$ ).

## II.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

### II.2.1 Préparation des pastilles en fibres de laine

Pour caractériser les fibres de laine, nous avons mélangé une petite quantité d'échantillon pulvérisé avec un excès de KBr (bromure de potassium). Le mélange est ensuite comprimé sous forte pression afin de former une pastille translucide (figure IV.24).



Figure IV.24: Pastille en fibre de laine.

Ce sont ces pastilles qui sont ensuite introduites dans le spectromètre pour être analysées.

### II.2.2 Analyse de poudre de laine par FTIR

La figure IV.25 présente les spectres de la poudre et de film en mode absorbance. L'attribution des bandes spectrales est résumée ci-dessous en prenant le spectre de laine pure comme référence.

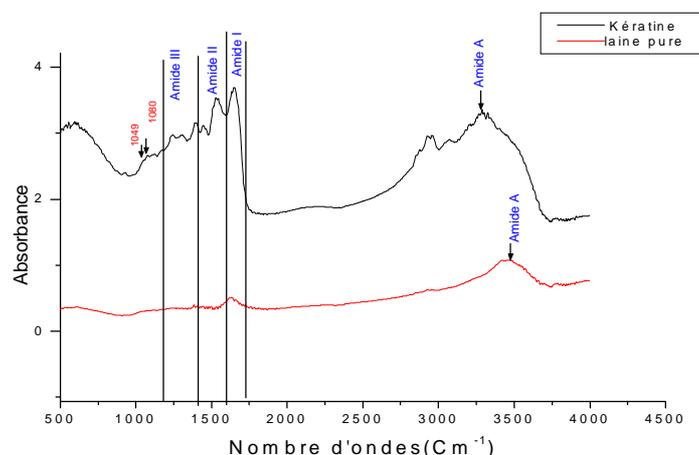


Figure IV.25: FTIR de la poudre et du film kératinique

Ø Amide I : la bande se présente autour de  $[1600\text{ cm}^{-1}-1700\text{ cm}^{-1}]$ . Dans le spectre de la laine non traitée, on observe deux pics à  $1654\text{ cm}^{-1}$  et à  $1639\text{ cm}^{-1}$  et un autre pic de faible intensité environ à  $1620\text{ cm}^{-1}$ . Pour le spectre du film obtenu par hydrolyse alcaline de la laine, nous observons un pic autour de  $1950\text{ cm}^{-1}$  et un pic autour de  $1631\text{ cm}^{-1}$ . Cette bande attribuée aux vibrations C=O couplées très légèrement avec les vibrations des groupes N-H et C-N [6, 7, 8,9].

L'apparition de deux pics à  $1654\text{ cm}^{-1}$  dans la laine non traitée désigne la structure secondaire de type hélice  $\alpha$ . Ce qui explique que le film obtenu par hydrolyse alcaline NaOH conserve cette structure à  $1950\text{ cm}^{-1}$ .

L'apparition deux pics entre  $1620$  et  $1639\text{ cm}^{-1}$  pour la laine non traitée indique que présence de la structure secondaire en feuillet  $\beta$ , le film conserve cette structure à  $1631\text{ cm}^{-1}$  avec une faible intensité.

Ø Amide II : la bande spectrale se présente autour de  $[1400\text{ cm}^{-1} -1600\text{ cm}^{-1}]$ . En observant un petit pic de faible intensité autour de  $1520\text{ cm}^{-1}$  pour la laine non traitée, le spectre du film présente un pic à  $1542\text{ cm}^{-1}$  qui caractérise l'hélice  $\alpha$ . Cette bande d'amide attribuée aux vibrations de N-H fortement couplées aux vibrations C-N résultant de la vibration de l'angle de liaison C-N-H [6, 7, 8,9].

Une bande à  $1442\text{ cm}^{-1}$  apparaît avec la même intensité dans les deux courbes caractéristiques de  $\text{CH}_2\text{CH}$  indique que le squelette carboné du polypeptide n'est pas dégradé lors de l'extraction de kératine.

Ø La bande de l'Amide III à  $[1200\text{ cm}^{-1}-1300\text{ cm}^{-1}]$  est de très faible intensité. Elle est attribuée principalement aux vibrations de C-N couplées aux vibrations dans le plan N-H [6, 7, 8,9].

Dans le spectre de film il apparaît un pic de  $1049\text{ cm}^{-1}$  de faible intensité qui est lié à la vibration (S-O) de l'acide cystique.

Il apparaît un pic autour de  $1080\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de film, correspond à sel de Bunte (Cy-S-SO<sub>3</sub>Na).

L'Amide A apparaît autour de  $3425\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration N-H.

### III.3 Angle de contact

Des mesures de l'angle de contact avec l'eau ont été réalisées sur un film déposé. D'après les trois tests que nous avons effectués sur le même film, l'angle de contact moyen est de  $53.5^\circ$ . Ce qui correspond à un matériau hydrophile, en rappelant que d'après la littérature, l'angle de contact de la laine pure est de  $119.2^\circ$  qui présente donc un caractère hydrophobe marqué de surface grâce aux acides aminés gras existants sur la cuticule des fibres. Ces acides gras sont d'ailleurs à l'origine de la couleur jaune de la lanoline que nous avons enlevée après hydrolyse alcaline, comme nous l'avons vu après l'étape de filtration.

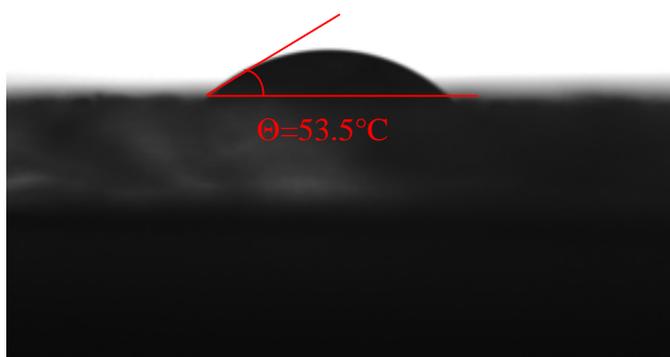


Figure IV.26: schéma présentant l'angle de contact de la kératine de laine

Les résultats de l'angle de contact nous informent que l'hydrolyse alcaline effectuée sur les fibres de laine engendre la rupture des ponts disulfures qui provoquent une diminution des liens entre les macromolécules qui facilitent à l'eau sa pénétration dans la structure de la kératine.

## IV Caractérisation diélectrique

### IV.1 Préparation des échantillons et électrodes

Pour que les mesures des caractéristiques diélectriques puissent être réalisées à l'aide d'un impédancemètre HP 4284A, nous avons introduit des électrodes sur les faces des échantillons.

Afin d'avoir des électrodes d'une même surface, nous avons déposé sur les faces des œillets de renforcement auto-collants, en plastique comme un masque (figure IV.27). Ensuite les surfaces souhaitées à métalliser sont recouvertes d'une pate d'argent puis séchées à 50°C pendant 20 minutes. La structure obtenue est assimilée à un condensateur plan.

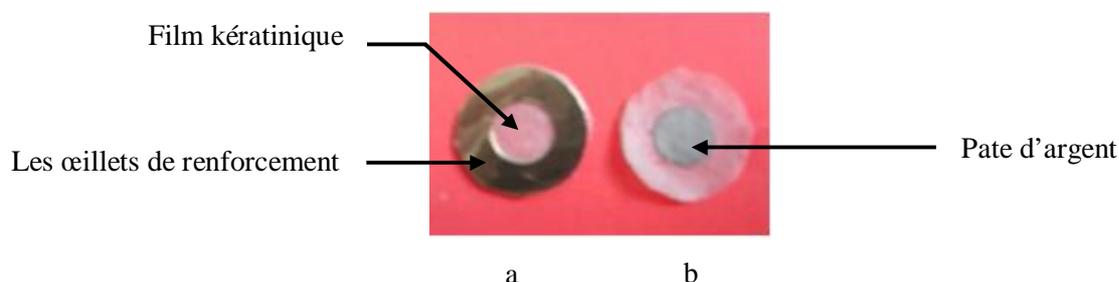


Figure IV.27: schéma d'un échantillon préparé  
(a) avant métallisation (b) après métallisation.

La polarisation de ces échantillons est effectuée par un champ électrique alternatif avec une fréquence de 1KHz jusqu'à 1MHz. Nous avons pris trois échantillons ayant des épaisseurs suivantes : 0.09 mm, 0.15 mm et 0.64 mm. D'après les tests que nous avons effectués par un multimètre, nous avons constaté que les échantillons, d'épaisseur 0.09 mm et 0.15 mm, présentent des courts circuits. Nous ne prenons en considération par la suite que l'échantillon d'épaisseur 0.64 mm. Les mesures sont effectuées à une température de l'air ambiant.

## IV.2. Etude des propriétés diélectriques

La figure (IV.28) présente l'évolution des permittivités diélectriques en fonction de la fréquence.

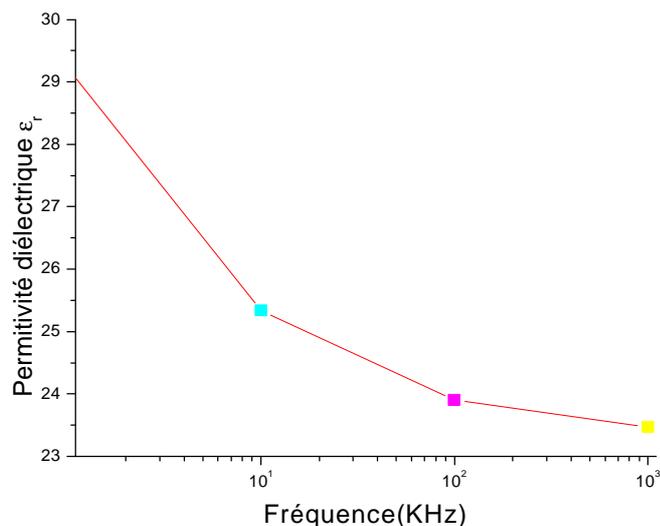


Figure IV.28: Variation de la partie réelle de la permittivité en fonction de la fréquence.

Sur les courbes  $\epsilon_r = f(T)$ , on observe que la permittivité relative diminue avec l'augmentation de la fréquence. La figure (IV.29) présente l'évolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence.

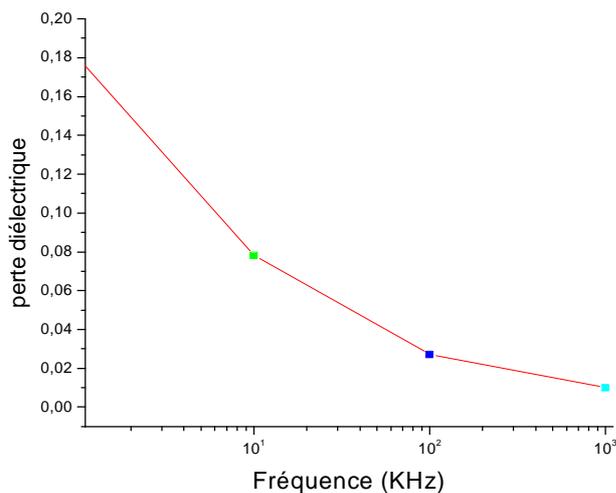


Figure IV.29: Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence.

Sur la figure (IV.29) on observe que les pertes diélectriques diminuent avec l'augmentation de la fréquence.

D'après les expériences réalisées pour extraire la kératine à partir de laine et d'après les résultats de caractérisation obtenus, nous pouvons conclure que la kératine est matériau hydrophile qui a une capacité d'adsorber des molécules d'eau sans se dissoudre. C'est la raison qui nous poussé exploiter cette matière comme couche active pour la réalisation des capteurs d'humidité.

### **Application: Capteur d'humidité**

#### **V Réalisation d'un capteur d'humidité**

Cette partie du travail constitue la partie la plus technologique du projet et elle est consacrée à la réalisation d'un capteur d'humidité à base d'une couche sensible de kératine.

##### **V.1 Réalisation des couches actives**

###### **V.1.1 Dépôt de la couche active à l'aide d'un disque tournant**

Nous avons déposé un circuit imprimé contenant diverses structures inter-digitées sur une plaque en Epoxy, fixée sur un disque tournant à une vitesse de 105 tours/minute. On verse goutte à goutte la solution de gel de kératine obtenu sur la plaque en rotation, le gel s'étale progressivement pour former une couche homogène, comme la figure (IV. 30). Après séchage à l'air ambiant, nous constatons que la couche déposée n'est pas tout a fait homogène à certains endroits.

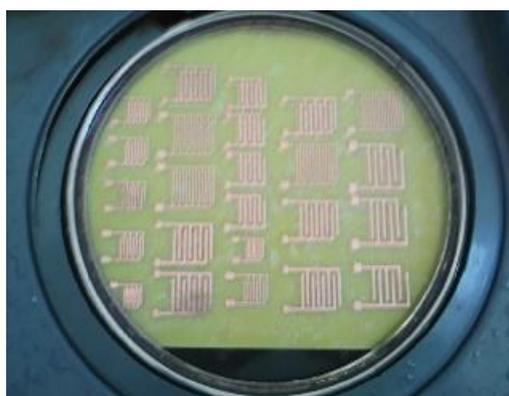


Figure IV. 30: Dépôt de gel obtenu par disque tournant.

### V.1.1.1 Etude morphologique

L'observation par microscopie électronique montre que le dépôt se présente sous forme d'agrégats. Cela peut s'expliquer par la présence des énergies de liaison plus fortes entre les molécules de kératine qu'avec le support en Epoxy.

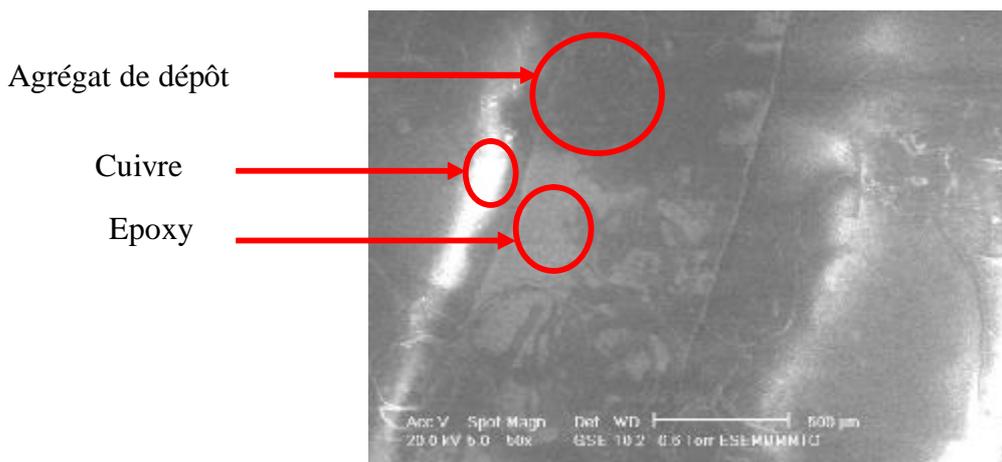


Figure IV.31: Image MEB par un disque tournant

### V.1.2 Dépôt de la couche active par étalement manuel

Les couches sensibles en kératine ont été déposées sur des structures inter-digitées en cuivre. Le dépôt de kératine est effectué par étalement et le séchage est réalisé par plaque chauffante à une température de 40 °C environ, pendant quelques minutes.

#### V.1.2.1 Etude morphologique

L'observation par microscopie électronique montre que le dépôt déposé par étalement manuel est homogène et lisse.

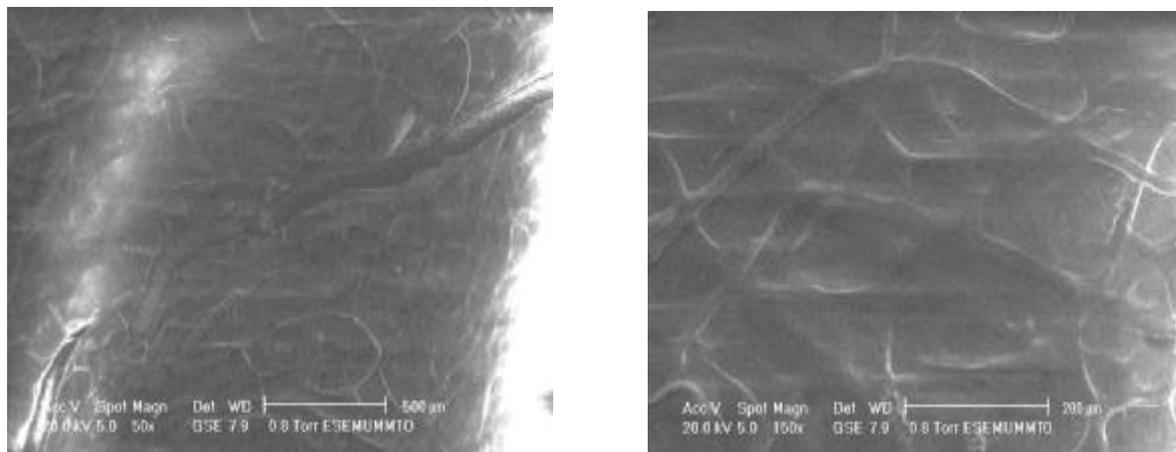


Figure IV.32: Image MEB d'un capteur d'humidité.

Afin de polariser ces capteurs, les deux extrémités des doigts sont reliées à des fils en cuivre en utilisant la soudure en étain (figure IV. 33).



Figure IV.33: Capteur d'humidité à base de kératine

## V.2 Etude du capteur en présence de l'humidité

### V .2.1 Caractéristique courant-tension I(V)

Nous remarquons que, d'après les résultats I (V) expérimentaux, les dispositifs réalisés répondent en polarisation directe et en inverse (figure IV.34). Le courant électrique augmente avec différentes valeurs d'humidité relative. Nous constatons que la caractéristique I (V) du dispositif est assimilée à une résistance qui augmente avec l'humidité relative.

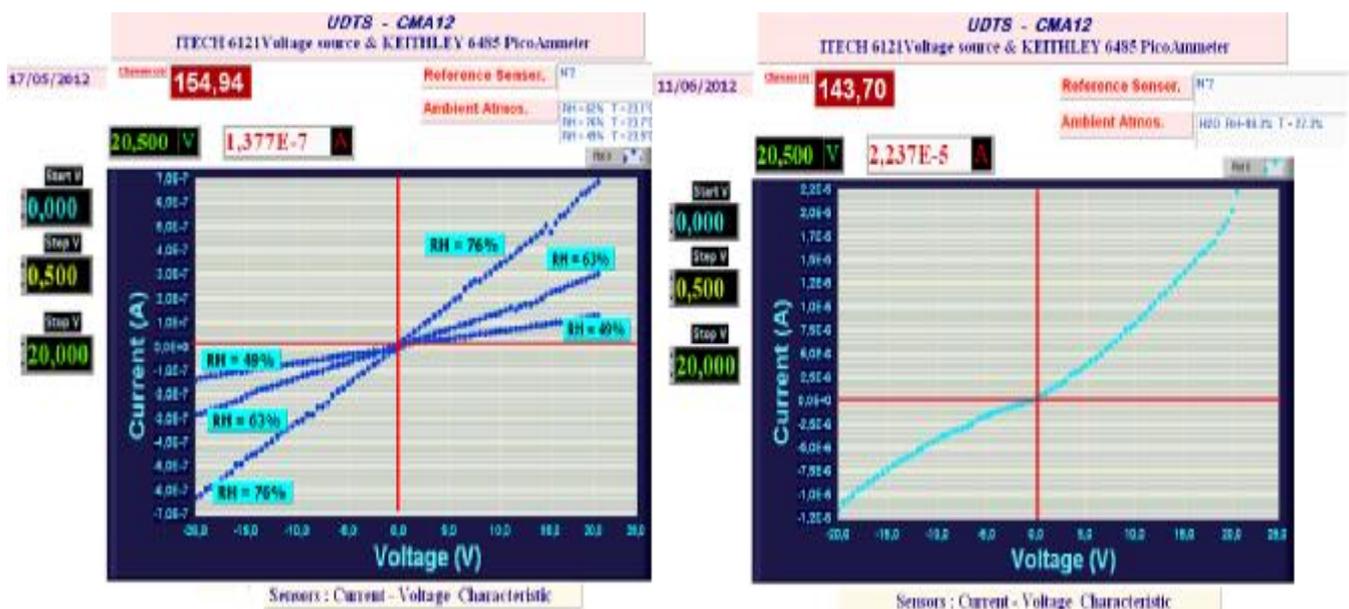


Figure IV.34 : Variation du courant en fonction de la tension pour différentes valeurs d'humidité: Dispositif N°2.

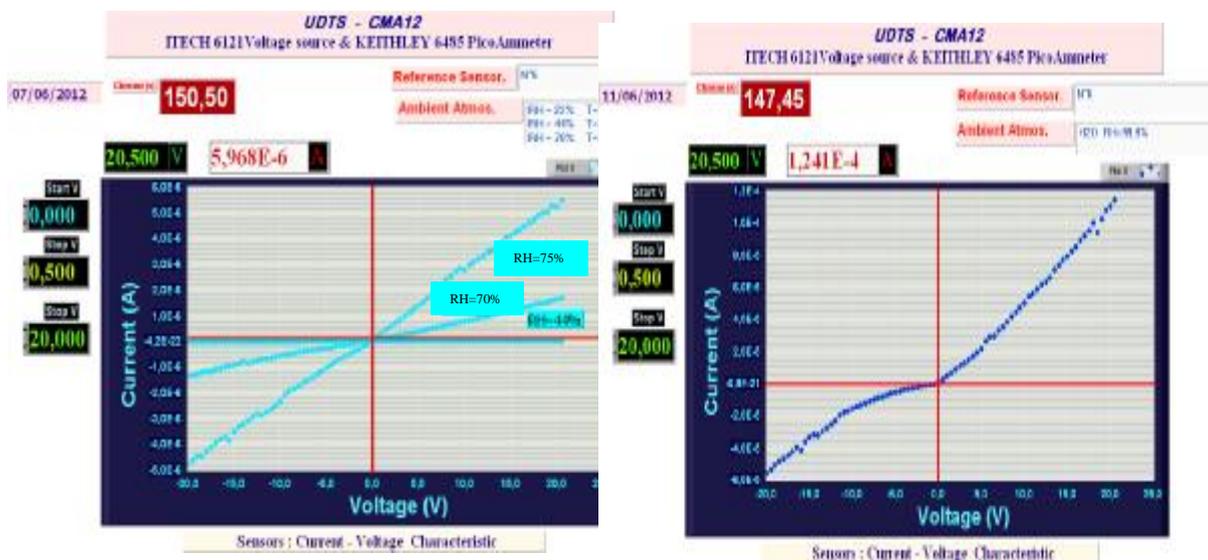


Figure IV.35 : Variation du courant en fonction de la tension pour différentes valeurs d'humidité: Dispositif N°6.

Dans notre travail nous avons réalisé plusieurs structures afin d'avoir la réponse de chaque dispositif. Pour savoir si la plaque en Epoxy est responsable du piégeage des molécules d'eau, nous avons effectué un test sur une structure inter-digitée sans dépôt de kératine, et nous constatons qu'à 65 % d'humidité relative  $H_R$ , il n'y a pas de réponse électrique.

Ces résultats indiquent que le capteur, élaboré à base de kératine, possède une sensibilité à la présence des molécules d'eau.

Dans tout ce qui va suivre, nous allons travailler avec le dispositif qui a donné le maximum de sensibilité.

#### IV.2.2 Evolution de l'impédance du capteur en fonction de $H_R$

La figure (IV.36) montre l'évolution de la réponse en impédance du capteur d'humidité, élaboré à base d'une couche de kératine de 0.06 mm d'épaisseur, en fonction du taux d'humidité relative ( $H_R$ ) qui varie entre 22 et 99 %.

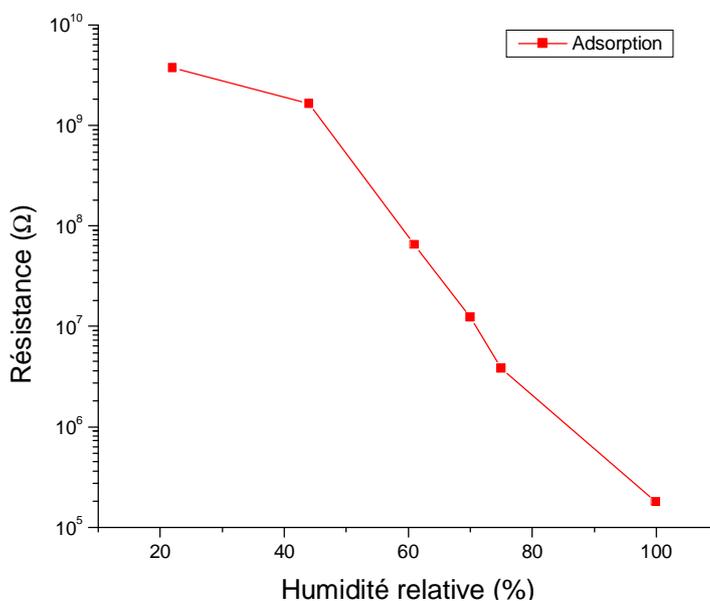


Figure IV.36: Evolution de la réponse en impédance du capteur en fonction de  $H_R$  à 20 Volts.

Notre capteur ne répond pas à un taux d'humidité relative de 12.5 %. Ce qui indique que la couche déposée est insensible à basse valeur d'humidité.

Entre 22 à 44% de  $H_R$ , les mesures montrent que la couche déposée est peu sensible à la présence des molécules d'eau et la résistance varie respectivement de  $3.73 \times 10^9$  à  $1.66 \times 10^9 \Omega$ . Ce comportement peut être dû à la présence des groupements polaires existants à la surface de la couche déposée qui empêchent la pénétration des molécules d'eau dans le volume du film.

Lorsque le taux d'humidité augmente au delà de 44 %, la valeur de l'impédance électrique décroît significativement jusqu'à une valeur de  $1.80 \times 10^5 \Omega$ , pour une valeur de  $H_R$  de 99.9 %. Ce comportement indique que les molécules d'eau diffusent à travers les pores existants dans le film. Cela induit un excès de charges, provoqué par la dissociation de l'eau adsorbée.

La figure IV.37 montre l'évolution de la résistance du capteur en fonction de la tension pour différentes valeurs d'humidité relative. Nous remarquons que la résistance est stable pendant la phase d'adsorption.

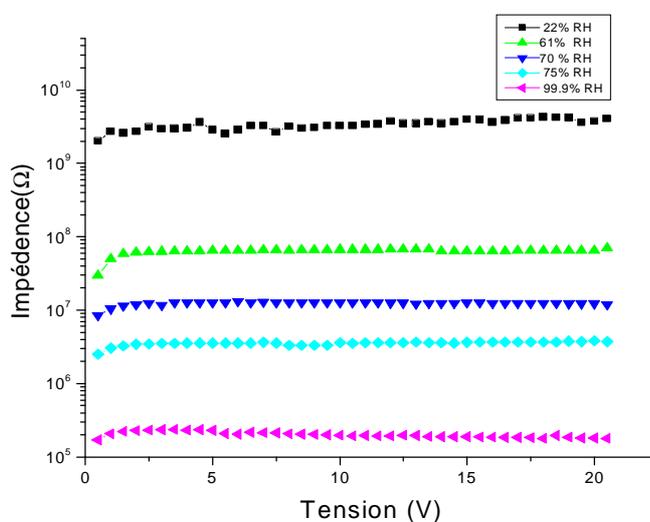
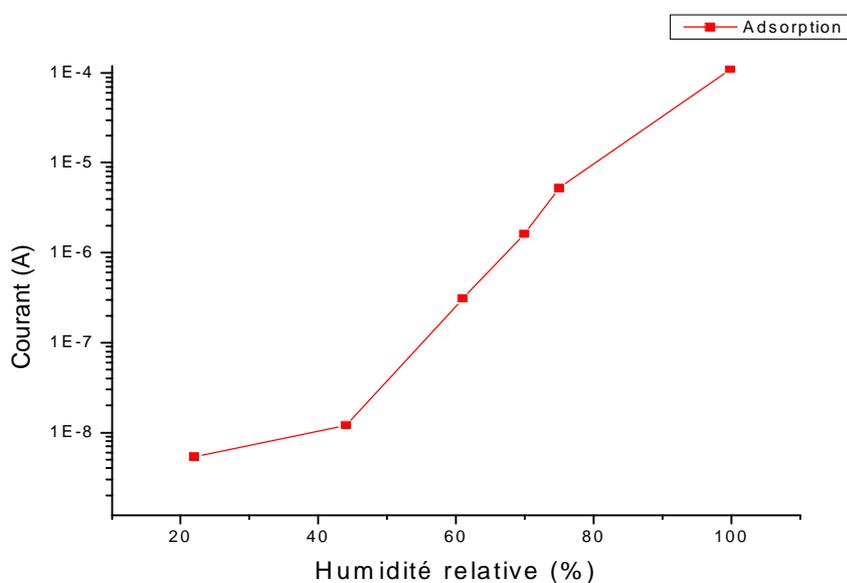


Figure IV.37: Evolution de l'impédance en fonction de la tension pour différentes valeurs de l'humidité

### V.2.3. Evolution du courant du capteur en fonction de $H_R$

La figure (IV.38) montre évolution du courant capteur en fonction de RH, pour les faible taux de  $H_R$  (22 à 44 %) la réponse en courant est faible et augmente lentement ( $5.36 \cdot 10^{-9}$  jusqu'à  $1.8 \cdot 10^{-8}$  A). Ce comportement peut être expliqué par le fait que la petite fraction d'eau chimisorbée ne présente pas de liens d'hydrogène entre les molécules d'eau. Par conséquent les protons ne peuvent pas se déplacer vers les molécules d'eau adjacentes, le courant est donc ionique.

Pour les taux d'humidité élevés (44 et 99.9 %), une croissance du courant a été détectée. Le courant augmente jusqu'à  $1.105 \cdot 10^{-4}$  A. Ces résultats montrent que le nombre de couches d'eau physisorbée augmente et les protons  $H^+$  augmentent. Le processus de saut entre les molécules d'eau adjacentes est possible par les protons qui passent par effet tunnel d'une molécule d'eau à l'autre par l'intermédiaire d'une barrière de potentiel qui lie cet hydrogène à deux atomes d'oxygène O-H—O.

Figure IV.38: Réponse en courant à des variations de  $H_R$ .

## VI Conclusion

La première partie de ce chapitre a été consacrée aux méthodes et aux techniques de caractérisation. Une seconde partie est consacrée aux mécanismes de d'extraction de kératine à partir de laine par hydrolyse alcaline, le produit obtenu est sous forme gélatine. La formation des films nous a permis de caractériser la morphologie, la composition chimique. L'image MEB montre que les films obtenus présentent des surfaces lisses et homogènes mais aussi des fibres de laine gonflées non explosées. L'analyse par FTIR montre l'existence de trois bandes (amide I, amide II, amide III) indiquant que les films sont constitués de protéine qui est la kératine. L'étude par angle de contact montre que le film est un matériau hydrophile capable d'adsorber des molécules d'eau sans se dissoudre. En ce qui concerne les propriétés diélectriques, les mesures effectuées à l'air ambiant montrent que les films sont des isolants électriques. L'étape la plus technologique dans notre travail est la réalisation d'un capteur d'humidité à base de kératine, d'après les tests d'humidité que nous avons effectués entre 22 et 44 % de  $H_R$ , les mesures montrent que la couche déposée est un peu sensible à la présence des molécules d'eau et l'impédance varie de  $3.73 \cdot 10^9 \Omega$  à  $1.66 \cdot 10^9 \Omega$ . Lorsque le taux d'humidité augmente au delà de 44 %, l'impédance électrique décroît significativement jusqu'à une valeur de  $1.80 \cdot 10^5 \Omega$  pour une valeur de  $H_R$  qui est de 99.9%.

**Bibliographie**

- [1] Zapata-Massot Céline «*Synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche Caractérisation des propriétés physicochimiques et d'usages des matériaux*». Thèse de Doctorat, Institut National polytechnique de Toulouse, pp 52, 53, 61, 62. 2004.
- [2] Abdnour Abbas «*Fabrication et Fonctionnalisation de BioMEMS par Plasma Froid pour l'Analyse de la Biocatalyse en Spectroscopie Tera Hertz*», Thèse de Doctorat, Université de Lille 1, pp 26,27, 36. 2009.
- [3] Fabrice Aymonino «*Contribution à l'étude du comportement des systèmes d'isolation des machines tournantes à courant alternatif fonctionnant sous très hautes températures (200-400°C)* », Thèse de doctorat, Université de Toulouse, pp 57, 58. 2008
- [4] Nadra Bohli. «*Etude physique de la formation de films à base de polymères conducteurs et applications en micro-electronique* ». Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, p74 .2009
- [5] <http://www.util-://fr.wikipedia.org/wiki/FR-4>
- [6] JustinJ. Martin, Jeanette M. Cardamone, Peter L. Irwin, Eleanor M.Browne «*keratin capped silver nanoticles- synthesis and characterization of a nanomaterial with desirable handling properties*», Université de USA. 2011.
- [7] Jeanette M. Cardamone, Alberto Nunez, Rafael A., Garcia and Mila Aldema- ramos. «*Characterizing wool keratin*»
- [8] A. Pielesz , AWeeselucha-Birczynska «*The identification of structural changes in the keratin of wool fiber dyed with an azo dyeusing the raman and fourier transform infrared spectroscopy methods*».2000.
- [9] Claudio Tonin, Marina Zoccola, Annalisa Aluigi, Alessio Varesano, Alessio Montarsolo, Claudia Vineis, and Francesco Zimbardi «*Study on the Conversion of Wool Keratin by Steam Explosion*» *Biomacromolecules*, Vol. 7, Italian National Research Council, p 5302. 2006.
- [10] JACQUES Christophe «*Etude de la valorisation des déchets d'origines kératiniques par voie thermo-mécano-chimique en vue de l'obtention de filament continu : cas spécifique de la laine* » Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, p 15. 2003

# CONCLUSION GÉNÉRALE

## *Conclusion générale*

---

L'objectif principal de ce travail était à l'origine, la caractérisation des fibres kératiniques en vue de leur utilisation comme capteur d'humidité. Pour ce faire, notre travail s'est articulé autour de deux aspects. Le premier a été la synthèse de la kératine de laine par hydrolyse alcaline et d'autre part, la réalisation du capteur d'humidité en utilisant le produit obtenu comme couche active.

Dans un premier temps, une analyse théorique et bibliographique des différents points concernant cette étude a permis de mieux positionner le sujet.

Dans le premier chapitre de ce travail, nous avons effectué une bibliographie sur la kératine, nous nous sommes basés sur la structure, les déchets d'origine kératinique, en nous focalisant plus particulièrement sur la laine, ensuite quelques méthodes concernant l'extraction de la kératine.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de l'interaction des polymères et les fibres kératiniques avec l'eau et l'influence de l'humidité sur les propriétés physicochimiques pendant le processus d'adsorption et de désorption, en présentant la conductivité des matériaux hygroscopiques.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté une étude bibliographique sur les capteurs d'humidité, le principe de fonctionnement et les types de ces capteurs à base de silicium poreux, céramique, ou polymère.

Le quatrième chapitre est structuré en deux parties, la première partie est consacrée à la présentation de la matière de base et la méthode d'extraction ainsi, les différentes techniques de caractérisations que nous avons utilisées. La deuxième partie est la plus intéressante dans notre travail. Elle consiste dans un premier temps à préparer les fibres qui passe par le broyage de la laine de façon à obtenir une matière plus facilement manipulable. Après cette opération, nous avons traité ces fibres dans un milieu alcalin, en utilisant une base de NaOH de 2%. Le produit obtenu après filtration est sous forme de gélatine s'écoulant facilement mais aussi avec des fibres de laine gonflées mais non explosées.

Pour caractériser le produit obtenu et de le comparer avec la laine non traitée nous avons effectué un étalement de la gélatine sur les lames en verre et dans des boîtes de Pétri. Après séchage, les films obtenus sont sous forme d'un film plastique fragile. La couleur des films changent avec l'épaisseur. Ils sont presque transparents quand ils sont minces et virent légèrement vers le jaune quand ils sont épais.

## *Conclusion générale*

---

Les observations par la microscopie électronique à balayage (MEB) montrent que les films présentent des surfaces plates et lisses et homogènes d'aspect plastique. Par contre, il apparaît également des fibres gonflées non explosées avec l'apparition des écailles sur la surface de la cuticule. Ce comportement peut s'expliquer par la variété d'épaisseur de la laine. Ainsi l'étude morphologique d'un film très mince montre l'apparition des cristaux dans la partie interne des microfibrilles.

L'analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) montre l'existence de trois bandes (amide I, amide II, amide III) indiquant que les films sont des protéines qui n'est autre que de la kératine. L'étude par angle de contact montre que le film est un matériau hydrophile capable d'adsorber les molécules d'eau sous forme liquide et sous forme vapeur sans se dissoudre, contrairement à la laine qui présente un caractère hydrophobe à cause des acides gras existant en surface de la cuticule qui diminuent la tension superficielle de l'eau sur les fibres.

Nous avons étudié les propriétés diélectriques des films par un impédancemètre, à la température ambiante avec une fréquence qui varie de 1 kHz jusqu'à 1 MHz. Les résultats obtenus montrent que les films sont isolants électriquement.

Une application intéressante consiste à exploiter cette matière kératinique pour la présenter sous forme de couche active afin de réaliser des capteurs d'humidité à structure interdigitée.

La couche de kératine est déposée par disque tournant, l'observation au MEB montre que le dépôt n'est pas uniforme. Il se présente sous forme d'agrégats en raison de la nonhomogénéité de la solution. C'est la raison pour laquelle nous avons étalé la couche de kératine manuellement sur les structures. Dans ce cas précis, l'observation au MEB a montré que le dépôt est homogène et lisse.

Notre capteur est de type résistif, son principe de fonctionnement repose sur la variation l'impédance en fonction des variations de l'humidité relative  $H_R$  allant de 22 à 99.9 % en mode adsorption. Les résultats obtenus montrent que le capteur élaboré à base de kératine est sensible à la présence des molécules d'eau.

De nombreuses perspectives sont envisageables :

- Ø L'ajout d'un renfort est utile pour améliorer les caractéristiques mécaniques.
- Ø Il est nécessaire d'obtenir une solution de kératine homogène pour la déposer par voie sol-gel.

# ANNEXE I

## I Equation de Darcy et Watt

L'adsorption d'eau par la laine est décrite par l'équation de Darcy et Watt qui est la suivante:

$$\frac{w_1}{w_2} = K' \cdot \frac{K \frac{P}{P_0}}{1 + K \frac{P}{P_0}} + C \frac{P}{P_0} + k' \cdot \frac{k \frac{P}{P_0}}{1 - K \frac{P}{P_0}}$$

Où  $w_1$  et  $w_2$  sont les fractions massiques respectivement de l'eau et de la laine, le rapport est le taux de reprise en humidité ; est la pression de vapeur relative, c'est-à-dire l'humidité relative ;  $K'$ ,  $K$ ,  $C$ ,  $k'$  et  $k$  sont cinq paramètres ajustables. Cette équation comporte trois termes.

## II Les techniques expérimentales

### II.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage à haute résolution, est une technique qui permet l'observation morphologique d'échantillon. Il a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 1930 par Knoll et Von Ardenne et a été développé par Zworykin, Hillier et Snyder en 1940 aux Etats Unis.

#### II.1.1 Principe

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 2D ou 3D avec une résolution nanométrique de la surface d'un échantillon et une grande profondeur du champ. En pratique, une source du faisceau d'électrons (canon à électrons de 10-40 keV) viendra balayer la surface de l'échantillon à analyser. L'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon produit l'émission d'électrons d'énergies différentes, de rayons X et de luminescence (Figure 1). Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

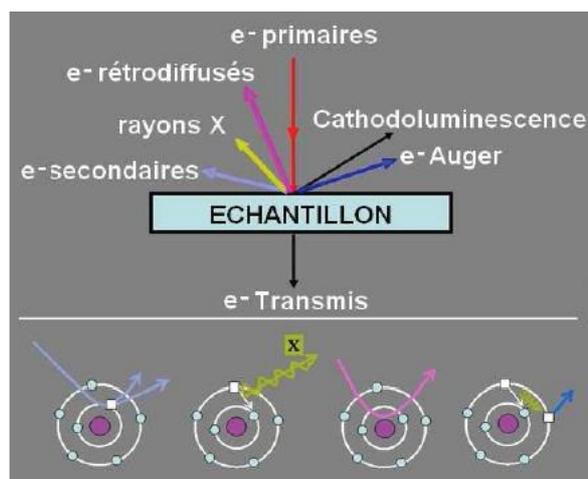


Figure 1: Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau incident et la surface de l'échantillon.

Suivant les particules détectées, un microscope électronique à balayage peut avoir plusieurs modes d'imagerie

- ü Les électrons secondaires arrachés à la matière par les électrons incidents ou rétrodiffusés, d'énergie plus faible, permettent d'imager la topographie de la surface avec des effets d'ombres. C'est la méthode la plus couramment utilisée.
- ü Les électrons rétrodiffusés, d'énergie comparable à celle des électrons incidents permettent d'obtenir des images par contraste de phase, idéal pour voir les différents matériaux d'un échantillon.
- ü Les photons X, donnant accès à la microanalyse élémentaire (types d'éléments chimiques composant la surface).
- ü Les électrons Auger, de très faible énergie, ne pouvant être étudiés que dans des conditions d'ultra-vide.
- ü Les photons visibles (cathodoluminescence) spécifiques de certains matériaux ou impuretés.

## II.2 Spectroscopie d'absorption infrarouge

La plupart des méthodes physiques d'analyse structurale des molécules organiques résultent d'une interaction de la matière avec les radiations électromagnétiques de différentes

énergies. Selon cette énergie, l'effet sur les molécules est différent. En ce qui concerne l'infrarouge (IR) moyen ( $4000\text{ cm}^{-1}$ – $400\text{ cm}^{-1}$ ) ( $2,5\text{ }\mu\text{m}$ – $25\text{ }\mu\text{m}$ ), l'énergie étant faible, les vibrations moléculaires peuvent être sondées.

La spectroscopie infrarouge exploite donc le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). Ces fréquences de résonance sont déterminées par la nature des deux atomes vibrants mais aussi par l'environnement électronique. Aussi chaque groupement fonctionnel aura-t-il des fréquences caractéristiques d'élongation et de déformation. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents. Les principaux modes de vibrations des molécules sont: l'étirement symétrique ou antisymétrique, cisaillement, basculement, agitation hors du plan et torsion.

### III Présentation de LabView

Labview (Laboratory Virtual Instrument Engineering WorkBench) est un logiciel de développement de programmes d'application. LabView utilise un langage de programmation essentiellement graphique dédié au contrôle, à l'acquisition, l'analyse et la présentation de données. En LabView, on n'écrit pas de lignes de programme dans un langage textuel comme Pascal ou C, Basic ou Fortran. On manipule des objets graphiques. Ces objets graphiques représentent à la fois les variables du programme, ainsi que des fonctions qui vont réaliser des actions portant sur ces variables. La programmation en LabView consiste simplement à concevoir le traitement de l'information, organiser et relier les variables avec les fonctions au moyen de fils.