

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie des Procédés et Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



LABORATOIRE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

Thèse de Doctorat

en Génie des Procédés et Environnement

Valorisation des fibres de laine pour l'élaboration de nouveaux biomatériaux

Présentée par : Melle Soumia TOUATOU

Sous la direction de Mme. Naima BELHANECHÉ Professeur

Présentée et soutenue publiquement le (24/01/2026)

Composition du Jury :

Président	M. Abdelkader NAMANE,	Professeur	ENP
Promotrice	Mme. Naima BELHANECHÉ,	Professeur	ENP
Examinatrice	Mme. Nadia LARDJANE,	Professeur	UMMTO
Examinatrice	Mme. Hind MOKRANE,	Professeur	ENS
Examinatrice	Mme. Ratiba IRINISLIMANE,	MCA	UMBB
Examineur	M. Zoheyr BELOUADAH,	MCA	ENP
Invitée	Mme. Fatima BOUMECHHOUR,	MCA	UMBB
Invitée	Mme. Naima MENASRIA,	Directrice Technique et Développement	Transpolymères

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie des Procédés et Environnement

Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



LABORATOIRE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE L'ENVIRONNEMENT

Thèse de Doctorat

en Génie des Procédés et Environnement

Valorisation des fibres de laine pour l'élaboration de nouveaux biomatériaux

Présentée par : Melle Soumia TOUATOU

Sous la direction de Mme. Naima BELHANECHÉ Professeur

Présentée et soutenue publiquement le (24/01/2026)

Composition du Jury :

Président	M. Abdelkader NAMANE,	Professeur	ENP
Promotrice	Mme. Naima BELHANECHÉ,	Professeur	ENP
Examinatrice	Mme. Nadia LARDJANE,	Professeur	UMMTO
Examinatrice	Mme. Hind MOKRANE,	Professeur	ENS
Examinatrice	Mme. Ratiba IRINISLIMANE,	MCA	UMBB
Examineur	M. Zoheyr BELOUADAH,	MCA	ENP
Invitée	Mme. Fatima BOUMECHHOUR,	MCA	UMBB
Invitée	Mme. Naima MENASRIA,	Directrice Technique et Développement	Transpolymères

ملخص:

تهدف هذه الأطروحة إلى إعداد أفلام بلاستيكية مكونة من الصوف، كوسيلة لتثمين نفايات الكيراتين وكذا تطوير المواد ذات المصدر الحيوي. تم في الجزء الأول تحضير أفلام من الصوف بإضافة كميات مختلفة من مادة الجليسرول كمادة ملدنة (20%، 30%، 40%) و هذا باستخدام طريقة الضغط تحت تأثير الحرارة. أجريت دراسة الخصائص الميكانيكية بواسطة اختبار الشد، و باستعمال طريقة تصميم التجارب، من أجل مناقشة مدى تأثير الشروط التجريبية على الخصائص الميكانيكية للأفلام البلاستيكية التي تم تحضيرها، مما سمح بتحديد الشروط التجريبية المثلى لإعداد الأفلام البلاستيكية. في الجزء الثاني تمت معالجة الصوف عن طريق Na_2SO_3 و NaOH و H_2O_2 من أجل تحسين خصائص الأفلام. أظهرت النتائج أن معالجة الصوف بواسطة Na_2SO_3 تؤدي إلى انخفاض مقاومة الشد وزيادة الاستطالة عند الكسر للأفلام مقارنة بفيلم الصوف غير المعالج، في حين أن المعالجة عن طريق NaOH و H_2O_2 قد تؤدي إلى زيادة مقاومة الشد في بعض الحالات لكن دون التأثير في الاستطالة بصفة معتبرة. و قد بينت التحاليل الحرارية أن الأفلام تبقى مستقرة عند 100 درجة مئوية. كما أظهر فحص البنية المجهرية للأفلام أنها عبارة عن مواد مركبة. في الختام، أثبت هذا العمل إمكانية تثمين الصوف كمادة بلاستيكية.

الكلمات المفتاحية: البلاستيك الحيوي، كيراتين، صوف، خصائص ميكانيكية، معالجة كيميائية، تصميم التجارب.

Abstract:

This thesis aims to develop wool-based plastic films as a means of valorization of keratin wastes and development of bio-based materials. First, wool films plasticized with glycerol (20 %, 30%, and 40%) were obtained by thermo-pressing. The mechanical properties were investigated by tensile measurements and discussed with respect to operating conditions, through the use of the design of experiments method, to optimize process parameters. In the second part, chemical treatments with Na_2SO_3 , NaOH and H_2O_2 were applied to wool in order to improve film properties. The results showed that the Na_2SO_3 treatment decrease the tensile strength and increase the elongation at break of the material, compared to the film based on untreated wool, whereas NaOH and H_2O_2 treatments allow the increase of tensile strength under certain experimental conditions, but without significant effect on elongation at break. Thermal analysis confirmed that the films remain stable at 100°C. The microstructural analysis of the films showed that the obtained films are composite materials. Following this work, the valorization of wool as a plastic material was evidenced.

Key words: bioplastic, keratin, wool, mechanical properties, chemical treatment, design of experiments.

Résumé :

Ce travail de thèse a pour objectif d'élaborer des films plastiques à base de laine, comme voie de valorisation des déchets de kératine et de développement de matériaux biosourcés. Dans la première partie, des films de laine plastifiée au glycérol (à 20 %, 30 % et 40 %) ont été obtenus par le procédé de pressage à chaud. Les propriétés mécaniques ont été étudiées par le test de traction et discutées en fonction des conditions opératoires, et ce, à l'aide de la méthode des plans d'expériences, afin d'optimiser les paramètres du procédé. Dans la deuxième partie, des traitements chimiques par Na_2SO_3 , NaOH et H_2O_2 ont été appliqués à la laine afin d'améliorer les propriétés des films élaborés. Les résultats ont montré que le traitement avec Na_2SO_3 provoque la diminution de la résistance à la traction et l'augmentation de l'allongement à la rupture des films par rapport au film de laine non traitée, tandis que les traitements avec NaOH et H_2O_2 peuvent améliorer la résistance à la traction dans certaines conditions expérimentales, mais sans effet notable sur l'allongement à la rupture. Les analyses thermiques ont confirmé que les films restent stables à 100°C. L'examen de la microstructure des films a montré que les films obtenus sont des matériaux composites. A l'issue de ce travail, la valorisation de la laine en tant que matière plastique a été mise en évidence.

Mots clés : bioplastique, kératine, laine, propriétés mécaniques, traitement chimique, plans d'expériences.

Dédicaces

A la mémoire de mon père

A ma mère

A ma famille

A mes amies

A tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail

Remerciements

Le présent travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement du Département de Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance à ma directrice de thèse, Mme. Belhaneche-Bensemra Naima, Professeur Emérite à l'ENP, pour la qualité de son encadrement, pour son accompagnement constant et ses conseils avisés, mais aussi pour sa patience, sa confiance et sa compréhension durant toutes ces années de recherche. Ce fut un honneur de travailler sous sa direction.

Mes remerciements s'adressent aux membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail : je remercie M. Namane Abdelkader, Professeur à l'ENP, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury. Mes remerciements vont également à Mme. Lardjane Nadia, Professeur à l'UMMTO, à Mme. Mokrane Hind, Professeur à l'ENS, Mme. Irinislmane Ratiba, Maître de Conférence A à l'UMBB et à M. Belouadah Zoheyr, Maître de Conférence A à l'ENP. Je remercie également Mme. Boumechhour Fatima, Maître de Conférence A à l'UMBB, ainsi que Mme. Menasria Naima, Directrice Technique et Développement à Transpolymères, d'avoir accepté l'invitation de faire partie du jury. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

J'adresse également mes vifs remerciements à M. Dekkar Achref Eddine, PDG de l'entreprise Transpolymères/filiale du Groupe ENPC, Mme. Menasria Naima, Directrice Technique et Développement et M. Bizet Abdelhamid, ex-DG, de m'avoir accueillie au sein de l'entreprise Transpolymères et d'avoir mis à ma disposition les moyens du laboratoire de l'entreprise pour élaborer les films de laine.

Je tiens tout particulièrement à remercier M. Baghdali Mustafa, Chef de Département Technique à Transpolymère, pour son accompagnement dans l'élaboration des films de laine. Je le remercie pour ses conseils, sa patience et son engagement.

J'adresse également mes remerciements les plus sincères à M. Benmounah Abdelbaki, Directeur de l'Unité de Recherche Matériaux, Procédés et Environnement (UMBB), M. Bezazi Boudjema, M. Aribi Choib et M. Ait Hassen Said, pour la réalisation des tests de traction au sein de ladite unité. Un remerciement particulier à M. Ait Hassen Said, laborantin, pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Mes remerciements les plus sincères vont aussi à M. Abaidia Seddik Elhak, Directeur du Laboratoire Revêtements, Matériaux et Environnement (UMBB) ainsi que Mme. Timhadjelt Lamia, enseignante à l'UMBB, pour les analyses thermogravimétriques réalisées dans le cadre de cette thèse.

Je souhaite également remercier M. Ould Hamou, Professeur à l'ENP et Directeur du Laboratoire de recherche de Génie Minier, Mme. Benagrouba Halima, Ingénieur de laboratoire, et Melle Seghaghra Yousra, pour la caractérisation par MEB.

J'exprime mes remerciements les plus sincères à M. Boubakeur Mohamed, Chef de Département de Maîtrise des Risques Industriels et Environnementaux (ENP).

Je tiens à remercier chaleureusement Mme. Belhousse Samia et Mme. Berkani Sabrina qui m'ont apporté leur aide précieuse en contribuant à la réalisation de ce travail. Qu'elles trouvent ici l'expression de ma reconnaissance la plus sincère.

Mes remerciements et toute ma gratitude à Mme. Irinislimane Hassiba pour son soutien indéfectible, son aide très précieuse et ses encouragements tout au long de cette thèse.

Tous mes sincères remerciements vont aussi à l'ensemble du personnel des départements de l'ENP : Génie de l'Environnement, Maîtrise des Risques Industriels et Environnementaux, Génie Chimique, Génie Mécanique et Classes Préparatoires, plus particulièrement à Mme. Bouam Hamida, Mme. Benoughlis Radia, M. Mhamdi Assali, M. Bourajoul Reda et M. Taibi Hichem. Cette thèse leur doit beaucoup.

Je tiens à remercier aussi le personnel de la bibliothèque et les agents de sécurité de l'ENP.

Que toutes mes amies et collègues trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude pour leur présence et leur soutien.

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale.....16

I. Synthèse bibliographique

I.1. Polymères biodégradables.....20

I.2. Biopolymères.....20

I.3. Principales applications des biopolymères.....21

I.4. Protéines.....22

I.4.1. Structure des protéines.....22

I.4.1.1. Structure primaire.....22

I.4.1.2. Structure secondaire.....22

I.4.1.3. Structure tertiaire.....23

I.4.1.4. Structure quaternaire.....23

I.4.2. Dénaturation des protéines.....23

I.5. Procédés de fabrication des matériaux à base de protéines.....23

I.5.1. Procédé de casting.....24

I.5.2. Procédés thermomécaniques.....24

I.5.2.1. Pressage à chaud ou moulage par compression.....24

I.5.2.2. Extrusion.....24

I.5.2.3. Injection.....25

I.6. Plastifiants.....25

I.7. Laine.....27

I.7.1. Propriétés thermiques de la laine.....27

I.7.2. Propriétés mécaniques de la laine.....28

I.7.3. Composition chimique de la laine.....30

I.7.4. Structure morphologique de la laine.....31

I.7.4.1. Cuticule.....32

I.7.4.2. Cortex.....33

I.7.4.3. Complexe membrano-cellulaire.....34

I.7.4.4. Moelle.....	34
I.8. Kératine.....	35
I.9. Réactivité chimique de la laine.....	36
I.9.1. Action des oxydants.....	37
I.9.2. Action des réducteurs.....	37
I.9.3. Action des alcalis.....	38
I.10. Films plastiques à base de kératine.....	39
I.11. Applications potentielles des films de kératine.....	46
I.12. Biodégradation de la kératine.....	47
I.13. Méthodologie des plans d'expériences.....	48
I.13.1. Plan d'expériences.....	49
I.13.2. Plan factoriel complet.....	49
I.13.3. Plans composites centrés.....	50
I.13.4. Plans composites centrés à faces centrées.....	51
 II. Matériel et méthodes	
II.1. Elaboration des films à partir de la laine non traitée.....	53
II.1.1. Produits utilisés.....	53
II.1.2. Préparation des films de laine.....	53
II.2. Elaboration des films à partir de la laine traitée.....	54
II.2.1. Produits utilisés.....	55
II.2.2. Films contenant le sulfite de sodium.....	56
II.2.3. Traitement des fibres de laine par le sulfite de sodium.....	56
II.2.4. Traitement des fibres de laine par l'hydroxyde de sodium.....	56
II.2.5. Traitement des fibres de laine par le peroxyde de dihydrogène.....	57
II.3. Caractérisation des films de laine non traitée et traitée chimiquement.....	57
II.3.1. Essai de traction.....	57
II.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	57
II.3.3. Analyse thermogravimétrique.....	58
II.3.4. Analyse enthalpique différentielle à balayage.....	58
II.3.5. Microscopie optique.....	58
II.3.6. Analyse par microscopie électronique à balayage.....	58
II.3.7. Analyse statistique.....	58

III. Résultats et discussion

III.1. Etude des films obtenus à partir des fibres de laine non traitées60

III.1.1. Etude des propriétés mécaniques des films de laine par la méthode des plans
d'expériences.....60

III.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....67

III.1.3. Caractérisation des films de laine par analyse thermogravimétrique.....70

III.1.4. Caractérisation par analyse enthalpique différentielle à balayage.....73

III.1.5. Etude de l'aspect morphologique des films de laine.....75

III.2. Etude des films obtenus à partir des fibres de laine traitées.....79

III.2.1. Etude des propriétés mécaniques des films de laine traitée.....79

III.2.1.1. Films de laine traités au sulfite de sodium.....79

III.2.1.2. Films élaborés à partir de la laine traitée avec le sulfite de sodium.....81

III.2.1.3 Films élaborés à partir de la laine traitée avec l'hydroxyde de sodium.....84

III.2.1.4 Films élaborés à partir de la laine traitée avec le peroxyde d'hydrogène.....87

III.2.2. Application d'un plan d'expériences à l'étude des propriétés mécaniques des films issus
de fibres de laine traitées.....89

III.2.2.1. Cas des films élaborés à partir de la laine traitée avec le sulfite de sodium.....90

III.2.2.2. Cas des films élaborés à partir de la laine traitée avec l'hydroxyde de sodium.....92

III.2.2.3. Cas des films élaborés à partir de la laine traitée avec le peroxyde d'hydrogène.....95

III.2.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....98

III.2.3.1. Cas des films issus de fibres traitées avec Na_2SO_3 100

III.2.3.2. Cas des films issus de fibres traitées avec NaOH102

III.2.3.3. Cas des films issus de fibres traitées avec H_2O_2 104

III.2.4. Caractérisation des films de laine traitée par analyse thermogravimétrique.....106

III.2.5. Caractérisation par analyse enthalpique différentielle à balayage.....109

III.2.6. Caractérisation par microscope électronique à balayage.....111

Conclusion générale119

Références bibliographiques123

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Composition en acides aminés de la laine Mérinos.....	30
Tableau I.2 : Composition des constituants morphologiques de la laine fine (% en masse de la fibre)	35
Tableau I.3 : Propriétés mécaniques de différents matériaux kératiniques.....	36
Tableau I.4 : Exemples de plastifiants, de protéines issues d'animaux et de plantes, et des propriétés mécaniques des biopolymères élaborés.....	47
Tableau II.1 : Domaine d'étude.....	53
Tableau II.2 : Les essais du plan d'expérience.....	54
Tableau II.3 : Matrice d'expérience du plan composite centré.....	55
Tableau II.4 : Produits chimiques utilisés.....	55
Tableau II.5 : Domaine de variation des paramètres pour l'étude du traitement par Na_2SO_3	56
Tableau II.6 : Domaine de variation des paramètres pour l'étude du traitement par NaOH	56
Tableau II.7 : Domaine de variation des paramètres pour l'étude du traitement par H_2O_2	57
Tableau III.1 : Propriétés de traction des films contenant 20 % de glycérol selon le plan factoriel complet 2^3	60
Tableau III.2 : Propriétés de traction des formulations contenant 30 % de glycérol dans le plan factoriel complet 2^3	61
Tableau III.3 : Propriétés de traction des formulations contenant 40 % de glycérol dans le plan factoriel complet 2^3	61
Tableau III.4 : Analyse de la variance (ANOVA).....	64
Tableau III.5 : Bandes d'absorption de la laine et des films préparés.....	69
Tableau III.6 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique de la laine et des films préparés dans différentes conditions.....	70
Tableau III.7 : Résultats de l'analyse par DSC de la laine et des films préparés dans différentes conditions.....	73
Tableau III.8 : Résultats de l'essai de traction des films contenant le Na_2SO_3	80

Tableau III.9 : Résultats de l'essai de traction des films traités par Na_2SO_3 en fonction du temps, la température et la concentration de traitement.....	82
Tableau III.10 : Résultats de l'essai de traction dans le cas du traitement par NaOH , en fonction du temps, la température et la concentration de traitement.....	85
Tableau III.11 : Résultats de l'essai de traction avec le traitement par H_2O_2 , en fonction du temps, la température et la concentration de traitement.....	87
Tableau III.12 : Résultats de l'ANOVA /Allongement à la rupture des films obtenus après traitement des fibres de laine avec Na_2SO_3	90
Tableau III.13 : Résultats de l'ANOVA /Résistance à la traction des films obtenus après traitement des fibres de laine avec Na_2SO_3	91
Tableau III.14 : Résultats de l'ANOVA /Allongement à la rupture des films obtenus après traitement des fibres de laine avec NaOH	93
Tableau III.15 : Résultats de l'ANOVA /Résistance à la traction des films obtenus après traitement des fibres de laine avec NaOH	94
Tableau III.16 : Résultats de l'ANOVA /Allongement à la rupture des films obtenus après traitement des fibres de laine avec H_2O_2	95
Tableau III.17 : Résultats de l'ANOVA /Résistance à la traction des films obtenus après traitement des fibres de laine avec H_2O_2	96
Tableau III.18 : Bandes d'absorption des films de laine traitée dans différentes conditions expérimentales.....	99
Tableau III.19 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique des films de laine traitée.....	107
Tableau III.20 : Résultats de la DSC pour différents films de laine traitée.....	109

Liste des figures

Figure I.1 : Classification des polymères biodégradables.....	21
Figure I.2 : Schéma du mécanisme de plastification dans les films à base de protéines.....	26
Figure I.3 : Influence de l'humidité relative sur les courbes de traction de la laine à température ambiante.....	29
Figure I.4 : Gonflement anisotrope de la fibre de laine.....	29
Figure I.5 : Schéma des interactions présentes dans la laine.....	31
Figure I.6 : Schéma de la structure d'une fibre de laine fine (Mérino).....	32
Figure I.7 : Surface d'une fibre de laine Mérino et schéma de la cuticule.....	33
Figure I.8 : Schéma en coupe de la cuticule d'une fibre de laine.....	33
Figure I.9 : Schéma de la structure du filament intermédiaire.....	34
Figure I.10 : (a) Schéma des liaisons présentes dans la kératine ; (b) mécanisme d'extraction de la kératine par oxydation, réduction et sulfitolyse.....	38
Figure I.11 : Représentation du plan d'expériences 2^3	49
Figure I.12 : Plans composites centrés pour (a) 2 facteurs et (b) 3 facteurs.....	51
Figure III.1 : Courbe de comportement en traction du film de laine B222.....	63
Figure III.2 : Profil des interactions pour la réponse résistance à la traction du film contenant 20% de glycérol.....	65
Figure III.3 : Profil des interactions pour la réponse résistance à la traction du film contenant 30% de glycérol.....	66
Figure III.4 : Profil des interactions pour la réponse résistance à la traction du film contenant 40% de glycérol.....	66
Figure III.5 : (a) Spectres infrarouges de la laine, du glycérol, des échantillons B131 et B133 ; (b) bandes caractéristiques du glycérol dans le spectre du film B133.....	68
Figure III.6 : Courbes de pertes de masse (TG) de la laine et des films préparés	72
Figure III.7 : Courbes dérivées de pertes de masse (DTG) de la laine et des films préparés.....	72
Figure III.8 : Thermogrammes DSC de la laine et des films analysés.....	73
Figure III.9. a : Images optiques de la surface d'un film contenant 20% de glycérol préparé dans différentes conditions de pressage à chaud.....	76
Figure III.9. b : Images optiques de la surface d'un film contenant 30% de glycérol préparé dans différentes conditions de pressage à chaud.....	77

Figure III.9. c : Images optiques de la surface d'un film contenant 40% de glycérol préparé dans différentes conditions de pressage à chaud.....	78
Figure III.10 : Courbes de traction des films contenant Na ₂ SO ₃	80
Figure III.11 : Courbes de traction des films obtenus à partir de la laine traitée avec Na ₂ SO ₃	83
Figure III.12 : Courbes de traction des films obtenus à partir de la laine traitée avec NaOH.....	86
Figure III.13 : Courbes contrainte-déformation des films obtenus à partir de la laine traitée avec H ₂ O ₂	88
Figure III.14 : Profil des interactions pour la réponse allongement à la rupture.....	91
Figure III.15 : Profil des interactions pour la réponse résistance à la traction.....	92
Figure III.16 : Profil des interactions pour la réponse allongement à la rupture.....	93
Figure III.17 : Profil des interactions pour la réponse résistance à la traction.....	95
Figure III.18 : Profil des interactions pour la réponse allongement à la rupture.....	97
Figure III.19 : Profil des interactions pour la réponse résistance à la traction.....	97
Figure III.20 : Spectres infrarouges de la laine, du film non traité et des films de laine traitée avec Na ₂ SO ₃	100
Figure III.21 : Comparaison des spectres infrarouges des films traités avec Na ₂ SO ₃ (a) zone CH ₂ ; (b) zone SH ; (c) produits d'oxydation de la cystine ; (d) zone CS.....	102
Figure III.22 : Spectres infrarouges de la laine, du film non traité et des films traités avec NaOH.....	103
Figure III.23 : Comparaison des spectres infrarouges des films traités avec NaOH (a) zone CH ₂ ; (b) zone SH ; (c) produits d'oxydation de la cystine ; (d) zone CS.....	104
Figure III.24 : Spectres infrarouges de la laine, du film non traité et des films traités avec H ₂ O ₂	105
Figure III.25 : Comparaison des spectres infrarouges des films traités avec H ₂ O ₂ (a) zone CH ₂ ; (b) zone SH ; (c) produits d'oxydation de la cystine ; (d) zone CS.....	106
Figure III.26 : Courbes de pertes de masse (TG) des films traités.....	107
Figure III.27 : Thermogrammes DSC des films de laine traitée.....	109
Figure III.28 : Image MEB de la surface d'une fibre de laine non traitée (x 550).....	111

- Figure III.29** : Vues en MEB à différents grossissements de la section du film à base de fibres non traitées et contenant 30% glycérol (élaboré à 150 bar, 4 min, 135°C)
(a) : x 150 ; (b) : x 220 ; (c) : x 430 ; (d) : x 550.....112
- Figure III.30** : Observation au MEB de la surface et la section du film contenant 3% Na₂SO₃
(a) : surface x 500 ; (b) : x 85 ; (c) : x 550 ; (d) : x 6500.....113
- Figure III.31** : Observation au MEB de la section droite du film E 60/60/9% Na₂SO₃ (a) : x 120 ;
(b) : x 500 ; (c) : x 500 ; (d) : x 750.....114
- Figure III.32** : Observation au MEB de la section du film E 60/50/0,45% NaOH (a) : x 120 ;
(b) : x 500 ; (c) : x 750 ; (d) : x 1200.....115
- Figure III.33** : Observation au MEB de la section du film E 60/50/1,56 M H₂O₂ (a) : x 43 ;
(b) : x 120 ; (c) : x 500 ; (d) : x 550.....116

Liste des abréviations

A : Film de laine contenant 20% de glycérol.

ANOVA : Analysis of variance (analyse de la variance).

ATG : Analyse thermogravimétrique.

ATR : Attenuated total reflectance (réflexion totale atténuée).

B : Film de laine contenant 30% de glycérol.

C : Film de laine contenant 40% de glycérol.

CMC : Complexe membrano-cellulaire.

DSC : Differential scanning calorimetry (calorimétrie différentielle à balayage).

DTG : Derivative thermogravimetry (courbe dérivée de perte de masse).

DTT : Dithiothréitol.

E : Echantillon.

FI : Filament intermédiaire.

IRTF : Infrarouge à transformée de Fourier.

KSSK ou K : Kératine.

MEB : Microscope électronique à balayage.

P : Pression.

PBAT : Polybutylène adipate téréphtalate.

PBSA : poly(butylène succinate-co-butylène adipate).

SDS : Sodium dodecyl sulfate (dodécyl sulfate de sodium).

S-S : Liaison disulfure.

T : Température.

t : Temps.

T_d : Température de dénaturation.

TG : Thermogravimétrie (courbe de perte de masse).

T_g : Température de transition vitreuse.

T_m : Température de perte de masse maximale.

W : Perte de masse.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les plastiques font partie des matériaux les plus utilisés dans le monde. Leur production annuelle avoisine les 450 millions de tonnes. Depuis 1950, plus de 9 milliards de tonnes de plastique ont été produites. Un million de bouteilles d'eau et 10 millions de sacs plastiques sont consommés chaque minute dans le monde. Malheureusement, sur les quelque 7 milliards de tonnes de déchets plastiques produits depuis 1950 dans le monde, seuls 9% ont été recyclés. Le reste a été incinéré (12%) ou, le plus souvent, a terminé en décharge ou dans la nature (79%). On estime que chaque année, entre 10 et 20 millions de tonnes de plastique sont rejetées dans les océans (Moisan, 2021). Malgré la pollution qu'elle engendre, l'industrie du plastique continue de prospérer. En effet, la prévision de croissance de la production de plastique pour les années à venir a été portée à trois pour cent (3%). En 2019, les cinquante plus grands fabricants de plastiques de la planète ont promis d'investir, sous cinq ans, 1,5 milliard de dollars pour « ensemble, en finir avec les déchets plastique ». Hélas, les mêmes prévoient, rien qu'aux Etats-Unis, d'investir plus de 200 milliards de dollars dans de nouvelles usines pétrochimiques (Moisan, 2021).

Du fait de leur interaction avec l'environnement, plusieurs concepts se sont succédés au fil du temps concernant le développement des matières plastiques. La première prise de conscience de l'impact de ces matériaux sur l'environnement s'est faite principalement sur la problématique du traitement des déchets plastiques et de leur recyclage. L'émergence du concept de développement durable et l'apparition de la notion d'écoconception ont conduit au développement des plastiques biodégradables (ou simplement dégradables), qui visait la limitation de la production de déchets. Plus récemment, les contraintes liées à l'épuisement des ressources naturelles et la limitation de la production de gaz à effet de serre ont fait apparaître la notion de polymères issus de ressources naturelles et renouvelables provenant de la biomasse, appelés polymères biosourcés. Ici, il y a lieu de préciser qu'il n'y a pas de corrélation directe entre « biosourcé » et « biodégradable ». Le caractère biodégradable d'une matière plastique dépend essentiellement de sa nature chimique, et non pas du fait que le carbone qui la constitue soit d'origine renouvelable ou pas (Verney, 2012). Ainsi, pour répondre à la demande croissante des matières plastiques et satisfaire les exigences de la lutte contre la pollution plastique, le développement de matériaux biosourcés apparaît de plus en plus comme une alternative aux polymères pétrochimiques. Il ne s'agit pas de remplacer entièrement les polymères pétrochimiques mais de contribuer à réduire leur production. Cette démarche permettra éventuellement d'élaborer des matériaux dotés de propriétés exceptionnelles non retrouvées dans les matériaux déjà utilisés.

Parmi les matières premières renouvelables intéressantes dans la conception des matériaux, nous pouvons citer les protéines, et, en particulier, la kératine. En effet, plusieurs travaux scientifiques ont été conduits sur la kératine (Mekonnen et al., 2015 ; Bhawani et al., 2018 ; Feroz et al., 2020). La kératine est un biopolymère présent essentiellement dans les cheveux, les plumes, les sabots, les cornes et la laine (Feroz et al., 2020).

Dans nos précédents travaux, les plumes de poulet, source de kératine abondante et non valorisée, ont été utilisées dans l'élaboration de biocomposites (Touatou, 2012). Par ailleurs, des essais préliminaires nous ont permis d'élaborer des films à base de plumes de poulet. Mais en raison des désagréments liés à la manipulation des plumes, il a été décidé d'opter pour une autre source de kératine.

Dans ce travail, la laine a été choisie comme source de protéine. Ce choix est justifié par le fait que la laine constitue le représentant des fibres de kératine (α) le plus connu (Kuffner et al, 2012). Ajouté à cela, c'est une ressource non alimentaire, dont l'exploitation ne va pas concurrencer les besoins en alimentation.

La laine est une fibre naturelle biodégradable et biocompatible, très prisée pour ses propriétés exceptionnelles telles que : la structure spécifique, forte reprise d'humidité, excellente résilience, bonne élasticité et bonnes capacités d'isolation, faible conductivité thermique et excellente affinité aux colorants (Zhang et al., 2020). Les principaux producteurs de la laine sont l'Australie (fibres fines) et la Nouvelle Zélande (laine épaisse) (Veit, 2022). La laine est un matériau renouvelable qui est collecté chaque année sur les moutons dans le monde entier. Environ 02 millions de tonnes de laine brute sont produites annuellement, correspondant à environ 1,1 million de tonnes de laine propre (Veit, 2022). La production de fibres de laine a un impact environnemental moindre que la production de fibres synthétiques telles que le polypropylène ou le nylon polyamide. La laine est appropriée pour une large gamme d'applications : vêtements, garnissage et textiles techniques (Thompson, 2014). Cependant, les applications textiles de la laine ne reflètent qu'une faible partie de son potentiel dans le domaine des matériaux. Les fibres de laine peuvent être utilisées comme composant des filtres à eau, dans le bâtiment et comme fertilisant pour le sol (Popescu et Wortmann, 2010).

L'objectif de ce travail consiste à développer un matériau plastique biosourcé par l'utilisation directe des fibres de laine, via un procédé thermoplastique et en utilisant des produits chimiques non dangereux.

La première partie de ce travail consiste à étudier la possibilité de transformer les fibres de laine non traitées en film plastique. Le procédé de mise en œuvre est la compression à chaud. Seul le glycérol est incorporé à la matrice comme plastifiant. Les propriétés mécaniques en traction des matériaux obtenus sont analysées et discutées en fonction des conditions opératoires, et ce, à l'aide de la méthode des plans d'expériences. Les propriétés thermiques sont caractérisées par l'analyse thermogravimétrique et la calorimétrie différentielle à balayage. Les interactions entre la laine et le glycérol sont analysées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. La surface des films de laine est examinée par microscopie optique.

Dans la deuxième partie de ce travail, différents traitements chimiques sont effectués sur les fibres de laine suivant un plan d'expérience : avec le sulfite de sodium, l'hydroxyde de sodium et le peroxyde d'hydrogène. Les films obtenus à partir des fibres traitées sont caractérisés par l'essai de traction, la spectroscopie infrarouge, l'analyse thermogravimétrique, la calorimétrie différentielle à balayage et la microscopie électronique à balayage.

Le présent manuscrit est structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique concernant les biopolymères, les protéines, la laine et les matériaux plastiques à base de kératine ;
- Le deuxième chapitre présente la méthodologie expérimentale ;
- Le troisième chapitre expose les résultats obtenus et les interprétations qui leurs sont attribués.

Enfin, une conclusion générale est donnée.

CHAPITRE I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. Polymères biodégradables

La définition du caractère biodégradable est la capacité d'une molécule à être dégradée par l'action d'organismes, s'accompagnant de la production ultime de gaz carbonique, de méthane, d'eau et de résidus minéralisés assimilables par la biomasse et non toxiques, et ce pendant un temps défini, de façon comparable à celle d'un standard comme la cellulose. Ce processus peut se faire en milieu aérobie ou en conditions anaérobies (Verney, 2012).

Matériau polymère en fin de vie → Fragmentation → Métabolites → CO₂, CH₄, H₂O (Verney, 2012)

Les polymères biodégradables sont constitués de trois (03) grandes familles (Feuilleux et al., 2006) :

- **Les polymères naturels** tels que les polysaccharides, avec notamment la cellulose et l'amidon, et les protéines représentées par la gélatine, la caséine, la soie et la laine ;
- **Les polymères synthétiques**, renfermant des liaisons hydrolysables comme les esters ou les amides, sont susceptibles d'être biodégradables dans certaines conditions ;
- **Les polymères composites** sont synthétisés à partir de polymères synthétiques biodégradables et de produits naturels comme l'amidon.

La Figure I.1 illustre la classification des polymères biodégradables selon le procédé de synthèse. Sur les quatre catégories identifiées, trois d'entre elles sont issues de ressources renouvelables.

I.2. Biopolymères

Les polymères biologiques ou biopolymères sont des macromolécules dérivées ou produites à partir de sources naturelles et d'organismes vivants. A titre d'exemple, la cellulose, l'amidon, la chitine, les protéines, les peptides, l'ADN et l'ARN sont des biopolymères dont les monomères sont respectivement les sucres, les aminoacides et les nucléotides. Les biopolymères sont répartis en deux catégories principales : 1) polymères qui sont produits par des systèmes biologiques tels que les microorganismes, les végétaux et les animaux ; et 2) polymères synthétisés chimiquement, mais qui sont issus de matières biologiques telles que les acides aminés, les sucres, les graisses naturelles ou les huiles (Niranjan Raj et al., 2011).

Par ailleurs, les biopolymères peuvent se classer en quatre grandes familles (Jarroux, 2018) :

- Les polysaccharides ;
- Les protéines ou polypeptides ;
- Les polyesters synthétisés par des bactéries ;
- Les polynucléotides.

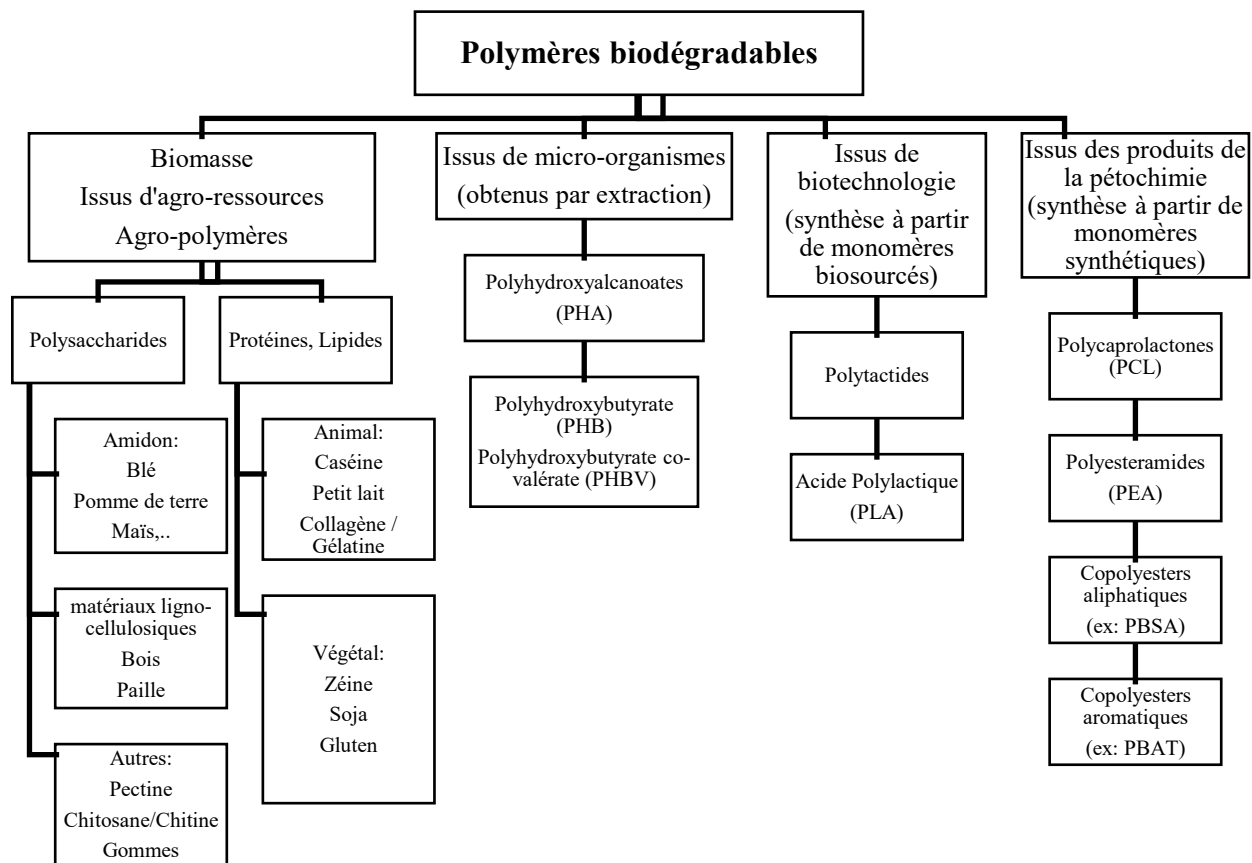


Figure I.1 : Classification des polymères biodégradables (Avérous, 2004)

I.3. Principales applications des biopolymères

Les principaux domaines d'applications des biopolymères sont le domaine médical ; le domaine agricole et l'emballage.

Dans le domaine agricole, l'utilisation des films plastiques est en croissance. Il peut s'agir de films de paillage ou de films de protection divers. Après utilisation, il est parfois très difficile de les retirer du sol (Duval, 2004). La substitution des films plastiques (synthétiques) par des bioplastiques permettrait de prévenir la persistance des plastiques dans le sol. Une étude a montré que « les vers de terre, par exemple, creusent leurs terriers différemment lorsque des microplastiques sont présents dans le sol, ce qui affecte l'aptitude du ver de terre et l'état du sol » (Moisan, 2021).

Les applications développées pour les biopolymères sont citées ci-dessous (Jarroux, 2018) :

- **Applications médicales** : implants en chirurgie vasculaire et cardiovasculaire ; matrices pour faire de la libération contrôlée de médicaments ; fils chirurgicaux résorbables.

- **Applications agricoles** : libération contrôlée de pesticides et de nutriments ; conditionnement de sols ; protection de graines ; protection de plants.
- **Emballage** : emballages alimentaires ; emballages industriels (dominés par les produits de calage).

I.4. Protéines

Les protéines sont des macromolécules formées par la condensation d'un grand nombre d'unités (de 50 environ à plusieurs milliers) appelées aminoacides ou acides aminés, ces derniers s'unissent par des liaisons peptidiques pour former des chaînes polypeptidiques linéaires (Weinman et Méhul, 2004 ; Weil, 2019).

Différents types de classification des protéines ont été proposés. La classification en fonction de la forme des molécules permet de distinguer (Weil, 2019) :

a) Protéines fibreuses

Encore appelées scléroprotéines, elles sont constituées de fibres ou fibrilles et sont pratiquement insolubles.

b) Protéines globulaires

Appelées également sphéroprotéines, elles sont généralement plus facilement solubles.

I.4.1. Structure des protéines

I.4.1.1. Structure primaire

Elle correspond à la manière dont sont distribués les 20 résidus protéiques le long de la chaîne macromoléculaire (Fontanille et Gnanou, 2002).

I.4.1.2. Structure secondaire

C'est la configuration dans l'espace de la chaîne polypeptidique. Cette configuration dépend de l'arrangement spatial de la chaîne carbonée principale : elle résulte essentiellement de la formation de liaisons hydrogène entre l'oxygène du carbonyle d'une liaison peptidique et l'hydrogène de l'azote d'une autre liaison peptidique. Elle ne fait pas intervenir les chaînes latérales (Dufour et Robert, 2006). Il existe deux types principaux de structures secondaires : l'état étiré et l'état hélicoïdal (Weil, 2019).

a) Etat hélicoïdal ou hélice α

Le motif de base de l'hélice α présente des liaisons hydrogène entre le groupement C=O du résidu n et le groupement NH du résidu n+4.

Les hélices α le plus souvent observées dans les protéines sont les hélices droites (Dufour et Robert, 2006).

Plusieurs hélices α peuvent s'enrouler les unes autour des autres à la manière d'un câble torsadé, spiralé, formant ainsi des fibres assez volumineuses et assez résistantes, en raison des nombreuses liaisons disulfure et hydrogène qui s'établissent (kératines) (Weil, 2019).

b) Etat étiré ou structure en feuillets plissés β

Le brin β est une conformation constituée d'un fragment de chaîne polypeptidique presque totalement étirée. Isolée, cette conformation n'est pas stable car il n'y a pas d'interactions entre atomes non directement liés ; en revanche, elle est stabilisée lorsqu'elle est incorporée dans des feuillets plissés β où des liaisons hydrogène s'établissent entre les groupements CO et NH appartenant à des brins adjacents. Les brins peuvent y être soit antiparallèles, soit parallèles (Weinman et Méhul, 2004).

Si on étire une hélice α , de structure hélicoïdale, on obtient la structure en feuillet plissé β (Weil, 2019).

I.4.1.3. Structure tertiaire

Elle désigne la façon dont la chaîne polypeptidique est enroulée dans les trois dimensions de l'espace (Dufour et Robert, 2006).

I.4.1.4. Structure quaternaire

C'est l'arrangement et le regroupement dans l'espace des chaînes polypeptidiques des protéines oligomériques (deux ou plusieurs chaînes) (Dufour et Robert, 2006).

I.4.2. Dénaturation des protéines

C'est une transformation conformationnelle de la macromolécule qui lui fait perdre ses propriétés spécifiques, elle peut résulter d'une élévation de température, d'un changement de pH du milieu, ou encore d'une contrainte mécanique ou d'une action chimique. La dénaturation est essentiellement le résultat d'une transformation hélice α structure β , qui est instantanément traduite en termes de structure tertiaire (Fontanille et Gnanou, 2002). La dénaturation peut être irréversible ou réversible (Weil, 2019).

I.5. Procédés de fabrication des matériaux à base de protéines

En ce qui concerne les procédés de transformation, deux voies technologiques peuvent être envisagées pour la fabrication de matériaux à base de protéines : une voie solvant (appelée casting

ou coulée continue) à partir d'une solution ou d'une dispersion protéique, et une voie sèche, mettant à profit les propriétés thermoplastiques des protéines dans des conditions de faible hydratation (Guilbert et al., 2006).

I.5.1. Procédé de casting

Ce procédé passe par la solubilisation des protéines dans une grande quantité de solvant, puis étalement de la solution protéique en couche mince, et séchage du matériau. Ce procédé dépend de la composition et concentration des solvants utilisés, de la température, du pH de la solution ainsi que des conditions de séchage. Cette méthode est généralement lente et nécessite de grandes quantités de solvants, elle paraît donc moins intéressante que la méthode sèche (Guilbert et al., 2006 ; Shi et Dumont, 2013).

I.5.2. Procédés thermomécaniques

Ils consistent à mixer les protéines avec les plastifiants et les additifs. Le mélange est ensuite mis en forme par voie thermomécanique en utilisant le moulage par compression, l'extrusion ou l'injection. Cette méthode, basée sur l'emploi de températures élevées, nécessite l'incorporation d'agents plastifiants en raison de la sensibilité des protéines à la chaleur (Shi et Dumont, 2013).

I.5.2.1. Pressage à chaud ou moulage par compression

L'application d'une température et une pression élevées pendant une courte durée, dans des conditions de faible hydratation, permet de transformer le mélange protéine-plastifiant en une matière fondue viscoélastique. Les films de protéine se forment lors du refroidissement via les liaisons hydrogène, ioniques, hydrophobes et covalentes (Hernandez-Izquierdo et Krochta, 2008). Cette méthode est appropriée pour étudier les propriétés thermoplastiques des protéines plastifiées, ainsi que les propriétés des films résultants. Elle peut servir d'étape préliminaire à l'utilisation d'autres procédés de fabrication des films plastiques tels que l'extrusion (Hernandez-Izquierdo et Krochta, 2008).

Plusieurs protéines ont été transformées pour la fabrication de plastiques par cette technique : protéines de maïs, soja, gluten, graines de coton et lactosérum (Álvarez-Castillo et al., 2021).

I.5.2.2. Extrusion

Le polymère est plastifié par une vis rotative chauffée et le flux fondu résultant sort à travers une filière de forme adaptée. Il est ensuite repris par un dispositif de tirage, puis refroidi par bain d'eau

ou par pression d'air (Reyne, 2010). L'extrusion a été largement utilisée pour la transformation du gluten de blé et la protéine de soja (Álvarez-Castillo et al., 2021).

I.5.2.3. Injection

Le polymère plastifié par une vis rotative chauffée, est poussé par la tête de celle-ci dans un moule de forme constitué de deux parties. Il s'y fige par refroidissement avant d'être éjecté à l'ouverture (Reyne, 2010).

Cette technique a été employée pour le développement de plastiques à base de protéines issues de différentes sources, parmi lesquelles : le soja, l'albumine, le lactosérum, le riz, les petits pois et les protéines de tournesol (Álvarez-Castillo et al., 2021).

I.6. Plastifiants

La fabrication de matériaux à base de protéines nécessite généralement l'incorporation d'agents plastifiants. Les agents plastifiants modifient, d'une part, les conditions de mise en œuvre des matières premières et, d'autre part, les propriétés fonctionnelles des matériaux (Guilbert et al., 2006).

Un plastifiant est une substance de volatilité faible ou négligeable, incorporée à un polymère, destinée à abaisser son intervalle de ramollissement, faciliter sa mise en œuvre et augmenter sa flexibilité ou son extensibilité. Son action peut aussi se traduire par une réduction de la viscosité à l'état fondu, un abaissement de la température de transition vitreuse ou une diminution du module d'élasticité de l'objet plastifié (Verrier, 1992).

Les films à base de protéines sont rigides à cause de la présence de fortes liaisons covalentes, notamment la liaison disulfure. L'amélioration de la flexibilité des films passe le plus souvent par l'adjonction d'un plastifiant à la matrice afin de réduire les interactions protéine-protéine (Figure I.2). Les plastifiants agissent en interrompant les liaisons hydrogène inter- et intramoléculaires, en augmentant la mobilité des chaînes ou la distance entre les macromolécules et en réduisant la proportion de la phase cristalline (Arfat, 2017).

La plupart des plastifiants contiennent des groupes hydroxyles (-OH) qui formeront des liaisons hydrogène avec le biopolymère, entraînant ainsi l'augmentation du volume libre et la flexibilité de la matrice. L'eau est connue pour être un excellent plastifiant. Cependant, la majorité des films nécessitent l'emploi d'un plastifiant supplémentaire pour obtenir la flexibilité souhaitée (Sothornvit et Krochta, 2005).

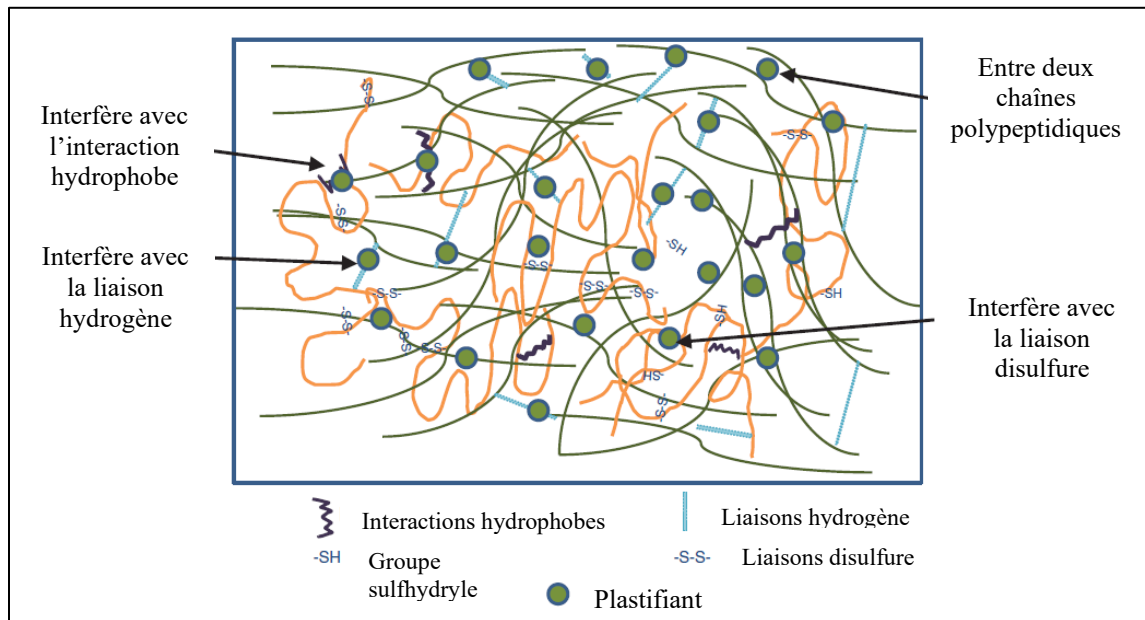


Figure I.2 : Schéma du mécanisme de plastification dans les films à base de protéines (Arfat, 2017)

Parmi les plastifiants ayant été utilisés pour la fabrication de films à base de protéines figurent les polyols (ex : éthylène glycol, propylène glycol, glycérol, mannitol, sorbitol, polyéthylène glycol), les amines (ex : triéthanolamine), les acides organiques (ex : acide lactique), les acides gras (ex : acide octanoïque, acide oléique) (Guilbert et al., 2006 ; Mekonnen et al., 2013).

Le glycérol ($C_3H_8O_3$), plastifiant hydrophile de faible masse moléculaire, a été largement utilisé dans les procédés thermoplastiques de transformation des protéines. Son efficacité a été attribuée à sa capacité à s'insérer et se positionner facilement au sein du réseau tridimensionnel du biopolymère (Hernandez-Izquierdo et Krochta, 2008).

Associé à la kératine, le glycérol se lie au groupe $-OH$ des aminoacides hydrophiles et remplace l'eau de la structure native. Il crée ainsi un volume libre au sein du polymère qui permet d'obtenir un film thermoformable et ductile (Wang et al., 2008).

Par ailleurs, le glycérol est un sous-produit de la production de biocarburants, ce qui le rend abondant et bon marché. Il présente un point d'ébullition de $290^{\circ}C$, mais il se décompose à partir de la température de $171^{\circ}C$ (Antoniotti, 2013). Il a l'avantage d'être non toxique, ce qui permet son utilisation dans les domaines alimentaires et biomédicaux (Mekonnen et al., 2013).

I.7. Laine

La laine est un polymère constitué d'acides aminés. C'est un matériau naturel qui présente l'avantage d'être renouvelable, biodégradable, à faible impact carbone et énergétiquement efficace (Kuffner, 2012).

Le mouton constitue la source la plus importante de fibres de kératine. Sur le plan économique, le mouton peut être considéré comme une usine sans déchets. Il donne la quantité la plus élevée de fibres à partir d'une surface de pâturage donnée, par rapport aux autres animaux producteurs de fibres de kératine. En outre, le pâturage se régénère rapidement après passage des moutons, comparé à la chèvre cachemire dont le passage nécessite 2 à 3 saisons au minimum pour régénérer le pâturage. Un mouton produit approximativement 1 kg de laine brute / ha de pâturage/an (environ 0,6 kg de laine propre). Après la tonte du mouton, la laine brute contient plusieurs impuretés telles que le suint et la graisse (15 – 30%), le sable et les matières végétales (Popescu et Wortmann, 2010).

Pour obtenir des fibres propres, la laine subit une opération de dégraissage qui se fait par lavage en phase aqueuse en présence de détergent. La graisse de laine est extraite et raffinée pour produire de la lanoline, ingrédient important des industries cosmétiques et pharmaceutiques (Thompson, 2014). Les matières végétales sont éliminées lors de l'opération de carbonisage (Popescu et Wortmann, 2010).

La race et le pays d'origine déterminent la qualité de la laine, qui peut aller de grossière et résistante à fine et confortable (Thompson, 2014). Le diamètre des fibres varie de 11 µm (Mérinos d'Australie) à 100 µm (moutons de l'hémisphère nord) (Kuffner, 2012).

La laine a une masse volumique de 1,31 – 1,32 g/cm³. Elle est fortement hygroscopique. A 65% d'humidité relative, elle peut absorber jusqu'à 15-17% d'eau par rapport à sa masse. Sa capacité de rétention d'eau est de 40 – 45% (Veit, 2022).

Le grand confort procuré par les fibres de laine dans leurs applications textiles vient principalement de leur hydrophilie, qui résulte de la présence de groupements polaires le long des chaînes (Fontanille et Gnanou, 2002). La laine absorbe l'eau sans donner l'impression de mouillé et sèche facilement (Thompson, 2014).

I.7.1. Propriétés thermiques de la laine

Étant une fibre composite, dans laquelle des filaments cristallins sont enrobés d'une matrice amorphe, la laine présente les transitions viscoélastiques caractéristiques des polymères semi-cristallins (Popescu et Wortmann, 2010).

A 65% d'humidité relative et une teneur en eau de 15%, la température de transition vitreuse de la laine est autour de 50 - 60°C, cela suggère que, dans des conditions climatiques normales, la laine est un polymère semi-cristallin à l'état vitreux (Popescu et Wortmann, 2010).

La variation de la température de transition vitreuse de la laine en fonction de la teneur en eau obéit à l'équation de Fox :

$$1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2}$$

Dans laquelle T_{g1} , T_{g2} , sont respectivement les températures de transition vitreuse de la laine sèche et l'eau pure, w_1 , w_2 , les fractions massiques de chaque composant. Ainsi pour la laine sèche $T_{g1, laine} = 174^\circ\text{C}$ (Popescu et Wortmann, 2010).

La comparaison des transitions vitreuses de la laine sèche, dont la $T_g = 170 - 180^\circ\text{C}$, à celle de la laine humide, de $T_g = -5^\circ\text{C}$, permet d'évaluer l'importance de l'effet de la teneur en eau (Popescu et Wortmann, 2010).

En analyse calorimétrique différentielle à balayage, la laine présente un effet endothermique vers 230°C qui correspond à la température de dénaturation (Popescu et Wortmann, 2010). Cet effet a été attribué à la dénaturation de la kératine, résultant de la transition de la structure en hélice α à la structure en feuillets β des cellules corticales, accompagnée de réactions de décomposition dont celle de la cystine (Jacques, 2003).

Ces deux phénomènes thermiques, la transition vitreuse et la transition α - β , suggèrent que la laine, comme les polymères semi-cristallins, peut être transformée par voie thermomécanique (Jacques, 2003).

I.7.2. Propriétés mécaniques de la laine

La laine présente généralement un allongement à la rupture de 35 à 55%, une limite d'élasticité entre 70 et 115 MPa, une résistance à la traction de 190 à 230 MPa et un module d'Young de 3,8 à 4,2 GPa (Ashby, 2013). Cependant, le comportement mécanique des fibres de laine dépend du taux d'humidité. A 22°C et 65% d'humidité relative, la laine présente un allongement à la rupture de 28-48%, une contrainte à la rupture de 250-350 MPa et un module d'Young de 4,0-5,0 GPa. A 100% d'humidité relative, l'allongement à la rupture augmente (40-61%), tandis que la contrainte à la rupture et le module d'Young diminuent jusqu'à 100-200 MPa et 2,0-3,0 GPa respectivement (Popescu et Wortmann, 2010).

La Figure I.3 illustre la diminution de la limite d'élasticité et la contrainte à la rupture avec l'augmentation de l'humidité relative. Ceci a été attribué aux interactions eau - protéine au sein de la matrice, qui réduisent les forces de liaison et augmentent la mobilité des segments de chaîne : l'eau peut agir comme plastifiant entre les chaînes, affecter et/ou remplacer les liaisons hydrogène entre les chaînes et former un réseau tridimensionnel kératine-eau (Wang et al., 2016).

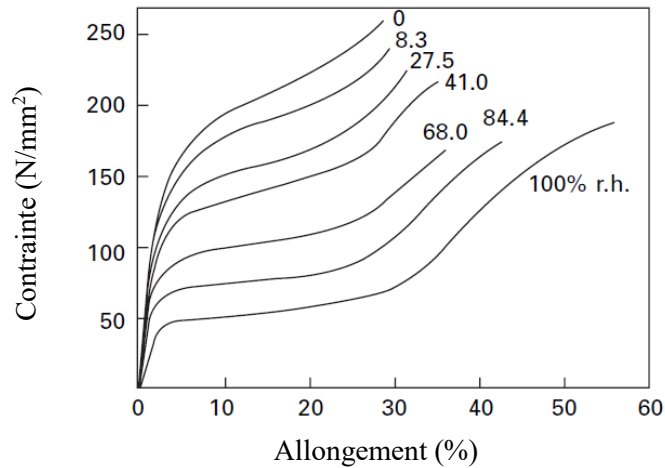


Figure I.3 : Influence de l'humidité relative sur les courbes de traction de la laine à température ambiante (Chapman, 1969)

La Figure I.4 montre le gonflement des fibres de laine. Entre l'état sec et l'état humide, le gonflement longitudinal est de 1 à 2%, tandis que le gonflement radial est plus important pouvant atteindre jusqu'à 16%. Le gonflement est une propriété de la matrice amorphe qui reflète la tendance de cette dernière à absorber l'eau (Kuffner, 2012).

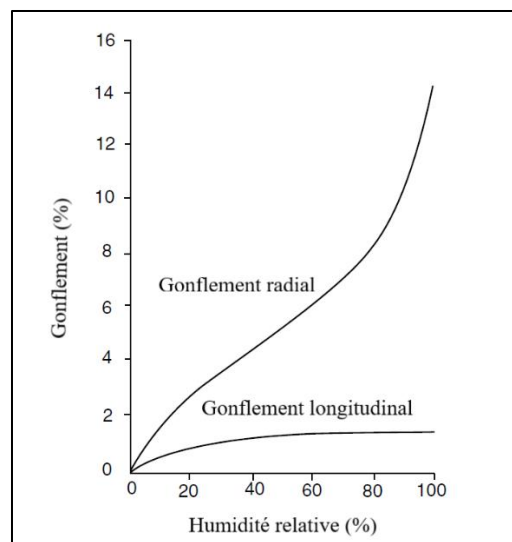


Figure I.4 : Gonflement anisotrope de la fibre de laine (Kuffner, 2012)

I.7.3. Composition chimique de la laine

La laine est constituée principalement de kératines, protéines dont les résidus principaux sont dérivés de la leucine, la sérine, la cystine, l'acide glutamique et l'arginine (Fontanille et Gnanou, 2002). Le Tableau I.1 donne un aperçu sur la composition en acides aminés de la laine.

Tableau I.1: Composition en acides aminés de la laine Mérinos (Jacques, 2003)

Famille d'acides aminés	Nom	Concentration ($\mu\text{mol/g}$)
Acides aminés acides et leurs amides	Acide aspartique	200
	Acide glutamique	600
	Asparagine	360
	Glutamine	450
Acides aminés basiques	Arginine	600
	Lysine	250
	Histidine	80
	Tryptophane	40
	Sérine	900
	Thréonine	570
	Tyrosine	350
Acides aminés soufrés	Cystéine	10
	Thiocystéine	5
	Acide cystéique	10
	Cystine	460
	Lanthionine	5
	Méthionine	50
Acides aminés sans groupes réactifs	Glycine	760
	Alanine	470
	Valine	490
	Proline	520
	Leucine	680
	Isoleucine	270
	Phénylalanine	260

La laine contient approximativement 170 différentes protéines (Veit, 2022). Une partie considérable des chaînes polypeptidiques de la laine sont sous forme d'hélice α . Les chaînes peptidiques sont liées entre elles par différents types de liaisons, qui peuvent avoir lieu entre des chaînes séparées ou bien entre différentes parties d'une même chaîne (Rippon, 2013) (Figure I.5). La laine est composée de carbone (près de 50 % en masse), d'hydrogène (7 %), d'oxygène (22 %), d'azote (16%) et de soufre (5%). La teneur élevée en soufre provient essentiellement de la

proportion élevée de cystine. Le taux de cendres varie de 0,3 à 0,9 %. Les éléments traces métalliques les plus fréquemment trouvés dans la laine sont : Ca, Cd, Cr, Cu, Hg, Zn, Pb, Fe, As et Si, ils sont d'origine externe. La présence des groupements cationiques et anioniques rend les fibres de laine amphotères (Popescu et Wortmann, 2010).

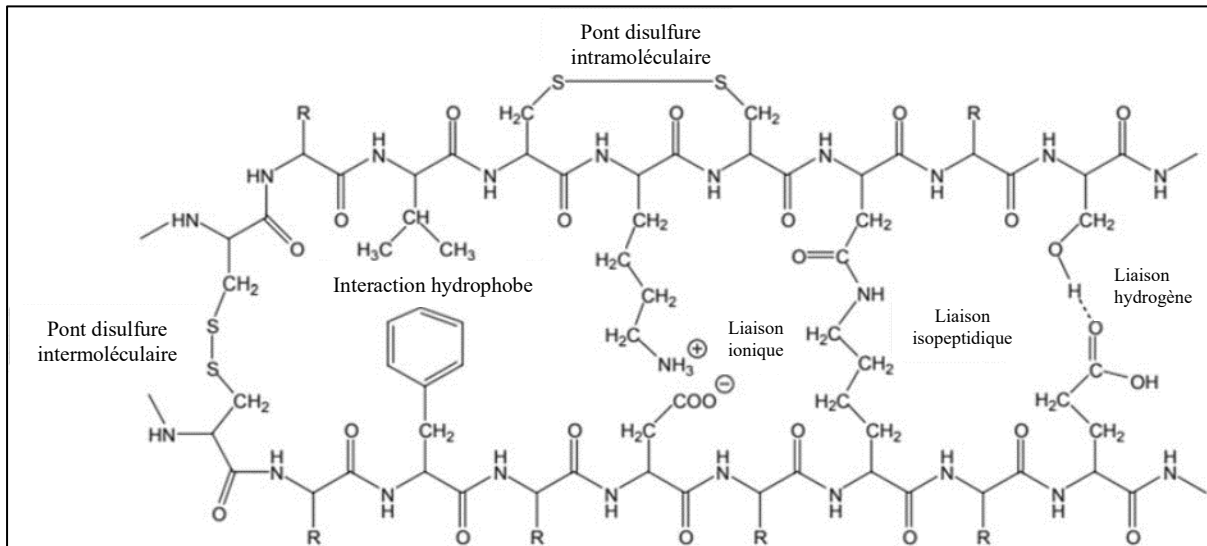


Figure I.5 : Schéma des interactions présentes dans la laine (Datta et al., 2023)

Une fibre de laine propre contient approximativement 82% de protéines kératiniques de forte concentration en cystine (Rippon, 2013) (généralement le taux de soufre est supérieur à 3% en masse (Datta et al., 2023)). La fibre de laine est constituée également de 17 % de matière protéique de faible teneur en cystine, appelée « protéines non kératiniques » (Rippon, 2013). Les protéines non kératiniques de la laine sont plus fragiles et moins résistantes aux attaques chimiques que les protéines kératiniques (Datta et al., 2023). Par ailleurs, la fibre de laine contient environ 1% de matière non protéique, composée de lipides cireux et une petite quantité de polysaccharides (Rippon, 2013).

I.7.4. Structure morphologique de la laine

Les fibres de laine ont une section transversale légèrement elliptique (Kuffner, 2012). Elles sont organisées en structure complexe représentant un composite naturel (Figure I.6). Elles sont constituées de trois (03) composants principaux :

- **La cuticule** formée par les cellules cuticulaires ;
- **Le cortex** formé par les cellules corticales ;
- **Le complexe membrano-cellulaire (CMC)** ;
- La moelle (présente uniquement dans les fibres épaisses).

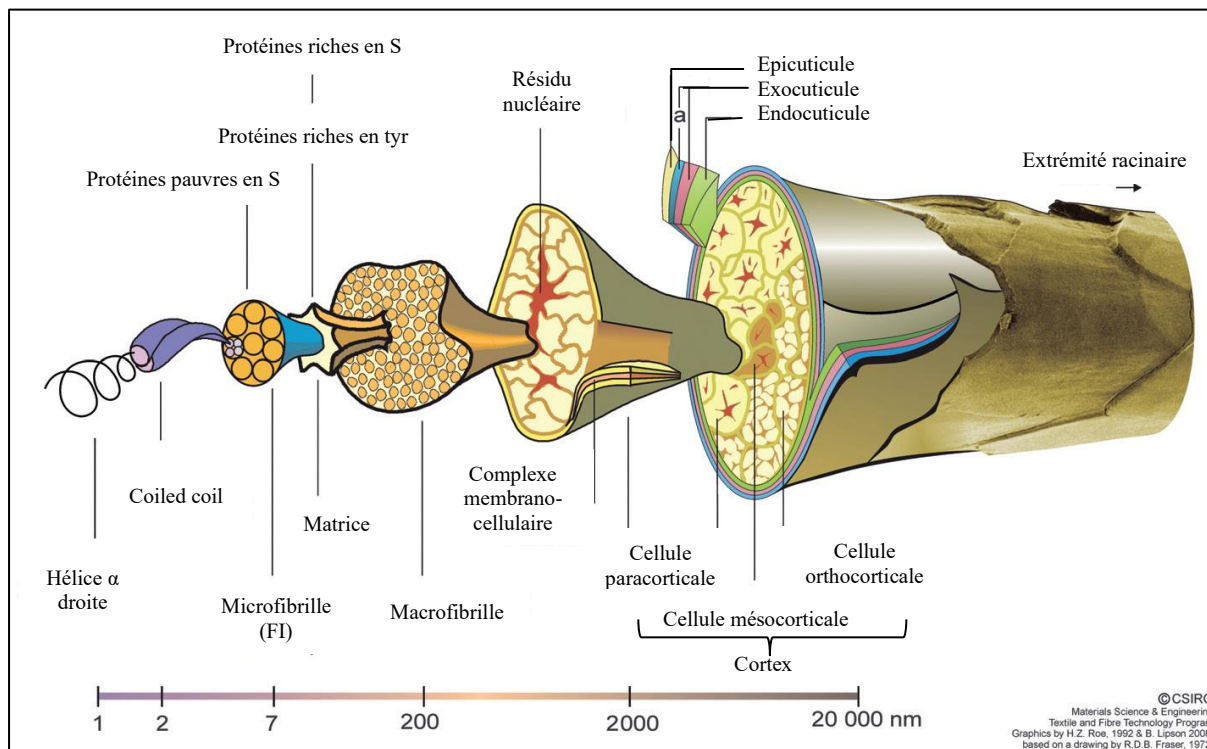


Figure I.6 : Schéma de la structure d'une fibre de laine fine (Mérino) (Rippon, 2013)

I.7.4.1. Cuticule

La cuticule est la couche externe de la fibre de laine. Elle est constituée d'écailles qui s'imbriquent les unes dans les autres à la façon des tuiles d'un toit. Elle représente environ 10% de la masse totale de la fibre (Wang, 2016 ; Datta et al., 2023).

La cuticule est formée de quatre couches : l'épicuticule, la couche a, l'exocuticule et l'endocuticule (Kuffner, 2012). Les Figures I.7 et I.8 représentent les différents composants de la cuticule.

L'épicuticule est la face externe de la cuticule. C'est une fine membrane dans laquelle l'acide 18-méthyl-eicosanoïque (acide gras) est ancré à la matrice protéique par une liaison ester. L'épicuticule sert à protéger la fibre des agressions environnementales. Elle est responsable du paradoxe constaté dans les fibres, selon lequel une surface hydrophobe enveloppe un noyau hydrophile (Kuffner, 2012 ; Veit, 2022).

L'exocuticule est la couche de protéine kératinique en dessous de l'épicuticule, elle contient la plus grande part de cystine de la cuticule (Rippon, 2013). La partie externe de l'exocuticule est une couche dense appelée couche-A, ou exocuticule-A. C'est la couche contenant la plus forte teneur en soufre, suivie du reste de l'exocuticule, puis de l'endocuticule (Jacques, 2003).

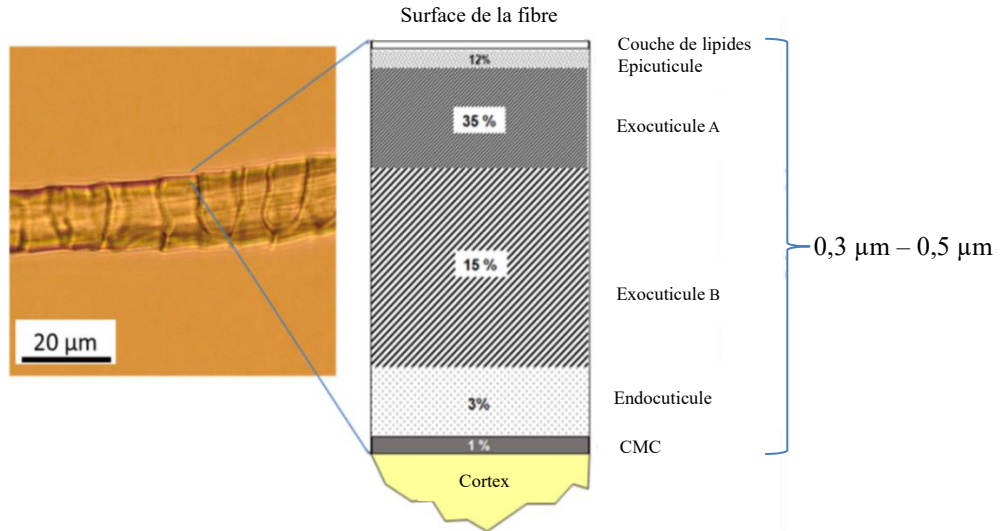


Figure I.7: Surface d'une fibre de laine Mérino et schéma de la cuticule (Buchacher et al., 2022)

L'**endocuticule** est la couche qui se trouve sous l'exocuticule. Elle est liée en dessous par le complexe membrano-cellulaire qui la sépare des autres cellules cuticulaires ainsi que des cellules corticales. C'est une partie pauvre en cystéine et donc sensible aux altérations (Rippon, 2013).

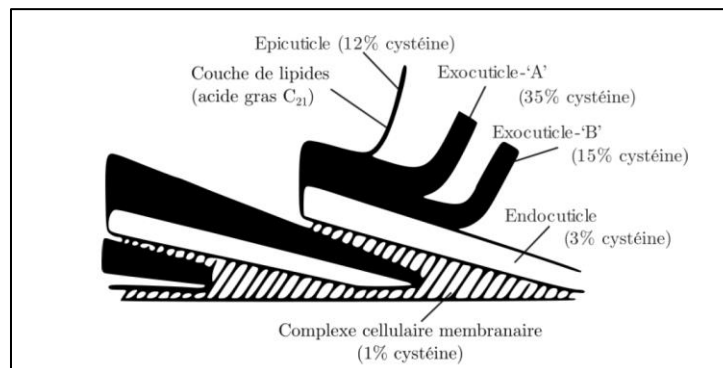


Figure I.8: Schéma en coupe de la cuticule d'une fibre de laine (Rippon, 2013)

I.7.4.2. Cortex

Le cortex constitue près de 90% des fibres et il est responsable en grande partie de leur comportement mécanique. Il se compose de cellules corticales disposées parallèlement à l'axe de la fibre. Chaque cellule est entourée du complexe membrano-cellulaire (Rippon, 2013).

Une cellule corticale est composée de macrofibrilles et d'une matière intermacrofibrillaire. Les macrofibrilles sont constituées de microfibrilles et d'une matrice intermicrofibrillaire (Popescu et Wortmann, 2010). La matrice entourant les microfibrilles contient de la kératine de faible poids

moléculaire et riche en cystine. Inversement, les microfibrilles sont formées de kératine de haut poids moléculaire et de faible teneur en cystine (Korniłowicz-Kowalska et Bohacz, 2011).

En résumé, le cortex est formé de microfibrilles (filament intermédiaire ou kératine) et de protéines associées à la kératine qui composent la matrice intermicrofibrillaire (Popescu et Wortmann, 2010).

Les filaments intermédiaires sont organisés de la manière suivante : deux hélices α se lient par des liaisons hydrophobes pour former un dimère hélicoïdal de 50 nm de longueur, deux dimères s'enroulent en un tétramère, deux chaînes de tétramères s'assemblent pour former un protofilament, la réunion de deux protofilaments donne une protofibrille, et quatre protofibrilles s'associent pour former une microfibrille ou le filament intermédiaire (FI), la structure cristalline de la fibre de laine (Kuffner, 2012). La Figure I.9 illustre l'organisation des filaments intermédiaires.

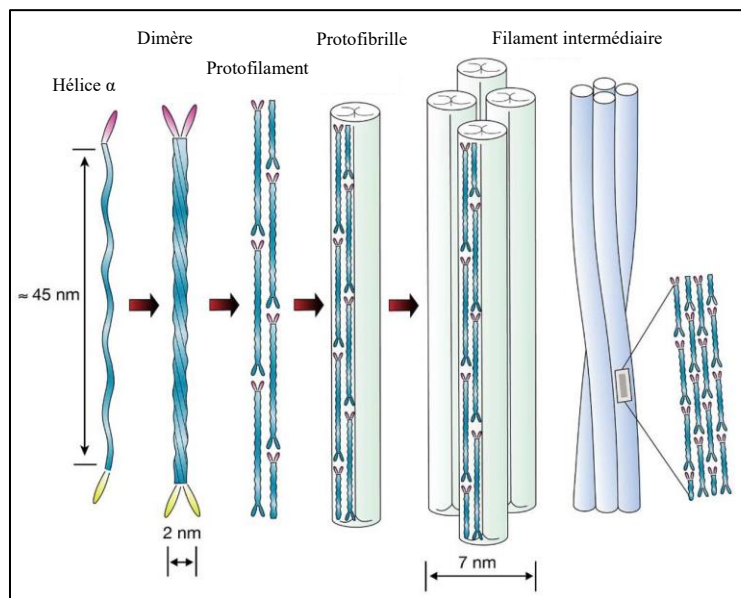


Figure I.9: Schéma de la structure du filament intermédiaire (Feroz et al., 2020)

I.7.4.3. Complexe membrano-cellulaire

Il représente le ciment intercellulaire qui lie les cellules corticales et cuticulaires entre elles (Datta et al., 2023). Il est composé de protéines non kératiniques et de lipides (Wang et al., 2016). L'eau pénètre et quitte les fibres de laine probablement via le complexe membrano-cellulaire (Datta et al., 2023).

I.7.4.4. Moelle

La moelle est présente dans les fibres épaisses. Elle est constituée de cellules creuses d'un squelette en protéines amorphes et des filaments fins (Veit, 2022).

Tableau I.2: Composition des constituants morphologiques de la laine fine (% en masse de la fibre) (Rippon, 2013)

Constituant	Protéines kératiniques	Protéines non kératiniques	Matière non protéique
Cuticule ^(a)			
Exocuticule	6,4	-	-
Endocuticule	-	3,6	-
Cortex ^(b)			
Filaments intermédiaires	35,6	-	-
Matrice	38,5	-	-
Résidu nucléaire et matière intermacrofibrillaire	-	12,6	-
Complexe membrano-cellulaire ^(c)			
Protéines solubles du Complexe membrano-cellulaire	-	1,0	-
Membranes résistantes ^(d)	1,5	-	-
Lipides	-	-	0,8
Total	82,0	17,2	0,8

Par rapport à la masse totale de la fibre, la masse de chaque constituant est : (a) Cuticule 10%, (b) Cortex 86,7%, (c) Complexe membrano-cellulaire 3,3%, (d) y compris l'épicuticule (0,1%).

I.8. Kératine

La kératine fait partie des protéines structurelles les plus abondantes. Elle constitue avec le collagène le biopolymère le plus important chez les animaux. Elle est caractérisée par une résistance et rigidité élevées. Elle est insoluble dans les solvants polaires et apolaires. Sa grande stabilité est due à la présence des ponts disulfure intermoléculaires et intramoléculaires, à la liaison hydrogène et à sa cristallinité (Sharma et al., 2019).

La kératine est présente sous deux (02) conformations : α kératine et β kératine. L' α kératine, riche en cystine, est essentiellement présente dans la laine, cheveux, couche cornée (la plus externe de l'épiderme), ongles, sabots, cornes, bave de myxine et fanons de baleine. La β kératine existe principalement dans les plumes, les écailles et les griffes des reptiles, les griffes et les becs d'oiseaux. Elle est riche en glycine et alanine, pauvre en cystine, hydroxyproline et proline. Certaines matières kératiniques sont constituées des deux formes α et β kératine, comme dans l'épiderme des reptiles et les écailles des pangolins (Wang et al., 2016 ; Sharma et al., 2019).

La kératine peut également être classée en kératine molle et kératine dure. La kératine dure est caractérisée par une teneur élevée en soufre (3-4%), comme dans la laine, les cornes, les ongles et

les becs. La kératine de l'épiderme contient 2% de soufre et 50-75% d'eau, elle est considérée comme kératine molle à cause de sa faible résistance aux attaques chimiques et sa faible réticulation (Shavandi et al., 2017).

Dans l' α kératine, les filaments intermédiaires sont composés de plusieurs protéines de faible teneur en soufre, tandis que la matrice est constituée de protéines riches en soufre et en glycine-tyrosine. Les filaments intermédiaires ont un diamètre de 7 nm et sont de structure hélice α . Dans la β kératine, le filament est sous forme de feuillet β et possède un diamètre de 3 - 4 nm. Dans les deux cas, les filaments sont enrobés dans une matrice amorphe de kératine (Wang et al., 2016). Le Tableau I.3 donne un aperçu sur les propriétés mécaniques de différents matériaux kératiniques.

Tableau I.3: Propriétés mécaniques de différents matériaux kératiniques (Wang et al., 2016)

Matière	Module d'Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Allongement à la rupture	Humidité relative
Couche cornée (épiderme)	1	18		10%
	0,005	2		100%
Laine		260	0,30	0%
	4,5			65%
	2,5	180	0,57	100%
Piquant	2,7	146	0,25	65%
	1	60	0,49	100%
Corne	3,9	77	0,035	50%
	0,7	25	0,61	Trempé dans l'eau
Fanons de baleine	1,2	30	0,35	Immergé dans l'eau de mer
Fils de bave de myxine	0,006	180	2,2	Testé dans l'eau de mer
Plume	3,7	221,0	0,092	0%
	1,5	106,3	0,163	100%
Bec	1,3	47,5	0,122	50%
Griffe	2,7	90,3	0,057	0%
	2,1	68,7	0,067	50%
	0,14	14,3	0,205	100%
Ecaille du pangolin	0,963	72,43	0,13	50%

I.9. Réactivité chimique de la laine

La réactivité chimique de la laine est due à la présence de trois types de groupements réactifs : les liaisons peptidiques, les chaînes latérales des aminoacides ainsi que les ponts disulfure (Rippon, 2013). En revanche, ces derniers confèrent à la kératine une structure tridimensionnelle compacte,

dotée d'une résistance élevée aux réactions d'hydrolyse chimique ou enzymatique, et contribuent à la résilience physique des structures biologiques contenant la kératine (Shavandi et al., 2017).

Les zones amorphes des fibres de kératine sont plus accessibles aux réactifs que les zones cristallines, tandis que les couches de la cuticule agissent comme une barrière supplémentaire (Asquith et Leon, 1977).

Plusieurs procédés de modification de la kératine comprennent des traitements par oxydation et par réduction, qui entraînent le clivage et la reformation des liaisons disulfure. Dans l'industrie textile par exemple, le blanchiment des fibres et des tissus passe par un traitement d'oxydation (Buchacher et al., 2022). La solubilisation de la kératine de la laine nécessite la destruction de la structure de la kératine. Les méthodes ayant été employées à cet effet sont la réduction, l'oxydation, l'irradiation par micro-onde, l'explosion à la vapeur, la sulfitylose et l'utilisation des liquides ioniques (Shavandi et al., 2017).

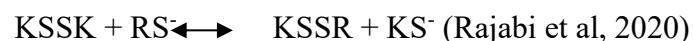
I.9.1. Action des oxydants

L'oxydation est une réaction importante dans le cas des kératines de la laine et des cheveux. Le peroxyde d'hydrogène est utilisé comme agent de blanchiment de la laine. Il attaque principalement les aminoacides contenant le soufre tels que la cystéine et la méthionine. En présence de certains ions métalliques ou acides organiques, il peut également attaquer la cystine, le tryptophane et la tyrosine. La cystine est relativement moins sensible à l'oxydation que la cystéine et la méthionine. L'oxydation des ponts disulfure est meilleure en milieu alcalin. Le peroxyde d'hydrogène peut également attaquer les liaisons peptidiques (Asquith et Leon, 1977).



I.9.2. Action des réducteurs

La réduction de la laine est utilisée pour la modification de la surface des fibres ou pour l'extraction (solubilisation) de la kératine. Plusieurs types d'agents réducteurs peuvent attaquer les ponts disulfure, parmi lesquels les thiols et les sulfites SO_3^{2-} (Asquith et Leon, 1977).



La sulfitylose de la cystine et des résidus par le sulfite de sodium est une réaction réversible, elle conduit à la formation de résidus sulfhydryle et cystéine -S-sulfonate (sel de Bunte) (Asquith et Leon, 1977).

$KSSK + SO_3^{2-} \rightleftharpoons KSSO_3^-$ (cystéine -S-sulfonate) + KS^- (cystéine thiol ou kératine réduite)
(Rajabi et al, 2020)

La réaction de la laine avec les sulfites, les thiols et les alcalis augmente fortement si des solutions aqueuses d'alcool sont utilisées au lieu des solutions aqueuses. Ceci est probablement dû au gonflement de la fibre par les solutions d'alcool (Asquith et Leon, 1977).

I.9.3. Action des alcalis

Les alcalis tels que l'hydroxyde de sodium peuvent perturber et rompre les liaisons hydrogène dans la kératine et augmenter sa solubilité. A température élevée, le NaOH peut hydrolyser partiellement les liaisons peptidiques (Ramya et al., 2020).

En effet, le traitement de la laine par une solution de NaOH (0,1 N) à l'ébullition provoque une dissolution rapide de la laine. Cette solution dégrade la cystine à température ordinaire. L'hydrolyse alcaline peut provoquer une destruction complète des aminoacides arginine, serine, thréonine, cystine et cystéine. La réaction des fibres avec les alcalis dépend des conditions de traitement (température, concentration, etc.) (Asquith et Leon, 1977).

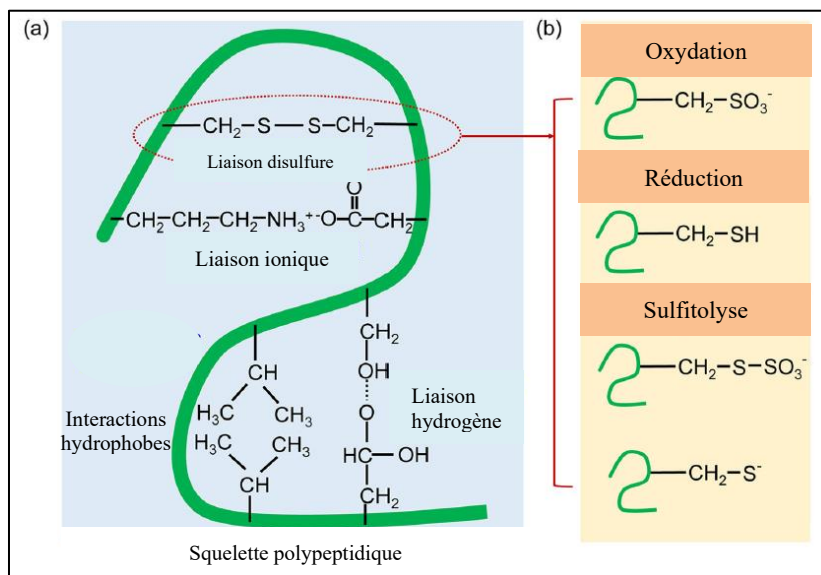


Figure I.10: (a) Schéma des liaisons présentes dans la kératine ; (b) mécanisme d'extraction de la kératine par oxydation, réduction et sulfitoxydation (Zhang et al., 2020)

I.10. Films plastiques à base de kératine

L'élaboration de films à base de kératine issue de la laine a été étudiée par plusieurs auteurs. **Yamauchi et al.** (1996) ont procédé à l'extraction de la kératine de la laine par réduction. Un film transparent a été préparé à partir de la solution aqueuse des kératines réduites mélangées avec le glycérol. Pour extraire la kératine, la laine a été mélangée avec une solution contenant l'urée, le dodécyl sulfate de sodium (surfactant) et le 2-mercaptoéthanol, à 50°C pendant 12 h à pH neutre. Le mélange a été ensuite filtré et le filtrat a été dialysé pour donner une solution aqueuse stable contenant la kératine réduite. D'après les auteurs, l'extraction des kératines réduites se fait selon le processus suivant : 1) les microfibrilles des cellules corticales se détachent par rupture des liaisons hydrogène provoquée par l'urée, et se dépolymérisent par réduction des liaisons S – S inter et intramoléculaires (en groupement – SH), et 2) les kératines réduites se diffusent dans l'eau formant des micelles avec les molécules du surfactant.

La solution préparée a été mélangée avec le glycérol (50% en masse) puis étalée sur une feuille en polypropylène et séchée dans un dessiccateur. Le film obtenu a été chauffé à 80°C pendant 15 min et décollé de la feuille. Le film préparé est insoluble dans l'eau et les solvants organiques, perméable au glucose, à l'urée et le chlorure de sodium, et s'est dégradé *in vitro* et *in vivo*. Un film d'épaisseur 40 µm (à 65% d'humidité) a présenté une résistance à la traction de 0,25 MPa, un allongement à la rupture de 32% et un module d'Young de 2,5 MPa. Par ailleurs, les auteurs ont montré que 40 à 60% des résidus de cystéine contenus dans la solution se sont transformés en cystine après formation du film, ceci a été attribué à la formation des liaisons S – S entre les kératines réduites par oxydation.

Pavlati et al. (1999) ont utilisé la laine sous différentes formes (tissus, fils, fibres longues et courtes) pour élaborer des films, d'une épaisseur de 0,2 à 0,3 mm, par thermocompression sans ajout de plastifiant. Ils ont effectué un prétraitement sur la laine avec différents agents réducteurs : Na₂SO₃ (1, 2, 5 et 10%), NaHSO₃, Na₂S₂O₃, K₂S₂O₅, et le dithiothréitol (DTT) [HSCH₂(CHOH)₂CH₂SH]. Les auteurs stipulent que la réduction des ponts disulfure conduit à l'élimination temporaire de la réticulation et permet à la laine (dont la kératine native est insoluble et difficile à mouler) de devenir suffisamment fluide, pour couler sous forme d'une matrice continue et former des films par application d'une température adéquate. Dans cette étude, les auteurs ont discuté, en particulier, l'effet du traitement de la laine sur la transparence des films obtenus. La méthode consiste à immerger la laine pendant 5 à 20 min, dans une solution aqueuse d'alcool contenant le réducteur, pour presser ensuite la laine, sans séchage, dans une presse

hydraulique pendant 10 min. Les auteurs ont observé que les films pressés à une température inférieure à 130°C contenaient une grande quantité de fibres n'ayant pas réagi, alors qu'au-dessus de 150°C il y a eu décomposition de la laine. Ils ont observé aussi que l'immersion de la laine dans l'alcool absolu pendant 5 min améliore l'absorption des réducteurs, et donne lieu à la formation de films plus transparents. La résistance à la traction des films élaborés variait de 120 à 140 MPa dans la direction parallèle à l'orientation des fibres, tandis que dans la direction perpendiculaire, elle a chuté jusqu'à 4 - 8 MPa dans certains cas. Une résistance à la traction élevée dans les deux directions a été obtenue dans les films élaborés à partir des tissus de laine ou quand les fils de laine ont été disposés de manière perpendiculaire les uns aux autres, mais la structure fibreuse était plus visible.

Le prétraitement de la laine avec une solution de 5% Na_2SO_3 à des températures de 40, 60 et 80°C pendant 5 min, a conduit à la formation de films transparents mais plus fragiles, indiquant que le traitement à haute température a probablement affecté les liaisons peptidiques en plus des ponts disulfure.

En ce qui concerne les autres agents réducteurs étudiés, le prétraitement pendant 5 min à température ambiante, à une concentration de 5% de réducteur, suivi d'un pressage à 135°C, a donné lieu à la formation de films plus opaques que ceux traités avec Na_2SO_3 et ce, dans le cas d'utilisation de NaHSO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Le traitement avec DTT a permis d'obtenir un film très transparent. Cependant, les agents réducteurs n'ont pas été totalement consommés lors du prétraitement, ce qui a provoqué le dégagement de gaz durant la compression, le DTT commence à se décomposer à partir de 110°C.

A l'issue de cette étude, Pavlath et al. ont suggéré de traiter la laine avec Na_2SO_3 en solution aqueuse d'alcool, avant d'être pressée à 135°C et 55,6 MPa, pour obtenir des films transparents.

Katoh et al. (2004) ont préparé des films de kératine par moulage par compression d'une poudre de S-sulfo kératine, obtenue par sulfitylyse et séchage par pulvérisation de la laine. La poudre de S-sulfo kératine a été préparée par immersion de la laine dans une solution aqueuse contenant l'urée, le dodécyl sulfate de sodium (SDS) et le métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$). Ce mélange a été chauffé à 100°C, secoué pendant 30 min, puis refroidi dans un bain d'eau. Le mélange a été ensuite filtré et le filtrat a été dialysé. Enfin, la poudre a été obtenue par séchage par pulvérisation à 60°C de la solution de la S-sulfo kératine. Le film a été élaboré par moulage par compression de la poudre de S-sulfo kératine mélangée d'eau et d'éthanol.

Le moulage s'est effectué en appliquant une pression de 5 MPa pendant 5 min puis 10 MPa pendant 5 min, à une température allant de 70 à 160°C. Les auteurs ont observé que l'augmentation de la teneur en eau de la poudre et l'application d'une température de compression supérieure à 100°C favorisent le moulage de la poudre et permettent d'obtenir un film plastique compact et transparent. Les résultats ont montré que l'utilisation d'une température de moulage de 70°C et 80°C conduit à la formation de films très fragiles (11,5 MPa et 7,9 MPa pour la résistance à la traction et 2,1% et 1,1% pour l'allongement à la rupture). L'élévation de la température à 100°C permet d'améliorer les propriétés en traction des films. A 120°C, la résistance à la traction et le module d'Young atteignent le maximum qui est de 27,80 MPa et 1218 MPa respectivement. La résistance à la traction et le module d'Young diminuent aux températures de 140 °C et 160°C, à cause de la dégradation thermique de la S-sulfo kératine. L'allongement à la rupture maximal (4,7 %) a été obtenu dans le film préparé à 140°C. Les auteurs ont conclu que le film préparé à partir de la S-sulfo kératine est biocompatible et possède les propriétés mécaniques requises, pour qu'il soit utilisé comme biomatériau dans des applications médicales, telles que l'ingénierie tissulaire et la libération des médicaments.

Wang et al. (2008) ont procédé au broyage de la laine en poudre très fine, dont 95 % des particules avaient un diamètre inférieur à 3 µm. La taille moyenne des particules était de 1,7 µm. La poudre de laine a été ensuite mélangée avec le glycérol (de 10% à 50%), puis pressée pendant 5 min à une température de 160°C sous une pression de 5 MPa. La résistance à la traction des films obtenus est inférieure à 8 MPa. Les résultats ont montré que le module d'Young et la contrainte à la rupture diminuent avec l'augmentation du taux de glycérol. L'allongement à la rupture le plus élevé a été observé dans le film contenant 30% de glycérol. Sa valeur a augmenté de 6% à 45% quand le taux de glycérol est passé de 10% à 30%. Au-delà de 30% de glycérol, les films sont devenus moins résistants.

Patrucco et al. (2013) ont effectué un traitement alcalin sur les fibres de laine, suivi d'une irradiation par ultrasons. Des films bio-composites ont été obtenus, par le procédé de casting, à partir des cellules corticales de la laine plastifiées avec le glycérol. La méthode utilisée consiste à immerger les fibres de laine pendant 24 h dans une solution de NaOH de concentration 0,1 M à 60°C sans agitation. Après rinçage, un traitement aux ultrasons a été effectué pendant 30 min à 50°C en mettant les fibres dans l'eau, pour obtenir une suspension contenant les cellules corticales et des fragments de fibres. Les fibres épaisses ont été enlevées par filtration, tandis que la centrifugation du perméat a permis d'isoler les cellules corticales. Ces dernières ont été mélangées

avec l'eau et le glycérol (1, 5, 20, 50 %) pour obtenir des films par le procédé de casting. Cette méthode a conduit à la formation de films de structure microporeuse, constitués de cellules corticales orientées de manière aléatoire et collées les unes aux autres par solidification de la matrice. La structure poreuse a été attribuée à l'élimination d'une partie des protéines solubles. Les résultats obtenus ont montré que le film non plastifié a présenté une résistance à la traction de 11,36 MPa, un allongement à la rupture de 3,18% et un module d'Young de 451,33 MPa. Le film contenant 1% de glycérol a atteint une résistance à la traction de 12,40 MPa, un allongement à la rupture de 3,38% et un module d'Young de 467,11 MPa, alors que le film contenant 50% de glycérol a présenté une résistance à la traction de 04,13 MPa, un allongement à la rupture de 20,84 % et un module d'Young de 82,06 MPa. Les résultats obtenus ont été comparés à un film compact, produit à partir de toutes les fractions de la kératine hydrolysée, qui présentait une résistance à la traction de 4,0 - 7,9 MPa, un allongement à la rupture de 1,4 - 3,1 % et un module d'Young de 260 - 297 MPa.

Les auteurs ont expliqué les différentes étapes de la méthode utilisée. Le traitement alcalin de la laine, même à faible concentration de NaOH, provoque le gonflement et la dégradation des fibres. L'alcali se lie aux protéines, clive les liaisons peptidiques et attaque les liaisons disulfure de la cystine, notamment les protéines riches en soufre de la cuticule, qui deviennent solubles lors de la dégradation, avec libération d'ammoniac et de sulfure d'hydrogène. Le rinçage avec l'eau permet d'enlever les protéines hydrolysées de la cuticule, mais l'alcali reste lié à la fibre et ne peut être complètement enlevé même après rinçage jusqu'à pH neutre. De plus, la dégradation de la cystine à faible concentration de l'alcali conduit à la formation de la déshydroalanine et la thiocystéine, et finalement à la lanthionine et la lysinoalanine. Le traitement aux ultrasons des fibres gonflées détruit le ciment intercellulaire (endommagé par l'alcali), entraînant ainsi la séparation des cellules corticales.

Ramirez et al. (2017) ont pu obtenir de la kératine soluble et pure, extraite de la laine par sulfitoxydation avec du métabisulfite de sodium, pour élaborer des films plastifiés par l'acide citrique par le procédé de casting. Les fibres de laine ont été traitées dans une solution contenant l'urée et le métabisulfite de sodium à pH 6,5, sous agitation pendant 2h à 65°C. Le mélange a été filtré et la solution aqueuse de kératine a été dialysée. La lyophilisation de la solution obtenue a permis d'obtenir de la kératine pure et soluble. Le film a été élaboré par casting, en faisant dissoudre la kératine (15% en masse) et l'acide citrique (10% en masse) dans l'eau distillée.

Le matériau résultant est un film transparent d'épaisseur 0,067 mm, ayant une résistance à la traction de 0,28 MPa et un allongement à la rupture de 646%.

Le traitement des films par chauffage pendant 1 h dans une étuve à 80, 100 et 120°C a provoqué l'augmentation de la résistance à la traction et la diminution de l'allongement à la rupture, à cause de la réticulation des chaînes. Le traitement thermique à 120°C a donné un film d'une résistance de 1,49 MPa et un allongement de 138%. Par ailleurs, cette étude a montré que le film élaboré possède un excellent effet antibactérien. Une légère perte de kératine après immersion dans l'eau a été observée. En emballant la carotte avec ce film, la durée de conservation de la carotte s'est améliorée. De ce fait, les auteurs ont conclu que les films à base de kératine et d'acide citrique peuvent être utilisés comme emballage alimentaire.

Mori et Hara (2018) ont procédé à la compression mécanique d'un hydrogel de kératine pour obtenir un film de laine transparent. La laine a été mise dans une solution contenant le chlorhydrate de guanidine ($\text{CH}_5\text{N}_3\cdot\text{HCl}$) et le 2-mercaptoéthanol, pendant 18h à une température de 60 – 70°C. La solution a été filtrée et le filtrat a été dialysé. Cette méthode a conduit à l'obtention d'un hydrogel de kératine blanc et microporeux. L'hydrogel a été pressé à 2,8 MPa pendant 10 s et le film obtenu a été séché à 70°C pendant 24h. Le film préparé, d'épaisseur 0,08 mm, a présenté une résistance à la traction de $0,486 \pm 0,134$ MPa, un allongement à la rupture de $0,200 \pm 0,020$ et un module d'Young de $0,582 \pm 0,294$ MPa. Les résultats de cette étude suggèrent que le film préparé peut être utilisé dans des applications en ingénierie tissulaire.

Fernandez-d'Arlas (2019) a préparé un film à partir de la kératine extraite de la laine par oxydation en milieu alcalin. Les fibres de laine ont été mises en suspension dans une solution aqueuse de H_2O_2 (2 M), en présence de l'hypochlorite de sodium (NaClO), pendant 2 h à une température de 50°C et un pH de 10. La solution obtenue a été filtrée. Le pH du filtrat a été ajusté à 4 à l'aide de HCl pour obtenir la kératine, par précipitation, sous forme d'un polymère blanc. Le précipité a été lavé avec un mélange isopropanol/eau. Pour préparer les films, la kératine a été mise dans un mélange isopropanol/eau, puis dissoute par ajout de NaOH concentré jusqu'à pH 10. Des volumes de 15 ml de la solution préparée ont été mélangés avec les plastifiants pour mettre en œuvre les films par casting. Les plastifiants utilisés sont le glycérol et l'acide dodécyl-sulfonique. Il a été observé que les films contenant l'acide dodécyl-sulfonique étaient aussi fragiles que les films non plastifiés. L'étude a mis en évidence l'influence de la teneur en glycérol sur les propriétés mécaniques des films élaborés. Avec un taux de glycérol de 11% (en masse), le film se comporte comme un matériau fragile, avec un faible allongement à la rupture, un module d'Young élevé et

une contrainte à la rupture relativement élevée. A un taux de 16%, l'allongement à la rupture s'élève à 50% tandis que la contrainte à la rupture baisse jusqu'à 5 MPa. Le film plastifié avec 28 % de glycérol a présenté un comportement plastique, avec une limite d'élasticité à environ 10 % de déformation et une contrainte de 6 MPa, suivi d'une déformation plastique jusqu'à la rupture. La ténacité des bioplastiques tend à augmenter avec le taux de glycérol.

Dans le même contexte, des auteurs se sont intéressés à la valorisation des plumes de poulet, comme source de kératine, pour l'élaboration de matériaux plastiques.

Les travaux de **Barone et al.** (2005) ont permis de préparer des films à base de kératine issue de fibres de plumes de poulets. Le procédé utilisé est le pressage à chaud, où seul le glycérol a été ajouté aux fibres à des teneurs allant de 15 à 80% (en masse). Le pressage s'est effectué à 160°C et 88,964 N pendant 2 à 8 min. L'épaisseur des films obtenus variait de 1 mm pour les films contenant 15% de glycérol à 0,4 mm pour ceux contenant 50% de glycérol, d'où la contrainte appliquée a été estimée à 16 et 7 MPa pour les films à 15% et 50% de glycérol respectivement.

Afin d'étudier l'effet de la durée de compression, les films contenant 50% de glycérol ont été pressés à 160°C et 7 MPa. Les résultats ont montré que la contrainte à la rupture et le module d'Young diminuent avec l'augmentation de la durée de pressage, contrairement à l'allongement à la rupture qui augmente. Les films pressés pendant 4 min ou plus ont atteint un allongement à la rupture de 100%.

Pour l'étude de l'effet du taux de glycérol, les films ont été pressés à 160°C pendant 2 min. Les films sont devenus plus ductiles par ajout de glycérol, mais la quantité de glycérol ne doit pas dépasser 50%, car au-delà de 50% les films ne sont plus continus et contiennent des trous. Les auteurs ont remarqué la présence de fibres non transformées dans les films contenant 15 % de glycérol. Aussi, il a été constaté que dans les films ayant un taux de glycérol supérieur à 20%, le glycérol diffuse à l'extérieur du film après 12 h à la température ambiante. Les auteurs ont relevé que le film ne contenant pas de plastifiant, préparé par pressage à 160°C, 16 MPa, 2 min, était fragile au point qu'il n'était pas possible d'obtenir des éprouvettes de traction.

Dans d'autres travaux de recherches réalisés par **Barone et al.** (2006), les fibres de plumes de poulet ont été transformées par extrusion à 120°C, en ajoutant un mélange de glycérol, d'eau et de sulfite de sodium. Les auteurs ont étudié les propriétés rhéologiques en fonction de la teneur en eau, en glycérol et en sulfite de sodium (de 1 à 6% en masse de kératine), ainsi que la température d'extrusion. Le sulfite de sodium a été utilisé pour rompre les liaisons disulfure lors du procédé

d'extrusion (réduction), car celles-ci peuvent affecter l'écoulement de la matière. Après extrusion les liaisons disulfure peuvent se reformer (oxydation).

Les résultats ont montré que le glycérol réduit la viscosité et que l'utilisation de 3% de sulfite de sodium donne la plus faible viscosité apparente. Il a été constaté que la viscosité apparente diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration du sulfite de sodium de 1% à 3%. Cet effet a été attribué la réduction des liaisons disulfure intermoléculaires. L'ajout de quantités supplémentaires de sulfite de sodium (jusqu'à 6%) a entraîné l'augmentation de la viscosité et de la cristallinité, ceci a été expliqué par la rupture des liaisons disulfure intramoléculaires qui favorise le réarrangement des molécules de kératine, et de ce fait, les chaînes de kératine peuvent devenir plus étirées pendant l'extrusion.

Reddy et al. (2013) ont développé des films plastifiés par la méthode du moulage par compression, à partir de plumes de poulet hydrolysées et réticulées par l'acide citrique. Les plumes ont été traitées par l'hydroxyde de sodium à des concentrations allant de 0,05% à 0,75 %, à une température de 50°C pendant 60 min. Des films d'une épaisseur de 0,38 mm à 0,67 mm ont été élaborés, en pressant la poudre de plumes hydrolysées contenant 20% de glycérol. La durée et la température de moulage ont été variées comme suit : 1, 3, 5, 7 min pour le temps et 130, 150, 165, 175°C pour la température. Les films élaborés ont présenté une résistance à la traction entre 2,7 MPa et 9 MPa, un allongement à la rupture entre 3,8% et 31,7% et un module d'Young entre 56 MPa et 434 MPa. Il a été mentionné que les plumes non traitées n'ont pas fondu même après ajout de 20% de glycérol.

Les résultats de cette étude ont montré que la variation du temps de compression de 1 à 7 min n'a pas une grande influence sur la résistance à la traction des films élaborés, par contre son influence est importante pour l'allongement à la rupture et le module d'Young. L'allongement à la rupture a augmenté d'environ 77% en passant de 1 à 5 min, tandis que le module d'Young a diminué de près de 29 % en passant de 1 à 7 min. Les auteurs ont attribué cet effet à la présence de plumes non transformées en appliquant un temps court de compression, et de ce fait les films obtenus avaient un allongement faible et un module élevé, indiquant ainsi que les films avaient une faible flexibilité. L'étude a montré également que l'augmentation de la température de compression a une grande influence sur les propriétés des films en traction. L'élévation de la température de 130°C à 150°C a diminué la résistance à la traction et le module d'Young mais a augmenté l'allongement à la rupture. Une montée de température de 150°C à 165°C n'avait pas d'effet significatif sur la résistance à la traction, mais a augmenté l'allongement de 97% et a diminué le module de 28%.

L'élévation de la température de 165°C à 175°C a diminué la résistance à la traction et le module mais n'a pas affecté l'allongement à la rupture de manière significative.

Les auteurs ont expliqué ces résultats par le fait qu'aux faibles températures de compression, les plumes fondent partiellement et donc les films obtenus ressemblent aux matériaux composites dont l'allongement est faible et la résistance à la traction et le module sont élevés. Cependant, une exposition excessive à la chaleur (temps ou température élevés) durant la compression, entraîne la dégradation des protéines des plumes se traduisant par l'altération des propriétés de traction des films. Les auteurs ont déterminé les conditions expérimentales optimales de moulage par compression à 5 min et 165°C.

S'agissant de l'influence de la concentration de NaOH, ce dernier a affecté toutes les propriétés de traction. A faible concentration, la résistance à la traction et le module étaient élevés alors que l'allongement était inférieur. L'accroissement de la concentration de NaOH de 0,1% à 0,75% a engendré une diminution de 55 % de la contrainte, une baisse de 33 % de l'allongement et une chute de 60% du module d'Young. A forte concentration, la plupart des protéines sont endommagées et de ce fait les propriétés de traction sont affectées.

Par ailleurs, les films élaborés à partir des plumes hydrolysées présentaient une faible stabilité à l'humidité. Le développement de films réticulés a permis d'améliorer la stabilité des films à l'humidité. Pour ce, la poudre de plumes a été mélangée en solution aqueuse avec l'acide citrique (agent réticulant), l'hypophosphite de sodium (catalyseur) et le glycérol. Après séchage, la matière a été compressée à 175°C pendant 5 min. La réticulation a eu lieu durant le moulage par compression.

I.11. Applications potentielles des films de kératine

Plusieurs applications ont été développées pour les films à base de kératine dans des domaines aussi variés que l'agriculture, la médecine et l'industrie alimentaire. Ils peuvent être employés comme films agricoles, emballages compostables ou comme films et revêtements comestibles. Des travaux de recherche ont montré que des films de kératine, obtenus par casting, forment un support favorable à l'attachement et la prolifération de cellules fibroblastes de souris. Une bonne adhérence et prolifération de cellules de mammifères sur des films de kératine de laine a été rapportée. Ainsi, les films de kératine semblent être des candidats prometteurs pour des applications biomédicales telles que l'ingénierie tissulaire (Shi et Dumont, 2013).

Tableau I.4: Exemples de plastifiants, de protéines issues d'animaux et de plantes, et des propriétés mécaniques des biopolymères élaborés (Mekonnen et al., 2013)

Plastifiant	Protéine	Résistance à la traction (MPa)	Module d'Young (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Glycérol (30%)	Zéine de maïs	19,3	620	/
	Gluten de blé	6,7	51	118
	Protéine de soja	13,8	250,5	177,5
	Rachis de plume	15,2	380,5	13,6
	Plumes de poulet	15,7	332,3	8,5
	Protéines d'arachide	8,0	147,0	63,0
	Protéine de tournesol	8,5	/	140
Tartrate de diéthyle (30%)	Rachis de plume	19,2	1267,9	1,6
	Fibres de plumes de poulet	19,0	907,9	3,3
Ethylène glycol (30%)	Plumes de poulet	17,8	354,0	43,8
	Protéine de tournesol	8,7	/	23
	Rachis de plume	16,8	321	64,9
Propylène glycol (30%)	Plumes de poulet	22,3	811,2	7,6
	Protéine de tournesol	7,2	/	63
	Rachis de plume	20,5	529,5	11,2
	Protéine de soja	4,5	108,4	8,5
Acide oléique (20%)	Gélatine	54	2500	2,9
Sorbitol (20%)		52	1997	4,4
Mannitol (20%)		57	2250	4,5

I.12. Biodégradation de la kératine

Les déchets d'animaux riches en α kératine, comme les peaux et les poils, les cornes et les griffes, se dégradent rapidement dans la nature par les microorganismes kératinolytiques, représentés par certains procaryotes et champignons kératinophiles. Ces derniers utilisent la kératine native comme seule source de C, N, S et d'énergie. Les microorganismes saprotrophes kératinolytiques constituent un composant naturel des microbiocénoses du sol et des microhabitats riches en kératine, ex : nids d'oiseaux, leur plumage, déchets et poils des mammifères. Les champignons géophiles kératinophiles colonisent les milieux naturels ayant un apport régulier en kératine. Leur

développement dans le sol est favorisé par la disponibilité des nutriments, la haute teneur en humus, pH neutre ou légèrement alcalin, une teneur élevée en CaCO_3 .

Parmi les hypothèses proposées concernant le mécanisme de dégradation de la kératine, nous citons celle de Kunert suivant laquelle le processus se fait en deux étapes : la sulfitolyse et la protéolyse (Korniłowicz-Kowalska et Bohacz, 2011).

Cependant, certains auteurs qualifient les résidus de kératine de récalcitrants, et ce, du fait de la stabilité de leur structure, conférée par la présence des ponts disulfure, des interactions hydrophobes et des liaisons hydrogène. La dégradation de la kératine par des microorganismes kératinolytiques (kératinases) est considérée comme une alternative sûre et efficace pour la gestion des déchets de kératine (Adelere and Lateef, 2019).

S'agissant des films à base de kératine, Barone et Arikan (2007) ont étudié le compostage de films obtenus par extrusion des fibres de plumes, plastifiées avec le glycérol et contenant 3% de sulfite de sodium. Il a été constaté qu'après 30 jours, seulement 24% du film s'est dégradé. Les auteurs ont considéré que ce taux de biodégradation est inférieur à celui obtenu dans d'autres études menées sur d'autres protéines telles que le soja. La biodégradation limitée observée dans cette étude a été attribuée au manque des microbes produisant les kératinases dans l'inoculum.

Aussi, les travaux de Fernández-d'Arlas (2019) sur des films élaborés par casting, à partir de la kératine extraite de la laine par oxydation (protéines solubles dans l'eau), ont montré que les films composés de kératine pure sont complètement dégradés après 5 jours sous des conditions de compostage, pendant que les films plastifiés avec le glycérol et ayant subi un traitement thermique de réticulation sont dégradés à 40%. Par ailleurs, l'auteur a noté qu'un film de sac commercialisé à base d'amidon s'est peu dégradé sur la même période.

I.13. Méthodologie des plans d'expériences

Dans une expérience, souvent des facteurs sont affectés à des unités expérimentales (unité de base sur laquelle porte l'expérimentation). Pour déterminer l'effet de ces facteurs sur une ou plusieurs variables de ces unités expérimentales, on procède à l'analyse de la variance (ANOVA) sur la base d'un plan d'expérience (Azouzi, 2018).

Le but de la théorie de l'analyse de la variance est d'étudier la variabilité d'un produit en fonction d'un ensemble de facteurs de production dont on peut contrôler systématiquement les modes d'intervention et dont on souhaite dissocier la part revenant à chaque facteur (Veysseyre, 2001).

I.13.1. Plan d'expériences

Le plan d'expériences est la liste des combinaisons de niveaux de facteurs pour lesquelles la réponse y du modèle doit être observée. Il se présente généralement sous forme d'un tableau dans lequel :

- Chaque colonne identifie les niveaux d'un facteur,
- Chaque ligne identifie une combinaison de facteurs (Schimmerling et al., 1998).

Les principaux avantages de la méthode des plans d'expériences par rapport aux méthodes traditionnelles d'expérimentation sont (Pillet, 1997) :

- Diminution du nombre d'essais ;
- Possibilité d'étudier un très grand nombre de facteurs ;
- Détection des éventuelles interactions entre facteurs ;
- Modélisation très aisée des résultats ;
- Détermination des résultats avec une bonne précision.

La méthode des plans d'expériences puise son efficacité dans l'utilisation de deux outils complémentaires : l'outil algébrique et l'outil statistique (Schimmerling et al., 1998).

I.13.2. Plan factoriel complet

L'étude d'un plan complet consiste à étudier toutes les combinaisons possibles des facteurs pris en considération dans l'expérience. Ce plan X^k signifie que cette expérimentation concerne un système comportant k facteurs à X niveaux (Pillet, 1997). Le nombre d'expériences à réaliser avec un tel plan se calcule par : Nombre d'expérience = X^k .

Le plan factoriel complet 2^3 peut être représenté par un cube indiquant le domaine d'étude, dont les sommets constituent les points expérimentaux (Figure I.11).

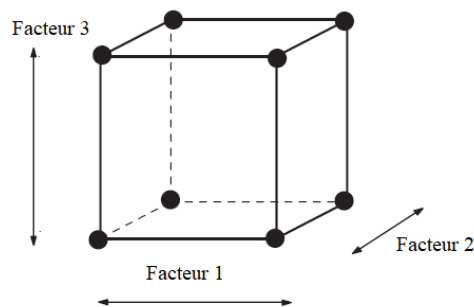


Figure I.11: Représentation du plan d'expériences 2^3 (Goupy et Creighton, 2009)

Le modèle mathématique correspondant est (Goupy et Creighton, 2009) :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{123}x_1x_2x_3$$

- y est la réponse ou la grandeur d'intérêt,
- x_1, x_2, x_3 représentent les facteurs,
- a_0 est le coefficient constant du modèle mathématique,
- a_1, a_2, a_3 sont les effets des facteurs,
- a_{12}, a_{13}, a_{23} sont les interactions entre deux facteurs ou interactions d'ordre 2,
- a_{123} est l'interaction entre les trois facteurs ou interaction d'ordre 3.

I.13.3. Plans composites centrés

Les plans composites centrés sont des plans très utilisés. Ils sont constitués de trois parties (Goupy et Creighton, 2009 ; Tinsson, 2010) :

- 1) La partie factorielle (ou plan factoriel). C'est un plan factoriel complet ou fractionnaire à deux niveaux par facteur. Les points expérimentaux sont aux sommets du domaine d'étude,
- 2) La partie axiale (ou le plan en étoile) contenant tous les points situés sur les axes du repère à une même distance α du centre du domaine d'étude,
- 3) La partie centrale contenant les éventuelles répliques du centre du domaine d'étude.

Le terme « centré » provient du centrage de ce plan par rapport à l'origine du repère utilisé. Le terme « composite » traduit la séquentialité du plan : il est possible de réaliser dans un premier temps les expériences de la partie factorielle, puis de rajouter ensuite, si nécessaire, les expériences de la partie axiale (Tinsson, 2010).

Le nombre total d'essais à réaliser est la somme (Goupy et Creighton, 2009) :

- des essais du plan factoriel,
- des essais du plan en étoile,
- des essais du centre.

La Figure I.12 ci-dessous montre des plans composites centrés pour 2 et 3 facteurs, où les points en étoile sont représentés par des cercles vides.

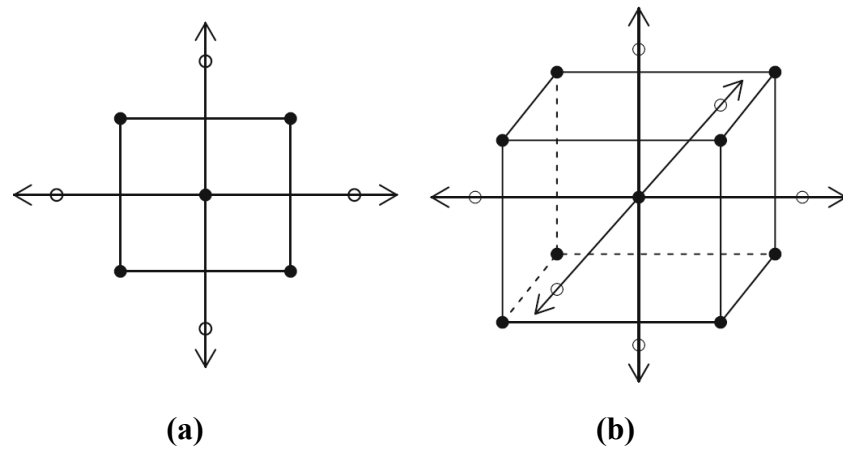


Figure I.12: Plans composites centrés pour (a) 2 facteurs et (b) 3 facteurs (Dean et al., 2017)

Dans le cas où les points en étoile sont sur les faces du cube, (ou de l'hypercube), on parle de plan central composite à faces centrées.

Pour trois facteurs, le modèle mathématique utilisé est un modèle du second degré avec interactions d'ordre 2 (Goupy et Creighton, 2009) :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2$$

I.13.4. Plans composites centrés à faces centrées

Dans ce cas, la distance des points axiaux au centre du domaine $\alpha=1$. Les points axiaux sont au centre des faces du cube. Le principal intérêt de ce plan réside dans le fait que tous les facteurs considérés ont uniquement trois niveaux distincts (-1,0 et 1 sous forme codée), au lieu de cinq niveaux pour un choix de α différent de 1 (Tinsson, 2010).

CHAPITRE II
MATERIEL ET METHODES

II. Matériel et méthodes

II.1. Elaboration des films à partir de la laine non traitée

II.1.1. Produits utilisés

Les fibres de laine proviennent d'une seule toison. Elles ont été lavées, séchées et découpées avec des ciseaux, pour obtenir une longueur moyenne de 2 mm. Le plastifiant utilisé est le glycérol, fabriqué par VWR Chemicals (Fontenay-sous-Bois, France).

II.1.2. Préparation des films de laine

Le glycérol a été utilisé comme plastifiant. Des mélanges laine/glycérol à 20 %, 30 % et 40 % en masse de laine ont été préparés à froid. Pour cela, le glycérol a été dissout dans 25 ml d'eau distillée. Cette solution a été ensuite mélangée à 5 g de laine dans un mortier puis dans un mixeur. Les mélanges laine/glycérol ont été séchés dans une étuve à 55°C pendant 24 h. Après séchage, les mélanges ont été placés entre deux plateaux d'une presse hydraulique de marque Darragon (France). Les feuilles obtenues ne sont démoulées qu'après refroidissement des plateaux par circulation d'eau (Barone et al., 2005 ; Reddy et al., 2013).

La pression, la durée ainsi que la température de transformation ont été modifiées selon un plan factoriel complet 2^3 .

L'épaisseur des échantillons obtenus a été mesurée à l'aide d'un micromètre. Elle varie entre 0,3 et 0,4 mm. Le Tableau II.1 présente les limites de variation des trois paramètres étudiés lors du procédé de pressage.

Tableau II.1 : Domaine d'étude

Désignation	Pression (bar)	Temps (min)	Température (°C)
1 (niveau bas)	100	2	125
2 (centre)	150	4	135
3 (niveau haut)	200	6	145

Pour un plan factoriel complet à deux niveaux, le nombre d'expériences à réaliser = 2^k où k est le nombre de facteurs. Avec 3 facteurs à étudier, 8 essais doivent être réalisés. Deux essais au centre du domaine d'étude sont réalisés pour pouvoir effectuer l'analyse statistique. Le Tableau II.2 regroupe ces essais.

Tableau II.2 : Les essais du plan d'expérience

Essai N°	Pression (bar)	Temps (min)	Température (°C)
1	100	2	125
2	200	2	125
3	100	6	125
4	200	6	125
5	100	2	145
6	200	2	145
7	100	6	145
8	200	6	145
9	150	4	135
10	150	4	135

Les différents films obtenus sont désignés par des lettres indiquant la teneur en glycérol (A, B, C pour 20, 30 et 40 % de glycérol respectivement), suivies de nombres correspondant aux conditions de pressage suivant l'ordre pression/temps/température selon le Tableau II.1.

A titre d'exemple, l'échantillon B133 désigne un film contenant 30% de glycérol, pressé à 100 bars, pendant 6 min, à 145°C.

II.2. Elaboration des films à partir de la laine traitée

Dans l'objectif d'améliorer les propriétés mécaniques des films à base de laine, des traitements chimiques sur les fibres de laine ont été effectués. Afin d'étudier l'influence des conditions opératoires du traitement effectué sur la qualité des films obtenus, la concentration des produits utilisés ainsi que la durée et la température de traitement ont été variées selon un plan composite centré à faces centrées. Donc 17 essais ont été réalisés pour chacun des réactifs utilisés tel que présenté dans le Tableau II.3.

Pour l'élaboration des films par pressage à chaud, le taux de glycérol choisi est de 30% et les paramètres de la presse ont été fixés à 150 bars, 4 min et 135°C, et ce, en se basant sur les résultats de la 1^{ère} partie de ce travail.

Tableau II.3 : Matrice d'expérience du plan composite centré

N° de l'essai	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	-	0	0
10	+	0	0
11	0	-	0
12	0	+	0
13	0	0	-
14	0	0	+
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

(-) : niveau bas ; (+) : niveau haut ; (0) : centre.

II.2.1. Produits utilisés

Les produits utilisés dans le traitement chimique des fibres de laine sont donnés dans le Tableau ci-dessous.

Tableau II.4 : Produits chimiques utilisés

Produit	Formule chimique	Fournisseur
Sulfite de sodium anhydre	Na_2SO_3	VWR
Hydroxyde de sodium	NaOH	Scharlau
Peroxyde de dihydrogène (50%)	H_2O_2	Distrim
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Sigma-Aldrich
Métasilicate de sodium nonahydraté	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Biochem

II.2.2. Films contenant le sulfite de sodium

Dans un mortier, 5 g de laine ont été mélangés avec 25 ml d'eau distillée contenant le glycérol (30% en masse de laine) et le sulfite de sodium. Le taux de sulfite de sodium a été varié de 1% à 6% par rapport à la masse de la laine (Barone et al., 2006). Après séchage à l'étuve à une température de 50°C pendant 24 h, les fibres ont été pressées à 150 bars, pendant 4 min, à 135°C.

II.2.3. Traitement des fibres de laine par le sulfite de sodium

4 g de fibres de laine ont été immergés, sous agitation, dans 400 ml d'une solution de sulfite de sodium contenant 50 ml d'éthanol (Pavlath et al., 1999).

Une fois retirées de la solution, les fibres ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée. Ensuite, elles ont été séchées à l'étuve à une température de 50°C pendant 24 h.

Les niveaux des trois facteurs étudiés sont regroupés dans le Tableau II.5.

Tableau II.5 : Domaine de variation des paramètres pour l'étude du traitement par Na_2SO_3

Paramètre étudié	Niveau bas	Centre	Niveau haut
Temps (min)	5	32,5	60
Température (°C)	30	45	60
$[\text{Na}_2\text{SO}_3]$ (%)	1	5	9

Les fibres ainsi traitées ont été incorporées de 30% de glycérol, puis après séchage, elles ont été pressées à 150 bars, pendant 4 min, à 135°C.

II.2.4. Traitement des fibres de laine par l'hydroxyde de sodium

4 g de fibres de laine ont été immergés, sous agitation, dans 400 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium. Après lavage à l'eau distillée, les fibres ont été séchées à l'étuve à la température de 50°C pendant 24 h (Reddy et al., 2013).

Les niveaux des trois facteurs étudiés sont regroupés dans le Tableau II.6.

Tableau II.6 : Domaine de variation des paramètres pour l'étude du traitement par NaOH

Paramètre étudié	Niveau bas	Centre	Niveau haut
Temps (min)	5	32,5	60
Température (°C)	30	40	50
$[\text{NaOH}]$ (%)	0,05	0,25	0,45

II.2.5. Traitement des fibres de laine par le peroxyde de dihydrogène

4 g de fibres de laine ont été immergés, sous agitation, dans 400 ml d'une solution de peroxyde de dihydrogène. Le traitement est effectué en présence de métasilicate de sodium nonahydraté (Asquith et Leon, 1977 ; Millington, 2013).

Après lavage à l'eau distillée, les fibres ont été séchées à l'étuve à la température de 50°C pendant 24 h.

Les niveaux des trois facteurs étudiés sont regroupés dans le Tableau II.7.

Tableau II.7 : Domaine de variation des paramètres pour l'étude du traitement par H₂O₂

Paramètre étudié	Niveau bas	Centre	Niveau haut
Temps (min)	5	32,5	60
Température (°C)	30	40	50
[H ₂ O ₂] (M)	0,22	0,89	1,56

II.3. Caractérisation des films de laine non traitée et traitée chimiquement

II.3.1. Essai de traction

Les tests de traction ont été réalisés sur une machine de marque Zwick/Roell à une vitesse d'étirement de 10 mm/min. Les tests ont été effectués sur des éprouvettes sous forme de bandes de dimensions 100 mm×15 mm selon la norme ISO 527-3. L'épaisseur a été mesurée à l'aide d'un micromètre. Le module d'Young, la résistance à la traction et l'allongement à la rupture sont déterminés à partir des courbes contrainte - déformation. Les résultats représentent une moyenne obtenue sur trois éprouvettes.

II.3.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La laine et les films élaborés à partir de la laine non traitée ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode ATR (attenuated total reflection), à l'aide d'un appareil de marque Spectrum Two, Perkin- Elmer, dans le domaine de fréquence allant de 4000 à 450 cm⁻¹, avec une résolution de 2 cm⁻¹ et un nombre de balayages égal à 64.

Les films élaborés avec les fibres de laine ayant subi un traitement chimique ont été analysés en utilisant un appareil de marque Thermo Nicolet Nexus, avec une résolution de 2 cm⁻¹ et un nombre de balayages égal à 32.

II.3.3. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée pour étudier la stabilité thermique des différents films. L'appareil utilisé est le modèle TA instrument (TGA Q50 V6.1 Build 181). Les films ont été chauffés de la température ambiante (20°C) à 545 °C, à une vitesse de chauffe de 10°C/min sous atmosphère d'argon (Ramirez et al., 2017). Le comportement thermique des différents films a été comparé à celui de la laine.

II.3.4. Analyse enthalpique différentielle à balayage

Les mesures ont été effectuées au moyen d'un calorimètre DSC 404 C de marque Netzsch. Les échantillons ont été chauffés sous atmosphère inerte (azote), de la température ambiante jusqu'à 300 °C, la vitesse de chauffe a été fixée à 10 °C/min (Kato et al., 2004 ; Ramirez et al., 2017). Pour les films à base de laine traitée, la température a été élevée jusqu'à 100°C.

II.3.5. Microscopie optique

La surface des films de laine a été examinée en utilisant un microscope optique de marque OPTIKA équipé d'une caméra.

II.3.6. Analyse par microscopie électronique à balayage

Les observations par microscopie électronique ont été réalisées avec un microscope électronique à balayage JEOL JCM-7000. La métallisation des échantillons s'est faite par dépôt d'une fine couche de carbone. Les observations, à différents agrandissements, ont été réalisées à une tension d'accélération des électrons de 15 kV.

II.3.7. Analyse statistique

La méthode des plans d'expériences a été appliquée afin de déterminer les paramètres ayant une influence significative sur les propriétés en traction des films de laine. L'analyse statistique a été effectuée à l'aide du logiciel JMP 8.0.

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSION

III. Résultats et discussion

III.1. Etude des films obtenus à partir des fibres de laine non traitées

III.1.1. Etude des propriétés mécaniques des films de laine par la méthode des plans d'expériences

Les propriétés de traction des films contenant 20, 30 et 40% de glycérol préparés dans différentes conditions sont données dans les Tableaux III.1, III.2 et III.3 respectivement. Elles sont présentées par ordre décroissant des valeurs de la résistance à la traction.

Tableau III.1 : Propriétés de traction des films contenant 20 % de glycérol selon le plan factoriel complet 2^3

Echantillon	Allongement à la rupture (%)	Résistance à la traction (MPa)	Module d'élasticité (MPa)
A333	2,24±0,30	20,33±0,18	1137±31
A313	2,18±0,29	17,31±2,32	1052±4
A133	1,88±0,26	16,77±2,27	1074±81
A113	1,80±0,24	15,94±0,48	1086±60
A131	1,50±0,21	14,94±2,42	1126±21
A222	1,87±0,41	12,62±1,18	1281±263
A222*	2,53±0,51	10,69±2,80	1133±95
A331	2,35±0,84	10,53±2,74	1098±54
A311	3,87±0,70	6,07±1,82	790±46
A111	4,42±1,95	4,47±1,58	744±76

* Deux essais ont été réalisés au centre du domaine d'étude.

La valeur maximale de la résistance à la traction a atteint 20,33 MPa dans le film contenant 20% de glycérol et préparé à 200 bars, 6 min et 145°C (A333). Les valeurs maximales dans les films contenant 30 % et 40 % de glycérol ont atteint 17,72 MPa et 16,04 MPa respectivement, dans les films préparés à 150 bars, 4 min et 135°C. Comparée à l'échantillon A333, la résistance à la traction dans le film B333 n'est pas la plus élevée parmi les échantillons contenant 30% de glycérol, probablement en raison de la teneur plus élevée en glycérol. En effet, les plastifiants sont connus pour abaisser la température minimale de formation des films (Vuddanda et al., 2017) et, par conséquent, la température excessive a probablement détruit la protéine.

Tableau III.2 : Propriétés de traction des formulations contenant 30 % de glycérol dans le plan factoriel complet 2³

Echantillon	Allongement à la rupture (%)	Résistance à la traction (MPa)	Module d'élasticité (MPa)
B222	2,31±0,34	17,72±0,12	977±88
B222*	2,32±0,25	17,63±1,68	1008±39
B133	2,22±0,21	17,59±2,25	849±104
B131	2,37±0,07	17,29±0,66	945±57
B313	2,51±0,60	16,55±1,35	867±62
B333	2,07±0,37	16,14±1,02	754±96
B113	2,19±0,34	15,83±0,75	903±3
B331	2,37±0,72	14,89±1,97	991±81
B311	3,32±1,13	13,19±3,83	938±157
B111	4,23±1,30	11,88±0,81	780±98

* Deux essais ont été réalisés au centre du domaine d'étude.

Tableau III.3 : Propriétés de traction des formulations contenant 40 % de glycérol dans le plan factoriel complet 2³

Echantillon	Allongement à la rupture (%)	Résistance à la traction (MPa)	Module d'élasticité (MPa)
C222	4,43±1,15	16,04±2,10	956±31
C313	2,12±0,37	15,49±1,12	934±39
C113	1,72±0,41	15,10±2,23	1000±81
C133	1,91±0,08	14,82±0,40	963±113
C222*	2,02±0,27	14,53±3,36	1076±241
C333	1,66±0,08	11,42±1,29	762±134
C331	2,06±0,40	11,33±1,17	828±44
C111	3,59±1,30	10,04±0,56	857±76
C311	2,57±0,68	9,89±0,68	809±100
C131	3,69±1,69	9,71±1,16	798±147

* Deux essais ont été réalisés au centre du domaine d'étude.

Les Tableaux III.1, III.2 et III.3 permettent de constater que l'augmentation de la teneur en glycérol réduit la résistance à la traction. Ils montrent également que les propriétés de traction dépendent de la température de mise en œuvre. Les valeurs les plus élevées de la résistance à la traction ont été obtenues en opérant à la température de 145°C, tandis que les valeurs les plus faibles de la résistance à la traction ont été obtenues en utilisant les niveaux faibles des paramètres, c'est-à-dire 100 bars, 2 min et 125°C. On constate également que tous les films possèdent une faible extensibilité. Dans les films contenant 30% de glycérol, la variation de l'allongement à la rupture en fonction des conditions opératoires est très faible. Il est à noter que l'allongement à la rupture est compris entre 1,5% and 2,5%. Quelques valeurs de l'ordre de 3% et 4% ont été obtenues aux faibles valeurs de temps et de températures, ce qui peut être attribué à la présence de fibres de laines non transformées.

Les résultats montrent que les films obtenus ont des propriétés mécaniques inférieures à celles de la laine qui présente un allongement de 35-55 %, une résistance à la traction de 190-230 MPa et un module d'Young de 3,8-4,2 GPa (Ashby, 2013).

Les résultats des essais de traction sont proches de ceux obtenus dans la littérature. Des films préparés à partir de la poudre de laine plastifiée avec le glycérol (de 10% à 50%), par pressage à chaud à 160°C et 5 MPa pendant 5 min, ont présenté une résistance à la traction entre 3 et 7 MPa et un allongement à la rupture entre 6 et 45%. Le module d'Young et la contrainte à la rupture ont diminué avec l'augmentation du taux de glycérol, contrairement à l'allongement à la rupture qui a augmenté avec l'élévation du taux de glycérol. De même, l'épaisseur des films est passée de 1,29 mm dans le film contenant 10% de glycérol à 0,47 mm dans le film contenant 50% de glycérol, dans lequel le diamètre de la pièce obtenue a doublé (Wang et al., 2008).

Des films de laine (d'une épaisseur de 0,3 à 0,4 mm) préparés par le procédé de moulage par compression de la S-sulfo kératine, ont présenté une résistance variant de 7,9 à 27,8 MPa, un allongement de 1,1 à 4,7 % et un module de 697 à 1218 MPa (Kato et al., 2004). Des films plastifiés par l'acide citrique ont atteint des valeurs élevées de l'allongement (jusqu'à 600 %) et une résistance à la traction comprise entre 0,28 et 1,49 MPa. Ces films, d'une épaisseur moyenne de $0,067 \pm 0,034$ mm, ont été obtenus par le procédé de casting de la kératine soluble extraite de la laine par sulfitoxyde (Ramirez et al., 2017).

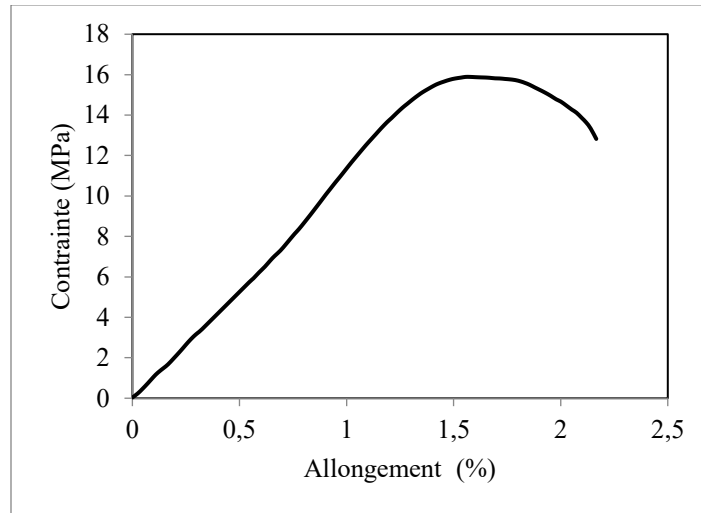


Figure III.1 : Courbe de comportement en traction du film de laine B222

La Figure III.1 illustre la courbe contrainte-déformation d'un échantillon représentatif des films de laine (B222). On remarque que la première partie de cette courbe est linéaire, commence à s'infléchir puis atteint un maximum et, à la rupture, l'allongement n'est pas très important et la déformation plastique ne l'est pas également. De ce fait, on peut conclure que le comportement à la rupture des films de laine préparés est fragile.

La courbe de comportement obtenue dans le film de laine B222 est différente de celle obtenue dans les travaux de Wang et al., ayant réalisé des films de laine dans des conditions similaires, où le film contenant 30% de glycérol a présenté un comportement ductile. Bien que le taux de glycérol soit le même (30%), les comportements en traction sont différents. Les conditions expérimentales pouvant être à l'origine de cette différence de comportement sont l'utilisation de la laine en poudre (1,7 μm versus 2 mm), la pression appliquée (5 MPa versus 15 MPa) et la température de pressage (160°C versus 135°C).

Afin de déterminer l'influence des conditions opératoires (pression, temps, température) sur les propriétés mécaniques des films obtenus, une analyse statistique a été réalisée à l'aide du plan factoriel complet 2^3 . Ceci a permis d'étudier les effets individuels ainsi que les interactions des différentes variables sur la résistance à la traction. Le Tableau III.4 montre les résultats de l'analyse de la variance.

Tableau III.4 : Analyse de la variance (ANOVA)

Echantillon	Coefficients du modèle			Résultats de l'ANOVA		
	Facteur	Coefficient	p-value	R ²	R ² ajusté	p-value
20% glycérol	Pression (P)	-0,1759	0,6002	0,9621	0,9399	<0,0001 ^a
	Temps (t)	2,4537	<0,0001 ^a			
	Température (T)	4,7305	<0,0001 ^a			
	P*t	-0,7101	0,0505			
	P*T	1,1805	0,0036 ^a			
	t*T	-1,1524	0,0042 ^a			
	P*t*T	0,9190	0,0157 ^a			
30% glycérol	Pression	-0,4776	0,2953	0,7332	0,5776	0,0094 ^a
	Temps	1,4187	0,0069 ^a			
	Température	1,6937	0,0022 ^a			
	P*t	-0,5935	0,1989			
	P*T	0,2543	0,5708			
	t*T	-0,8221	0,0840			
	P*t*T	-0,2838	0,5277			
40% glycérol	Pression	-0,2417	0,6742	0,6308	0,4155	0,0492 ^a
	Temps	-0,4009	0,4885			
	Température	2,1621	0,0023 ^a			
	P*t	0,0053	0,9926			
	P*T	-0,4744	0,4143			
	t*T	-0,9711	0,1090			
	P*t*T	-0,6257	0,2865			

R² : coefficient de détermination ;

R² ajusté : coefficient de détermination ajusté ;

^a valeurs qui répondent à des tests significatifs (p<0,05).

Sur la base de ces résultats, on remarque que le coefficient de détermination R² est élevé dans le cas des films contenant 20% de glycérol avec une valeur de R² = 96%, donc le modèle décrit bien l'expérience. Cependant, le coefficient de détermination R² diminue avec l'augmentation du taux de glycérol. Il est de 73% et 63% dans les cas des films contenant respectivement 30% et 40% de glycérol.

La p-value de chacun des trois modèles est inférieure à 0,05, cela veut dire que les variations de la réponse mesurée (résistance à la traction) sont bien dues aux variations des facteurs (pression, temps, température), chaque modèle contient au moins un facteur significatif.

En fixant la probabilité d'acceptation des coefficients à la valeur de 0,05, il ressort que le seul paramètre ayant un effet significatif dans tous les cas est la température avec une influence positive. Cela signifie que l'augmentation de la température de pressage augmente la résistance à la traction des films à base de laine.

En revanche, il apparaît que la variation de la pression appliquée entre 100 et 200 bars n'affecte pas de manière significative la résistance à la traction des films ($p > 0,05$), comme le montre le Tableau III.4.

Dans les échantillons contenant 20 % de glycérol, les facteurs significatifs sont le temps et la température, ainsi que les interactions entre le temps et la température et les interactions entre la pression et la température. Des niveaux élevés de temps et de température diminuent la résistance à la traction, en raison du signe négatif de leur coefficient d'interaction ($t \cdot T$). Ceci est probablement dû à la dégradation des protéines lors de l'application d'une température élevée pendant un temps de pressage relativement long.

Dans les échantillons contenant 30 % de glycérol, la température est le facteur le plus important, suivi par le temps de pressage. Pour les échantillons à 40% de glycérol, la température est le seul facteur significatif.

Les Figures III.2, III.3 et III.4 présentent les profils des interactions relatifs à la réponse résistance à la traction pour chaque taux de plastifiant.

Le diagramme des interactions décrit les interactions entre deux facteurs. Il indique les effets d'un facteur au niveau bas et au niveau haut d'un autre facteur. L'interaction entre deux facteurs est significative lorsque les droites des effets ne sont pas parallèles (Goupy et Creighton, 2009).

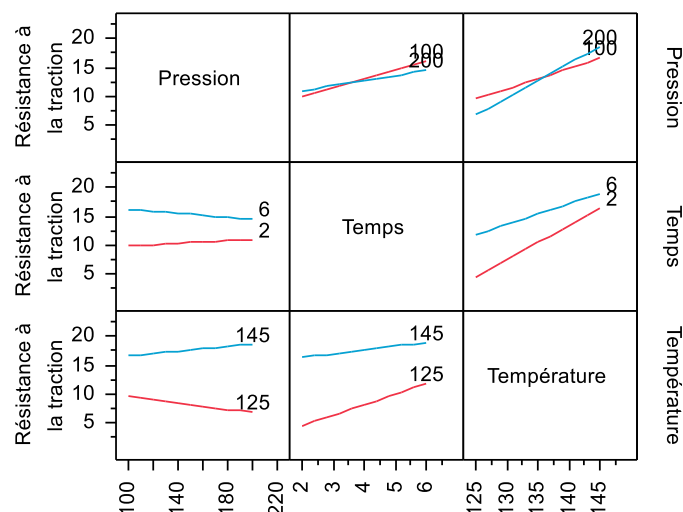


Figure III.2 : Profil des interactions pour la réponse résistance à la traction du film contenant 20% de glycérol

D'après la Figure III.2, les interactions entre la durée et la température de pressage sont significatives, de même que les interactions entre la température et la pression de pressage, et ce, dans le cas du film plastifié avec 20% de glycérol, ce qui concorde avec les résultats de l'analyse de la variance.

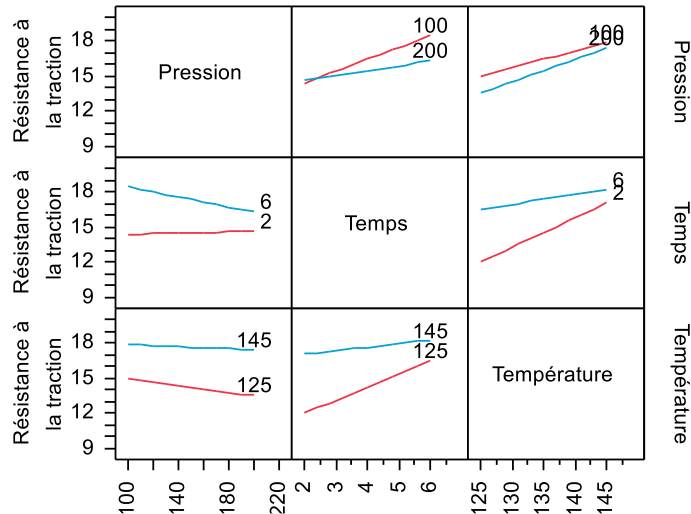


Figure III.3 : Profil des interactions pour la réponse résistance à la traction du film contenant 30% de glycérol

La Figure III.3 montre que, pour les films contenant 30% de glycérol, les interactions entre la durée et la température de pressage ainsi que les interactions entre la durée et la pression de pressage sont significatives. Bien que l'effet de la pression soit faible, mais ce dernier devient important quand la durée de pressage est élevée.

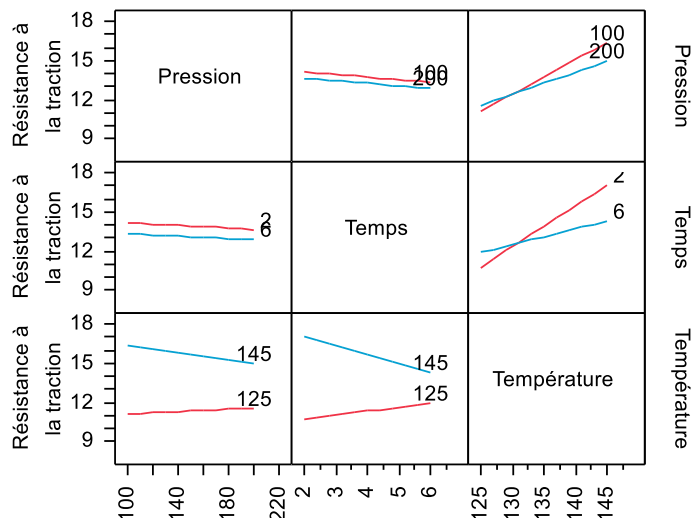


Figure III.4 : Profil des interactions pour la réponse résistance à la traction du film contenant 40% de glycérol

Selon la Figure III.4 relative aux films contenant 40% de glycérol, les droites des effets des facteurs temps et température se croisent, donc les interactions entre ces deux facteurs sont significatives. Le diagramme montre aussi qu'il y a une interaction entre la température et la pression de pressage. L'interaction entre la durée et la pression de pressage est négligeable car les droites des effets sont parallèles.

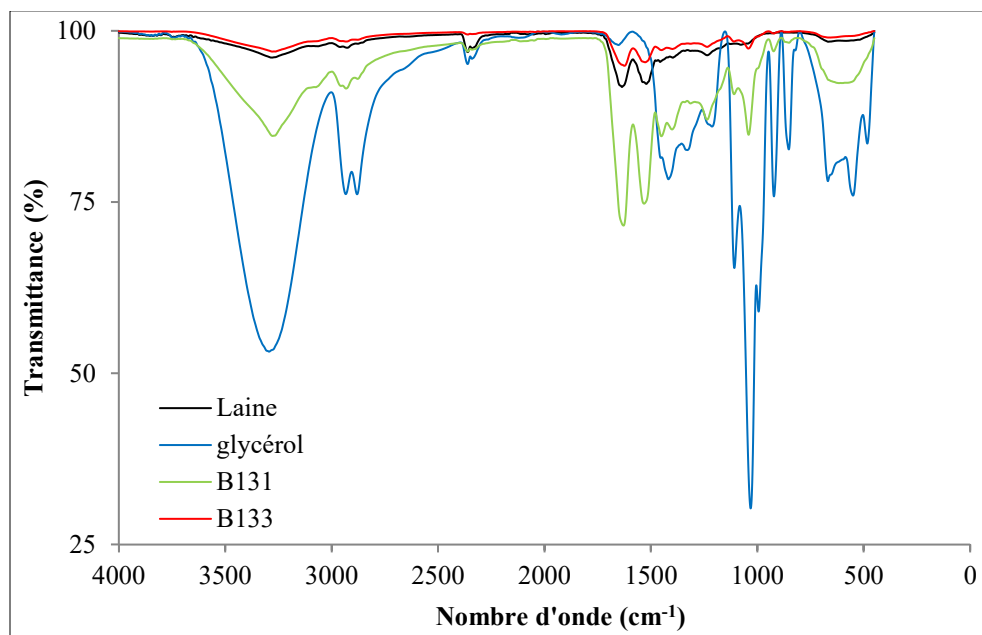
Ces diagrammes confirment les résultats trouvés précédemment sur l'effet de la température sur la résistance à la traction des films de laine qui est positif quel que soit le taux de plastifiant.

III.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

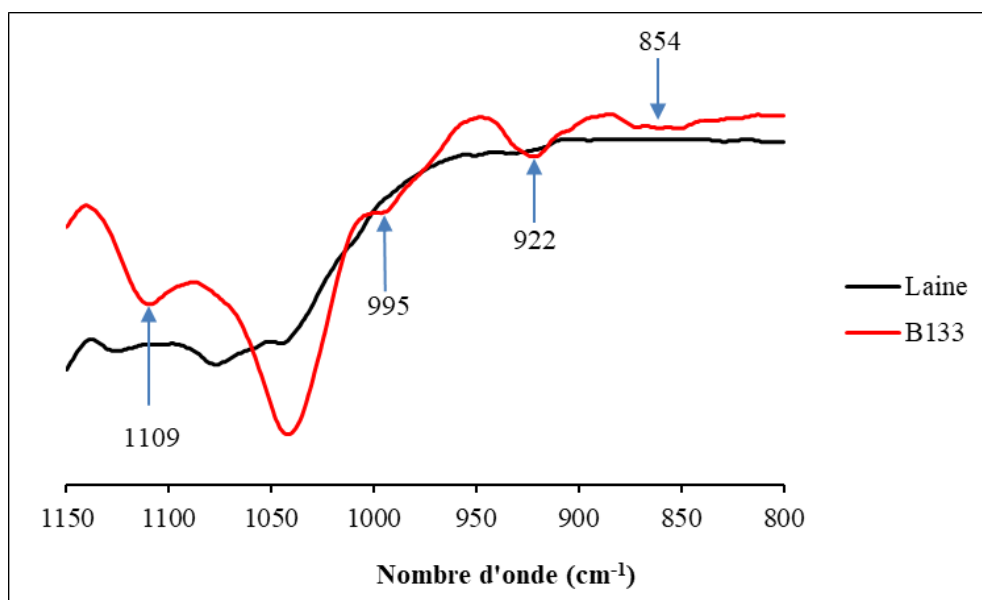
L'analyse par spectroscopie IRTF a été réalisée pour étudier les interactions entre le plastifiant et la kératine dans les films préparés. Les spectres infrarouges de la laine, du glycérol et des films sont présentés dans la Figure III.5. Le Tableau III.5 rassemble les principales bandes observées sur les différents spectres ainsi que leur attribution.

Le spectre de la laine montre les vibrations des liaisons peptidiques. La bande amide A qui absorbe à 3282 cm^{-1} est liée aux vibrations d'élongation de la liaison N-H. La bande amide I correspond à l'élongation du groupement C=O. Elle est observée à 1636 cm^{-1} . La bande amide II est localisée à 1522 cm^{-1} , elle est attribuée au balancement du groupement N-H et l'élongation C-N. La bande caractéristique de l'amide III apparaît à 1235 cm^{-1} , résultat de la combinaison en phase du balancement dans le plan du groupement N-H et de l'élongation C-N, en plus de la contribution de l'élongation C-C et le balancement dans le plan du groupement C=O (Dufour et Robert, 2006 ; Ramirez et al., 2017 ; Ahmed et al., 2021).

Le spectre du glycérol présente une bande d'absorption à 3294 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation de la liaison O-H. Les bandes enregistrées à 2934 cm^{-1} et 2880 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons C-H. Des vibrations de déformation sont observées à 1650 cm^{-1} pour H_2O et entre $1455\text{-}1418\text{ cm}^{-1}$ pour C-O-H. L'absorption à 1108 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C-O en C2, la bande à 1031 cm^{-1} caractérise l'élongation C-O en C1 et C3, tandis que les trois bandes à 994 cm^{-1} , 922 cm^{-1} et 852 cm^{-1} caractérisent les vibrations du squelette C-C (Guerrero et al., 2010 ; Kongjiao et al., 2010).



(a)



(b)

Figure III.5 : (a) Spectres infrarouges de la laine, du glycérol, des échantillons B131 et B133 ;
 (b) bandes caractéristiques du glycérol dans le spectre du film B133

En comparant les résultats du Tableau III.5, on remarque que les bandes caractéristiques du glycérol apparaissent dans les spectres des films, ce qui confirme sa présence dans les films. Par ailleurs, les principales bandes caractéristiques des protéines apparaissent dans les films mais avec modification de leur position.

Ainsi, les bandes de l'amide A et l'amide I se sont déplacées vers des nombres d'onde inférieurs, tandis que la bande de l'amide II s'est déplacée vers des valeurs supérieures. En effet, la bande amide I s'est déplacée de 1636 cm^{-1} dans la laine à 1629 cm^{-1} dans l'échantillon B131 et 1624 cm^{-1} dans l'échantillon B133. La bande de l'amide A s'est déplacée de 3282 cm^{-1} (laine) à 3278 cm^{-1} (échantillon B131) et 3279 cm^{-1} (échantillon B133). La bande amide II s'est déplacée de 1522 cm^{-1} dans le spectre de la laine à 1527 cm^{-1} et 1532 cm^{-1} dans les échantillons B133 et B131 respectivement.

Les modifications observées dans les positions des bandes de l'amide A et l'amide I indiquent que les groupements NH et CO de la kératine sont impliqués dans des liaisons hydrogène, mettant en évidence les interactions entre la kératine et le glycérol, via la formation des liaisons hydrogène (Dou et al., 2016; Chuaynukul et al., 2018; Andonegi et al., 2020).

Des résultats similaires ont été obtenus dans les travaux de Wang et al. (2008), dans lesquels les bandes d'absorption de l'amide I, amide II et amide III ont été observées à 1627 cm^{-1} , 1520 cm^{-1} et 1233 cm^{-1} , tandis que les bandes d'absorption caractéristiques du glycérol ont été retrouvées dans le spectre du film à base de poudre de laine à 1109 cm^{-1} , 1013 cm^{-1} , 921 cm^{-1} et 847 cm^{-1} . Le déplacement des bandes amide n'a pas été observé, cette étude a conclu que la transformation de la poudre de laine en film par pressage à chaud n'a pas entraîné un changement notable de sa structure chimique.

Les résultats de l'analyse par spectroscopie IRTF montrent que la structure de la protéine est affectée par la présence du glycérol et le procédé de préparation des films, mais que les liaisons peptidiques ne le sont pas.

Tableau III.5 : Bandes d'absorption de la laine et des films préparés

Mode	Nombre d'onde (cm^{-1})			Attribution
	Laine	B131	B133	
Amide A	3282	3278	3279	Elongation N–H
Amide I	1636	1629	1624	Elongation C=O
Amide II	1522	1532	1527	Balancement N–H, élongation C–N
Amide III	1235	1236	1236	Balancement N–H, élongation C–N
		1109	1109	Elongation C–O en C2 dans le glycérol
		995	995	Vibrations du squelette C–C du glycérol
		923	922	Vibrations du squelette C–C du glycérol
		851	854	Vibrations du squelette C–C du glycérol

III.1.3. Caractérisation des films de laine par analyse thermogravimétrique

Les Figures III.6 et III.7 décrivent le comportement thermique de la laine et des films à base de laine en fonction de la variation des conditions opératoires. Le Tableau III.6 regroupe les résultats de l'analyse thermogravimétrique. La température de début de dégradation a été déterminée à partir des courbes thermogravimétriques (TG), (Figure III.6), la température maximale de dégradation est obtenue à partir des courbes différentielles thermogravimétriques (DTG), (Figure III.7).

On peut remarquer que, pour les fibres de laine, les thermogrammes présentent deux stades de perte de masse. Le premier stade se trouve en dessous de 120°C, dû à la perte d'humidité, le second commence à environ 153°C et correspond à la décomposition de la kératine. Ce comportement est en accord avec celui trouvé dans la littérature pour les matières kératiniques (Brebou et Spiridon, 2011), la poudre de laine (Wang et al., 2008) et les protéines provenant de certains légumes (Ricci et al., 2018).

Les résultats montrent que la dégradation thermique de la laine commence à 153°C pour atteindre son maximum à environ 296°C. Ainsi, nous pouvons conclure que la laine ne se dégrade pas aux températures utilisées dans le procédé de transformation (125-145°C). Les protéines sont généralement transformées entre 70°C et 130°C (Bier et al., 2014).

Tableau III.6 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique de la laine et des films préparés dans différentes conditions

Echantillon	1 ^{ère} étape			2 ^{ème} étape							Perte de masse totale
	Intervalle (°C)	T _{m1} (°C)	W ₁ (%)	Intervalle (°C)	T _{m2} (°C)	W ₂ (%)	Intervalle (°C)	T _{m2} ' (°C)	W ₂ ' (%)	W ₂ + W ₂ ' (%)	W ₁ + W ₂ + W ₂ ' (%)
Laine	20-120	35	4,64	153-520	224	/	/	296	/	62,99	67,63
A133	20-153	92	6,03	164-254	229	15,88	254-520	296	47,29	63,17	69,2
B113	20-116	47	7,93	125-252	242	20,47	252-520	291	46,24	66,71	74,64
B131	20-138	48	9,31	140-251	241	18,20	251-520	293	47,19	65,39	74,7
B133	20-142	46	8,48	147-254	242	17,94	254-520	293	43,91	61,85	70,33
C133	20-145	48	9,65	160-254	248	18,38	254-520	297	48,01	66,39	76,04

W : perte de masse (%). T_m : température de perte de masse maximale (°C).

Concernant la dégradation thermique des films de laine, ces derniers montrent un comportement thermique similaire, constitué de deux étapes de dégradation. Au-dessous de 150°C, la perte de masse est attribuée à la perte de l'humidité absorbée.

La deuxième étape de dégradation se trouve entre 150 et 520°C. Elle est attribuée à l'évaporation du glycérol, suivie de la dégradation des protéines. Il est à noter que la dégradation thermique est plus importante au-delà de 254°C, où des pertes de masse importantes ont été relevées.

On observe également que le taux d'humidité, donné par le pourcentage de perte de masse au cours de la première étape de dégradation, est plus faible dans la laine que dans les films de laine (Tableau III.6). Ces résultats montrent que les films possèdent un caractère hydrophile plus élevé que celui de la laine (Ricci et al., 2018), probablement dû à la présence du glycérol qui retient l'eau dans le matériau ou bien à la présence de porosité.

D'après les thermogrammes, la laine semble plus stable thermiquement que les films étudiés. Ceci peut être expliqué par les interactions moléculaires entre le glycérol et la kératine qui affaiblissent les fortes liaisons intermoléculaires entre les molécules de kératine (Sanyang et al., 2015), en plus de l'effet du procédé de transformation. La présence d'interactions entre la protéine et le glycérol peut être déduite du changement observé dans les températures de perte de masse maximale, dans les films contenant 30% et 40% de glycérol (Tableau III.6). En effet, il a été rapporté dans la littérature que la modification de la température de perte de masse maximale est due à la présence d'interactions entre les protéines et les autres composés affectant le comportement thermique des protéines (Ricci et al., 2018).

Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par Ullah et Wu (2013) qui ont étudié la dégradation thermique des films plastifiés de fibres de plumes préparés par extrusion, où l'étape d'évaporation de l'humidité a été observée au-dessous de 150 °C, l'évaporation du plastifiant entre 150 et 250°C et la décomposition de la kératine au-dessus de 250°C.

Wang et al. (2008) ont trouvé que la stabilité thermique de la poudre de laine est meilleure que celle du film formé par pressage à chaud, vu que la température de début de décomposition du film était inférieure à celle de la poudre de laine. La 1ère étape de perte de masse qui correspond à l'évaporation de l'humidité n'a pas été observée dans le thermogramme du film, aucune perte de masse considérable n'a été décelée au dessous de 100°C, ceci a été attribué à l'évaporation de l'eau contenue dans la poudre de laine au cours du procédé de pressage à chaud effectué à 160°C. La décomposition thermique du film a été observée à 230°C tandis que l'évaporation du glycérol a été observée à 290°C.

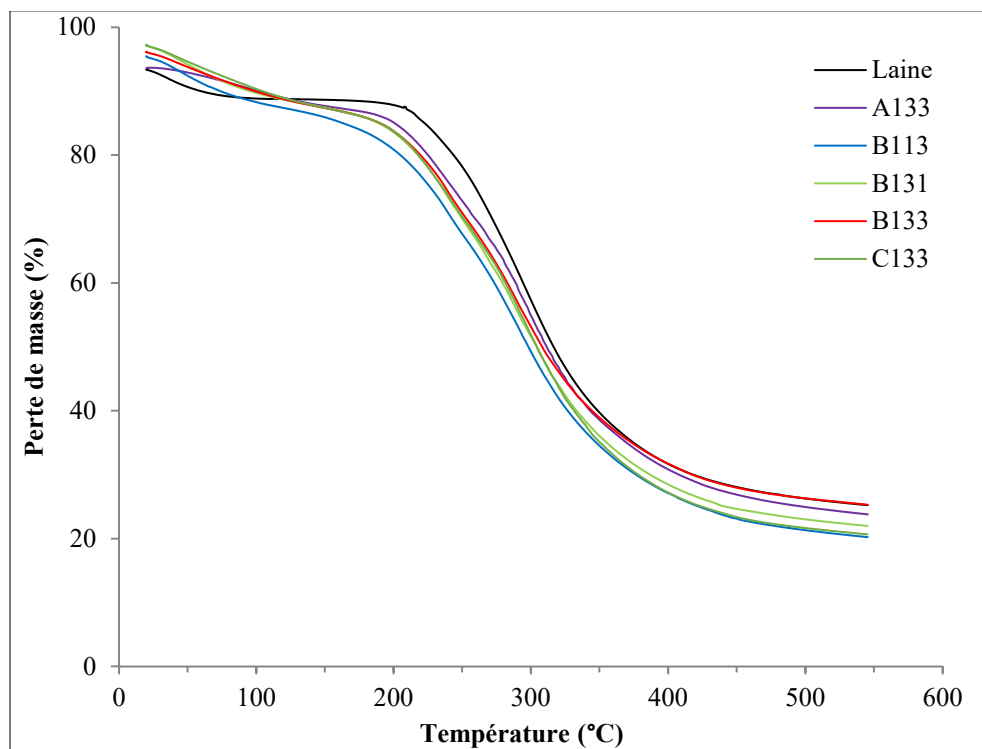


Figure III.6 : Courbes de pertes de masse (TG) de la laine et des films préparés

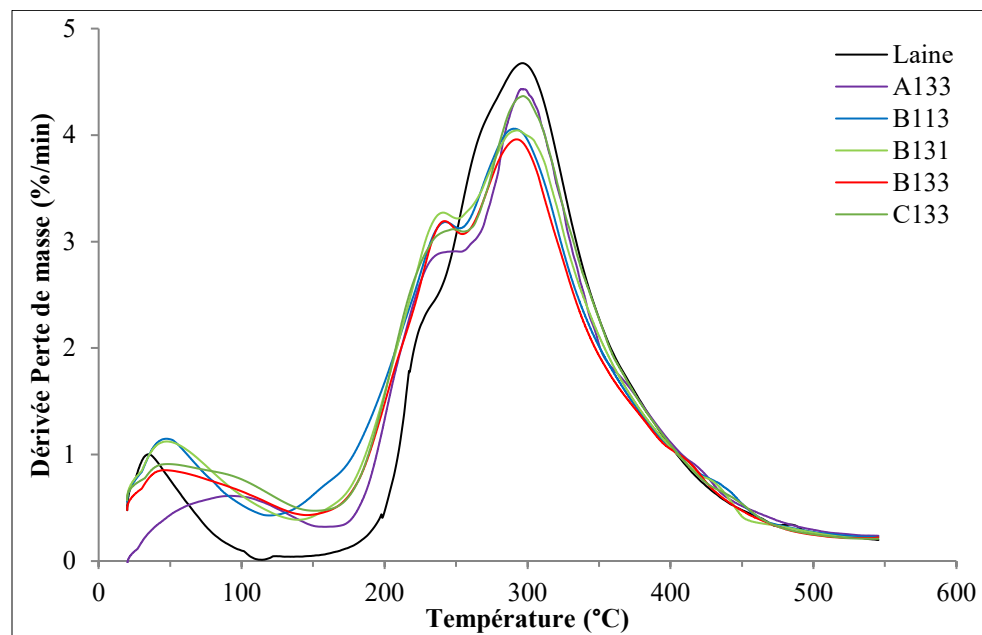


Figure III.7 : Courbes dérivées de pertes de masse (DTG) de la laine et des films préparés

III.1.4. Caractérisation par analyse enthalpique différentielle à balayage

Les transitions thermiques de la laine et ses films ont été étudiées par DSC. Le Tableau III.7 donne la température de dénaturation de la laine et des films en fonction des conditions opératoires. Les thermogrammes sont donnés dans la Figure III.8.

Tableau III.7 : Résultats de l'analyse par DSC de la laine et des films préparés dans différentes conditions

Echantillon	Laine	A133	B113	B131	B133	C133
Température de dénaturation T_d (°C)	240	245	242	236	244	246

Le thermogramme DSC des fibres de laine présente deux pics endothermiques. Le premier pic, faible et large, apparaît autour de 78°C et est attribué à l'évaporation de l'eau (Zoccola et al., 2009). La faible intensité de ce pic suggère que la teneur en humidité est faible dans la laine, ce qui a été mis en évidence par les résultats de l'ATG. Le deuxième pic est observé à 240°C et est lié à la dénaturation des cristallites de l' α -kératine (Aluigi et al., 2007 ; Zoccola et al., 2009). Il correspond à la température de dénaturation thermique (Popescu et Wortmann, 2010).

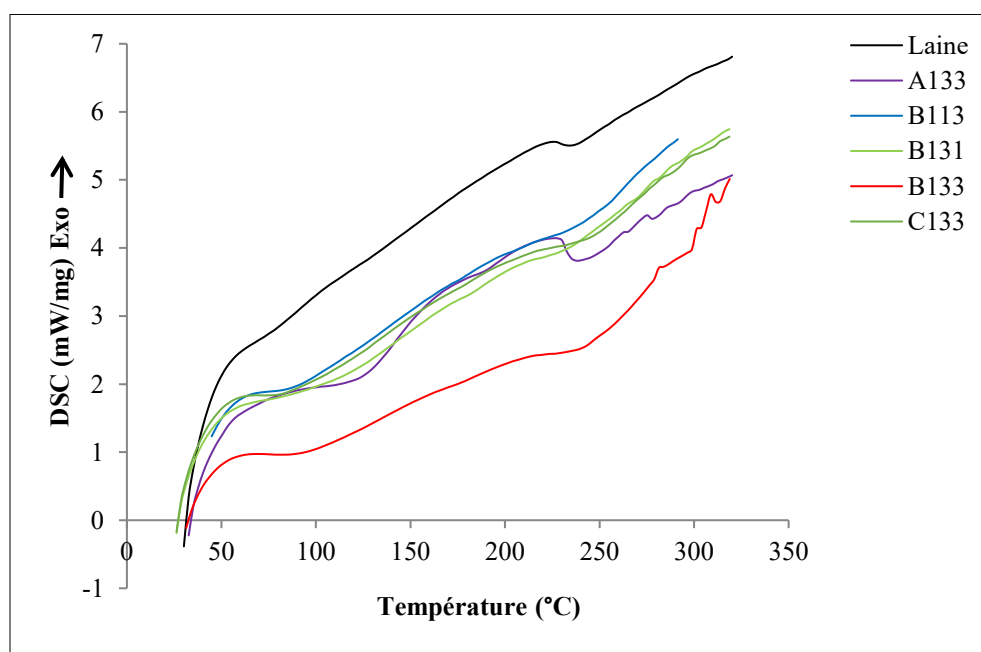


Figure III.8 : Thermogrammes DSC de la laine et des films analysés

Les résultats montrent que la température de dénaturation de la laine est plus élevée que sa température de dégradation, déterminée dans l'analyse ATG à 153°C. Cela signifie que les fibres de laine ne peuvent pas être dénaturées à faible taux d'humidité sans qu'elles ne soient dégradées. De ce fait, le recours aux additifs est nécessaire pendant la transformation de la laine, afin de favoriser sa dénaturation ou augmenter sa stabilité thermique (Ricci et al., 2018). Il a été rapporté dans la littérature que l'obtention d'un plastique avec des performances acceptables, par moulage des protéines non dénaturées, nécessite l'utilisation d'un plastifiant pour faciliter la transformation et améliorer la thermoplasticité de la protéine (Sharma et al., 2008).

Ces résultats s'accordent avec ceux trouvés dans la littérature, où le pic de dénaturation a été observé à 230°C dans la poudre de laine (Wang et al., 2008), à 213°C dans la laine (Zoccola et al., 2009), à environ 235°C dans les fibres kératiniques de plumes (Ullah et Wu, 2013) et à environ 233°C dans la kératine du rachis des plumes (Ullah et al., 2011).

Les thermogrammes DSC des films étudiés montrent que le premier pic est plus prononcé dans les films que dans la laine, ce qui peut être attribué à la présence de glycérol dans les films, qui contribue à la rétention d'eau dans le matériau. Le pic de dénaturation observé à 240°C dans la laine est également détecté dans les films, permettant ainsi de déduire que la protéine n'a pas été dénaturée au cours du procédé de préparation du film.

D'après les résultats présentés dans le Tableau III.7, on remarque que les échantillons A133, B133 et C133, formés à 145°C, ont des températures de dénaturation similaires (245°C, 244°C et 246°C respectivement) et supérieures à la température de dénaturation de la laine (240°C). Dans l'échantillon B131 formé à 125°C, le pic de dénaturation se trouve à une température plus basse (236°C).

Comme le montre la Figure III.8, on constate que le pic de dénaturation s'élargit avec l'augmentation de la teneur de glycérol. On peut constater également que les pics de dénaturation les plus importants sont obtenus dans les échantillons A133 et B133, ce qui laisse supposer qu'un ordre moléculaire plus important existe dans ces échantillons (Chuaynukul et al., 2018). Les autres films seraient plus amorphes.

Des travaux antérieurs ont montré que la kératine (provenant du rachis des plumes) extrudée et incorporée de plusieurs plastifiants, présente le 2^{ème} pic endothermique à une température plus basse que celle de la kératine non transformée. Par ailleurs, deux pics ont été détectés dans l'extrudat plastifié par le glycérol. Ces pics ont été attribués à la présence de zones riches en

glycérol dans lesquelles ce dernier est faiblement lié aux protéines, et de zones riches en protéines où le glycérol a des interactions plus fortes avec les protéines (Ullah et al., 2011).

Les résultats de l'analyse DSC montrent que le procédé de transformation ainsi que le taux de glycérol ont une influence sur la structure des films de laine.

III.1.5. Etude de l'aspect morphologique des films de laine

Les images optiques de la surface des films plastifiés avec 20%, 30% et 40% de glycérol (Figures III.9. a, b, c) ont permis d'étudier l'aspect morphologique des films de laine. On constate d'après la Figure III.9 que les fibres de laine ne sont pas complètement transformées dans les films préparés. Les films sont constitués de fibres orientées aléatoirement et collées les unes aux autres et ce, quel que soit le taux de glycérol. On constate également la présence de zones ayant un aspect plastique. Toutefois, on remarque que la plastification de la laine s'améliore par l'augmentation de la température, la pression et le temps de mise en œuvre du film. Ceci signifie que les conditions opératoires appliquées ne permettent pas d'obtenir un matériau entièrement homogène (continu). La persistance de la structure fibreuse de la laine peut être attribuée à la présence des ponts disulfure. Du fait de la formation d'un réseau réticulé, les protéines riches en cystéine sont moins sensibles à la plastification. Les protéines pauvres en cystéine et riches en chaînes latérales polaires, notamment si celles-ci contiennent le groupement carbonyle (glutamine, asparagine, acide glutamique et acide aspartique), sont plus sensibles à la plastification par les molécules polaires comme le glycérol (Bier et al., 2014).

Par ailleurs, il y a lieu de signaler que le glycérol est exsudé à la surface des films contenant 40% de glycérol. Ce qui fait que l'aspect de la surface des films contenant 30% et 40% de glycérol sont similaires. D'où, le taux de glycérol doit être inférieur à 40% pour éviter son exsudation lorsqu'il est en excès.

Ces images expliquent la variation de la résistance à la traction des films en fonction du taux de plastifiant et des conditions opératoire du pressage à chaud. La résistance du matériau obtenu dépend de la cohésion des fibres dans le film. Des fractures peuvent se produire le long des limites entre les fibres. La propagation des fractures peut être freinée par les fibres orientées perpendiculairement.

Pour l'obtention d'un matériau plastique homogène, des traitements chimiques de la laine peuvent être effectués pour la déstructuration de la kératine. Cependant, la présence des fibres de laine dans

les films peut être perçue comme un avantage. Elle permet de suggérer qu'il est possible d'élaborer un bio-composite à partir d'une seule matière première renouvelable laine/laine.

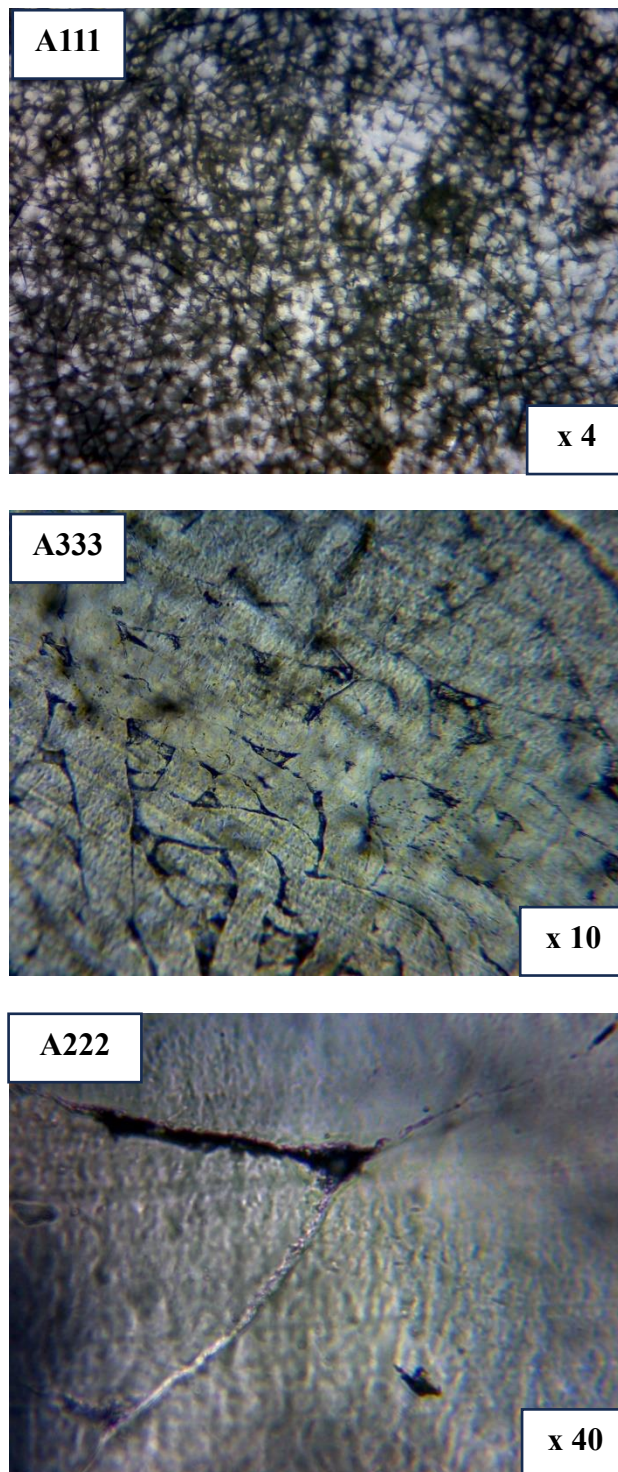


Figure III.9. a : Images optiques de la surface d'un film contenant 20% de glycérol préparé dans différentes conditions de pressage à chaud

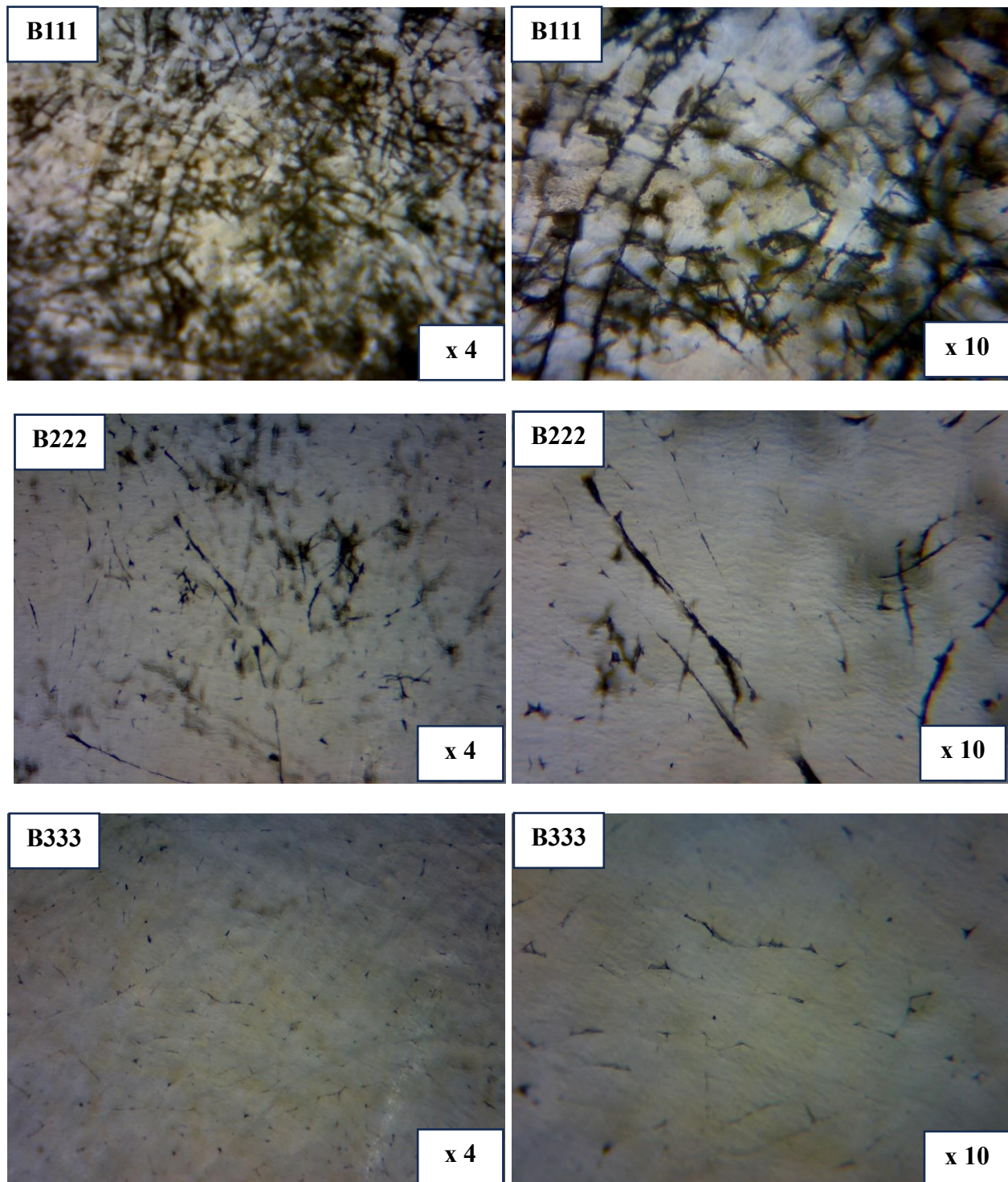


Figure III.9. b : Images optiques de la surface d'un film contenant 30% de glycérol préparé dans différentes conditions de pressage à chaud

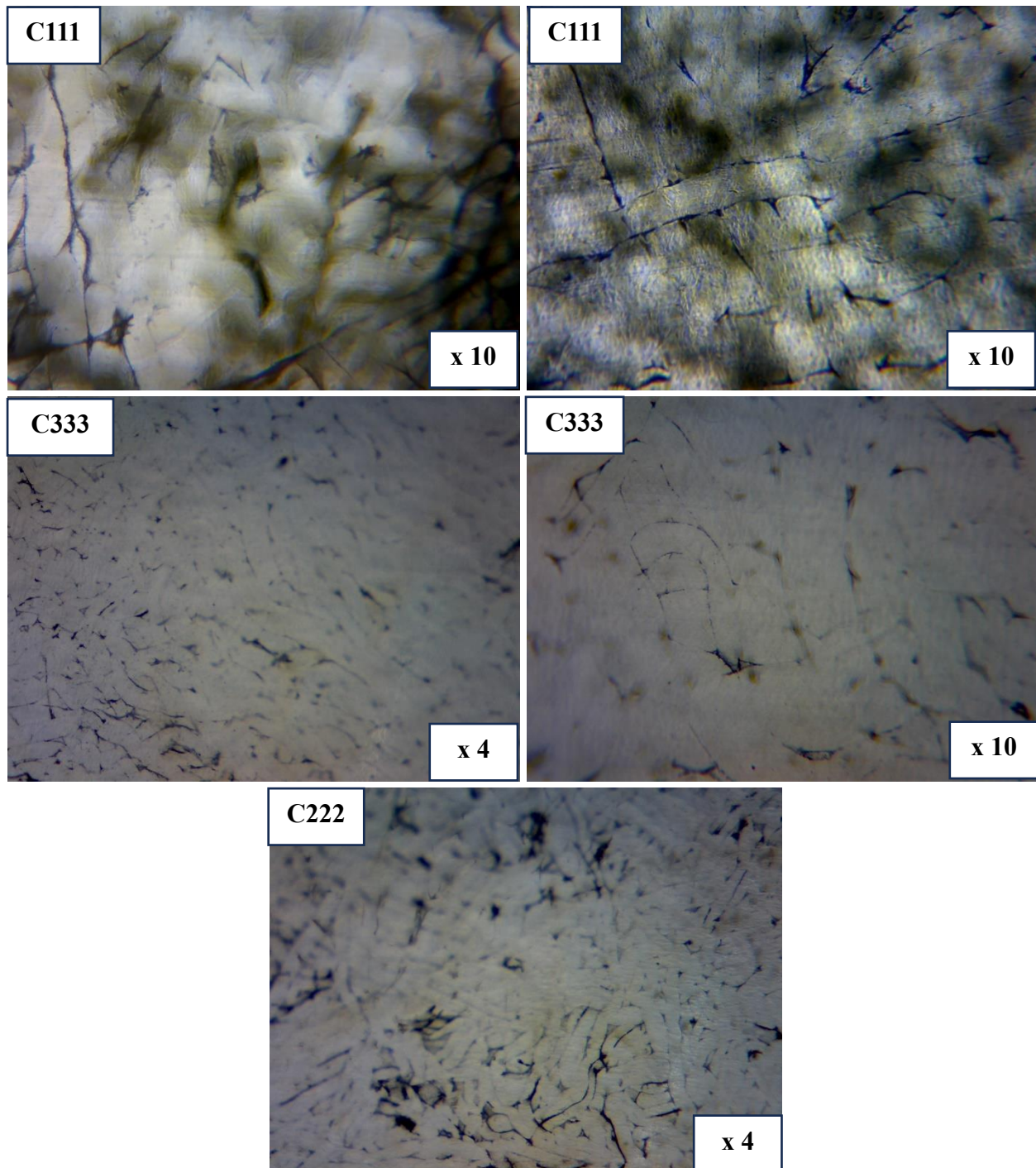


Figure III.9. c : Images optiques de la surface d'un film contenant 40% de glycérol préparé dans différentes conditions de pressage à chaud

De ce qui précède, il ressort que la laine peut être transformée sous forme de films plastiques par le procédé de pressage à chaud. Les meilleures conditions pour l'obtention d'un film de laine sont un pressage à 150 bars pendant 4 minutes à 135°C, de la laine incorporée de 30% de glycérol (Touatou et Belhaneche-Bensemra, 2022).

III.2. Etude des films obtenus à partir des fibres de laine traitées

Dans l'objectif d'améliorer les propriétés des films élaborés, des traitements chimiques ont été effectués sur les fibres de laine par le sulfite de sodium (Na_2SO_3), l'hydroxyde de sodium (NaOH) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), et ce, afin de détruire les ponts disulfure qui confèrent à la laine sa résistance, mais sans attaquer le squelette peptidique. Les liaisons disulfure contrôlent l'élasticité des protéines et des matériaux polymériques (Keten et al., 2012).

En pratique, plusieurs protéines présentent des interactions qui doivent être vaincues pour permettre leur transformation. Ces interactions réduisent la mobilité des chaînes, augmentent la viscosité et empêchent l'homogénéisation. Pour y remédier, différents agents peuvent être utilisés. Les agents réducteurs, tels que le sulfite de sodium, rompent les ponts disulfure cystéine/cystéine, les surfactants, comme le dodécyl sulfate de sodium, altèrent les interactions hydrophobes, et les agents dénaturants, tels que l'urée, contribuent au dépliement des structures natives (Verbeek et Van Den Berg, 2010).

III.2.1. Etude des propriétés mécaniques des films de laine traitée

Le test de traction réalisé permettra de déterminer l'efficacité des traitements chimiques effectués sur les propriétés mécaniques des différents films obtenus.

III.2.1.1. Films de laine traités au sulfite de sodium

Le sulfite de sodium a été utilisé dans les procédés en solution et les procédés thermiques de transformation des protéines (Barone et al., 2006). L'extraction de la kératine par le sulfite de sodium donne un rendement satisfaisant, tout en préservant la structure secondaire de la protéine (Alahyaribeik et Ullah, 2020). Pour la fabrication des films à base de kératine, Barone et al. suggèrent que le sulfite de sodium permet de détruire les liaisons S-S entre les résidus de cystéine au moment de l'extrusion des plumes (réduction), entraînant ainsi la diminution de la viscosité apparente. Après extrusion, les liaisons S-S peuvent se reformer par oxydation (Barone et al., 2006). Il permet également de bien mélanger la kératine et les plastifiants (Ullah et al., 2011).

Les courbes de traction sont représentées dans la Figure III.10. Les résultats de l'essai de traction des films de laine plastifiés avec 30% de glycérol et contenant de 1 à 6% de Na_2SO_3 sont regroupés dans le Tableau III.8.

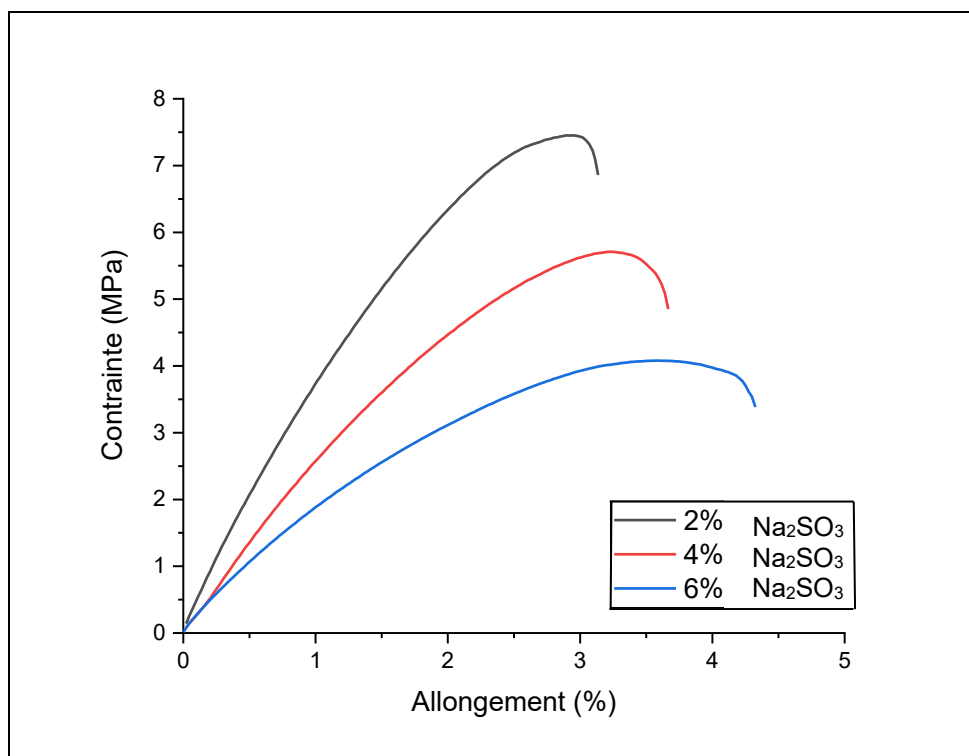


Figure III.10 : Courbes de traction des films contenant Na_2SO_3

Tableau III.8 : Résultats de l'essai de traction des films contenant le Na_2SO_3

Taux de Na_2SO_3 (%)	Allongement à la rupture (%)	Résistance à la traction (MPa)
1	3,95±1,66	5,55±1,13
2	4,06±1,34	7,63±0,92
3	3,07±0,91	5,86±1,44
4	4,29±0,57	5,67±0,38
5	3,56±2,05	3,54±0,75
6	6,52±1,97	4,57±0,45

Les résultats indiquent que la résistance à la traction la plus élevée est obtenue dans le film contenant 2% de Na_2SO_3 avec 7,63 MPa, suivi du film contenant 3% Na_2SO_3 avec une valeur de 5,86 MPa. La résistance à la traction des films obtenus varie entre 3,54±0,75 MPa et

7,63±0,92 MPa. L'allongement à la rupture est autour de 3 – 4% pour l'ensemble des films, à l'exception de l'échantillon contenant 6% de Na₂SO₃ avec une valeur de 6,52%.

Les valeurs de la résistance à la traction sont nettement inférieures à celles obtenues dans les films à base de laine non traitée (17 MPa), contrairement à l'allongement à la rupture dont les valeurs sont légèrement plus élevées (2 % dans les films non traités), ce qui implique que l'incorporation de Na₂SO₃ affecte la structure de la kératine et provoque la réduction de la résistance à la traction et l'augmentation de l'extensibilité du matériau.

Des extrudats formés à partir de fibres de plumes mélangées avec 3% Na₂SO₃, 60% de glycérol et 37% d'eau (en masse de fibres) ont présenté une résistance à la rupture de 2,7 MPa et 49% d'allongement à la rupture (Barone et Arikan, 2007).

Ces résultats amènent à dire que l'incorporation de Na₂SO₃ dans la formulation permet d'altérer les liaisons disulfure, et conduit de ce fait, à une bonne répartition du plastifiant ou bien à la diminution du taux de fibres non transformées, se traduisant par une meilleure mobilité des macromolécules. La diminution de la résistance à la traction peut également être attribuée à la rupture des ponts disulfure et l'hydrolyse partielle des macromolécules qui entraînent la réduction de la capacité de transmission des contraintes mécaniques (Fernandez-d'Arlas, 2019).

D'après les courbes contrainte déformation (Figure III.10), on peut voir l'effet de l'ajout de Na₂SO₃ sur les propriétés mécaniques du film. Les courbes de traction montrent que les films contenant Na₂SO₃ sont homogènes et présentent un comportement fragile. Bien que l'allure des courbes soit similaire, au fur et à mesure de l'augmentation du taux de Na₂SO₃ dans le film, la résistance à la traction et le module d'élasticité diminuent tandis que l'allongement à la rupture s'améliore.

Le film contenant 6% de Na₂SO₃ présente un comportement plus souple par rapport aux autres formulations, avec une résistance à la traction plus basse et un allongement à la rupture plus élevé.

III.2.1.2. Films élaborés à partir de la laine traitée avec le sulfite de sodium

Les résultats de l'essai de traction des films obtenus à partir des fibres préalablement traitées en solution avec Na₂SO₃, dans différentes conditions expérimentales, sont résumés dans le Tableau III.9. La comparaison des courbes de traction de quelques films est présentée sur la Figure III.11.

Le Tableau III.9 permet de constater que les films qui ont les meilleures résistances à la traction sont ceux issus des fibres traitées à une température de 60°C avec une concentration de 1% de Na₂SO₃. Le maximum (5,74±0,29 MPa) est atteint en effectuant le traitement pendant une durée

de 60 min. Les valeurs les plus élevées de l'allongement à la rupture sont trouvées dans le cas où les fibres ont été traitées à des concentrations de 5% de Na₂SO₃ à une température de 45°C, mais ces films présentent des valeurs relativement faibles de résistance à la traction.

Une comparaison avec le film élaboré à partir de 4g de laine non traitée, d'un allongement de 2,79% et une résistance à la traction de 7,40 MPa, permet de constater une chute de la résistance à la traction et une augmentation de l'allongement à la rupture quand les fibres de laine ont subi un traitement en solution dans Na₂SO₃ (Tableau III.9). En outre, les fibres traitées en solution aboutissent à des films moins résistants que ceux élaborés à partir de formulations incorporées de sulfite de sodium.

Tableau III.9 : Résultats de l'essai de traction des films traités par Na₂SO₃ en fonction du temps, la température et la concentration de traitement

Temps (min)	Température (°C)	[Na ₂ SO ₃] (%)	Allongement à la rupture (%)	Résistance à la traction (MPa)
5	30	1	3,30±1,16	3,01±0,91
5	30	9	6,90±0,97	2,25±0,81
5	60	1	5,19±0,56	4,92±0,72
5	60	9	6,10±1,37	2,08±0,51
60	30	1	3,57±0,26	2,01±1,04
60	30	9	6,07±0,87	1,53±0,22
60	60	1	4,41±2,05	5,74±0,29
60	60	9	6,76±1,54	1,96±0,34
5	45	5	7,24±2,59	2,61±0,72
60	45	5	8,87±3,71	3,20±1,66
32,5	30	5	8,39±1,51	1,52±0,23
32,5	60	5	6,23±3,16	2,50±1,00
32,5	45	1	3,72±1,25	2,94±1,29
32,5	45	9	7,35±2,84	2,58±0,18
32,5	45	5	8,38±3,88	1,90±0,75
32,5	45	5	8,26±3,29	1,77±0,39
32,5	45	5	9,58±2,62	1,75±0,19

Il est important de souligner que le film fabriqué à partir d'une masse de 4 g de laine est moins résistant que le film obtenu à partir de 5 g de laine. Ceci peut être expliqué par le fait que les films plus minces peuvent contenir davantage de zones fragiles (défauts) que les films plus épais. Les films élaborés à partir de 4g de laine ont une épaisseur de l'ordre de 0,2 mm.

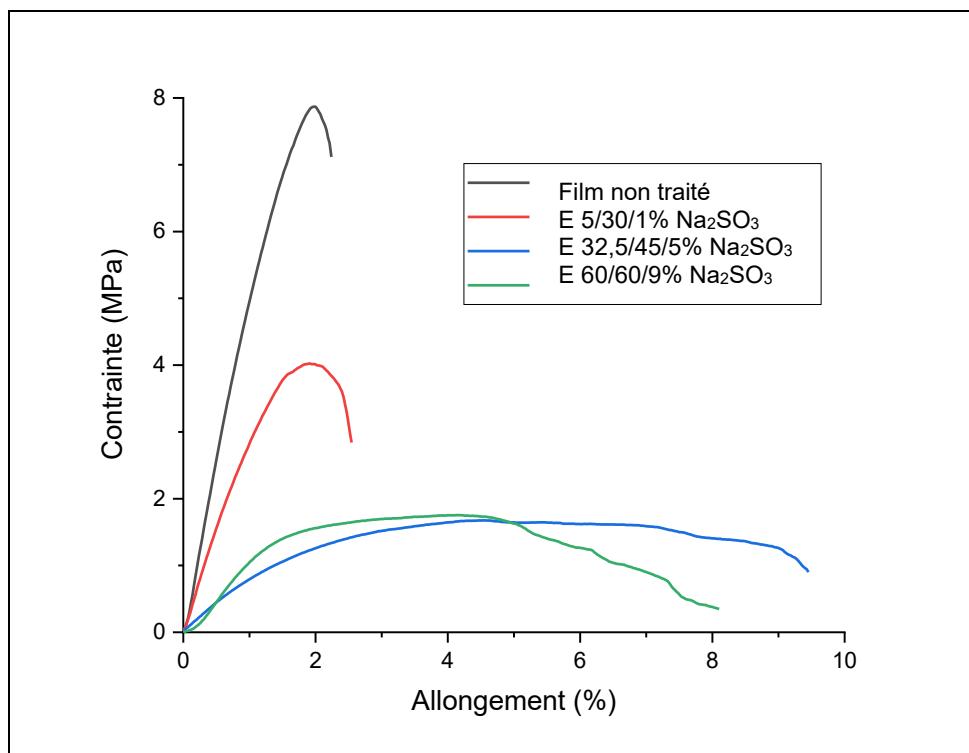


Figure III.11 : Courbes de traction des films obtenus à partir de la laine traitée avec Na₂SO₃

D'après la Figure III.11, le comportement mécanique en traction des films obtenus à partir des fibres traitées par Na₂SO₃ est différent du film non traité. Les matériaux obtenus à partir des fibres traitées sont moins rigides. On note une transition avérée du comportement des films E 32,5/45/5% et E 60/60/9% qui paraissent plus souples (ductiles) par rapport au film E 5/30/1%.

Dans les conditions expérimentales appliquées dans cette étude, il ressort que le traitement préalable des fibres de laine dans le sulfite de sodium en solution, à des températures supérieures à la température ambiante, engendre une dégradation plus importante que si cet agent réducteur est ajouté dans la formulation. Cette dégradation est due à la rupture des liaisons disulfure, et éventuellement à l'atteinte d'autres types de liaisons telles que les liaisons hydrogène et les liaisons peptidiques, conduisant à une meilleure plastification du film par le glycérol et l'affaiblissement des différentes interactions existantes au sein des protéines.

Dans les travaux réalisés par Pavlath et al. (1999), le prétraitement des fils de laine avec Na_2SO_3 en solution a permis d'obtenir des films de résistance à la traction nettement plus élevée, qui a atteint des valeurs allant de 120 à 140 MPa dans la direction parallèle à l'orientation des fibres, et entre 4 et 8 MPa dans la direction perpendiculaire. L'application de températures élevées pendant le traitement a rendu les films plus fragiles.

III.2.1.3 Films élaborés à partir de la laine traitée avec l'hydroxyde de sodium

Des travaux ont montré que l'hydrolyse alcaline rend les plumes thermoplastiques et convenables pour développer des produits thermoplastiques. Les protéines de faible poids moléculaire présentent une meilleure thermoplasticité par rapport à celles de poids moléculaire plus élevé (Reddy et al., 2013).

Les résultats de l'essai de traction des films élaborés à partir des fibres traitées en solution avec NaOH sont reportés dans le Tableau III.10, en fonction du temps, de la température et de la concentration de traitement. Les courbes de traction y afférentes sont représentées dans la Figure III.12 pour quelques films élaborés.

En analysant les résultats présentés dans le Tableau III.10, on remarque que le traitement des fibres avec NaOH n'a pas fait chuter les propriétés mécaniques des films, contrairement à ce qui a été observé précédemment dans le cas du traitement avec Na_2SO_3 . La résistance à la traction la plus élevée a atteint $10,56 \pm 2,47$ MPa dans le film issu de fibres traitées à la température de 40°C et la concentration de 0,45% NaOH pendant 32 min. Ce film présente une résistance à la traction supérieure à celle du film non traité (7,40 MPa), mais son allongement à la rupture de $2,80 \pm 0,32\%$ est similaire à celui du film non traité (2,79%). Dans les conditions expérimentales sus-citées, une des trois éprouvettes testées a même atteint 13,40 MPa de résistance à la traction et un allongement à la rupture de 3,16%.

Les valeurs les plus élevées de l'allongement à la rupture (de l'ordre de 5,7%) sont obtenues dans le cas du traitement à la concentration de 0,45% de NaOH à la température de 50°C .

Tableau III.10 : Résultats de l'essai de traction dans le cas du traitement par NaOH, en fonction du temps, la température et la concentration de traitement

Temps (min)	Température (°C)	[NaOH] (%)	Allongement à la rupture (%)	Résistance à la traction (MPa)
5	30	0,05	3,16±1,22	7,63±2,90
5	30	0,45	3,58±1,95	6,71±1,21
5	50	0,05	2,07±0,47	5,99±0,80
5	50	0,45	5,70±0,68	4,69±1,46
60	30	0,05	2,09±0,13	6,46±1,68
60	30	0,45	2,18±0,43	3,49±0,42
60	50	0,05	2,60±0,07	8,12±2,02
60	50	0,45	5,71±1,62	4,62±0,67
5	40	0,25	3,40±0,95	5,23±1,18
60	40	0,25	4,68±1,24	4,93±0,83
32,5	30	0,25	2,83±1,07	6,01±1,81
32,5	50	0,25	3,39±1,41	4,17±0,49
32,5	40	0,05	2,96±0,87	8,32±1,92
32,5	40	0,45	2,80±0,32	10,56±2,47
32,5	40	0,25	1,98±0,36	3,87±1,79
32,5	40	0,25	2,90±0,92	3,59±1,54
32,5	40	0,25	2,40±0,64	4,66±2,54

Reddy et al. (2013), en étudiant l'effet du traitement des plumes avec NaOH sur les propriétés mécaniques des films élaborés par moulage par compression des fibres traitées, ont montré que la résistance à la traction et l'allongement à la rupture des films varient en fonction de la concentration de NaOH. Le traitement a été effectué à 50°C pendant 1 heure et les films ont été mis en œuvre à 175°C pendant 5 min avec ajout de 20% de glycérol. Le film dont les fibres ont été traitées à 0,05% NaOH avait une résistance à la traction de $5,9 \pm 0,8$ MPa et un allongement à la rupture de $10,1 \pm 2,5$ %, celui traité à 0,25% NaOH avait une résistance de $4,4 \pm 0,6$ MPa et un allongement de $20,4 \pm 4,5$ %, tandis que le film traité à 0,5% NaOH a présenté une résistance de $4,2 \pm 0,8$ MPa et un allongement de $15,9 \pm 4,2$ %. Ces auteurs expliquent leurs résultats par la dégradation des protéines quand ils utilisent des fortes concentrations de NaOH.

Les résultats présentés dans le Tableau III.10 sont en accord avec les résultats publiés par Reddy et al. pour la résistance à la traction mais sont inférieurs pour l'allongement à la rupture. Ces résultats concordent également avec ceux obtenus par Patrucco et al. (2013), dans l'étude des films bio-composites élaborés par casting, à partir des cellules corticales de la laine. Le traitement des fibres de laine a été effectué par immersion à 60°C pendant 24 h dans une solution de NaOH de concentration 0,1 M, suivie par une irradiation aux ultrasons. Le film plastifié par 20% de glycérol avait une résistance à la traction de $9,58 \pm 2,26$ MPa et un allongement à la rupture de $7,75 \pm 3,59\%$.

A titre d'illustration, le Tableau III.10 montre que les films issus de laine traitée à 0,45% de NaOH à 50°C ont une résistance à la traction de 4,6 MPa et un allongement à la rupture autour de 5,7 %.

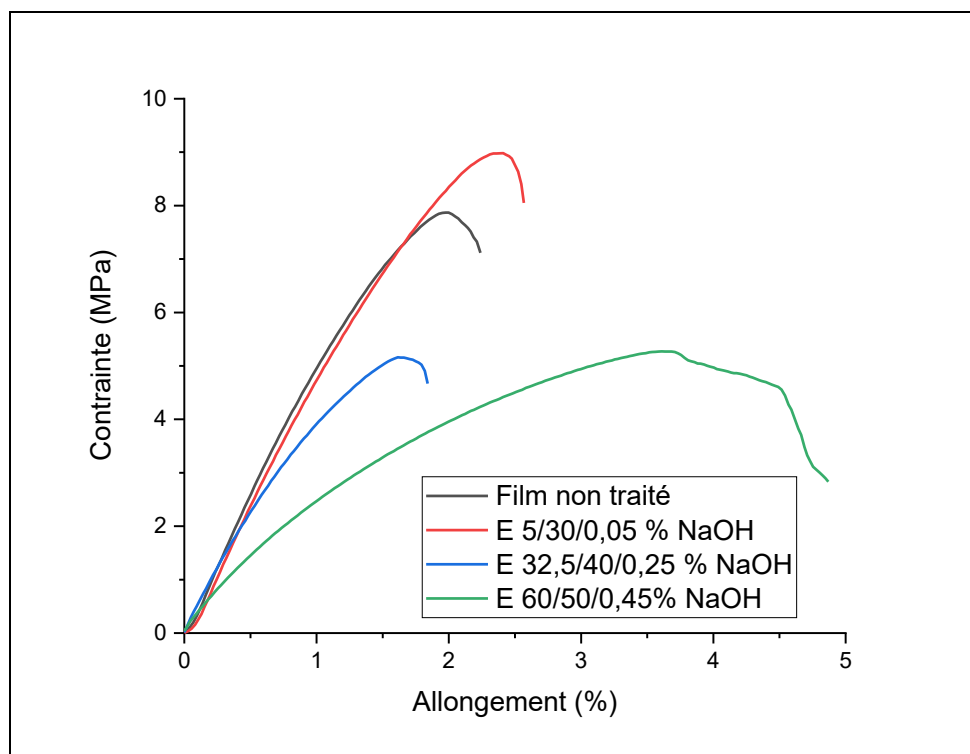


Figure III.12 : Courbes de traction des films obtenus à partir de la laine traitée avec NaOH

La Figure III.12 montre que l'allure des courbes de traction des films traités avec NaOH est similaire à celle du film non traité. Elle est caractéristique du comportement fragile, à l'exception de l'échantillon dont les fibres ont été traitées à une concentration de 0,45% de NaOH, une température de 50°C pendant 60 min (E 60/50/0,45% NaOH) qui paraît plus souple. Il semble également que le film E 5/30/0,05% NaOH est plus résistant que le film non traité.

III.2.1.4 Films élaborés à partir de la laine traitée avec le peroxyde d'hydrogène

Les propriétés mécaniques en traction des films élaborés à partir des fibres traitées avec H_2O_2 sont consignées dans le Tableau III.11. Les courbes de traction sont représentées dans la Figure III.13 pour des films issus de fibres traitées dans différentes conditions expérimentales.

Tableau III.11 : Résultats de l'essai de traction avec le traitement par H_2O_2 , en fonction du temps, la température et la concentration de traitement

Temps (min)	Température (°C)	[H_2O_2] (M)	Allongement à la rupture (%)	Résistance à la traction (MPa)
5	30	0,22	3,10±0,28	11,66±2,88
5	30	1,56	3,63±1,17	7,14±0,48
5	50	0,22	4,08±1,61	7,93±4,18
5	50	1,56	2,60±0,94	10,02±0,60
60	30	0,22	2,73±0,26	10,88±1,79
60	30	1,56	2,89±0,50	8,25±1,17
60	50	0,22	2,19±0,60	8,54±1,30
60	50	1,56	3,17±0,67	7,31±1,56
5	40	0,89	2,63±0,70	10,44±2,13
60	40	0,89	2,78±0,52	10,44±2,20
32,5	30	0,89	3,52±0,23	8,97±1,00
32,5	50	0,89	3,48±1,18	8,96±1,17
32,5	40	0,22	2,59±0,90	10,00±1,72
32,5	40	1,56	4,48±3,12	7,05±2,14
32,5	40	0,89	2,81±0,19	9,24±3,11
32,5	40	0,89	2,75±1,31	8,09±0,32
32,5	40	0,89	3,69±0,97	6,11±0,21

Les propriétés mécaniques en traction des films élaborés indiquent que le traitement de la laine avec H_2O_2 à une concentration de 0,22 M à la température de 30°C entraîne l'amélioration de la résistance à la traction par rapport au film non traité (résistance à la traction = 7,40 MPa,

allongement à la rupture = 2,79%) : elle atteint $11,66 \pm 2,88$ MPa (traitement pendant 5 min) et $10,88 \pm 1,79$ MPa (traitement pendant 60 min).

Une amélioration de la résistance à la traction est également observée quand le traitement est effectué à la concentration de 0,89 M à la température de 40°C (10,44 MPa). Bien que le traitement au peroxyde d'hydrogène ait induit un gain de la résistance à la traction des films, les allongements à la rupture enregistrés demeurent faibles avec des valeurs autour de 2 et 3%. Ces résultats suggèrent que le traitement de la laine par oxydation n'a pas endommagé la protéine et que de nouvelles liaisons se sont probablement créées lors de la mise en œuvre des films.

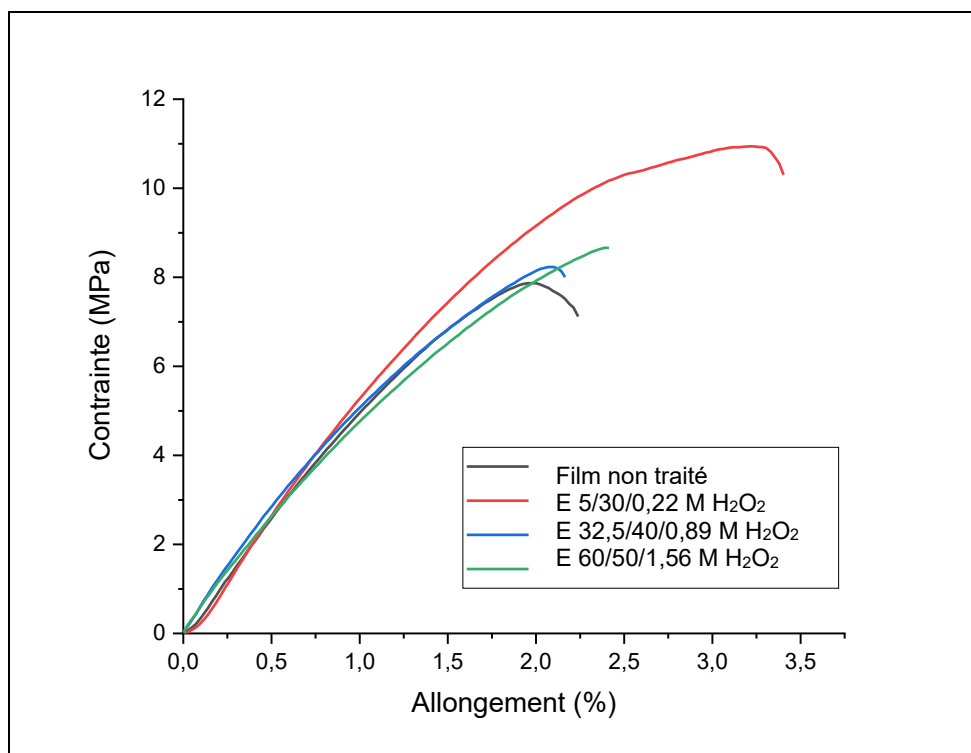


Figure III.13 : Courbes contrainte-déformation des films obtenus à partir de la laine traitée avec H₂O₂

Dans la Figure III.13, sont comparées les courbes de traction de quelques films dont les fibres ont été traitées dans des conditions expérimentales diverses. Les films présentent manifestement un comportement en traction fragile et conservent leur rigidité quelles que soient la température et la concentration de traitement. Le film E 5/30/0,22 M H₂O₂ paraît le plus résistant.

L'étude des propriétés mécaniques en traction des films élaborés à partir de la laine traitée, montre que le traitement avec Na₂SO₃ provoque une perte de la résistance à la traction mais en contrepartie,

entraîne l'amélioration de l'allongement à la rupture des films, comparativement au film de laine non traitée. Le traitement avec NaOH a pour effet d'améliorer les propriétés mécaniques dans des conditions de traitement bien définies. Le traitement avec H₂O₂ quant à lui conduit à l'augmentation de la résistance à la traction, sans pour autant améliorer l'allongement à la rupture des films.

III.2.2. Application d'un plan d'expériences à l'étude des propriétés mécaniques des films issus de fibres de laine traitées

Un plan composite centré à faces centrées à trois facteurs est appliqué afin d'étudier l'influence des conditions opératoires du traitement chimique des fibres de laine sur les propriétés mécaniques des films élaborés. Les facteurs étudiés sont le temps et la température de traitement, ainsi que la concentration de l'agent chimique. Le modèle mathématique utilisé dans ce cas est un modèle du second degré avec interactions.

L'analyse statistique est effectuée à l'aide du logiciel JMP. Les Tableaux III.12-17 donnent, pour chaque réponse, les résultats de l'analyse de la variance associée au modèle, ainsi que les estimations des coefficients du modèle accompagnées des statistiques permettant de valider la significativité de ces coefficients. Ces résultats sont obtenus en appliquant un plan composite centré avec deux répétitions. A titre de comparaison, les résultats de l'ANOVA sont également donnés pour le plan composite centré sans répétition. Ce dernier est obtenu en introduisant les valeurs de la moyenne des mesures des 3 essais du test de traction.

Rappelons que, la p-value est la probabilité qu'un coefficient soit négligeable. Elle est utilisée pour vérifier l'importance de chaque coefficient. Une petite p-value ($\leq \alpha$) indique que le coefficient est significatif. De la même manière, pour l'étude des interactions entre les facteurs, si la p-value $< \alpha$, cela implique qu'il existe une interaction entre les deux facteurs, dans ce cas, les deux facteurs dépendent l'un de l'autre. Si par contre la p-value $> \alpha$, l'interaction est absente et les deux facteurs peuvent être traités séparément (Azouzi, 2018).

S'agissant de l'ANOVA, une petite p-value indique un modèle ayant au moins un facteur significatif et le modèle est considéré comme statistiquement significatif. Si la p-value $< \alpha$, le traitement est significatif, autrement dit les variations des réponses mesurées sont bien dues aux variations des facteurs, sinon (p-value $> \alpha$) le traitement est non significatif (Goupy et Creighton, 2009; Azouzi, 2018).

III.2.2.1. Cas des films élaborés à partir de la laine traitée avec le sulfite de sodium

La lecture du tableau de l'ANOVA relatif à la réponse allongement à la rupture (Tableau III.12) indique que le coefficient de détermination R^2 du modèle est de 0,44 pour le plan avec répétition et 0,86 pour le plan sans répétition. Cependant la p-value du modèle est petite dans les deux cas. L'allongement à la rupture des films est influencé par la concentration du sulfite de sodium et l'effet quadratique de la concentration. Ceci implique qu'une petite variation de la concentration peut entraîner une grande variation de l'allongement.

Tableau III.12 : Résultats de l'ANOVA /Allongement à la rupture des films obtenus après traitement des fibres de laine avec Na_2SO_3

Termes du modèle	Coefficients du modèle		Résultats de l'ANOVA	
	Coefficient	p-value	R^2	p-value
Constante	8,3170806	<,0001*	0,44	0,0024*
Temps (5,60)	0,0955726	0,8131		
Température (30,60)	0,0453284	0,9107		
Concentration (1,9)	1,2989219	0,0024*		
Temps*Température	0,0549504	0,9032		
Temps*Concentration	0,0425289	0,9250		
Température*Concentration	-0,354213	0,4349		
Temps*Temps	0,0534747	0,9454		
Température*Température	-0,691623	0,3781		
Concentration*Concentration	-2,469567	0,0028*		
Résultats de l'ANOVA avec un plan sans répétition			0,86	0,0238*

Un astérisque (*) est placé à côté des valeurs qui répondent à des tests significatifs, $\alpha = 0,05$.

L'effet d'interaction des paramètres est représenté par le diagramme des interactions (Figure III.14). Le diagramme des interactions indique les effets d'un facteur au niveau bas et au niveau haut d'un autre facteur (Goupy et Creighton, 2009). L'interaction est d'autant plus forte que les courbes ne varient pas dans le même sens. La seule interaction décelée dans la Figure III.14, bien que très faible, est celle entre la concentration et la température.

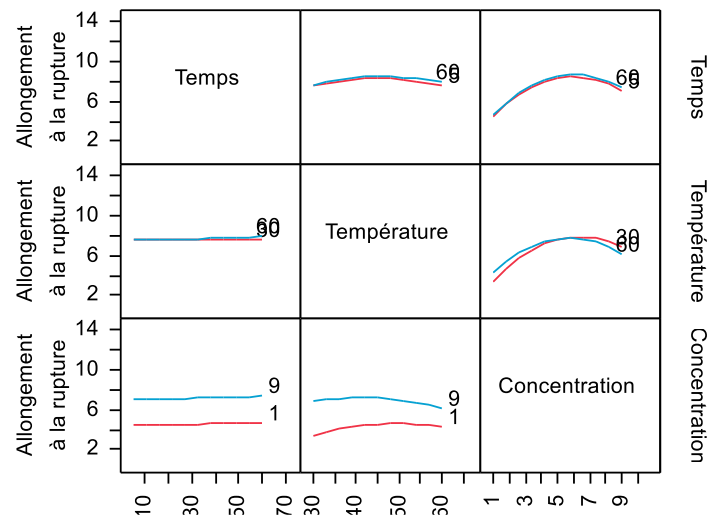


Figure III.14 : Profil des interactions pour la réponse allongement à la rupture

Pour la réponse résistance à la traction des films, le Tableau III.13 montre que la température de traitement et la concentration de Na_2SO_3 sont les facteurs les plus influents sur la résistance à la traction des films, mais leurs effets sont de sens opposés.

Tableau III.13 : Résultats de l'ANOVA /Résistance à la traction des films obtenus après traitement des fibres de laine avec Na_2SO_3

Termes du modèle	Coefficients du modèle		Résultats de l'ANOVA	
	Coefficient	p-value	R ²	p-value
Constante	2,0603328	<,0001*	0,68	<,0001*
Temps (5,60)	-0,04328	0,7709		
Température (30,60)	0,6899362	<,0001*		
Concentration (1,9)	-0,820924	<,0001*		
Temps*Température	0,3044619	0,0724		
Temps*Concentration	-0,083304	0,6165		
Température*Concentration	-0,673534	0,0002*		
Temps*Temps	0,6548807	0,0269*		
Température*Température	-0,238172	0,4086		
Concentration*Concentration	0,5080928	0,0823		
Résultats de l'ANOVA avec un plan sans répétition			0,90	0,0078*

Un astérisque (*) est placé à côté des valeurs qui répondent à des tests significatifs, $\alpha = 0,05$.

L'effet de la concentration est négatif, cela signifie que la résistance à la traction baisse quand la concentration passe de 1% à 9%, tandis que l'effet de la température est positif, cela signifie que la résistance à la traction augmente quand la température est élevée de 30°C à 60°C.

La valeur du coefficient de détermination du modèle est $R^2 = 0,68$ dans le cas du plan avec répétitions, sa valeur s'élève à 0,90 dans le cas du plan sans répétitions. La p-value du modèle est petite dans les deux cas, par conséquent, on peut conclure que le modèle décrit bien l'expérience et peut donc être accepté.

Quant aux interactions entre les facteurs, le diagramme des profils d'interactions (Figure III.15) indique que les interactions entre les facteurs ne sont pas négligeables. L'interaction la plus importante étant celle entre la température et la concentration de traitement. La résistance à la traction des films est d'autant plus élevée que la température de traitement est élevée (60°C) et la concentration de Na_2SO_3 est faible (1%). L'effet du temps de traitement avec les deux autres facteurs est négligeable, conformément aux résultats de la p-value des coefficients du modèle y afférents.

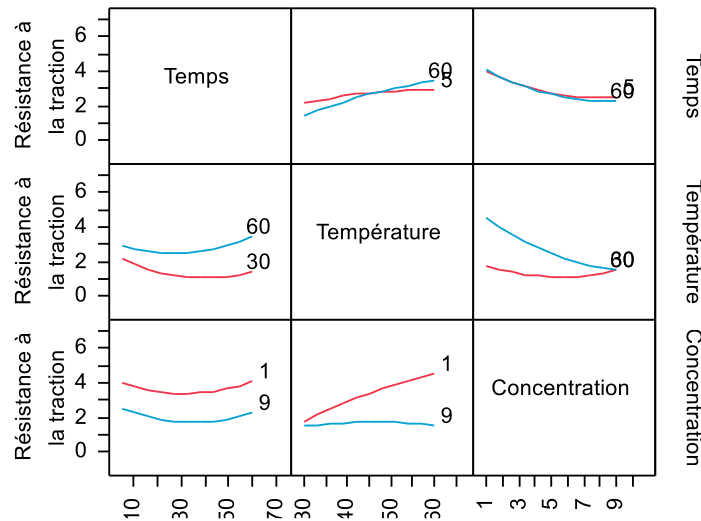


Figure III.15 : Profil des interactions pour la réponse résistance à la traction

III.2.2.2. Cas des films élaborés à partir de la laine traitée avec l'hydroxyde de sodium

Le Tableau III.14 montre que l'allongement à la rupture des films est influencé positivement par la température de traitement et la concentration de NaOH. Le coefficient de détermination du modèle R^2 est de 0,52 mais sa p-value est petite ($<0,05$), donc le traitement est significatif.

Tableau III.14 : Résultats de l'ANOVA /Allongement à la rupture des films obtenus après traitement des fibres de laine avec NaOH

Termes du modèle	Coefficients du modèle		Résultats de l'ANOVA	
	Coefficient	p-value	R ²	p-value
Constante	2,8289437	<,0001*	0,52	0,0002*
Temps (5,60)	-0,065589	0,7383		
Température (30,50)	0,5614003	0,0063*		
Concentration (0,05,0,45)	0,7083998	0,0008*		
Temps*Température	0,3764525	0,0918		
Temps*Concentration	-0,104854	0,6331		
Température*Concentration	0,7788536	0,0009*		
Temps*Temps	0,9039278	0,0211*		
Température*Température	-0,020316	0,9573		
Concentration*Concentration	-0,25214	0,5071		
Résultats de l'ANOVA avec un plan sans répétition			0,79	0,0859

Un astérisque (*) est placé à côté des valeurs qui répondent à des tests significatifs, $\alpha = 0,05$.

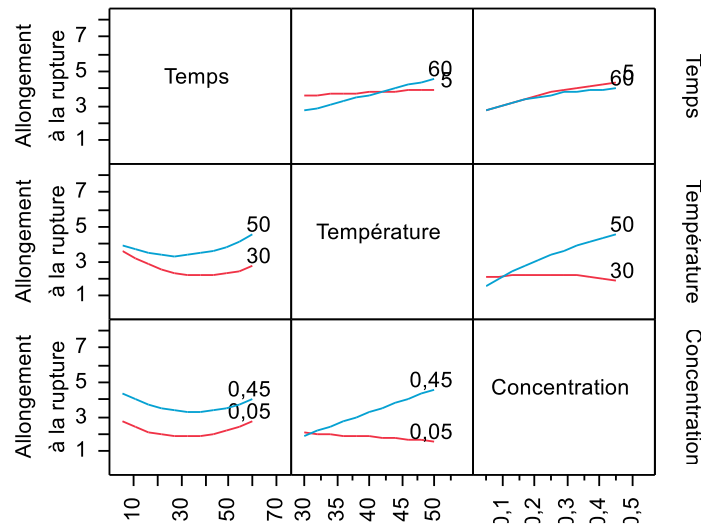


Figure III.16 : Profil des interactions pour la réponse allongement à la rupture

Concernant l'effet des interactions entre facteurs, le diagramme des interactions (Figure III.16) met en évidence la présence d'interactions entre la température et la concentration. On voit bien que

l'effet de la concentration est d'autant plus important que la température est élevée. L'allongement à la rupture a augmenté quand la température de traitement est élevée à 50°C et la concentration de NaOH à 0,45 %.

Tableau III.15 : Résultats de l'ANOVA /Résistance à la traction des films obtenus après traitement des fibres de laine avec NaOH

Termes du modèle	Coefficients du modèle		Résultats de l'ANOVA	
	Coefficient	p-value	R ²	p-value
Constante	5,2919104	<,0001*	0,44	0,0023*
Temps (5,60)	-0,263618	0,4622		
Température (30,50)	-0,270129	0,4513		
Concentration (0,05,0,45)	-0,64462	0,0769		
Temps*Température	0,8066402	0,0488*		
Temps*Concentration	-0,532239	0,1876		
Température*Concentration	-0,115252	0,7731		
Temps*Temps	-1,152765	0,1006		
Température*Température	-1,146608	0,1024		
Concentration*Concentration	3,2049186	<,0001*		
Résultats de l'ANOVA avec un plan sans répétition			0,67	0,2780

Un astérisque (*) est placé à côté des valeurs qui répondent à des tests significatifs, $\alpha = 0,05$.

Pour la réponse résistance à la traction, les résultats de l'étude statistique indiquent que les trois facteurs sont négligeables (Tableau III.15). Ceci est probablement dû à l'erreur expérimentale, qui peut être relativement grande pour pouvoir mettre en évidence l'influence des paramètres. Les trois facteurs ne peuvent pas être négligés car tous les facteurs modifient la réponse pour être pris en compte. Bien que le coefficient de détermination soit faible ($R^2 = 0,44$), la p-value du modèle reste petite ($<0,05$), donc le modèle possède au moins un facteur significatif.

Sur la Figure III.17, on perçoit qu'il y a une interaction entre les facteurs temps et température. Cette interaction est significative d'après la valeur correspondante de la p-value.

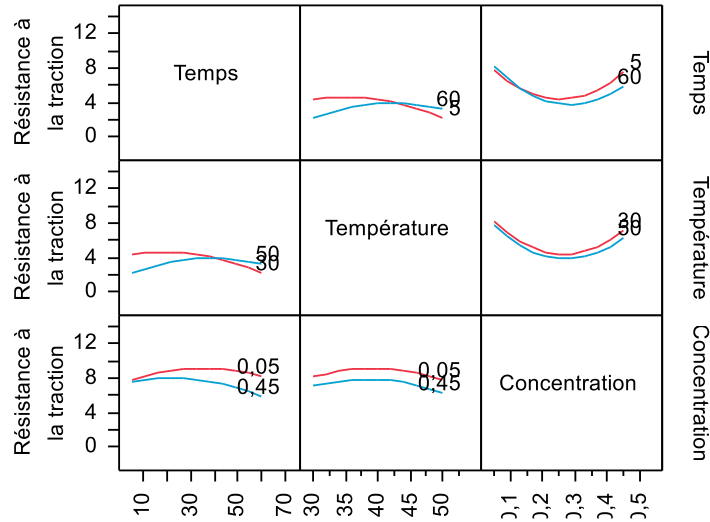


Figure III.17 : Profil des interactions pour la réponse résistance à la traction

III.2.2.3. Cas des films élaborés à partir de la laine traitée avec le peroxyde d’hydrogène

Les résultats présentés dans les Tableaux III.16-17 indiquent que les corrélations établies pour les deux réponses sont les plus mauvaises.

Tableau III.16 : Résultats de l’ANOVA /Allongement à la rupture des films obtenus après traitement des fibres de laine avec H₂O₂

Termes du modèle	Coefficients du modèle		Résultats de l’ANOVA	
	Coefficient	p-value	R ²	p-value
Constante	3,2004635	<,0001*	0,13	0,7221
Temps (5,60)	-0,226823	0,2792		
Température (30,50)	-0,034508	0,8683		
Concentration (0,22,1,56)	0,2087815	0,3187		
Temps*Température	-0,027616	0,9055		
Temps*Concentration	0,2602713	0,2670		
Température*Concentration	-0,148062	0,5256		
Temps*Temps	-0,586421	0,1499		
Température*Température	0,2088242	0,6041		
Concentration*Concentration	0,24755	0,5390		
Résultats de l’ANOVA avec un plan sans répétition			0,45	0,7457

Tableau III.17 : Résultats de l'ANOVA /Résistance à la traction des films obtenus après traitement des fibres de laine avec H₂O₂

Termes du modèle	Coefficients du modèle		Résultats de l'ANOVA	
	Coefficient	p-value	R ²	p-value
Constante	8,5639171	<,0001*	0,30	0,0670
Temps (5,60)	-0,174566	0,6399		
Température (30,50)	-0,413907	0,2702		
Concentration (0,22,1,56)	-0,92342	0,0168*		
Temps*Température	-0,304408	0,4664		
Temps*Concentration	-0,178776	0,6682		
Température*Concentration	1,0022443	0,0200*		
Temps*Temps	1,3123097	0,0739		
Température*Température	-0,161544	0,8225		
Concentration*Concentration	-0,607159	0,4010		
Résultats de l'ANOVA avec un plan sans répétition			0,65	0,3310

Les résultats de l'ANOVA pour l'allongement à la rupture et la résistance à la traction montrent que les modèles possèdent des coefficients de détermination faibles et une p-value supérieure à 0,05. Donc les modèles établis pour chacune des réponses n'expliquent pas bien les résultats expérimentaux. Ils ne peuvent pas être utilisés pour faire des prévisions dans le domaine d'étude. Toutefois, la p-value du modèle relatif à la résistance à la traction est proche de 0,05, et fait ressortir que le facteur concentration de H₂O₂ exerce une influence sur la résistance à la traction des films. Concernant l'effet des interactions entre les facteurs sur l'allongement à la rupture, le diagramme des profils d'interactions (Figure III.18) montre que les interactions entre les facteurs sont négligeables. Pour la résistance à la traction, la Figure III.19 indique la présence d'une interaction entre la température et la concentration de H₂O₂.

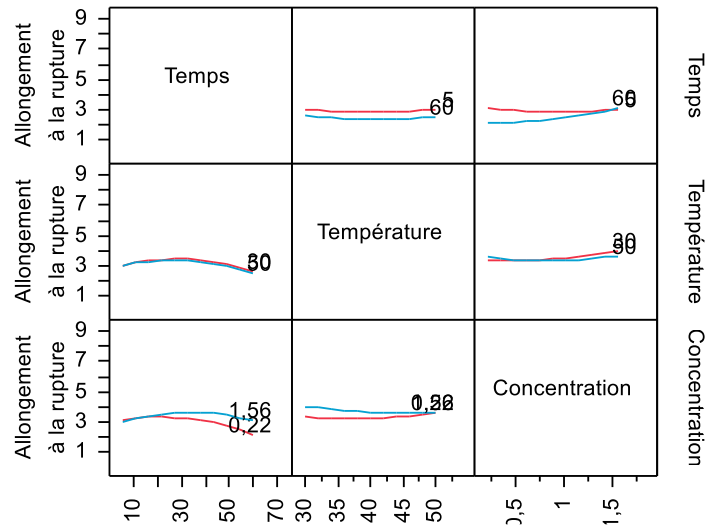


Figure III.18 : Profil des interactions pour la réponse allongement à la rupture

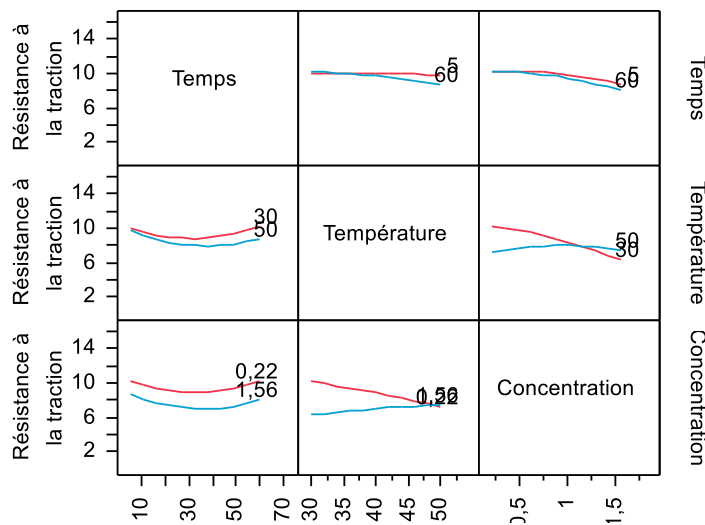


Figure III.19 : Profil des interactions pour la réponse résistance à la traction

Pour conclure, les coefficients de détermination des modèles ne sont pas satisfaisants, notamment dans le cas du traitement avec H_2O_2 , les modèles établis ne sont donc pas très précis.

Il existe deux sources d'erreurs sur la détermination des coefficients d'un modèle : l'erreur expérimentale et le manque d'ajustement. Ces erreurs se transmettent aux coefficients du modèle (Goupy et Creighton, 2009).

Vu les valeurs des écarts types obtenus dans les mesures de la résistance à la traction et l'allongement à la rupture, les résultats de l'ANOVA peuvent être attribués à l'erreur expérimentale. Cette dernière peut être due à la différence de structure des éprouvettes, qui peut avoir lieu à cause d'une répartition inégale de la température dans les deux plateaux de la presse, d'une mauvaise

répartition du plastifiant dans le film, ou bien la variation de l'épaisseur des éprouvettes de traction engendrée par un mauvais écoulement de la matière entre les plateaux de la presse. Cependant, les écarts types obtenus restent comparables à ceux obtenus dans d'autres travaux (Patrucco et al., 2013).

La comparaison des moyennes des réponses peut donner une idée sur l'effet des traitements chimiques de la laine sur les propriétés mécaniques des films. La moyenne des allongements à la rupture des films issus des fibres traitées avec Na_2SO_3 , NaOH et H_2O_2 est respectivement de 6,49%, 3,20% et 3,12%. La moyenne des résistances à la traction est de 2,60 MPa, 5,82 MPa et 8,88 MPa pour les traitements avec Na_2SO_3 , NaOH et H_2O_2 respectivement. De ce fait, on peut conclure que, dans le domaine d'étude choisi, le traitement des fibres avec Na_2SO_3 améliore l'extensibilité des films mais réduit leur résistance à la traction, contrairement au traitement avec H_2O_2 qui augmente la résistance à la traction des films mais n'affecte pas significativement l'allongement du matériau. Le traitement avec NaOH a un effet entre les deux précédents. Dans certaines conditions, il augmente la résistance à la traction mais sans affecter l'allongement, dans d'autres, il entraîne une amélioration de l'allongement accompagnée d'une réduction de la résistance à la traction.

III.2.3. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les films de laine traitée ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, et les spectres correspondants ont été comparés à ceux de la laine native ainsi que le film composé de fibres non traitées et plastifié par 30% de glycérol. Les bandes relevées sont données dans le Tableau III.18. Le but de cette analyse est d'étudier l'effet des traitements chimiques effectués sur la structure des films élaborés, notamment en ce qui concerne la rupture des liaisons disulfure.

En analyse par spectroscopie IRTF, la variation de la position et l'intensité des bandes amides de la laine indique un changement de conformation de la kératine (Wojciechowska et al., 1999).

Il est rapporté dans la littérature que l'observation des bandes de l'amide I entre $1700 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ et l'amide II entre $1550 - 1540 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée à l'hélice α , tandis que les bandes de l'amide I dans la région $1635 - 1615 \text{ cm}^{-1}$ et l'amide II entre $1540 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ confirment la présence du feuillet β (Ramya et al., 2020). D'autres auteurs considèrent que la bande d'absorption observée à 1650 cm^{-1} indique la présence de la structure hélice α , alors que les bandes apparaissant entre $1633 - 1610 \text{ cm}^{-1}$ et $1695 - 1675 \text{ cm}^{-1}$ sont trouvées dans le feuillet β et la structure désordonnée, respectivement (Eslahi et al., 2013). Par conséquent, d'après le spectre de la laine, les deux structures α et β sont présentes dans la laine.

Tableau III.18 : Bandes d'absorption des films de laine traitée dans différentes conditions expérimentales

Échantillon	Amide I	Amide II	Amide III	1200-1000 cm ⁻¹	S-H
Laine	1633 1647	1510 1522 1539	1230	1035 1109 (faible)	2357
Film non traité (30% glycérol)	1624	1522 1537	1236	1039 1109	2359
Film contenant 3% Na ₂ SO ₃	1622	1523 1529 1537	1234	1039 1109	2358
E 5/30/1% Na ₂ SO ₃	1631 1647	1521 1537	1234	1039 1105	2360
E 60/60/9% Na ₂ SO ₃	1633	1523 1537	1234	1041 1105	2357
E 5/30/0,05 % NaOH	1620	1512 1523 1539	1234	1039 1110	2366 (Très faible)
E 60/50/0,45% NaOH	1622	1527 1539	1234	1039 1109	2358
E 5/30/0,22 M H ₂ O ₂	1620	1522 1537	1232	1039 1111	2359
E 60/50/1,56 M H ₂ O ₂	1622	1514 1529	1232	1038 1109	2359

La structure de la kératine est stabilisée principalement par les ponts disulfure de la cystine. Il est possible d'observer la liaison S-S dans la région 500 – 550 cm⁻¹ dans le spectre Raman, cette liaison ne peut pas être analysée dans le spectre infrarouge (Pielesz et Wesełucha-Birczyńska, 2000).

Pour comparer les films à base de laine traitée, la plage spectrale située entre 1200 et 1000 cm⁻¹ est de grande importance, car elle permet de détecter la présence des produits d'oxydation de la cystine: l'acide cystéique (-SO₃⁻) (1040 cm⁻¹), monoxyde de cystine (-SO-S-) (1071 cm⁻¹), dioxyde de cystine (-SO₂-S-) (1121 cm⁻¹) et la cystéine -S- sulfonate ou sel de Bunte (-S-SO₃⁻) qui présente une forte vibration d'élongation symétrique à 1022 cm⁻¹ (Erra et al., 1997 ; Pielesz et Wesełucha-Birczyńska, 2000; Kan et al., 2004 ; Eslahi et al., 2013; Patrucco et al., 2013).

La rupture des ponts disulfure peut induire la formation des thiols (-SH). La bande d'absorption relative à l'élongation SH est généralement observée dans la zone spectrale 2600 - 2500 cm⁻¹. Elle

est faible dans l'infrarouge, forte dans le spectre Raman (Qian et Krimm,1992). Cette bande a été observée à 2400 cm^{-1} (Sharma et al., 2022) et 2370 cm^{-1} (Tesfaye et al.,2017).

III.2.3.1. Cas des films issus de fibres traitées avec Na_2SO_3

La Figure III.20 montre les spectres infrarouges de quelques films élaborés à partir des fibres de laine traitées avec Na_2SO_3 à différentes conditions, en comparaison avec le film à base de laine non traitée ainsi que le spectre de la laine.

Il est à rappeler que la réaction de sulfitolyse de la cystine dans les fibres de kératine, du fait du clivage de la liaison disulfure de la cystine, donne lieu à la formation de la cystéine thiol et la cystéine-S-sulfonate (sel de Bunte) (Erra et al.,1997) :

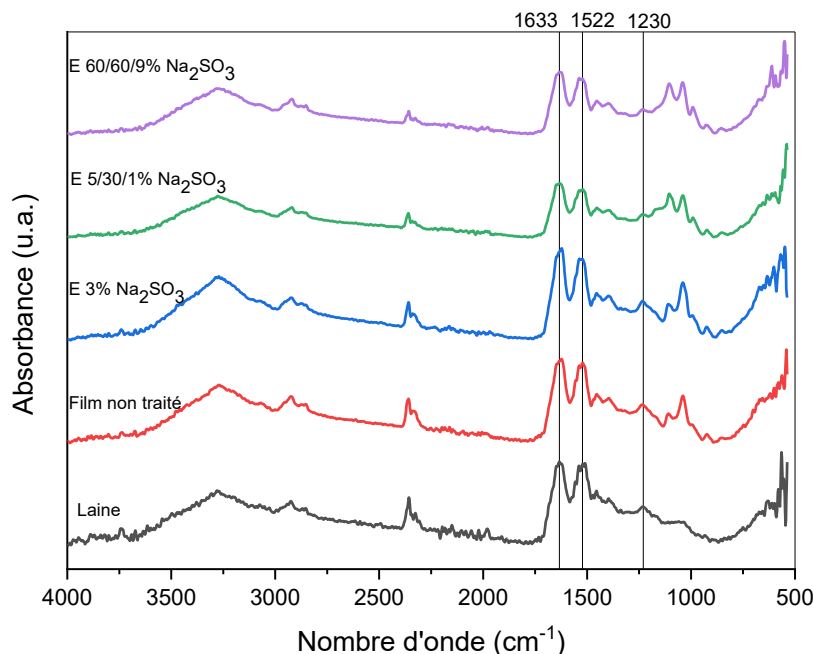


Figure III.20 : Spectres infrarouges de la laine, du film non traité et des films de laine traitée avec Na_2SO_3

Les bandes d'absorption observées dans la Figure III.20, que ce soit pour le film non traité ou pour les films de laine traitée avec Na_2SO_3 , sont caractéristiques des fonctions amides des protéines. Ce sont principalement la fonction amide I située entre 1600 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} , l'amide II entre 1480 cm^{-1} et 1575 cm^{-1} et l'amide III entre 1230 cm^{-1} et 1300 cm^{-1} (Fernandez-d'Arlas, 2019).

Cependant, un déplacement des bandes amides des films a été relevé (Tableau III.18), ce qui suggère que le traitement des fibres avec Na_2SO_3 et la mise en œuvre du film ont entraîné la modification de la conformation de la kératine (Eslahi et al., 2013).

Les bandes d'absorption observées vers 2925 cm^{-1} et 2854 cm^{-1} dans la laine correspondent respectivement aux vibrations d'élongation asymétriques et les vibrations d'élongation symétriques de CH_2 (Barone et Arikan, 2007). La position de ces deux bandes a changé dans le film non traité et les films traités (Figure III.21(a)). Le déplacement des bandes associées aux thiols (-SH) est également constaté (Figure III.21 (b)).

Par ailleurs, les bandes associées aux vibrations d'élongation de la liaison C-S sont généralement observées dans la zone $710\text{-}570\text{ cm}^{-1}$ ou $730\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ (Tesfaye et al., 2017 ; Ramya et al. ,2020). La Figure III.21 (d) fait apparaître des modifications au niveau de la zone spectrale $640\text{-}540\text{ cm}^{-1}$, dans laquelle les spectres des quatre films paraissent différents, témoignant que les liaisons C-S sont affectées par les conditions expérimentales du traitement chimique des fibres et le procédé de compression à chaud.

En ce qui concerne la présence des produits d'oxydation de la cystine, les seules bandes détectées dans la zone $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (Figure III.21 (c)), sont à 1039 cm^{-1} et 1109 cm^{-1} pour le film non traité et le film contenant 3% Na_2SO_3 , 1039 cm^{-1} et 1105 cm^{-1} pour le film E 5/30/1% Na_2SO_3 , 1041 cm^{-1} et 1105 cm^{-1} pour le film E 60/60/9% Na_2SO_3 . Cependant, ces bandes ne peuvent pas être attribuées aux produits d'oxydation de la cystine, car dans cette fraction du spectre, il y a la contribution du glycérol (observée à 1031 et 1108 cm^{-1}) qui peut masquer les autres contributions. Il y a lieu de signaler que l'allure de ces deux pics dans les films issus de fibres traitées en solution est différente de celle observée dans le film non traité et le film incorporé de 3% de Na_2SO_3 . L'apparition d'une bande à 1035 cm^{-1} dans la laine native peut résulter de l'oxydation par l'air de la kératine présente dans la cuticule (Shavandi et al., 2017).

Dans l'ensemble, aucune différence significative n'est observée entre les spectres des films traités et le film non traité, ce qui indique que le traitement de la laine avec le sulfite de sodium n'a pas affecté les liaisons peptidiques, mais a affecté la conformation des protéines.

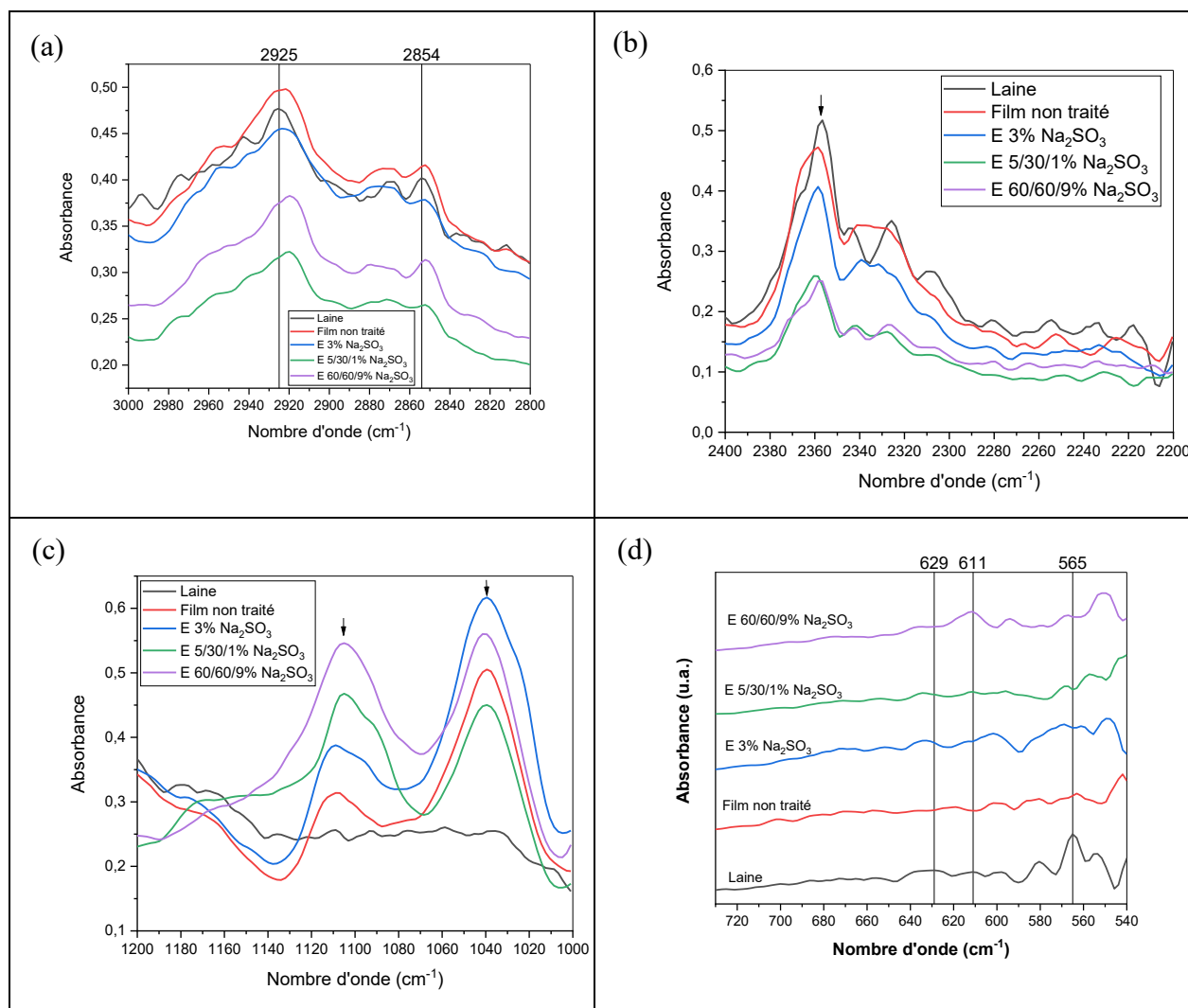


Figure III.21 : Comparaison des spectres infrarouges des films traités avec Na_2SO_3 (a) zone CH_2 ; (b) zone SH ; (c) produits d'oxydation de la cystine ; (d) zone CS .

III.2.3.2. Cas des films issus de fibres traitées avec NaOH

Les spectres de la laine native, le film à base de fibres non traitées (30% glycérol), les deux films E 5/30/0,05% NaOH et E 60/50/0,45% NaOH sont présentés dans la Figure III.22.

On voit sur la Figure III.22 que les bandes amide caractéristiques des protéines sont conservées dans les films traités avec NaOH . Seulement, un déplacement de la position des pics y afférents est enregistré. Par conséquent, le traitement de la laine avec NaOH n'a pas détruit les protéines. Ces résultats sont en accord avec ceux de Wojciechowska et al. (1999) sur l'hydrolyse de la laine en milieu alcalin. Ces auteurs ont trouvé que les fibres de laine non traitée présentent les bandes de l'amide I à $1686,59 \text{ cm}^{-1}$ et $1648,79 \text{ cm}^{-1}$ et l'amide II à $1540,51 \text{ cm}^{-1}$ et $1508,78 \text{ cm}^{-1}$, tandis que

la laine traitée avec 0,5 M NaOH (8h, 40°C) présente des bandes d'absorption de l'amide I à $1685,77 \text{ cm}^{-1}$ et $1647,67 \text{ cm}^{-1}$ et l'amide II à $1547,64 \text{ cm}^{-1}$ et $1533,31 \text{ cm}^{-1}$. On constate aussi sur les Figures III.22 et III.23 (b) la disparition de la bande d'absorption de la liaison SH dans le spectre du film E 5/30/0,05 % NaOH.

Le décalage des deux bandes du groupement CH_2 a été également constaté (Figure III.23 (a)). En outre, la Figure III.23 (d) révèle que la zone spectrale correspondant à la liaison CS est constituée de bandes de faible intensité, dont l'allure des spectres diffère d'un film à l'autre, traduisant une perturbation au niveau des liaisons C-S. Les déplacements notés des bandes d'absorption sont attribués au traitement chimique de la laine par NaOH, à l'incorporation du glycérol ainsi que le procédé de compression à chaud.

Les bandes assignées aux produits d'oxydation de la cystine ne sont pas détectées, pour les mêmes raisons évoquées précédemment. Les spectres des films traités dans la région $1140 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ sont presque identiques au spectre du film non traité (Figure III.23 (c)).

Patrucco et al. (2013), dans leur étude sur les films composés des cellules corticales de la laine, n'ont pas observé au niveau de la région $1700 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ une différence significative entre le spectre du film, celui du surnageant et le spectre de la laine, confirmant ainsi l'absence des produits d'oxydation ou de réduction de la cystine dans le film et le surnageant, après hydrolyse avec NaOH. L'étude n'a pas discuté la contribution du glycérol dans le spectre infrarouge du film.

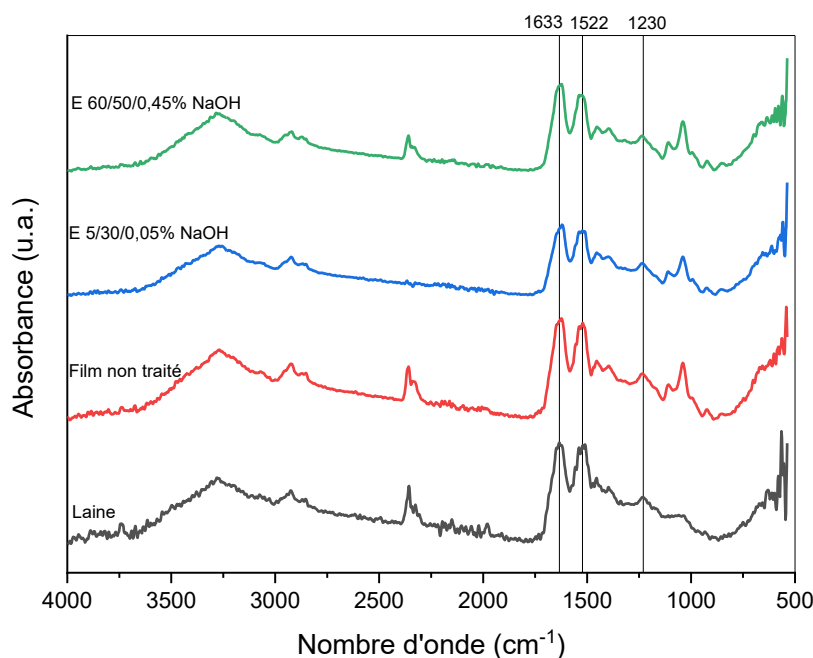


Figure III.22 : Spectres infrarouges de la laine, du film non traité et des films traités avec NaOH

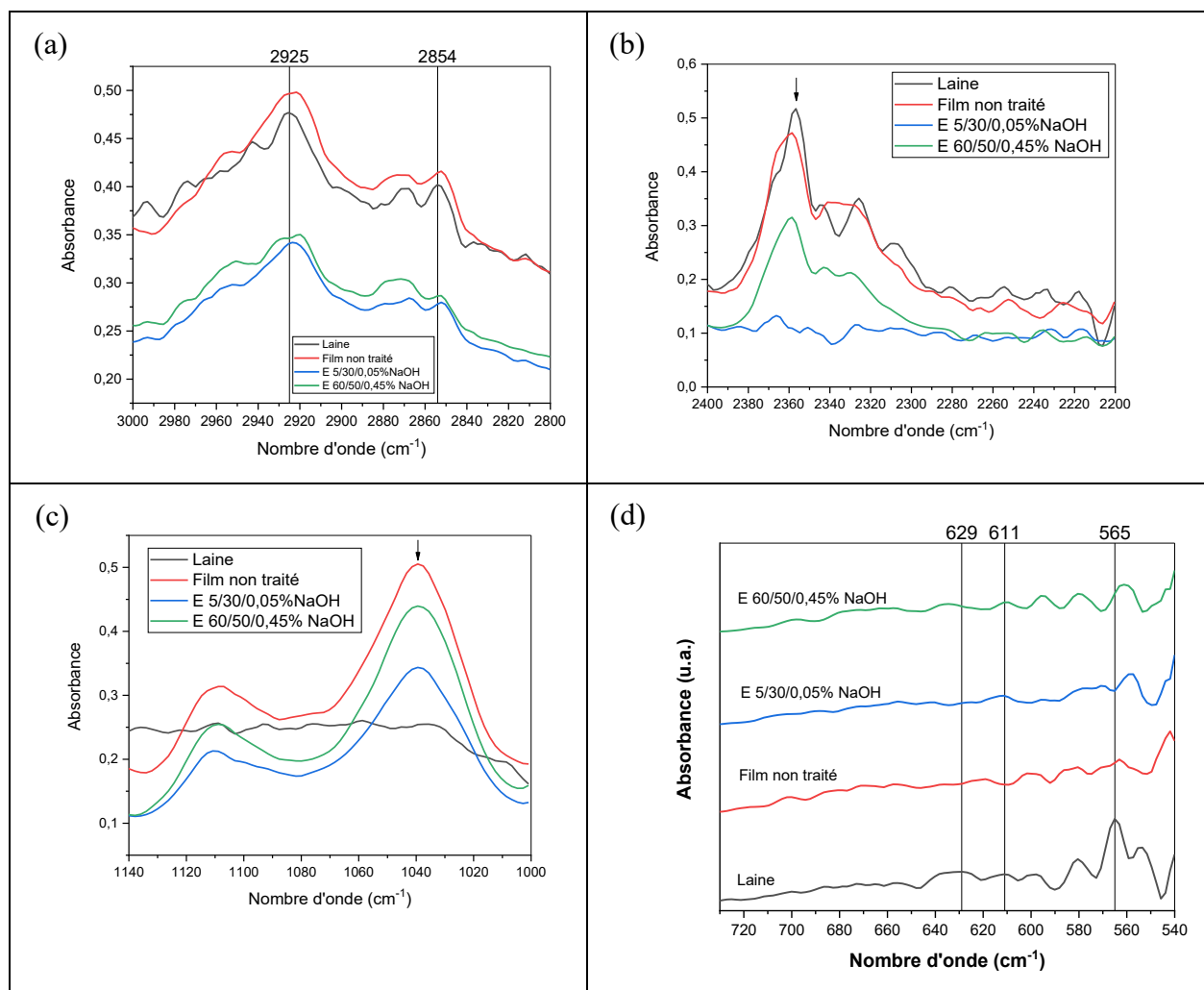


Figure III.23 : Comparaison des spectres infrarouges des films traités avec NaOH
 (a) zone CH₂ ; (b) zone SH ; (c) produits d'oxydation de la cystine ; (d) zone CS

Les modifications observées dans les spectres des films de la laine traitée avec NaOH mettent en évidence le changement de conformation de la kératine dans chacun des films analysés.

III.2.3.3. Cas des films issus de fibres traitées avec H₂O₂

Les spectres IRTF des films à base de fibres traitées avec H₂O₂ sont représentés sur la Figure III.24. Les spectres des films obtenus après traitement de la laine au peroxyde d'hydrogène sont similaires au spectre du film à base de laine non traitée. Ils montrent un spectre typique des protéines, les bandes d'absorption assignées aux fonctions amide I, amide II et amide III sont toutes présentes comme l'illustre la Figure III.24, ce qui signifie que les liaisons peptidiques ne sont pas endommagées lors du traitement par H₂O₂.

Toutefois, on note des changements au niveau de la position des bandes relatives aux bandes amide dans les deux films comparés à la laine native et le film non traité. Ceci peut être expliqué par les changements au niveau des liaisons hydrogène ayant lieu dans chaque film. En effet, le peroxyde d'hydrogène peut former une forte interaction avec les chaînes latérales polaires (Zhang et al., 2015). Les changements observés au niveau des zones du spectre relatives aux liaisons CH, C-S et SH (Figure III.25 (a), (b), (d)) permettent de conforter cette interprétation.

Fernandez-d'Arlas (2019), dans ses travaux sur les films élaborés à partir de la kératine extraite de la laine par oxydation, a détecté deux bandes à 1042 cm^{-1} et 1173 cm^{-1} dans les films de kératine qu'il a attribué aux dérivés soufrés oxydés, tels que l'acide sulfinique et l'acide sulfonique. L'auteur a également observé que l'extraction de la kératine par oxydation entraîne des modifications considérables au niveau de la région de l'amide I ($1700 - 1600\text{ cm}^{-1}$) qui est sensible à la structure secondaire des protéines. D'après les résultats présentés dans le Tableau III.18, les seules bandes détectées dans la zone $1200 - 1000\text{ cm}^{-1}$ sont à 1039 cm^{-1} et 1111 cm^{-1} pour le film E 5/30/0,22 M H_2O_2 , et 1038 cm^{-1} et 1109 cm^{-1} pour le film E 60/50/1,56 M H_2O_2 . Aucune bande autour de 1173 cm^{-1} n'a été détectée (Figure III.25 (c)). Ces bandes ne permettent pas de confirmer la présence de produits d'oxydation de la cystine car elles correspondent également aux bandes d'absorption du glycérol.

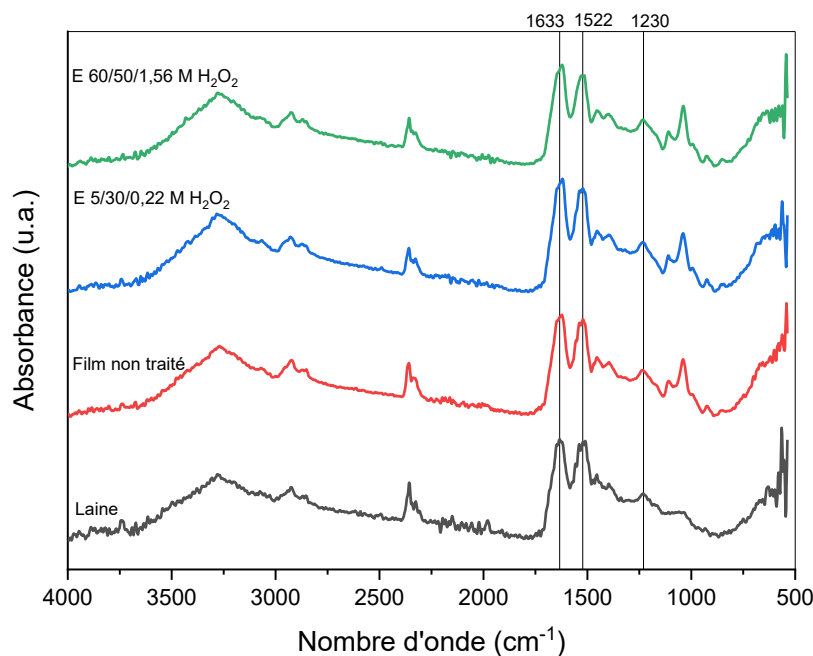


Figure III.24 : Spectres infrarouges de la laine, du film non traité et des films traités avec H_2O_2

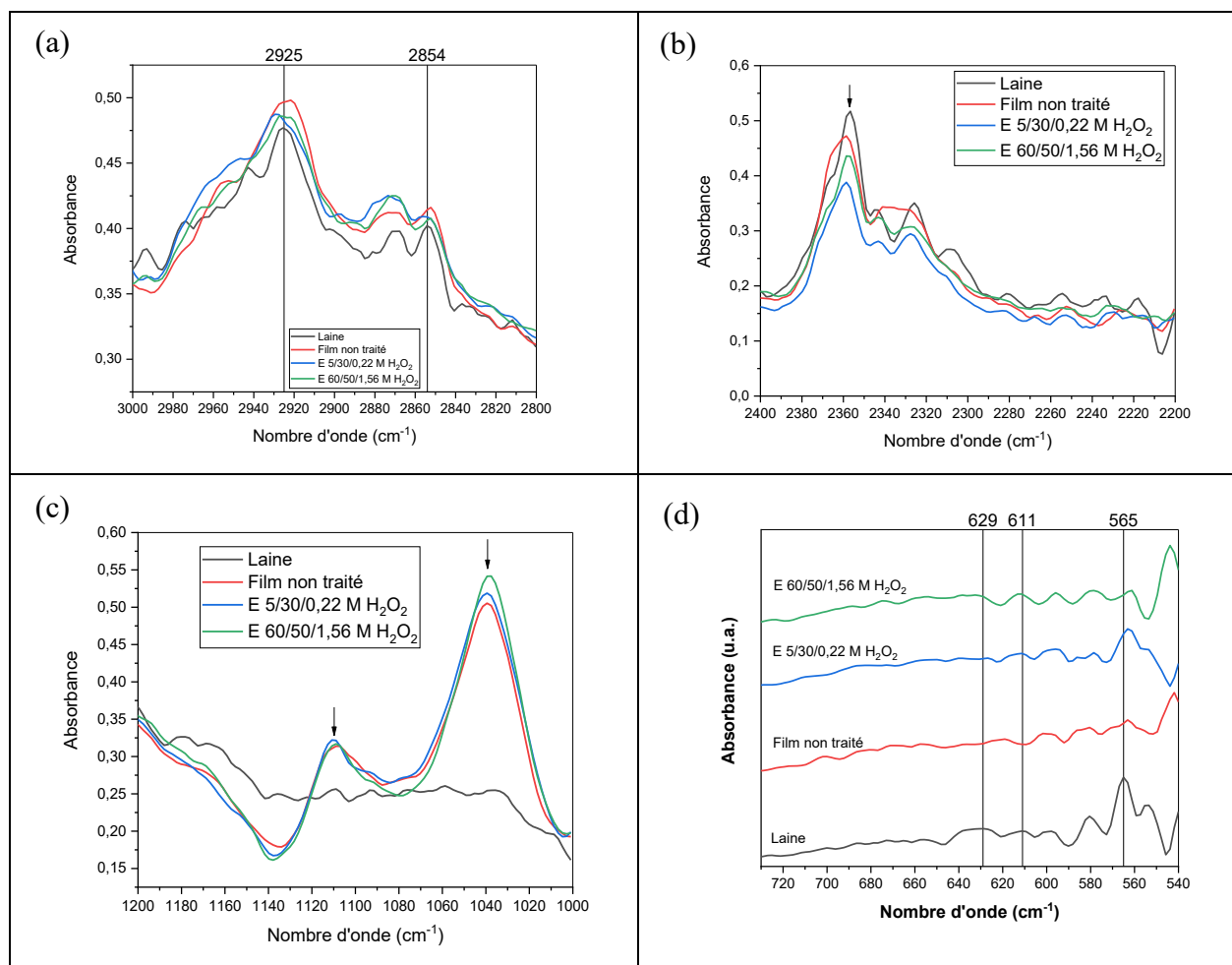


Figure III.25 : Comparaison des spectres infrarouges des films traités avec H_2O_2
 (a) zone CH_2 ; (b) zone SH ; (c) produits d'oxydation de la cystine ; (d) zone CS

L'analyse par spectroscopie infrarouge a montré que les différents traitements chimiques de la laine combinés au procédé de pressage à chaud n'ont pas détruit de manière importante la structure protéique de la laine, mais ils ont affecté sa structure secondaire. Ces changements de conformation peuvent contribuer dans la variation des propriétés mécaniques des films élaborés. Les produits d'oxydation de la cystine n'ont pas été détectés par cette méthode d'analyse, mais cela n'implique pas que la rupture des liaisons disulfure n'a pas eu lieu.

III.2.4. Caractérisation des films de laine traitée par analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée afin d'étudier l'impact des traitements chimiques de la laine sur la stabilité thermique des films. La Figure III.26 regroupe les thermogrammes des films traités avec Na_2SO_3 et H_2O_2 , donnant la variation de la perte de masse en fonction de la température. Les résultats correspondants sont illustrés dans le Tableau III.19.

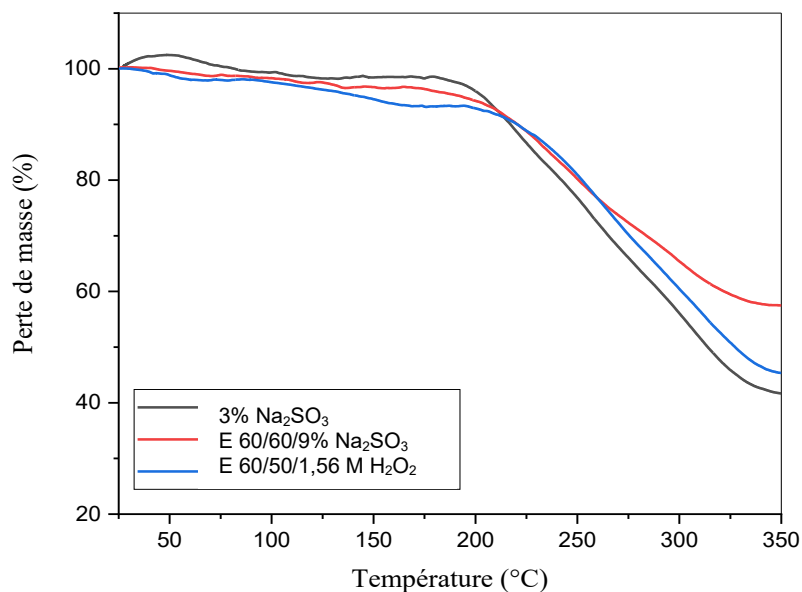


Figure III.26 : Courbes de pertes de masse (TG) des films traités

Tableau III.19 : Résultats de l'analyse thermogravimétrique des films de laine traitée

Échantillon	1 ^{ère} étape				2 ^{ème} étape		Perte de masse à 350°C
	Intervalle (°C)	W ₁ (%)	Intervalle (°C)	W' ₁ (%)	Intervalle (°C)	W ₂ (%)	
3% Na ₂ SO ₃	27-116	2,02	/	/	180-352	56,97	58,86
E 60/60/9% Na ₂ SO ₃	33-136	3,76	/	/	172-345	39,06	42,77
E 60/50/1,56 M H ₂ O ₂	30-64	2,14	93-169	4,68	196-350	47,94	54,68

W : perte de masse (%).

Ces thermogrammes permettent de distinguer deux étapes de perte de masse dans le film contenant 3% Na₂SO₃ ainsi que les films E 60/60/9% Na₂SO₃ et E 60/50/1,56 M H₂O₂.

La 1^{ère} étape est caractérisée par une perte de masse de l'ordre de 2 à 4% qui est associée à l'évaporation de l'eau. Il semble que l'évaporation de l'eau est poursuivie de l'évaporation de résidus de H₂O₂ ayant persisté dans le film E 60/50/1,56 M H₂O₂.

La perte de masse la plus importante a lieu dans la 2^{ème} étape qui commence à partir de 172°C. Elle varie de 39,06% dans le film E 60/60/9% Na₂SO₃, à 47,94% dans le film E 60/50/1,56 M H₂O₂, et à 56,97% dans le film contenant 3% Na₂SO₃. Cette étape est attribuée à l'évaporation du glycérol et la dégradation des protéines. La rupture des liaisons disulfure se fait pendant cette étape, entre 230-250°C et s'accompagne du dégagement du sulfure d'hydrogène et le dioxyde de soufre (Shavandi et al., 2017). Comme le montre le Tableau III.19, le film à partir des fibres traitées avec 9% Na₂SO₃ a la plus faible perte de masse (43%) avec la plus faible température de début de dégradation (172°C) par rapport aux deux autres échantillons. La perte de masse dans le film traité avec H₂O₂ est inférieure à celle du film contenant 3% Na₂SO₃.

Ce comportement est commun aux matières plastiques à base de protéines, pour lesquelles l'analyse thermogravimétrique révèle quatre événements typiques qui peuvent se superposer (Verbeek et Van Den Berg, 2010 ; Bier et al., 2014) :

- 1) Volatilisation de l'eau ;
- 2) Volatilisation ou décomposition des autres plastifiants ;
- 3) Clivage des liaisons faibles contribuant au clivage de la liaison peptidique ;
- 4) Clivage des liaisons fortes conduisant à la dégradation totale de la protéine.

La comparaison de la masse résiduelle à 350°C des trois films suggère que le film contenant 3% Na₂SO₃ est le moins stable, autrement dit, c'est le traitement ayant le plus affecté la structure de la laine. En revanche, le film E 60/60/9% Na₂SO₃ a la stabilité thermique la plus élevée. Ainsi, l'incorporation de Na₂SO₃ dans la formulation sous l'effet combiné de la pression, de la température et du plastifiant, exercé pendant la mise en œuvre du film, peut entraîner la rupture des liaisons contribuant à la résistance de la laine. La variation de la stabilité thermique entre les trois films peut être due à la variation de la masse moléculaire et la cristallinité dans chaque film (Alahyaribeik et Ullah, 2020). L'augmentation de la cristallinité conduit à l'amélioration de la stabilité thermique. Une plus forte proportion de la structure en feuillet β entraîne également une meilleure stabilité thermique, grâce aux nombreuses interactions intermoléculaires existantes entre les chaînes (Shavandi et al., 2017).

En général, les modificateurs de protéines qui affaiblissent les interactions intermoléculaires, comme les plastifiants et les réducteurs, font baisser la température de décomposition thermique des bioplastiques, alors que les agents de réticulation et les additifs qui augmentent les interactions intermoléculaires font élever la température de décomposition thermique (Verbeek et Van Den Berg, 2010).

Un comportement similaire a été observé dans un film à base de kératine extraite par oxydation et plastifié par le glycérol (obtenu par casting). Le début de dégradation a été observé à 180°C, avec un pic à 234°C correspondant à l'évaporation du glycérol, suivi d'une deuxième étape de dégradation avec un maximum à 320°C (Fernandez-d'Arlas, 2019).

III.2.5. Caractérisation par analyse enthalpique différentielle à balayage

Le comportement thermique des films à base de laine traitée avec Na_2SO_3 , NaOH et H_2O_2 a été comparé au comportement du film de laine non traitée via l'analyse DSC. Les thermogrammes obtenus sont présentés dans la Figure III.27.

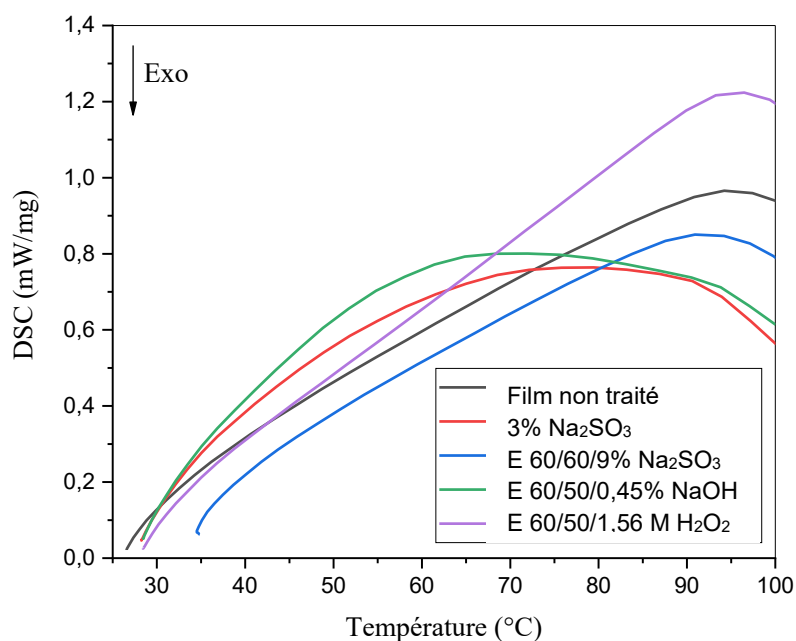


Figure III.27 : Thermogrammes DSC des films de laine traitée

Tableau III.20. Résultats de la DSC pour différents films de laine traitée

Échantillon	Température de transition vitreuse (°C)
Film non traité	65,5
Film 3% Na_2SO_3	41,1
E 60/60/9% Na_2SO_3	68,4
E 60/50/0,45% NaOH	45,0
E 60/50/1,56 M H_2O_2	82,6

Les résultats de la DSC rassemblés dans le Tableau III.20 révèlent que, tout comme le film de laine non traitée, les films de laine traitée présentent une transition attribuée à la transition vitreuse, mais cette dernière est observée à des températures différentes. En effet, il y a un changement notable de la température de transition vitreuse T_g en fonction du traitement chimique effectué.

Comparé à la T_g du film non traité qui est de $65,5^\circ\text{C}$, le film contenant 3% Na_2SO_3 ainsi que le film traité avec 0,45% NaOH (E 60/50/0,45%) présentent des T_g inférieures à la T_g du film non traité. La transition vitreuse est située à 41°C dans le film contenant 3% Na_2SO_3 et à 45°C dans le film E 60/50/0,45%.

En revanche, les T_g des autres films sont supérieures à celle du film non traité. La T_g du film E 60/60/9% Na_2SO_3 est détectée à 68°C et celle du film E 60/50/1,56 M H_2O_2 est située à 83°C . D'où, la transition vitreuse dans les films de laine est très influencée par le type de traitement chimique effectué sur les fibres de laine.

Aucun autre phénomène thermique n'est observé dans la plage de température allant de 30°C à 100°C , et de ce fait, les films semblent stables jusqu'à la température de 100°C .

La diminution de la T_g dans le film contenant 3% Na_2SO_3 et le film E 60/50/0,45% NaOH indique que ces films sont mieux plastifiés que le film non traité. Ceci peut être attribué à la rupture de certaines liaisons comme les liaisons disulfure. D'autre part, l'augmentation de la T_g peut être engendrée par la formation de nouvelles liaisons (réticulation) ou à l'augmentation de la cristallinité qui limitent la mobilité des chaînes du polymère (Bier et al., 2014).

Les résultats de la DSC montrent que les différentes méthodes de traitement utilisées n'ont pas entraîné la dégradation des films de laine et ont conduit à la formation de films de propriétés différentes. En dessous de 100°C , la laine ne risque pas d'être dénaturée.

Katoh et al. (2004) ont trouvé la T_g de la laine à $60,8^\circ\text{C}$ (à 12,2% d'humidité). La T_g de la poudre de S-sulfokératine a changé en fonction de l'humidité. Elle a été détectée à $74,8^\circ\text{C}$, $48,8^\circ\text{C}$ et $34,9^\circ\text{C}$ dans la poudre contenant 2,5, 4,1 et 7,5 % d'humidité respectivement. Aucune transition thermique n'a été observée entre 30 et 130°C dans la poudre sèche (0% d'humidité). Les auteurs ont constaté que le moulage par compression de la poudre de S-sulfokératine à une température inférieure à la T_g ou sans incorporation d'eau donne des films partiellement plastifiés (certaines parties sont restées sous forme de poudre). Un taux de 10% d'eau et une température de moulage de 120°C permettent d'obtenir un film transparent d'apparence plastique.

III.2.6. Caractérisation par microscope électronique à balayage

L'examen microscopique des différents films élaborés a été mené à l'aide d'un microscope électronique à balayage.

La Figure III.28 illustre la morphologie de la surface d'une fibre de laine non traitée. L'image prise à un grossissement de x550 montre les écailles formant la cuticule, et permet de déterminer le diamètre de cette fibre de laine à environ 25 μm .

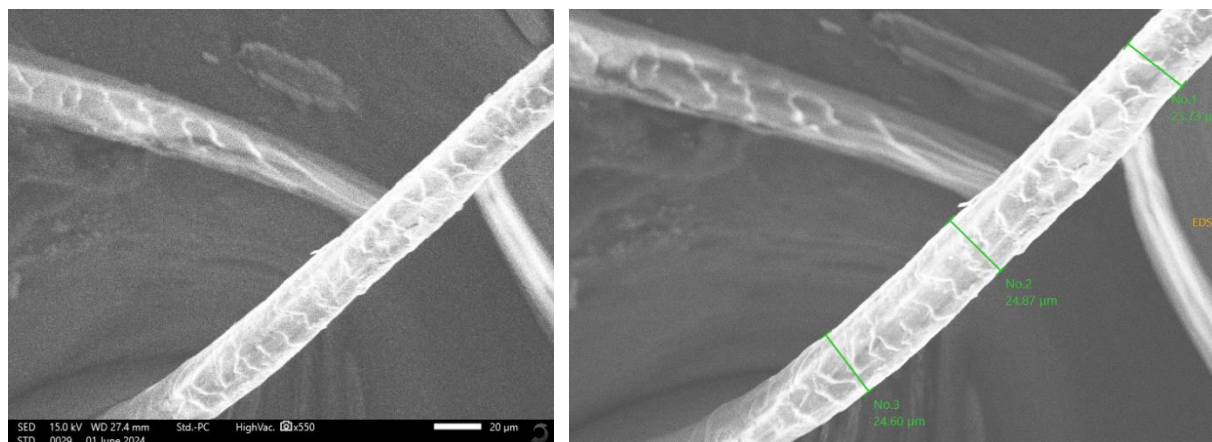


Figure III.28 : Image MEB de la surface d'une fibre de laine non traitée (x 550)

La Figure III.29 montre l'image de la section du film obtenu à partir des fibres de laine non traitées, tandis que les Figures III.30 – 33 montrent la variation de la texture des films lorsque différents traitements chimiques sont effectués.

L'observation de la microstructure du film de laine non traitée (Figure III.29) montre que le matériau obtenu est un composite formé de fibres compactées. En effet, la Figure III.29 met en évidence la présence de fibres intactes et d'autres aplaties entourées de vides et orientées dans différents sens. La cuticule n'est pas endommagée. De ce fait, l'application d'une contrainte thermo-mécanique sur la laine en présence de plastifiant (150 bars, 135°C, 30% glycérol) a permis de lier les fibres de laine entre elles mais pas de les transformer en une matière plastique continue. Les images révèlent que le film élaboré a une surface rugueuse avec des discontinuités. Les vides relevés autour des fibres peuvent amorcer la rupture du film sous l'effet de contraintes, ce qui laisse supposer que le matériau présente une certaine faiblesse. Ceci explique l'écart constaté entre la résistance à la traction de la fibre de laine (190 - 230 MPa) et le film à base de fibres de laine (7,40 MPa).

Les travaux de Wang et al. (2008) sur la thermo-compression de la poudre superfine de laine plastifiée par le glycérol, ont abouti à la formation d'un film continu de surface relativement lisse (sans poudre à la surface), dans lequel la distribution de la poudre à travers la section du film était uniforme.

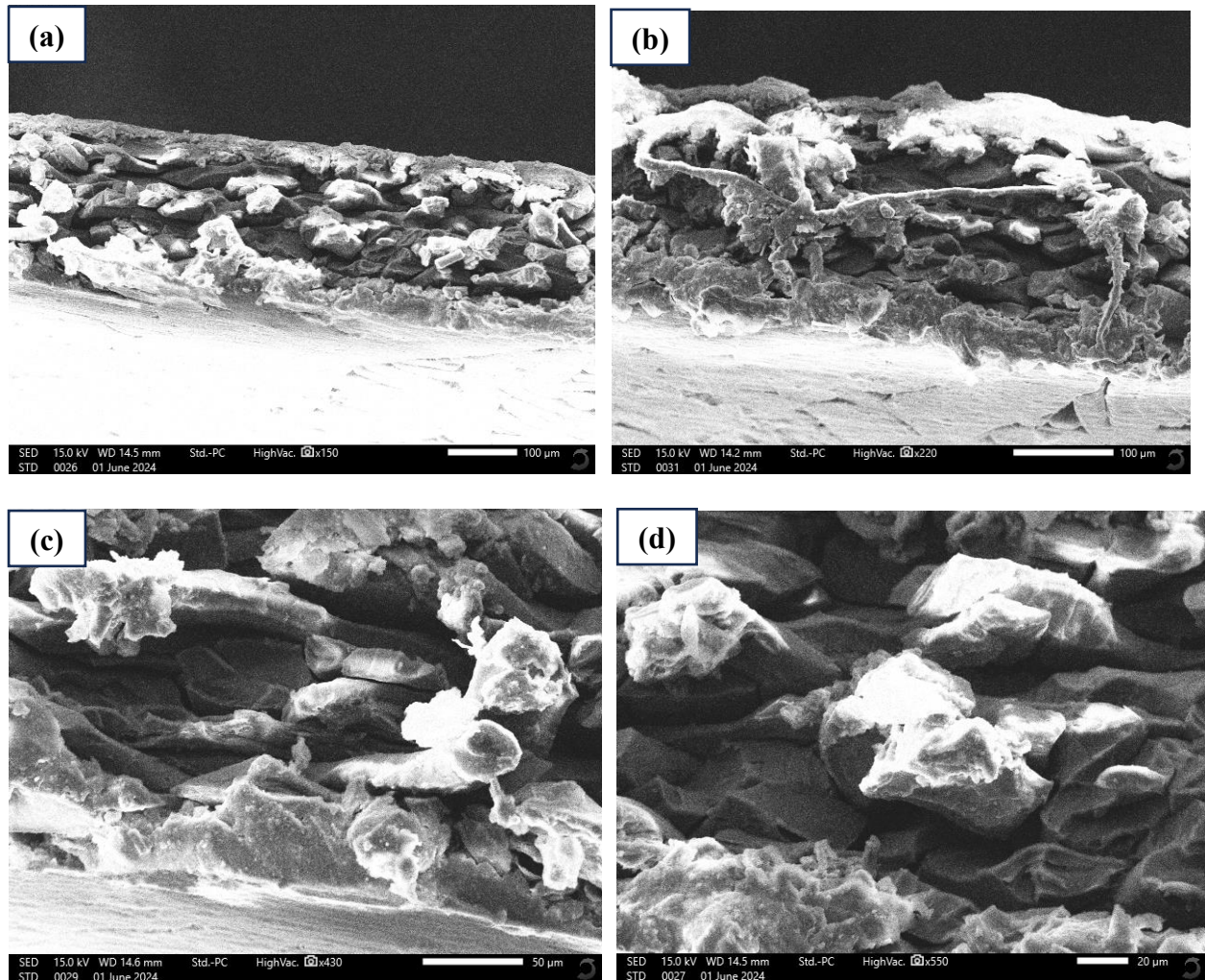


Figure III.29 : Vues en MEB à différents grossissements de la section du film à base de fibres non traitées et contenant 30% glycérol (élaboré à 150 bar, 4 min, 135°C)
(a) : x 150 ; (b) : x 220 ; (c) : x 430 ; (d) : x 550

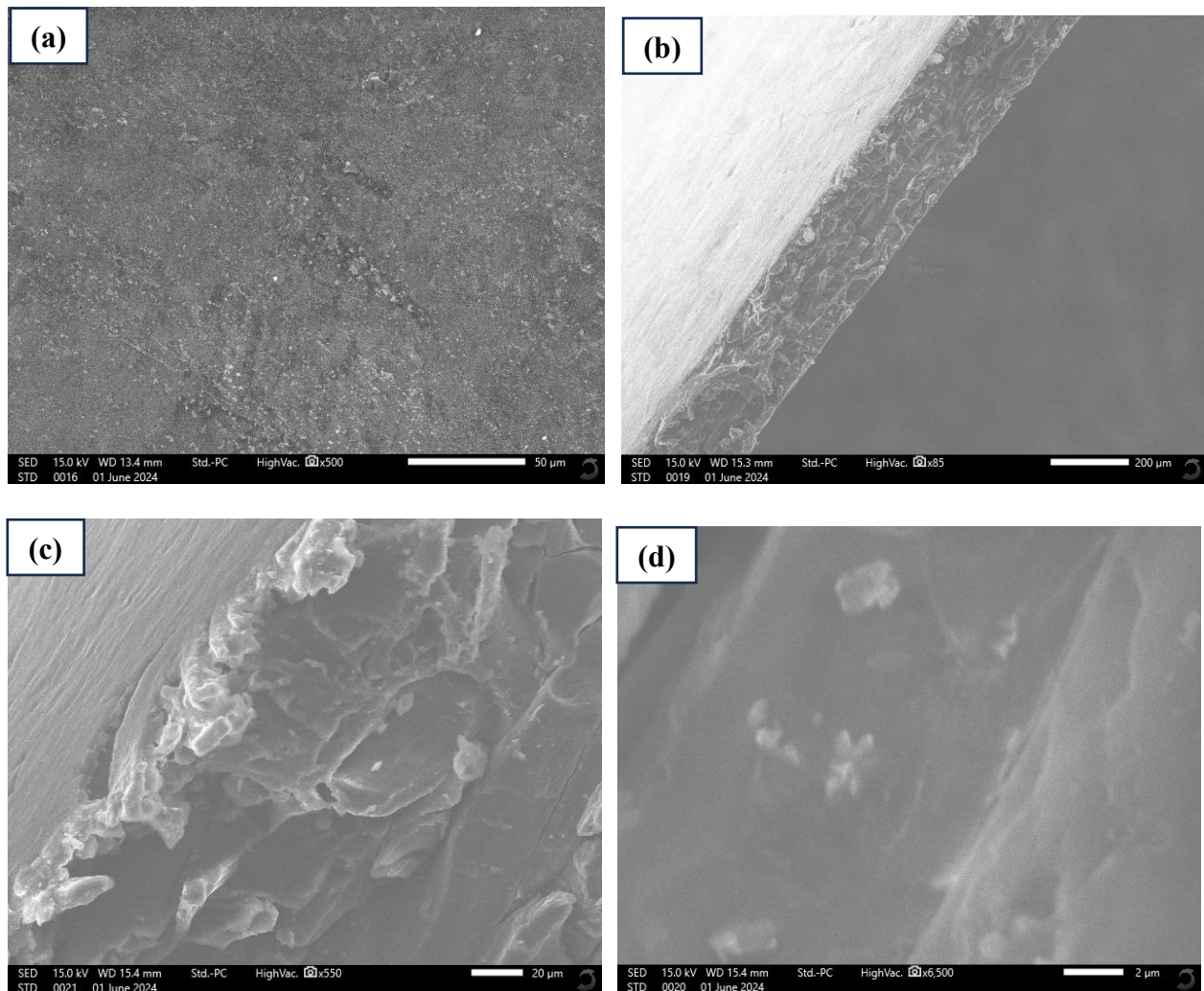


Figure III.30 : Observation au MEB de la surface et la section du film contenant 3% Na_2SO_3
(a) : surface x 500 ; (b) : x 85 ; (c) : x 550 ; (d) : x 6500

Les observations au MEB du film incorporé de 3% Na_2SO_3 (Figure III.30) montrent que ce film est plus homogène que le film à base de laine non traitée. La surface du film est relativement lisse n'ayant pas de discontinuités. Une plus forte cohésion de la matière est constatée au sein du film. Il semble que l'ajout de Na_2SO_3 a amélioré la transformation de laine et a donné lieu à la formation d'un film homogène d'aspect plastique. L'épaisseur du film déterminée par MEB est de 240 μm .

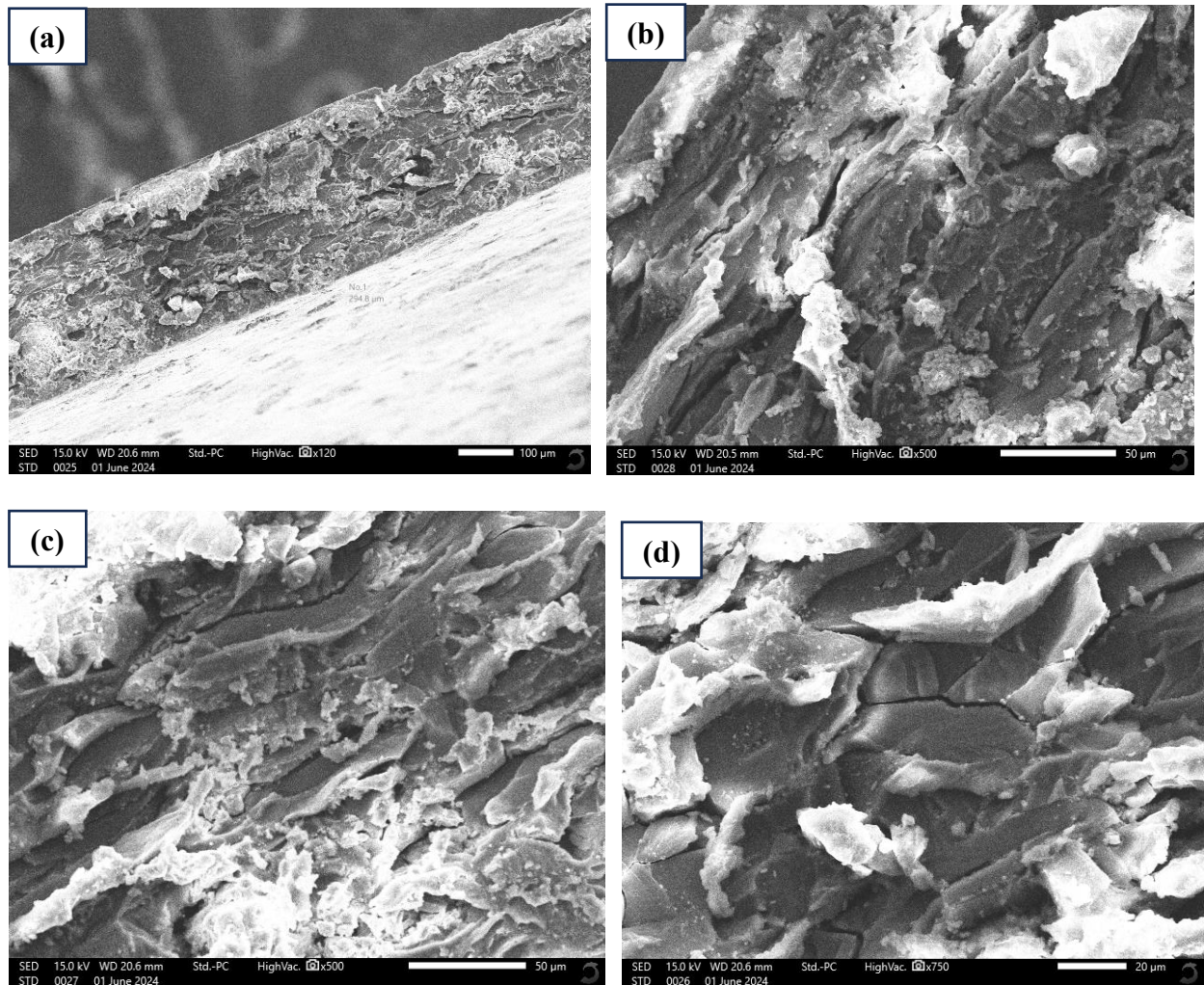


Figure III.31 : Observation au MEB de la section droite du film E 60/60/9% Na_2SO_3
 (a) : x 120 ; (b) : x 500 ; (c) : x 500 ; (d) : x 750

La Figure III.31 montre que le film préparé à partir des fibres traitées avec 9% Na_2SO_3 est constitué de fibres parfois aplaties et parfois plastifiées (assimilé à une fusion), avec présence d'espace séparant les fibres. L'épaisseur du film obtenu est de 294,8 μm .

On voit bien que l'aspect plastique est meilleur lorsque le film est incorporé de sulfite de sodium pendant la thermo-compression.

Katoh et al. (2004), utilisant la microscopie électronique pour l'observation de la morphologie de la surface des films élaborés par moulage par compression d'une poudre de S-sulfo kératine (par sulfitoxyde de la laine), ont montré que le film préparé à 80°C a une structure granuleuse. Lorsque la température de mise en œuvre augmente de 80°C à 100°C puis à 120°C, la surface des films devient de plus en plus lisse, indiquant que le moulage à température élevée favorise la formation

d'une structure plus compacte. Néanmoins, des vides ont été observés en opérant à une température de 140°C, dus probablement à la dégradation de la S-sulfo kératine.

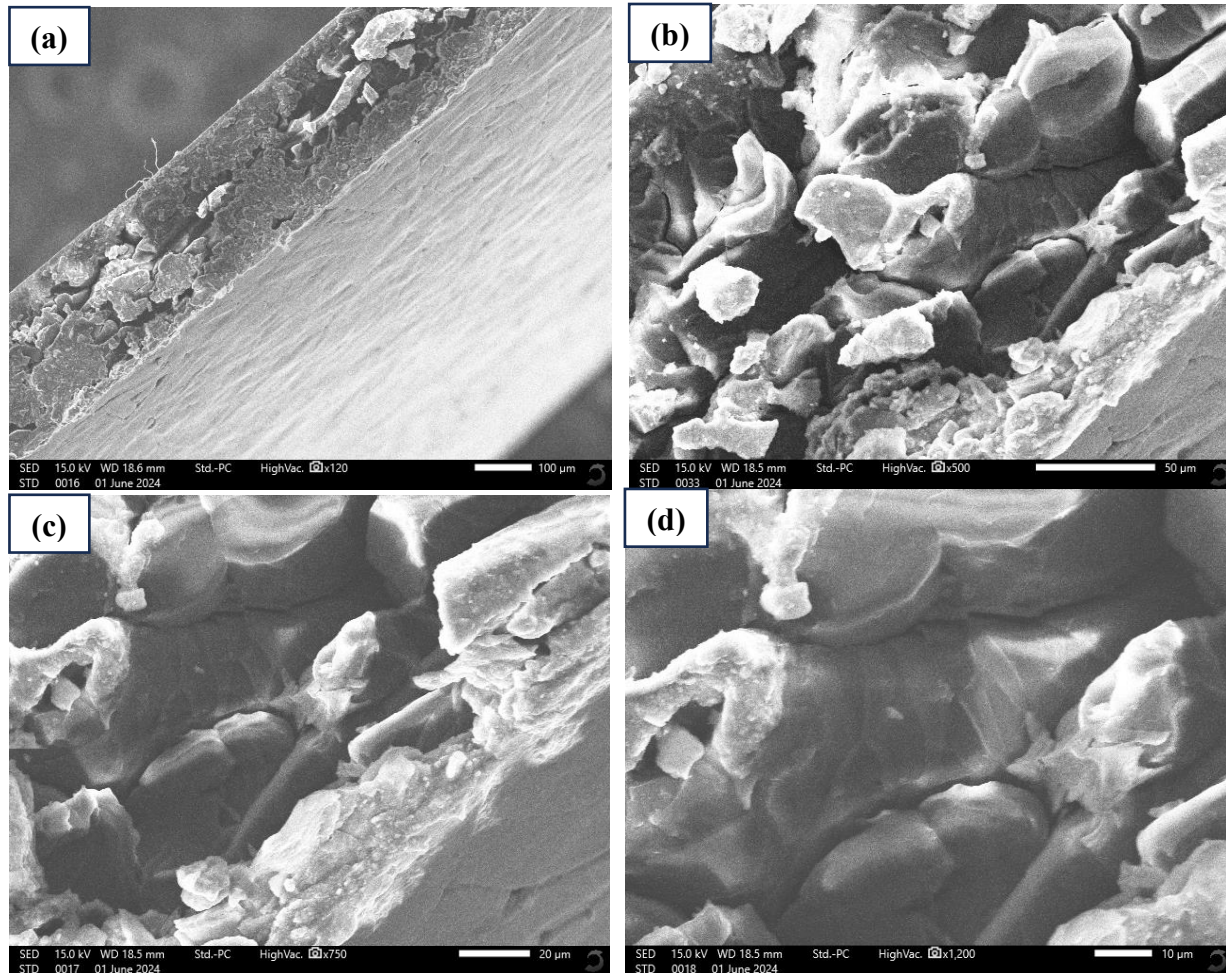


Figure III.32 : Observation au MEB de la section du film E 60/50/0,45% NaOH
(a) : x 120 ; (b) : x 500 ; (c) : x 750 ; (d) : x 1200

Sur la Figure III.32, apparaissent des vides au sein du film et des fibres non transformées. La matière à la surface est continue mais la transformation des fibres paraît moins profonde à l'intérieur du film. Il semble que la cuticule n'a pas été détruite lors du traitement au NaOH, vu que ce dernier n'a pas fait disparaître les écailles.

Le fait que la cuticule ne soit pas endommagée ne signifie pas forcément que la rupture des liaisons disulfure n'a pas eu lieu. En effet, les travaux de Buchacher et al. (2022) ont montré que le traitement de la laine par réduction (avec le borohydure de sodium NaBH_4) n'affecte pas la structure morphologique de la surface de la fibre mais provoque le clivage des ponts disulfure.

Les films préparés par casting de la laine préalablement traitée par NaOH et aux ultrasons (Patrucco et al., 2013) ont présenté une structure poreuse, constituée par un réseau de cellules corticales orientées aléatoirement. La porosité observée a été attribuée à l'élimination partielle des protéines solubles dans l'eau. La face supérieure des films avait une surface ridée dans laquelle les cellules corticales étaient partiellement incorporées dans la matrice protéique amorphe, tandis que la face inférieure a présenté une surface rugueuse contenant des trous de l'ordre du micromètre. L'ajout de glycérol n'a pas affecté la structure poreuse du film.

Les images présentées sur la Figure III.33 montrent la présence de fibres aplaties et de vides au sein du film d'épaisseur 242,7 μm . Là encore, la transformation des fibres paraît meilleure au niveau des faces externes du film, car celles-ci sont en contact avec les plateaux de la presse où le transfert de chaleur est évidemment meilleur. La face externe du film E 60/50/1,56 M H_2O_2 est relativement lisse, avec des traces de fibres dont la structure en écailles a disparu, tandis que l'aspect interne est rugueux.

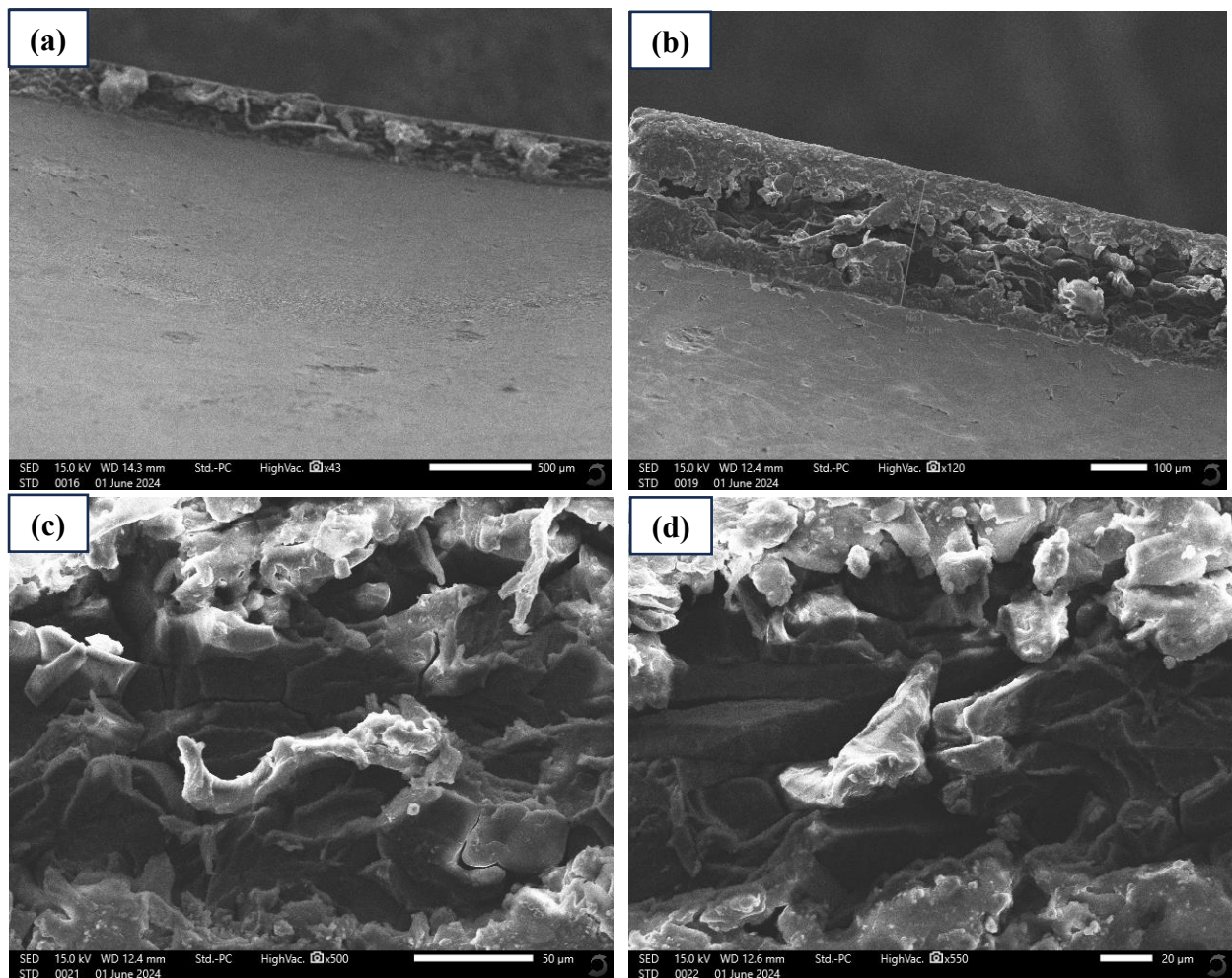


Figure III.33 : Observation au MEB de la section du film E 60/50/1,56 M H_2O_2
(a) : x 43 ; (b) : x 120 ; (c) : x 500 ; (d) : x 550

Les résultats obtenus permettent de conclure que les différents traitements effectués sur les fibres de laine (Na_2SO_3 , NaOH et H_2O_2) ainsi que le procédé de mise en œuvre effectué à 150 bars et 135°C avec ajout de plastifiant, ne sont pas suffisants pour transformer totalement les fibres de laine en un film plastique homogène. Le matériau résultant est un composite. Cependant, l'aspect du film contenant 3% Na_2SO_3 est nettement différent des autres films : plus homogène et continu, d'une structure plus compacte.

Les micrographies montrent clairement que les films obtenus sont constitués principalement de fibres de laine. L'interaction entre les fibres joue un rôle déterminant dans les propriétés mécaniques des films élaborés.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Les matières plastiques biosourcées constituent une alternative prometteuse pour le développement durable. C'est dans ce contexte que s'inscrivent ces travaux de recherche portant sur la valorisation de la laine en tant que matériau plastique.

Dans un premier temps, ce travail s'est focalisé sur l'élaboration de films totalement à base de laine non traitée (ou native). Pour cela, la laine a été transformée en films plastiques d'épaisseur comprise entre 0,3 et 0,4 mm, uniquement par ajout de glycérol comme plastifiant et par compression à chaud. L'évolution des propriétés mécaniques et thermiques des films élaborés a été étudiée en fonction du taux de glycérol et des conditions de mise en œuvre (pression, temps et température de pressage). Il ressort de cette étude que :

- La variation de la teneur en glycérol de 20% à 40% a une influence sur la résistance à la traction, tandis que l'effet de sa variation sur l'allongement à la rupture est négligeable. Les films obtenus ont présenté une faible extensibilité (de l'ordre de 2% à 4%) quel que soit le taux de glycérol. Les courbes de traction ont montré que les films préparés présentent un comportement fragile.
- La température de compression constitue le facteur le plus important qui affecte la résistance à la traction des films de laine avec un effet positif, à condition que le temps de pressage appliqué soit relativement court pour ne pas dégrader les protéines.
- Les résultats des analyses thermiques (ATG et DSC) ont montré que les matériaux obtenus possèdent une bonne stabilité thermique entre 50 et 200 °C. Par ailleurs, il a été trouvé que la température de dénaturation de la laine est plus élevée que sa température de dégradation, d'où l'ajout de plastifiant est nécessaire pour la transformation de la laine par les procédés thermoplastiques.
- L'analyse par spectroscopie IRTF a mis en évidence les interactions entre la kératine et le glycérol par la formation des liaisons hydrogène.
- Les meilleures conditions opératoires pour l'élaboration des films par thermo-compression sont : un taux de glycérol de 30% et l'application d'une pression de 150 bars pendant 4 minutes à 135°C. Ces conditions ont été utilisées dans la deuxième partie de ce travail.

Dans un second temps, des traitements chimiques ont été appliqués à la laine en utilisant le sulfite de sodium (Na_2SO_3), l'hydroxyde de sodium (NaOH) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).

La caractérisation des films obtenus à partir de la laine traitée a permis de constater que les propriétés des films sont dépendantes des conditions expérimentales du traitement chimique. En effet :

- L'incorporation de 1 à 6% de Na_2SO_3 à la laine provoque la réduction de la résistance à la traction et l'augmentation de l'allongement à la rupture par rapport au film non traité.
- Le traitement préalable des fibres de laine dans Na_2SO_3 en solution entraîne la chute de la résistance à la traction et l'augmentation de l'allongement à la rupture. Le traitement avec une solution de 5% Na_2SO_3 à une température de 45°C conduit à l'amélioration de l'allongement à la rupture des films (jusqu'à 9%), au détriment de leur résistance à la traction. Les films obtenus sont moins rigides que le film de laine non traitée.
- Le traitement préalable des fibres de laine dans une solution de 0,45 % de NaOH à une température de 40°C pendant 32 min permet d'augmenter la résistance à la traction (10,56 MPa). L'élévation de la température de traitement à 50°C entraîne une légère amélioration de l'allongement à la rupture (5,7%) mais une chute de la résistance à la traction (4,6 MPa).
- Le traitement de la laine avec H_2O_2 à une concentration de 0,22 M à la température de 30°C entraîne l'amélioration de la résistance à la traction (11,66 MPa), mais sans effet notable sur l'allongement à la rupture. Ces films, d'une rigidité similaire au film non traité, présentent un comportement en traction fragile.
- L'analyse par spectroscopie infrarouge a montré que les traitements effectués avec Na_2SO_3 , NaOH et H_2O_2 n'ont pas provoqué la dégradation de la structure protéique de la laine, mais ont affecté sa structure secondaire.
- Les analyses thermiques (ATG et DSC) confirment que les films préparés peuvent résister à des températures allant jusqu'à 100 °C. Les résultats de la DSC font ressortir que le film contenant 3% Na_2SO_3 et le film de fibres traitées à 60 min /50°C/0,45 % NaOH sont mieux plastifiés que le film non traité.
- L'examen par MEB de la microstructure des films de laine révèle que les films élaborés sont des matériaux composites, et que les traitements chimiques appliqués ont amélioré la transformation des fibres de laine. Le film de laine non traitée est formé de fibres compactées, tandis que le film contenant 3% Na_2SO_3 présente une structure plus compacte et homogène.

A l'issue de ce travail, la valorisation de la laine en tant que matière plastique a été démontrée. La laine constitue une ressource renouvelable qui ouvre des perspectives pour la conception de biomatériaux à base de kératine, ce qui permet d'envisager la valorisation des déchets kératiniques dans la fabrication des bioplastiques et des biocomposites. Ces déchets peuvent provenir des fibres de laine impropres à la filature ou des plumes de poulet qui sont abondantes et non valorisées. Cette démarche contribue également à la préservation de l'environnement en évitant l'enfouissement ou l'abandon de ces déchets organiques. Par ailleurs, la transformation de la laine par les techniques traditionnellement utilisées pour les polymères synthétiques thermoplastiques, donc industrialisable, va en faveur de l'utilisation de cette ressource.

Les films de laine élaborés peuvent trouver des applications comme films agricoles, pour remplacer les plastiques synthétiques qui ont l'inconvénient de persister dans le sol et de l'enrichir en microplastiques.

Comme perspectives à ce travail, il serait intéressant d'étudier la modification physique de la laine (ultrason, micro-onde). Le broyage de la laine en poudre fine, l'utilisation du procédé d'extrusion, ainsi que l'utilisation de différents types de plastifiants et d'additifs peuvent être envisagés. Ces travaux peuvent également être approfondis par l'étude de la biodégradation des films de laine.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- Adelere, I. A., Lateef, A. (2019). Degradation of keratin biomass by different microorganisms. In: Sharma, S., Kumar, A. (ed). Keratin as a protein biopolymer: extraction from waste biomass and applications. Cham: Springer, 123-162.
- Ahmed, A., Qayoum, A., Mir, F. Q. (2021). Spectroscopic studies of renewable insulation materials for energy saving in building sector. *Journal of Building Engineering*, 44, 103300.
- Alahyaribeik, S., Ullah, A. (2020). Methods of keratin extraction from poultry feathers and their effects on antioxidant activity of extracted keratin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 148, 449-456.
- Aluigi, A., Zoccola, M., Vineis, C., Tonin, C., Ferrero, F., Canetti, M. (2007). Study on the structure and properties of wool keratin regenerated from formic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*, 41(3), 266-273.
- Álvarez-Castillo, E., Bengoechea, C., Felix, M., Guerrero, A. (2021). Protein-based bioplastics from biowastes: sources, processing, properties and applications. In: Kuddus, M. (ed). *Bioplastics for sustainable development*. Singapore: Springer, 137-176.
- Andonegi, M., de la Caba, K., Guerrero, P. (2020). Effect of citric acid on collagen sheets processed by compression. *Food Hydrocolloids*, 100, 105427.
- Antoniotti, S. (2013). *Chimie verte, chimie durable*. Paris : Ellipses, 190 p.
- Arfat, Y. A. (2017). Plasticizers for biopolymer films. In: Ahmed, J., Rahman, M. S., Roos, Y. H. (ed). *Glass transition and phase transitions in food and biological materials*. New York: John Wiley & Sons, 159-182.
- Ashby, M. F. (2013). *Materials and the environment: eco-informed material choice*. Waltham: Butterworth-Heinemann, Elsevier, 595 p.
- Asquith, R. S., Leon, N. H. (1977). Chemical reactions of keratin fibers. In: Asquith, R. S. (ed). *Chemistry of natural protein fibers*. Boston, MA : Springer US, 193-265.
- Avérous, L. (2004). Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: a review. *Journal of Macromolecular Science, Part C : Polymer Reviews*, 44(3), 231-274.
- Azouzi, B. (2018). *L'outil statistique en expérimentation*. Alger : OPU, 163 p.
- Barone, J. R., Arikan, O. (2007). Composting and biodegradation of thermally processed feather keratin polymer. *Polymer Degradation and Stability*, 92(5), 859-867.

- Barone, J. R., Schmidt, W. F., Gregoire, N. T. (2006). Extrusion of feather keratin. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(2), 1432-1442.
- Barone, J. R., Schmidt, W. F., Liebner, C. F. E. (2005). Thermally processed keratin films. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(4), 1644-1651.
- Bhawani, S. A., Hussain, H., Bojo, O., Fong, S. S. (2018). Proteins as agricultural polymers for packaging production. In: Jawaid, M., Swain, S.K. (ed). *Bionanocomposites for packaging applications*. Cham: Springer, 243-267.
- Bier, J. M., Verbeek, C. J., Lay, M. C. (2014). Thermal transitions and structural relaxations in protein-based thermoplastics. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299(5), 524-539.
- Brebu, M., Spiridon, I. (2011). Thermal degradation of keratin waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(2), 288-295.
- Buchacher, M., Bechtold, T., Pham, T. (2022). Characterisation of reduction state of cystine linkages on wool fibre surface under heterogeneous reaction conditions. *Polymer Testing*, 106, 107438.
- Chapman, B. M. (1969). 15-A review of the mechanical properties of keratin fibres. *Journal of the Textile Institute*, 60(5), 181-207.
- Chuaynukul, K., Nagarajan, M., Prodpran, T., Benjakul, S., Songtipya, P., Songtipya, L. (2018). Comparative characterization of bovine and fish gelatin films fabricated by compression molding and solution casting methods. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(3), 1239-1252.
- Datta, M., Basu, G., Das, S. (2023). Wool, a natural biopolymer: extraction and structure–property relationships. In: Sreekala, M. S., Ravindran, L., Goda, K., Thomas, S. (ed). *Handbook of natural polymers, volume 1: sources, synthesis, and characterization*. Amsterdam: Elsevier, 441-469.
- Dean, A., Voss, D., Draguljić, D. (2017). Response surface methodology. In : *Design and analysis of experiments*. Cham : Springer, 565-614.
- Dou, Y., Zhang, B., He, M., Yin, G., Cui, Y. (2016). The structure, tensile properties and water resistance of hydrolyzed feather keratin-based bioplastics. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 24(3), 415-420.

- Dufour, E., Robert, P. (2006). Protéines. In: Bertrand, D., Dufour, E. (ed). La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques. Paris : Tec & Doc, 107-140.
- Duval, C. (2004). Matières plastiques et environnement : recyclage, valorisation, biodégradabilité, écoconception. Paris : Dunod, 310 p.
- Erra, P., Gomez, N. D. L. M., Dolcet, L. M., Juliá, M. R., Lewis, D. M., Willoughby, J. H. (1997). FTIR analysis to study chemical changes in wool following a sulfitolysis treatment. *Textile Research Journal*, 67(6), 397-401.
- Eslahi, N., Dadashian, F., Nejad, N. H. (2013). Optimization of enzymatic hydrolysis of wool fibers for nanoparticles production using response surface methodology. *Advanced Powder Technology*, 24(1), 416-426.
- Fernández-d'Arlas, B. (2019). Tough and functional cross-linked bioplastics from sheep wool keratin. *Scientific Reports*, 9(1), 14810.
- Feroz, S., Muhammad, N., Ratnayake, J., Dias, G. (2020). Keratin-based materials for biomedical applications. *Bioactive Materials*, 5(3), 496-509.
- Feuilloley, P., Bellon-Maurel, V., Silvestre, F., Cecutti, C. (2006). Biodégradabilité : un atout pour la préservation des milieux biotiques. In : Colonna, P. (dir.). *La chimie verte*. Paris : Tec & Doc, 487-510.
- Fontanille, M., Gnanou, Y. (2002). *Chimie et physico-chimie des polymères*. Paris : Dunod, 586 p.
- Goupy, J., Creighton, L. (2009). *Introduction aux plans d'expériences*. Paris : Dunod, 372 p.
- Guerrero, P., Retegi, A., Gabilondo, N., De la Caba, K. (2010). Mechanical and thermal properties of soy protein films processed by casting and compression. *Journal of Food Engineering*, 100(1), 145-151.
- Guilbert, S., Morel, M. H., Cuq, B. (2006). Protéines matériaux. In : Colonna, P. (dir.). *La chimie verte*. Paris : Tec & Doc, 179-204.
- Hernandez-Izquierdo, V. M., Krochta, J. M. (2008). Thermoplastic processing of proteins for film formation-a review. *Journal of Food Science*, 73(2), R30-R39.
- Jacques, C. (2003). 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 : Sciences des agroressources. Toulouse : Institut National Polytechnique de Toulouse, 283 p.
- Jarroux, N. (2008). Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications. Paris : Techniques de l'Ingénieur, AM 3580, 16 p.
 - Kan, C. W., Chan, K., Yuen, C. W. M. (2004). Surface characterization of low temperature plasma treated wool fiber: The effect of the nature of gas. *Fibers and Polymers*, 5(1), 52-58.
 - Katoh, K., Shibayama, M., Tanabe, T., Yamauchi, K. (2004). Preparation and physicochemical properties of compression-molded keratin films. *Biomaterials*, 25(12), 2265-2272.
 - Keten, S., Chou, C. C., Van Duin, A. C., Buehler, M. J. (2012). Tunable nanomechanics of protein disulfide bonds in redox microenvironments. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 5(1), 32-40.
 - Kongjao, S., Damronglerd, S., Hunsom, M. (2010). Purification of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27(3), 944-949.
 - Kornilłowicz-Kowalska, T., Bohacz, J. (2011). Biodegradation of keratin waste: theory and practical aspects. *Waste Management*, 31(8), 1689-1701.
 - Kuffner, H., Popescu, C. (2012). Wool fibres. In: Kozłowski, R.M. (ed). *Handbook of natural fibres, Volume 1: Types, properties and factors affecting breeding and cultivation*. Cambridge : Woodhead Publishing, 171-195.
 - Mekonnen, T. H., Misra, M., Mohanty, A.K. (2015). Processing, performance, and applications of plant and animal protein-based blends and their biocomposites. In: Misra, M., Pandey, J.K., Mohanty, A.K. (ed). *Biocomposites: design and mechanical performance*. Cambridge: Woodhead Publishing, 201-235.
 - Mekonnen, T., Mussone, P., Khalil, H., Bressler, D. (2013). Progress in bio-based plastics and plasticizing modifications. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(43), 13379-13398.
 - Millington, K.R. (2013). Bleaching and whitening of wool: Photostability of whites. In: Lewis, D.M., Rippon, J.A. (ed). *The coloration of wool and other keratin fibres*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 131-155.
 - Moisan, D. (2021). *Les plastiqueurs*. Paris : Kero, 339 p.

- Mori, H., Hara, M. (2018). Transparent biocompatible wool keratin film prepared by mechanical compression of porous keratin hydrogel. *Materials Science and Engineering : C*, 91, 19-25.
- Patrucco, A., Zoccola, M., Consonni, R., Tonin, C. (2013). Wool cortical cell-based porous films. *Textile Research Journal*, 83(15), 1563-1573.
- Pavlath, A. E., Houssard, C., Camirand, W., Robertson, G. H. (1999). Clarity of films from wool keratin. *Textile Research Journal*, 69(7), 539-541.
- Pieleesz, A., Weselucha-Birczyńska, A. (2000). The identification of structural changes in the keratin of wool fibre dyed with an azo dye using the Raman and Fourier transform infrared spectroscopy methods. *Journal of Molecular Structure*, 555(1-3), 325-334.
- Pillet, M. (1997). *Les plans d'expériences par la méthode Taguchi*. Paris : Eyrolles, 336 p.
- Popescu, C., Wortmann, F.J. (2010). Wool–structure, mechanical properties and technical products based on animal fibres. In: Müssig, J. (ed). *Industrial applications of natural fibres: structure, properties and technical applications*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, 255-266.
- Qian, W., Krimm, S. (1992). Conformation dependence of the SH and CS stretch frequencies of the cysteine residue. *Biopolymers : Original Research on Biomolecules*, 32(11), 1503-1518.
- Raj, S. N., Lavanya, S. N., Sudisha, J., Shetty, H. S. (2011). Applications of biopolymers in agriculture with special reference to role of plant derived biopolymers in crop protection. In: Kalia, S., Avérous, L. (ed). *Biopolymers: Biomedical end environmental applications*. New York: John Wiley & Sons, 461-482.
- Rajabi, M., Ali, A., McConnell, M., Cabral, J. (2020). Keratinous materials: Structures and functions in biomedical applications. *Materials Science and Engineering : C*, 110, 110612.
- Ramirez, D. O. S., Carletto, R. A., Tonetti, C., Giachet, F. T., Varesano, A., Vineis, C. (2017). Wool keratin film plasticized by citric acid for food packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 12, 100-106.
- Ramya, K. R., Thangam, R., Madhan, B. (2020). Comparative analysis of the chemical treatments used in keratin extraction from red sheep's hair and the cell viability evaluations of this keratin for tissue engineering applications. *Process Biochemistry*, 90, 223-232.

- Reddy, N., Chen, L., Yang, Y. (2013). Biothermoplastics from hydrolyzed and citric acid crosslinked chicken feathers. *Materials Science and Engineering : C*, 33(3), 1203-1208.
- Reyne, M. (2010). *Les procédés d'élaboration et de transformation des métaux, céramiques et plastiques*. Paris : Hermes Science Publications, 246 p.
- Ricci, L., Umiltà, E., Righetti, M. C., Messina, T., Zurlini, C., Montanari, A., Bronco, S., Bertoldo, M. (2018). On the thermal behavior of protein isolated from different legumes investigated by DSC and TGA. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(14), 5368-5377.
- Rippon, J.A. (2013). The structure of wool. In: Lewis, D.M., Rippon, J.A. (ed). *The coloration of wool and other keratin fibres*. Chichester, UK : John Wiley & Sons, 1-42.
- Sanyang, M. L., Sapuan, S. M., Jawaid, M., Ishak, M. R., Sahari, J. (2015). Effect of plasticizer type and concentration on tensile, thermal and barrier properties of biodegradable films based on sugar palm (*Arenga pinnata*) starch. *Polymers*, 7(6), 1106-1124.
- Schimmerling, P., Sisson, J.C., Zaïdi, A. (1998). *Pratique des plans d'expériences*. Paris : Tec & Doc, 526 p.
- Sharma, I., Pranaw, K., Soni, H., Rawat, H. K., Kango, N. (2022). Parametrically optimized feather degradation by *Bacillus velezensis* NCIM 5802 and delineation of keratin hydrolysis by multi-scale analysis for poultry waste management. *Scientific Reports*, 12(1), 17118.
- Sharma, S., Gupta, A., Kumar, A. (2019). Keratin: an introduction. In: Sharma, S., Kumar, A. (ed). *Keratin as a protein biopolymer: extraction from waste biomass and applications*. Cham: Springer, 1-18.
- Sharma, S., Hodges, J. N., Luzinov, I. (2008). Biodegradable plastics from animal protein coproducts: feathermeal. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(1), 459-467.
- Shavandi, A., Carne, A., Bekhit, A. A., Bekhit, A. E. D. A. (2017). An improved method for solubilisation of wool keratin using peracetic acid. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 1977-1984.
- Shi, W., Dumont, M. J. (2014). Bio-based films from zein, keratin, pea, and rapeseed protein feedstocks. *Journal of Materials Science*, 49(5), 1915-1930.

- Sothornvit, R., Krochta, J. M. (2005). Plasticizers in edible films and coatings. In : Han, J. H. (ed). Innovations in food packaging. Elsevier. Oxford : Academic Press, 403-433.
- Tesfaye, T., Sithole, B., Ramjugernath, D., Chunilall, V. (2017). Valorisation of chicken feathers: Characterisation of chemical properties. *Waste Management*, 68, 626-635.
- Thompson, R. (2014). Matériaux renouvelables : les procédés de fabrication. Dourdan : Vial, 224 p.
- Tinsson, W. (2010). Plans d'expérience : constructions et analyses statistiques. Berlin Heidelberg : Springer, 532 p.
- Touatou, S. (2012). Etude de composites à base de polychlorure de vinyle et fibres de plumes de poulet. Mémoire de magister : Génie de l'environnement. Alger : Ecole Nationale Polytechnique, 97 p.
- Touatou, S., Belhaneche-Bensemra, N. (2022). Valorization of wool keratin in developing thermo-pressed plasticized films using factorial design. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*, 8(4), 2869-2878.
- Ullah, A., Vasanthan, T., Bressler, D., Elias, A. L., Wu, J. (2011). Bioplastics from feather quill. *Biomacromolecules*, 12(10), 3826-3832.
- Ullah, A., Wu, J. (2013). Feather fiber-based thermoplastics: effects of different plasticizers on material properties. *Macromolecular Materials and Engineering*, 298(2), 153-162.
- Veit, D. (2022). Wool. In: *Fibers: history, production, properties, market*. Cham: Springer, 273-326.
- Verbeek, C. J., Van Den Berg, L. E. (2010). Extrusion processing and properties of protein-based thermoplastics. *Macromolecular Materials and Engineering*, 295(1), 10-21.
- Verney, V. (2012). Matériaux polymères et environnement. In: Carrega, M., Verney, V. (ed). *Matières plastiques : propriétés, mise en forme et applications industrielles des matériaux polymères*. Paris : Dunod, 111-126.
- Verrier, P. (1992). Plastifiants. Paris : Techniques de l'Ingénieur, A 3231, 11 p.
- Veysseyre, R. (2001). Statistique et probabilités pour l'ingénieur. Paris : Dunod, 422 p.
- Vuddanda, P. R., Montenegro-Nicolini, M., Morales, J. O., Velaga, S. (2017). Effect of plasticizers on the physico-mechanical properties of pullulan based pharmaceutical oral films. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 96, 290-298.

- Wang, B., Yang, W., McKittrick, J., Meyers, M. A. (2016). Keratin: Structure, mechanical properties, occurrence in biological organisms, and efforts at bioinspiration. *Progress in Materials Science*, 76, 229-318.
- Wang, X., Xu, W., Wang, X. (2008). Characterization of hot-pressed films from superfine wool powder. *Journal of Applied Polymer Science*, 108(5), 2852-2856.
- Weil, J.H. (2009). *Biochimie Générale*. Paris : Dunod, 760 p.
- Weinman, S., Méhul, P. (2004). *Toute la biochimie*. Paris : Dunod, 452 p.
- Wojciechowska, E., Włochowicz, A., Weselucha-Birczyńska, A. (1999). Application of Fourier-transform infrared and Raman spectroscopy to study degradation of the wool fiber keratin. *Journal of Molecular Structure*, 511, 307-318.
- Yamauchi, K., Yamauchi, A., Kusunoki, T., Kohda, A., Konishi, Y. (1996). Preparation of stable aqueous solution of keratins, and physiochemical and biodegradational properties of films. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials and The Japanese Society for Biomaterials*, 31(4), 439-444.
- Zhang, C., Xia, L., Zhang, J., Liu, X., Xu, W. (2020). Utilization of waste wool fibers for fabrication of wool powders and keratin: A review. *Journal of Leather Science and Engineering*, 2(1), 15.
- Zhang, Q., Shan, G., Cao, P., He, J., Lin, Z., Huang, Y., Ao, N. (2015). Mechanical and biological properties of oxidized horn keratin. *Materials Science and Engineering: C*, 47, 123-134.
- Zoccola, M., Aluigi, A., Tonin, C. (2009). Characterisation of keratin biomass from butchery and wool industry wastes. *Journal of Molecular Structure*, 938(1-3), 35-40.