

N° d'ordre :

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

-----  
UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences  
Département de Chimie



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

## Mémoire de Master

*Thème*

**Elaboration et caractérisation des films kératine flexibles  
renforcés en vue de leur utilisation comme mini générateurs  
piézoélectriques**

*Présenté par :*  
**HIKEM Aghiles**

*Soutenu publiquement, le* 27 / 09 / 2023, *devant le Jury composé de :*

<b>M<sup>me</sup> DOUANI RACHIDA</b>	<b>MCA UMMTO</b>	<b>Présidente</b>
<b>M<sup>me</sup> SAIDI MALIKA</b>	<b>MCB UMMTO</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>M<sup>me</sup> HAMMOUCHE HAYAT</b>	<b>MAB UMMTO</b>	<b>Promotrice</b>
<b>M<sup>lle</sup> RABEHI SALIHA</b>	<b>Doctorante UMMTO</b>	<b>Co- Promotrice</b>

Session 2022 / 2023

## *Remerciements*

*Ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de chimie appliquée et génie chimique (LCAGC) de l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.*

*Je tiens à remercier Mr **CHAOUCHI AHCENE** pour son accueil au sein du laboratoire (LGAGC), pour son aide durant ce travail.*

*Je remercie Mme **DOUANI RACHIDA** a qui m'a fait l'honneur de s'intéresser à ce travail, de présider son jury et pour sa bienveillance.*

*J'exprime également mes remerciements à ma promotrice Mme **HAMMOUCHE HAYAT** pour ses qualités humaines, d'avoir fait preuve de patience et de m'avoir donné des conseils avisés. Je lui exprime ainsi toute ma reconnaissance.*

*Mes remerciements vont également, Mlle **RABEHI SALIHA** pour avoir accepté de me co-encadrer et de m'avoir accompagné et orienté dans mes recherches, m'avoir fait profiter de ses connaissances ; pour sa gentillesse, son écoute et sa patience*

*Que Mme **SAIDI MALIKA**, trouvent ici toute ma reconnaissance de m'avoir honoré en acceptant d'examiner ce modeste travail.*

*Je remercie enfin tous les membres de l'équipe du laboratoire pour leur accueil, leur sympathie à mon égard et pour leur contribution au bon déroulement de ce travail*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A celle qui m'a donné la vie et l'envie de vivre A celle qui m'a  
entouré de sa tendresse, à ma très chère mère.*

*A Celui qui a été toujours là pour moi, à Celui qui m'indique la  
bonne voie en me rappelant que la volonté est un secret de succès,  
à mon cher père.*

***A Ma chère Sœur.***

*Je souhaite t'exprimer ma profonde estime pour l'aide que tu m'as  
apportée. Ton soutien, ton réconfort et tes encouragements ont été inestimables.  
Puissent nos liens fraternels continuer à se consolider et à s'enraciner encore  
plus profondément*

***A tous ma famille et mes ami(e)s***

# **Tables des matières**

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

<b>I.Généralités sur les capteurs piézoélectriques .....</b>	<b>3</b>
I.1 Définition d'un capteur piézoélectrique .....	3
I.2 L'effet piézoélectrique .....	4
I.3 Le principe de la piézoélectricité .....	4
I.3.1 Les principaux matériaux piézoélectriques .....	5
I.4 Récupération d'énergie.....	6
I.4. 1 Générateur piézoélectrique à base de biopolymères .....	7
<b>I.5 Généralités sur la kératine .....</b>	<b>8</b>
I.5.1 Définition.....	8
I.5.2 Propriétés et applications de la kératine .....	10
I.5. 3.Sources de la kératine .....	11
a) Les fibres de laine .....	11
I.5.4 Extraction la kératine de laine.....	12
<b>I.6. Renforcement de la matrice kératine.....</b>	<b>12</b>
I.6.1 Définition et propriétés des fibres de carbone.....	13
<b>I.7. Assouplissement de la matrice polymère .....</b>	<b>13</b>
I.7.1 Plastification.....	13
I.7.2. Plastification de la kératine par le glycérol .....	14
<b>I.8 La Polarisation des matériaux piézoélectriques .....</b>	<b>14</b>
I.8.1 Phénomène de polarisation .....	15
I.8.1.1 Polarisation électronique.....	15
I.8.1.2 Polarisation ionique (ou polarisation atomique) .....	15
I.8.1.3 Polarisation dipolaire (ou polarisation d'orientation).....	16
I.8.1.4 Polarisation d'électrode (polarisation de charge d'interface).....	16

## Chapitre II : Procèdes expérimentaux et techniques de caractérisation

<b>II. 1. Procèdes expérimentaux .....</b>	<b>17</b>
II.1.1 Les matériaux .....	17
<i>Le choix de la matrice</i> .....	17
<i>Le choix du renfort</i> .....	17
II.1.2. Produits chimiques utilisés. ....	17
<b>II. 2. Procèdes d'extraction de la kératine .....</b>	<b>18</b>
II.2.1 Préparation de la laine .....	18
II.2.2 procédé d'extraction de la kératine .....	18
a) Préparation de la solution NaOH.....	19
b) Préparation de la solution kératine.....	19
II.2. 3. Plastification de la matrice kératine .....	20
<b>II. 3. Renforcement de la matrice kératine .....</b>	<b>21</b>
II.3.1 Fabrication des films biocomposites kératine/ FC non plastifiées .....	21
II.3.2 Fabrication des films biocomposites kératine/ FC plastifiées.....	22
<b>II.4. Application pour la récupération d'énergie .....</b>	<b>23</b>
II.4.1 Processus de la polarisation à l'air libre .....	24
II.4.2. Mesure de la permittivité et des pertes diélectriques.....	25
II.4.3. Méthodes de récupération d'énergie.....	25
<b>II.5 Caractérisation des matériaux piézoélectriques .....</b>	<b>26</b>
II-5.1 Spectroscopie UV-Visible .....	26
II.5.2 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....	27
II.5.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	28
II. 5. 4. La spectroscopie d'impédance .....	29

## Chapitre III : Résultat et discussion

<b>III. 1 Caractérisation par microscopie électronique à balayage.....</b>	<b>30</b>
III.1.1 Caractérisation morphologiques de la kératine .....	30

III.1. 2 Caractérisation morphologique du film de kératine renforcé par FC.....	30
<b>III. 2 Caractérisation par spectroscopie UV-Visible.....</b>	<b>31</b>
III. 2. 1 Spectre UV-Visible de la kératine et 2wt% Glycérol.....	31
<b>III. 3 Caractérisation FTIR .....</b>	<b>32</b>
III.3. 1 Caractérisation FTIR de la kératine et kératine/ 2wt% Glycérol .....	32
III.3.2 Spectre FTIR des films biocomposites.....	34
<b>III. 4. Etudes des propriétés diélectriques .....</b>	<b>35</b>
III. 4. 2 Variation des Pertes diélectriques.....	36
<b>III. 5. Application dans le domaine de récupération d'énergie.....</b>	<b>38</b>
<b>III.6 Etude comparative entre les deux générateurs piézoélectriques .....</b>	<b>38</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>39</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>42</b>

## Liste des figures

<b>Figure I.1</b> : représentation schématique d'un capteur.....	3
<b>Figure I.2</b> : Schéma explicatif de l'effet piézoélectrique direct et indirect. ....	4
<b>Figure I.3</b> : Maille hexagonale composée d'atomes de silicium et d'atomes d'oxygène (a) avant, (b) après une contrainte mécanique.....	5
<b>Figure I.4</b> : Classification des matériaux piézoélectriques [7].....	5
<b>Figure I.5</b> : Exemple de l'énergie récupérée par la force des pieds. ....	7
<b>Figure I.6</b> : Générateurs bio-piézoélectriques, a) à base de kératine de plume, b) à base de chitosane [12, 13]. ....	8
<b>Figure I.7</b> : Les sources naturelles de la matière kératinique.....	9
<b>Figure I.8</b> : Représentation schématique, a) d'une hélice $\alpha$ , b) Le feuillet $\beta$ .....	9
<b>Figure I.9</b> : la structure des fibres de laine [16]. ....	11
<b>Figure I.10</b> : Micrographie MEB de la fibre de carbone. ....	13
<b>Figure I.11</b> : Mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire [21] ....	14
<b>Figure I.12</b> : a) Polarisation électronique, b) polarisation ionique [24]. ....	15
<b>Figure I.13</b> : a) Polarisation dipolaire, b) polarisation d'électrode [24]. ....	16
<b>Figure II.1</b> : Image de la laine, a) avant découpage, b) après découpage. ....	18
<b>Figure II.2</b> : Traitement alcalin de laine du mouton.....	19
<b>Figure II.3</b> : NaOH , a) sous forme de pastille, b) sous forme de solution.....	19
<b>Figure II.4</b> : Les étapes de la formation de la kératine, a) immersion des fibres de la laine dans la solution NaOH (2%), b) après 2 heures du temps dans une étuve réglée à 60 °C, c) filtration la solution de la kératine, d) le gel de la kératine obtenu, e) le film de kératine obtenu après le séchage. ....	20
<b>Figure II.5</b> : Films de kératine plastifiés par le glycérol.....	21
<b>Figure II.6</b> : Préparation des biocomposites à matrice kératine.....	22
<b>Figure II.7</b> : Film kératine avec glycérol et fibre de carbone. ....	22
<b>Figure II.8</b> : Photographies des capteurs élaborés. ....	24
<b>Figure II.9</b> : Processus de polarisation des échantillons à l'air libre. ....	25
<b>Figure II.10</b> : Photographie du dispositif de mesure pour la récupération d'énergie.....	25
<b>Figure II.11</b> : Spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU UV-1800. ....	27

<b>Figure II.12 :</b> Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier de type IRAffinity-1S.....	28
<b>Figure II.13 :</b> Microscopie Electronique à Balayage de type Philips ESEM XL. ....	28
<b>Figure II.14 :</b> Impédance mètre de type HP 4284A. ....	29
<b>Figure III.1 :</b> Images MEB, a) fibre de laine, b) film de kératine non plastifié, c) film kératine plastifié .....	30
<b>Figure III.2 :</b> Images MEB du film kératine/0.2 % FC.....	31
<b>Figure III. 3 :</b> Spectre d'absorption UV-Visible de la kératine.....	32
<b>Figure III.4 :</b> Spectre FTIR de la laine et du film de kératine plastifié et non plastifié .....	33
<b>Figure III. 5:</b> spectre FTIR des films biocomposites. ....	34
<b>Figure III. 6 :</b> Evolution de la permittivité relative des films élaborés en fonction de fréquence a) kératine et kératine/2wt%Gly b), kératine/0.2% FC et kératine/0.2% FC /2wt%Glycérol .....	35
<b>FigureIII-7 :</b> Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence.....	37
<b>Figure III.8 :</b> Schéma du montage expérimental illustrant la méthode utilisée pour afficher la tension de sortie avant et après l'application d'une force sous la pression du doigt.....	38
<b>Figure III.9 :</b> Signal de la tension obtenue après l'application d'une force manuelle a) kératine 2wt%Gly, b) kératine/0.2% FC/2wt%Gly .....	39

## Liste des tableaux

<b>Tableau II.1</b> : Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés dans la synthèse.....	17
<b>Tableau II.2</b> : les structures réalisées.....	23
<b>Tableau III.1</b> : les bandes d'amides des fibres de laine, kératine et kératine plastifié.....	33
<b>Tableau III.2</b> : Présentation des valeurs de la permittivité relative des films élaborés à 100 Hz .....	36
<b>Tableau III.3</b> : Présentation des valeurs de la permittivité relative des films élaborés à 100 Hz .....	36

# **Introduction générale**

L'environnement présente de nombreuses sources d'énergie exploitables : rayonnement solaire, échanges thermiques, déplacements d'air et vibration mécaniques. Parmi ces sources, les vibrations mécaniques présenteront une opportunité pour récupérer de l'énergie électrique, innovante et alternative aux solutions classiques connues. La thématique de la récupération d'énergie est une thématique assez récente dans l'histoire des environnements intelligents : on peut considérer qu'elle prendra réellement son essor après l'an 2000. L'un des exemples les plus prometteurs de récupération d'énergie autonome sera la technologie piézoélectrique. Elle reposera sur la conversion de vibration mécanique en énergie électrique grâce à des matériaux piézoélectriques qui généreront un courant électrique en réponse à une contrainte mécanique. Ces dispositifs seront intégrés dans diverses applications allant des capteurs autonomes aux dispositifs médicaux implantables. Contrairement aux batteries chimiques, les générateurs de récupération d'énergie seront respectueux de l'environnement et pourront fournir une source d'énergie électrique durable [9,10].

Différents types de matériaux piézoélectriques existeront, tels que le quartz et les céramiques ayant des propriétés piézoélectriques très importantes, mais peu flexibles. De plus, ces matériaux contiendront également des composants toxiques et leur synthèse nécessitera souvent des températures élevées [6-8]. Les polymères piézoélectriques naturels, comme le collagène, la cellulose, la kératine ou la chitine, susciteront un intérêt croissant en raison de leur biocompatibilité, de leur caractère renouvelable, de leur faible coût et de leur traitement simple à basse température. Les biopolymères se distingueront par leur faible constante élastique, leur flexibilité et leur impédance acoustique réduite, ce qui les rendra avantageux par rapport aux céramiques pour de nombreuses applications médicales et des dispositifs souples pour les interfaces homme/machine [11].

La kératine, parmi les biopolymères utilisés pour la fabrication des films piézoélectriques en raison de ses nombreuses propriétés intéressantes telles que sa stabilité thermique et sa biocompatibilité [12], possédera également des propriétés optiques et diélectriques uniques en faisant un matériau d'intérêt pour des applications industrielles telles que la production de biomatériaux et de matériaux nanocomposites. Toutes ces propriétés de la kératine en feront un matériau polyvalent et prometteur pour une large gamme d'applications industrielles et médicales [14].

Cependant, l'utilisation de la kératine sous forme de films minces sera limitée par ses faibles propriétés mécaniques, électriques ainsi que sa flexibilité réduite. Pour surmonter ces défis, certaines équipes de chercheurs proposeront l'incorporation des nanocharges telles que l'oxyde

de graphène, les nanotubes de carbone ou les fibres de carbone dans la matrice de kératine, formant ainsi des nanocomposites ou des biocomposites qui seront mieux adaptés à certaines applications. La plastification sera également utilisée pour rendre les films de kératine plus flexibles en réduisant les interactions intermoléculaires entre les chaînes polymériques et en améliorant ainsi la flexibilité et la résistance à la traction [11].

L'objectif de ce mémoire sera de développer des matériaux flexibles à base de kératine renforcés par des fibres de carbone fonctionnalisées, en vue de fabriquer des mini-générateurs piézoélectriques pour le domaine de la récupération d'énergie. Le premier chapitre sera consacré à l'étude bibliographique. Après avoir exposé des généralités sur les capteurs piézoélectriques et les différents matériaux piézoélectriques utilisés. Nous présenterons brièvement les propriétés de la matière kératinique et leurs applications, ainsi que le renforcement par l'incorporation des fibres de carbone fonctionnalisées. Enfin, un aperçu sur la polarisation électrique sera proposé.

Le deuxième chapitre sera divisé en deux parties. La première détaillera le protocole de synthèse utilisé pour extraire la kératine à partir de la liane, pour réaliser les biocomposites kératine/fibres de carbone et pour plastifier les films obtenus avec le glycérol. Ensuite, les procédures essentielles pour la fabrication des générateurs piézoélectriques seront présentées. La deuxième partie se concentrera sur les différentes techniques de caractérisations utilisées pour explorer les propriétés chimiques et électriques des matériaux.

Le troisième chapitre exposera les résultats obtenus et leurs interprétations après les caractérisations morphologiques et structurales des films de kératine, de la kératine/2 % en poids de glycérol et de leurs biocomposites (kératine/0,2 % de fibres de carbone et kératine/0,2 % de fibres de carbone/2 % en poids de glycérol). L'influence de l'ajout du glycérol et de fibres de carbone dans la matrice kératine sur les propriétés diélectriques sera ensuite discutée. Enfin, nous présenterons l'énergie récupérée par les générateurs piézoélectriques flexibles après l'application d'une déformation manuelle.

Une conclusion générale qui résumera les principaux résultats obtenus au cours de ce travail de mémoire sera présentée à la fin du manuscrit, ainsi que quelques perspectives de recherche dans le but d'améliorer les performances de nos dispositifs de récupération d'énergie.

# **Chapitre I : Etude bibliographique**

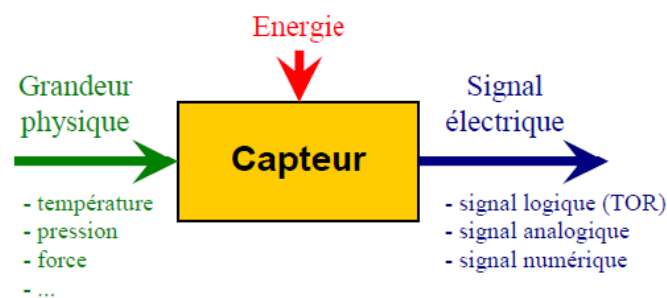
Ce chapitre est consacré à l'étude bibliographique nécessaire à la compréhension de cette étude. Dans un premier temps nous exposons des généralités sur les capteurs piézoélectriques, le principe de la piézoélectricité et les différents matériaux piézoélectriques. Ensuite nous nous intéresserons à la présentation de la matière kératinique, ses propriétés et ses domaines d'applications. Nous donnerons aussi quelques concepts sur les fibres de carbone et la plastification de la matrice kératine. Enfin, un aperçu sur la polarisation et ses différents types.

## I. Généralités sur les capteurs piézoélectriques

Les capteurs ont une importance capitale dans l'industrie. Ils constituent les organes de sens de toute chaîne de mesure, leurs signaux sont indispensables pour de nombreuses fonctions de commande et de régulation.

### I.1 Définition d'un capteur piézoélectrique

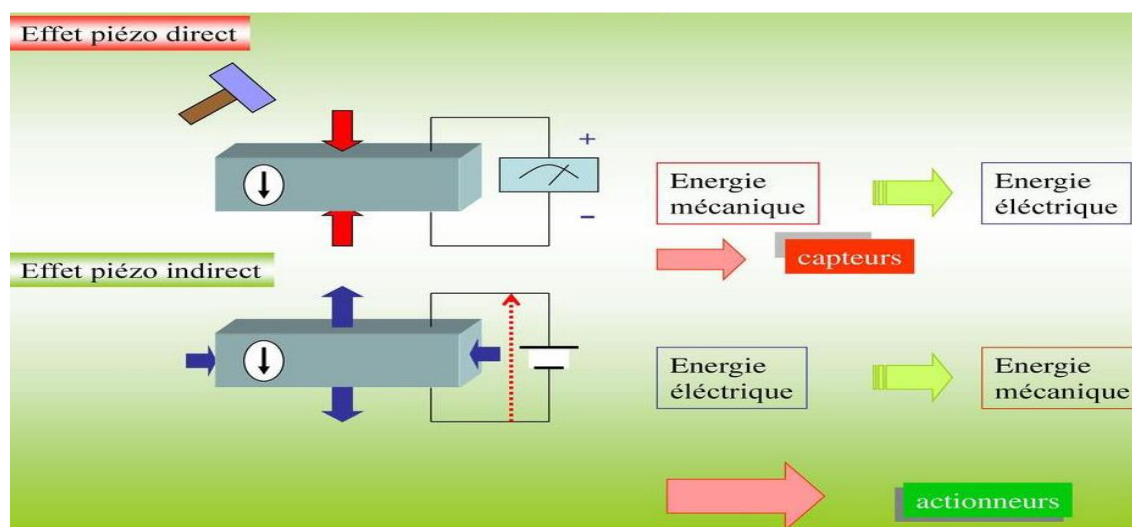
Les capteurs piézoélectriques sont également appelés transducteurs piézoélectriques sont les dispositifs qui utilisent l'effet piézoélectrique pour exploiter quelques modifications mesurables sous forme de température, pression, force, accélération ou déformation en se convertissant en charges électrique (figure I.1). De plus, La charge électrique générée est directement proportionnelle à la pression appliquée [1]. Pour comprendre comment fonctionne un capteur piézoélectrique, nous devons d'abord donner la définition de l'effet piézoélectrique.



*Figure I.1 : représentation schématique de capteur.*

## I.2 Effet piézoélectrique

Jacques et Pierre Curie ont découvert la piézoélectricité en 1880 en observant certains cristaux se polariser électriquement lorsqu'ils sont soumis à une pression mécanique. La piézoélectricité est un phénomène de couplage de l'énergie électrique et de l'énergie mécanique. Il est relié à la capacité de certains matériaux à générer un potentiel électrique sous l'effet d'une contrainte mécanique (effet piézoélectrique directe), et inversement à produire une contrainte mécanique sous l'effet d'un champ électrostatique (effet piézoélectrique inverse) (figure I.2) [2-4].



*Figure I.2 : Schéma explicatif des effets piézoélectrique direct et indirect.*

## I.3 Principe de la piézoélectricité

La piézoélectricité concerne uniquement les matériaux dont les barycentres des charges positives et négatives peuvent être séparés sous l'effet d'une contrainte mécanique. L'exemple type est celui d'une maille hexagonale formée d'atomes de silicium, portant une charge électrique positive, et d'atomes d'oxygène portant une charge négative.

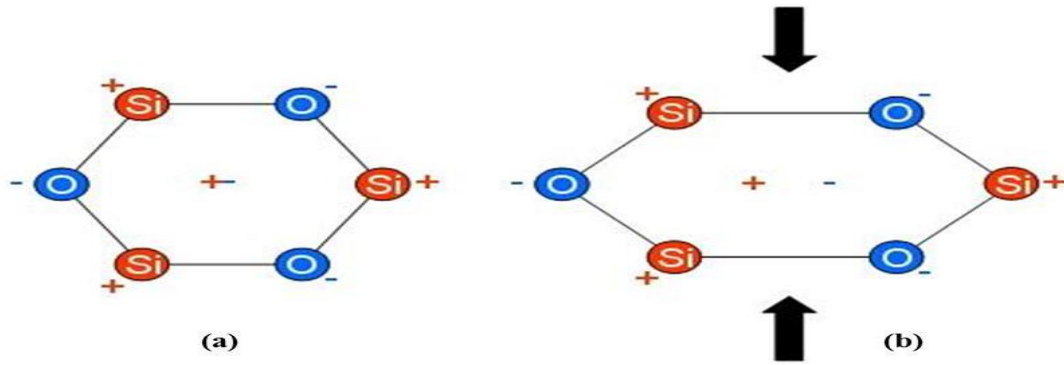


Figure I.3 : Maille hexagonale composée d’atomes de silicium et d’atomes d’oxygène (a) avant, (b) après une contrainte mécanique

La Figure I.3.a montré qu’en l’absence de contrainte mécanique les barycentres des charges positives et négatives sont confondus. La déformation de la même maille sous l’effet d’une contrainte mécanique induit l’apparition d’un moment dipolaire au sein du matériau. (Figure I.3.b)

### I.3.1 Principaux matériaux piézoélectriques

L’utilisation des matériaux piézoélectriques est bien présente dans notre vie quotidienne, elle englobe une variété d’applications, telles que l’allumage d’un briquet, les capteurs et transducteurs, stabilisation de fréquence et génération d’énergie [6].

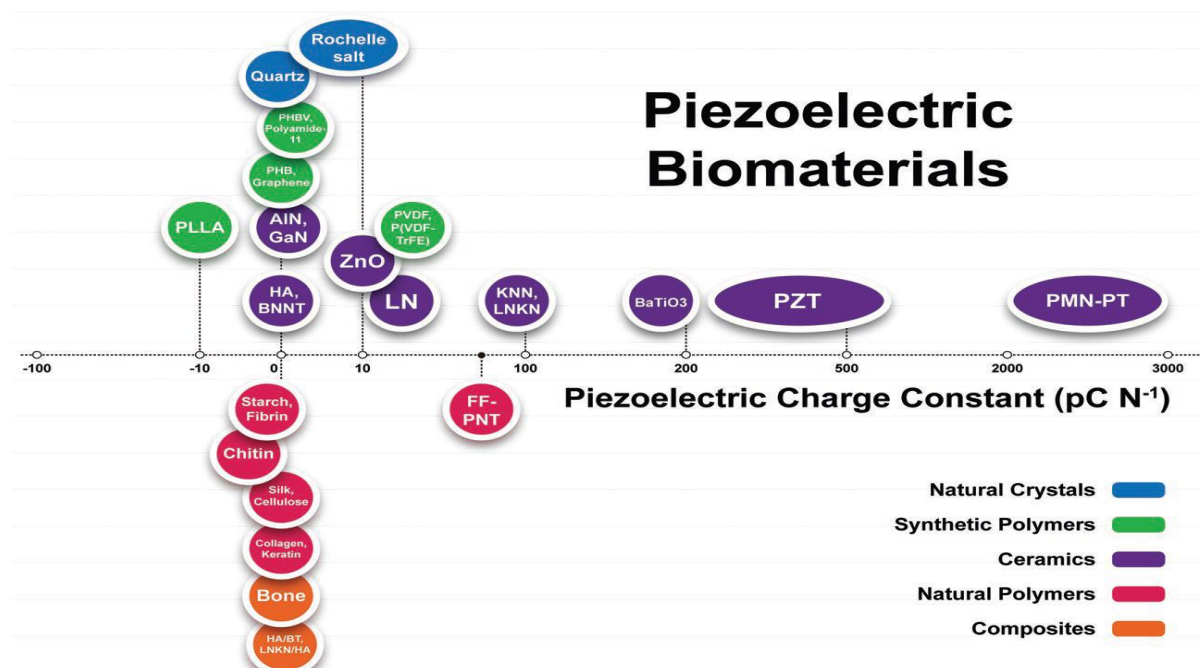


Figure I.4 : Classification des matériaux piézoélectriques [7].

Les matériaux piézoélectriques comprennent tels que le quartz, ainsi que certaines céramiques, polymère et composites. Le choix du matériau dépend de l'application spécifique et des propriétés, telles que la sensibilité piézoélectrique, la stabilité, la résistance mécanique, etc.

#### **a) Le cristal piézoélectrique**

La piézoélectricité est présente dans de nombreux cristaux, parmi lesquels on peut citer la tourmaline, les phosphates, les sucres et bien d'autres cristaux. Cependant, cet effet n'est pratiquement exploité que dans le quartz, qui est un matériau avec un coefficient piézoélectrique faible, mais avec des caractéristiques stables dans le temps, il est utilisé dans la fabrication de capteurs comme l'accéléromètre sismique et dans la plupart des montres mécaniques disponibles sur le marché [6].

#### **b) Céramiques piézoélectriques**

Les céramiques piézoélectriques sont des matériaux solides qui affichent des propriétés piézoélectriques significatives en raison de leurs structures cristallines spécifiques. Ces matériaux sont souvent utilisés dans une variété d'applications où la conversion entre l'énergie mécanique et électrique est nécessaire. Les céramiques piézoélectriques possèdent une structure cristalline régulière qui est essentiels pour le phénomène piézoélectrique. Des exemples courants de matériaux céramiques piézoélectriques comme PZT (titanate de zirconate de plomb), le BaTiO<sub>3</sub> (barium titanate) et le PMN-PT (plomb magnésium niobate-plomb titanate) [6-8].

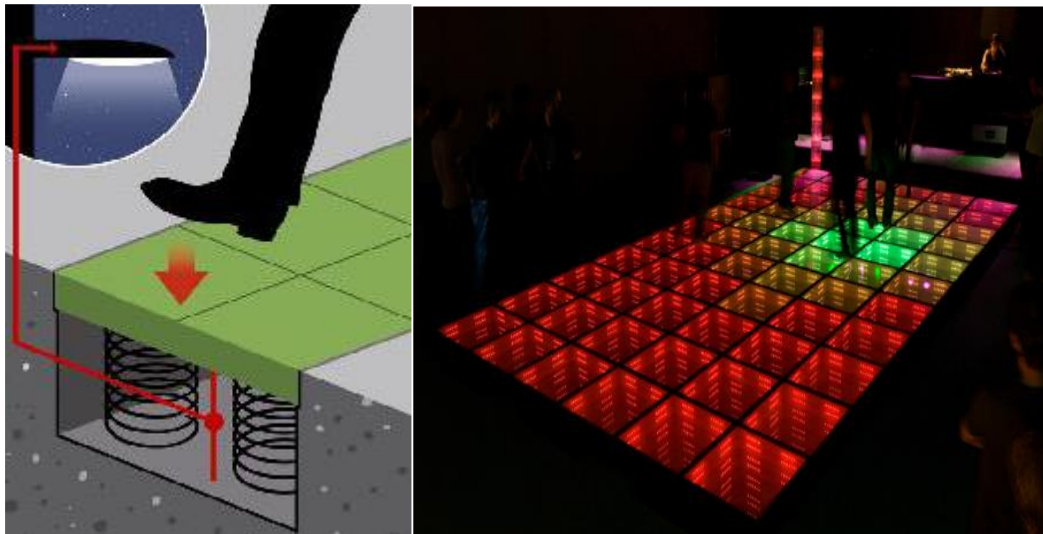
#### **c) Polymères piézoélectriques**

Les polymères piézoélectriques sont des matériaux polymères qui possèdent des propriétés piézoélectriques. Contrairement aux céramiques piézoélectriques, les polymères piézoélectriques sont généralement plus flexibles, légers et adaptés à des applications qui nécessitent une plus grande flexibilité allant des textiles intelligents aux capteurs portables et aux dispositifs interactifs. [11].

### **I.4 Récupération d'énergie**

La thématique de la récupération d'énergie est une thématique assez récente dans l'histoire des environnements intelligents : on peut considérer qu'elle a pris réellement son essor

après l'an 2000. De nombreuses études ont été menées par des chercheurs afin de développer des systèmes piézoélectriques qui ont la capacité de produire de l'énergie en captant la force d'éléments naturels qui nous entoure ou bien nos déplacements quotidiens. Pour cela différentes réalisations de concepts piézoélectriques sont mises en place en fonction des actions qu'ils subissent. Cela permettra aux systèmes de s'adapter et de fournir un maximum d'énergie mécanique reçu en un courant [9,10]. La figure I.5 montre la récupération d'énergie à partir d'une dalle piézoélectrique.

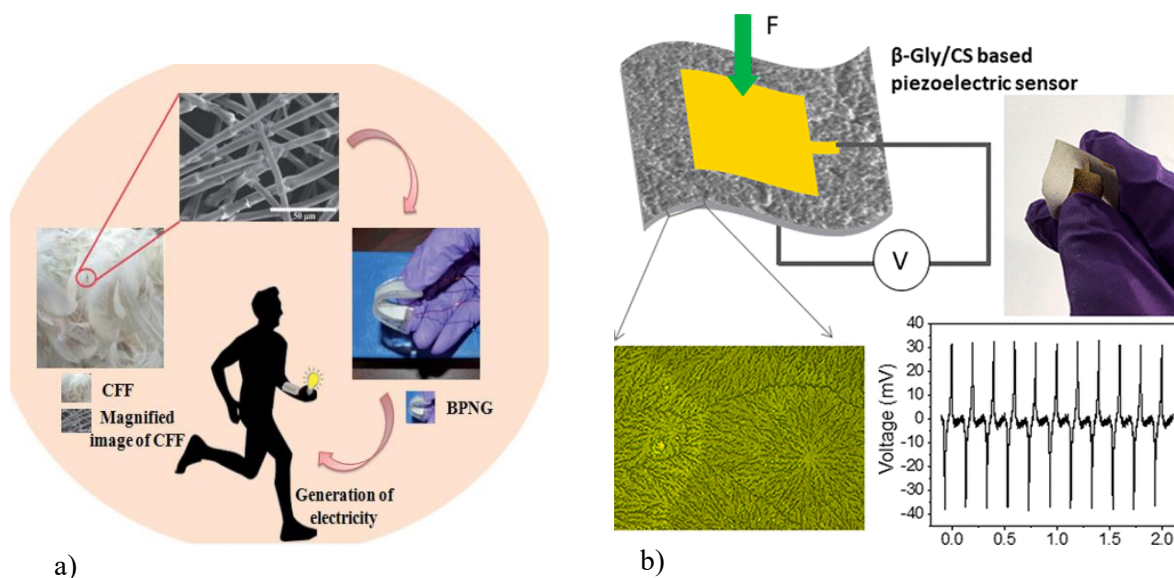


*Figure I.5 : Exemple de l'énergie récupérée par la force des pieds.*

#### **I.4. 1 Générateur piézoélectrique à base de biopolymères**

Dans le diagnostic médical, la qualité de l'image échographique dépend essentiellement des performances de la sonde ultrasonore. Les céramiques piézoélectriques, d'une diversité remarquable, peuvent posséder un coefficient piézoélectrique très élevé, pouvant atteindre parfois plusieurs centaines de PC/N, ainsi qu'un fort coefficient de couplage électromécanique. Cependant, leur rigidité n'est pas appréciable pour toutes les applications, notamment dans le domaine biomédical, où des matériaux plus souples, avec une impédance acoustique plus faible, seraient plus adaptés aux tissus biologiques. De plus, ces matériaux contiennent également des composants toxiques, et la synthèse de ces matériaux nécessite souvent une température élevée et un processus de polissage électrique. Cependant, il existe différents polymères piézoélectriques naturels, comme le collagène, la cellulose, la kératine ou la chitine, ces matériaux ont suscité un grand intérêt, ces dernières années, en raison de leur biocompatibilité, de leur nature renouvelable, de leur faible coût et de leur traitement simple à basse température

[7]. Leur faible constante élastique, leur flexibilité et leur plus faible impédance acoustique confèrent aux biopolymères un réel avantage par rapport aux céramiques pour nombre d'applications médicales, dans le domaine des « textiles intelligents » [10] ou encore pour des dispositifs souples pour des interfaces homme/machine [11]. Parmi les biopolymères permettant la réalisation d'une membrane piézoélectrique, la kératine et la chitosane (figure I.8). Leur coefficient piézoélectrique est nettement inférieur à celui du PZT et même de celui BaTiO<sub>3</sub> mais leur faible constante élastique et leur déformation peut être beaucoup plus importante, ce qui augmente en conséquence l'apparition des charges en surface [11].



**Figure I.6 :** Générateurs bio-piézoélectriques, a) à base de kératine de plume, b) à base de chitosane [12, 13].

## I.5 Généralités sur la kératine

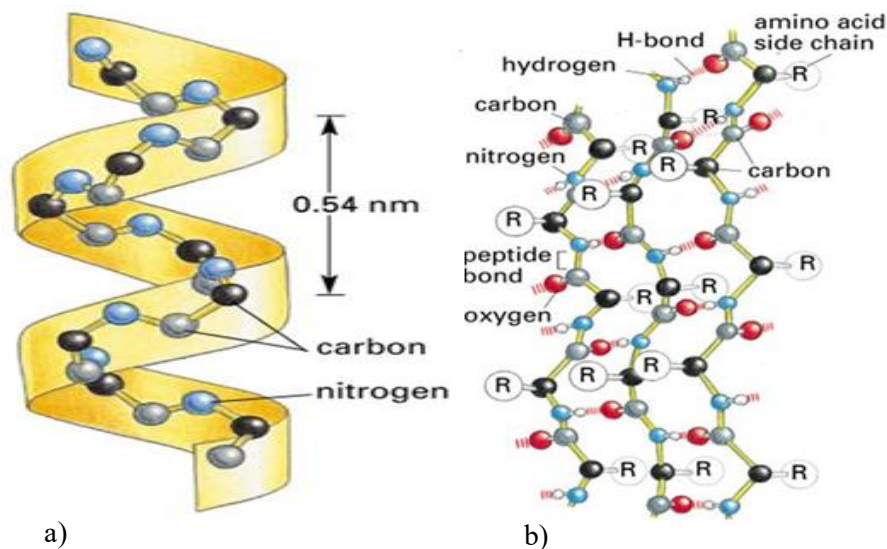
### I.5.1 Définition

La kératine est une protéine fibreuse qui est le principal composant structurel des cheveux, des ongles, des griffes, des plumes, des cornes et de la couche externe de la peau chez les animaux (figure I.7). C'est une protéine très résistante et insoluble dans l'eau, composée d'une combinaison d'acides aminés riches en cystéine, qui permettent la formation de ponts disulfures entre les chaînes polypeptidiques pour créer une structure solide et durable [14, 15].



**Figure I.7 :** Les sources naturelles de la matière kératinique.

La kératine joue un rôle important dans la protection et la défense de l'organisme contre les agressions extérieures telles que les chocs, les rayons UV, les infections et la déshydratation [14]. On trouve deux sortes de kératine : Il s'agit de la kératine molle et de la kératine dure. Le premier type de kératine se trouve dans les couches superficielles de la peau, et le second, on ne le trouve que dans les ongles, les plumes, la laine, les poils, les griffes et les cheveux [14-16].



**Figure I.8 :** Représentation schématique, a) d'une hélice  $\alpha$ , b) Le feuillet  $\beta$ .

Les chimistes distinguent deux types de kératine, alpha et bêta kératines [15] :

La kératine alpha à une forme hélice, on la retrouve généralement chez les mammifères. La kératine à une forme en feuillet  $\beta$ , présente chez les oiseaux et les reptiles, sa masse moléculaire est d'environ 40-50 kDa.

Dans une hélice  $\alpha$ , la structure primaire s'enroule sur elle-même puis elle se stabilise par des liaisons hydrogènes entre le groupement carbonyle (C=O) et le groupement amide (N-H). Le feuillet  $\beta$  se forme lorsqu'une chaîne polypeptidique se replie sur elle-même en formant une structure proche d'un accordéon par formation de liaisons hydrogène intra-chaines (figure I. 8).

### I.5.2 Propriétés et les applications de la kératine

La kératine est une protéine fibreuse naturelle qui possède des propriétés intéressantes pour diverses applications industrielles et biomédicales. En raison de sa biodégradabilité, de sa biocompatibilité et de sa non-toxicité, elle est utilisée dans la production de tissus et de pansements antibactériens, ainsi que dans les cosmétiques pour renforcer les cheveux et les ongles.

La kératine possède de très bonnes propriétés isolantes électriques qui se démontre est par la résistance élevée de la plume d'oiseau (la résistance électrique de la barbe est  $6.75 \times 10^{11}$  Ohms et celle du rachis est de  $8.13 \times 10^{11}$  Ohms). La constante diélectrique est égale à 1.7, inférieure à celle de polyamide époxyde. Donc les composites à base des déchets kératiniques peuvent être utilisés dans les composants électroniques qui nécessitent une résistance élevée et faible constante diélectrique comme les transistors [14].

La kératine possède des groupements fonctionnels (OH, SH, COOH, NH<sub>2</sub>) qui sont responsables de la fixation des métaux lourds (Cr, Pb) et de piéger les molécules volatiles comme le toluène et le butoxethanol, l'humidité et la filtration d'air. Ces groupements fonctionnels facilitent aussi la fabrication des biocomposites [14].

La kératine a des propriétés piézoélectriques, ce qui signifie qu'elle peut générer une charge électrique lorsqu'elle est soumise à une contrainte mécanique [12]. Cela est dû à la structure hélicoïdale complexe de la kératine, qui comporte des régions polarisées, créant ainsi un champ électrique lorsque la structure est déformée. La propriété piézoélectrique de la kératine est également utilisée dans des applications technologiques, telles que la fabrication de capteurs de pression et de dispositifs de stockage d'énergie [12].

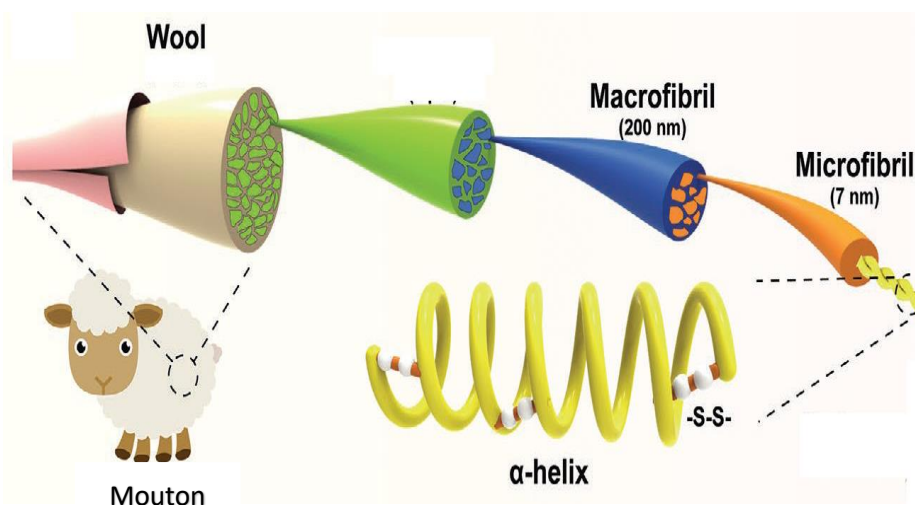
L'objectif de notre étude s'inscrit dans cette dernière propriété à la fois scientifique et environnementale qui consiste à extraire la kératine de la laine dans le but de fabriquer des générateurs de tension.

### I.5. 3. Sources de la kératine

La kératine est présente dans les tissus durs et protecteurs de nombreux animaux, notamment les cheveux, les ongles, les poils, les plumes, les cornes, les griffes et les sabots. Par conséquent, les principales sources de kératine sont les animaux, qu'ils soient terrestres ou marins. Dans ce travail en s'intéressant aux fibres de laine comme la matière de base pour extraire la matière kératinique.

#### a) Fibres de laine

La laine est une fibre naturelle provenant de la toison de certains animaux, principalement les moutons. Les molécules de kératine dans la fibre de laine sont arrangées en longues chaînes protéiques appelées fibrilles, qui sont ensuite regroupées en faisceaux fibreux. Ces faisceaux constituent une masse cellulaire de forme conique. Cette organisation particulière confère à la fibre de laine ses propriétés physiques et mécaniques uniques.



*Figure I.9 : la structure des fibres de laine [16].*

La laine est principalement composée de kératine à hauteur d'environ 97%, tandis que les 3% restants sont constitués de lipides (2%) et de sels minéraux (1%). En raison de sa composition, la laine est considérée comme une protéine fibreuse [17]. La morphologie de la laine varie en fonction de l'animal d'origine, mais généralement, elle est composée de trois parties principales : la cuticule, le cortex et la moelle (figure I.10) [16 -18]

- **Cuticule**

La cuticule compte environ 10 % de la masse totale de la fibre de laine, elle contient des acides gras qui recouvrent toute la surface de la membrane. La cuticule est responsable de caractère hydrophobe marqué. En plus, c'est cette partie externe qui lui confère sa résistance aux agressions chimiques et environnementales [15].

- **Le cortex**

Le cortex de la fibre de laine est la couche intermédiaire qui représente la plus grande partie de la fibre, environ 86,6% de la fibre. Cette couche est responsable de la majorité des caractéristiques mécaniques de la fibre, comme l'élasticité [15]

- **La moelle**

La moelle est la couche centrale de la fibre de laine. Elle est constituée de cellules mortes et arrondies qui sont plus petites que les cellules corticales. La moelle peut être absente ou très petite chez certaines races de moutons [15].

#### **I.5.4 Extraction de la kératine de laine**

Pour extraire la kératine des déchets kératiniques, il est nécessaire de modifier la structure de la kératine en rompant les liaisons intramoléculaires qui la stabilisent, comme les ponts disulfures et les liaisons de moindre énergie comme les liaisons hydrogènes ou de Van der Waals, tout en préservant les liaisons peptidiques. Différentes méthodes d'extraction de la kératine sont décrites dans la littérature, notamment la réduction, l'oxydation, l'hydrolyse alcaline et l'utilisation de liquides ioniques [18, 19].

#### **I.6. Renforcement de la matrice kératine**

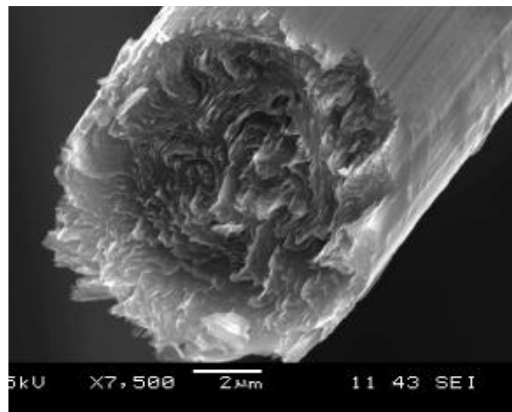
Les films de kératine sont des partenaires intéressants pour de nombreuses applications. Cependant, leur utilisation est limitée par leurs faibles propriétés mécaniques et électriques. Ces propriétés sont dépendantes des macromolécules constituant les films et de leur organisation structurale, comme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

Pour améliorer les propriétés des films, certaines équipes proposent une réticulation chimique des chaînes de kératine ou un renforcement de ces films pour fabriquer des matériaux

composites qui seront mieux adoptés à certaines applications. Parmi les renforts les plus utilisés, les fibres de carbone.

### I.6.1 Définition et propriétés des fibres de carbone

Les fibres de carbone sont des filaments minces avec un diamètre de 10  $\mu\text{m}$  faites de carbone élémentaire contenant au moins 92% de carbone, moins de 10% d'azote, environ 1% d'oxygène et moins de 1% d'hydrogène. Au niveau atomique, une fibre de carbone présentant une structure cristalline graphitique imparfaite disposée le long de l'axe de la fibre. La fibre de carbone tire ses propriétés de celle du graphite, possédant de très fortes propriétés mécaniques, la résistance pouvant atteindre entre 200 et 300 GPa, une faible densité (1.7 à 1.9), une bonne stabilité thermique et chimique, une bonne conductivité thermique et électrique effet grâce à ces caractéristiques, ces fibres sont utilisées dans de nombreux composites (l'industrie aéronautique et spatiale). Les fibres de carbone sont constituées de molécules non polaires, autrement dit la surface des fibres de carbone est hydrophobe et ce caractère provient du processus de fabrication qui consiste l'étape de carbonisation à haute température [22].



*Figure I.10 : Micrographie MEB d'une fibre de carbone.*

## I.7. Assouplissement de la matrice polymère

### I.7.1 plastification

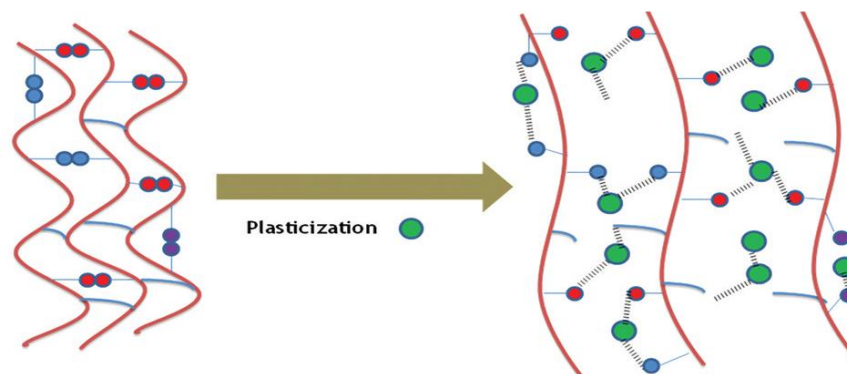
La plastification est une technique généralement utilisée pour améliorer la flexibilité, l'élongation à la rupture ou la durabilité des polymères. L'utilisation des plastifiants se trouve partout : les jouets, les plastiques alimentaires, les matériaux pour l'automobile ou les revêtements, tous les plastiques à usage flexible ou encore les cosmétiques [11].

L'introduction de plastifiant dans une matrice polymère peut se faire de deux manières différentes. La première consiste à immerger un film polymère dans le plastifiant liquide qui diffuse dans la matrice. Cette méthode est cependant peu précise car il est difficile d'estimer quelle concentration de plastifiant a été ajoutée à la matrice. La seconde méthode est l'incorporation directe du plastifiant dans le polymère dissous dans un solvant avant ou pendant sa mise en forme [23].

### I.7.2. Plastification de la kératine par le glycérol

Le glycérol ( $C_3H_8O_3$ ) est un additif couramment utilisé dans des domaines aussi variés que la cosmétique, la pharmaceutique et l'alimentation, mais il trouve également de nombreuses applications dans l'industrie, où il est largement utilisé pour ses propriétés de plastifiant.

Le glycérol possède des propriétés physico-chimiques polyvalentes et uniques. Chimiquement, c'est une molécule faiblement volatile soluble dans l'eau et les alcools aliphatiques [21].



*Figure I. 11 : Mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire [21]*

La diffusion de glycérol (figure I.11) entre les chaînes polypeptidiques de la kératine permet de rompre les liaisons hydrogènes inter-chaînes et créer de nouvelles liaisons hydrogènes kératine/plastifiant. Cela va augmenter d'une façon importante la mobilité des chaînes macromoléculaires engendrant l'augmentation de la résistance à la traction et la flexibilité [21].

### I.8 La Polarisation des matériaux piézoélectriques

Le phénomène piézoélectrique apparaît par la déformation mécanique du dipôle élémentaire de la maille cristalline. Le matériau piézoélectrique est très souvent sous forme poly-cristalline, que ce soit en massif ou en couches minces. Ainsi, à l'état naturel ou après

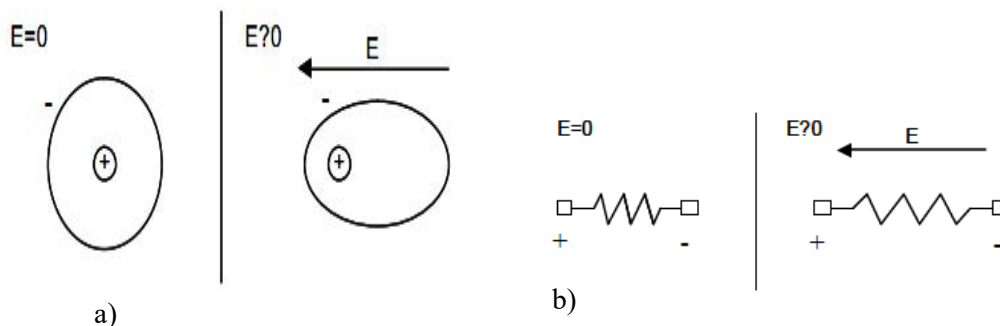
élaboration, les dipôles électriques sont orientés de façon aléatoire et le matériau ne présente aucun effet piézoélectrique. Pour ce faire, il est nécessaire de procéder à une étape dite la polarisation qui consiste à appliquer un champ électrique intense afin d'orienter les polarisations des microcristaux dans la même direction.

### I.8.1 Phénomène de polarisation

L'effet de la polarisation diélectrique avait été découvert par Michael Faraday en 1837. On distingue plusieurs type de polarisation électronique (optique), ionique (atomique), dipolaire, interfaciale (ou du type Maxwell-Wagner et Sillars); celles-ci peuvent coexister ou apparaître séparément.

#### I.8.1.1 Polarisation électronique

L'application d'un champ électrique sur le diélectrique induit un léger déplacement du nuage électronique de l'atome par rapport à son noyau. Un dipôle est alors créé. Cette polarisation intervient pour des fréquences supérieures aux fréquences optiques (de l'ordre de  $10^{15}$  Hz c'est à dire l'ultra-violet lointain) (figure I.12. a)



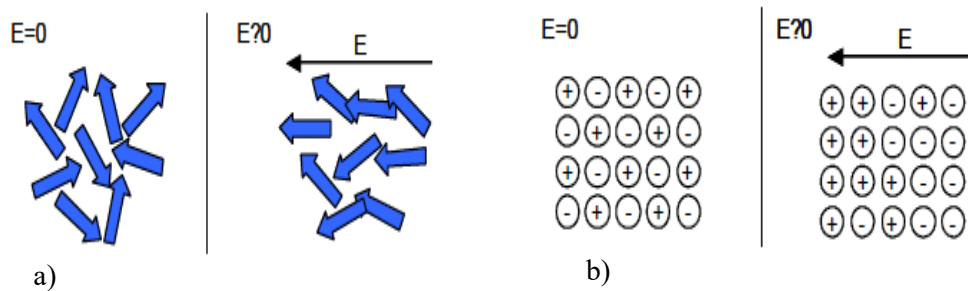
**Figure I.12 :** a) Polarisation électronique, b) polarisation ionique [24].

#### I.8.1.2 Polarisation ionique (ou polarisation atomique)

L'application d'un champ électrique sur un diélectrique induit un déplacement des ions positifs par rapport aux ions négatifs. Cette polarisation intervient pour des fréquences inférieures ( $f < 10^{12}$  Hz) (figure I.12.b).

### I.8.1.3 Polarisation dipolaire (ou polarisation d'orientation)

L'application d'un champ électrique sur un diélectrique induit l'orientation des dipôles dans le sens du champ électrique. Cette polarisation intervient pour des fréquences inférieures au Giga Hertz (figure I.13.a)



**Figure I.13 :** a) Polarisation dipolaire, b) polarisation d'électrode [24].

### I.8.1.4 Polarisation d'électrode (polarisation de charge d'interface)

L'application d'un champ électrique sur un diélectrique induit un déplacement de charges mobiles. Ce déplacement a pour effet l'accumulation de charges au voisinage des électrodes. Cette polarisation intervient pour des fréquences inférieures au kilo Hertz (figure I.13.b).

## **Chapitre II : Procèdes expérimentaux et techniques de caractérisation**

Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans la première, nous détaillerons le protocole de synthèse utilisé pour l'extraction de la kératine à partir de la liane, la réalisation des biocomposites kératine/fibres de carbone et la plastification des films obtenus par le glycérol. Ensuite nous présenterons les procédures essentielles pour la fabrication des microgénérateurs piézoélectriques pour la récupération d'énergie. La deuxième partie sera consacrée à la présentation des différentes techniques de caractérisations utilisées pour explorer les propriétés chimiques et électriques des matériaux élaborés.

## II. 1. Procède expérimentaux

### II.1.1 Les matériaux

#### *Le choix de la matrice*

Dans ce travail, nous nous sommes basés sur la laine du mouton comme source pour extraire la matière kératinique. Ce choix est justifié par le fait que c'est la matière la plus utilisée, qui possède plus de 95% de kératine, de plus, elle se trouve en abondance sur le marché [25].

#### *Le choix du renfort*

Pour renforcer la matrice kératine et améliorer la réponse de nos dispositifs, nous avons utilisé les fibres de carbone fonctionnalisées broyées.

### II.1.2. Produits chimiques utilisés.

Dans ce travail nous avons opté pour une méthode écologique afin d'extraire la kératine de laine du mouton, pour cela nous avons utilisé l'Hydroxyde de sodium (NaOH) et le glycérol pour plastifier les films élaborés.

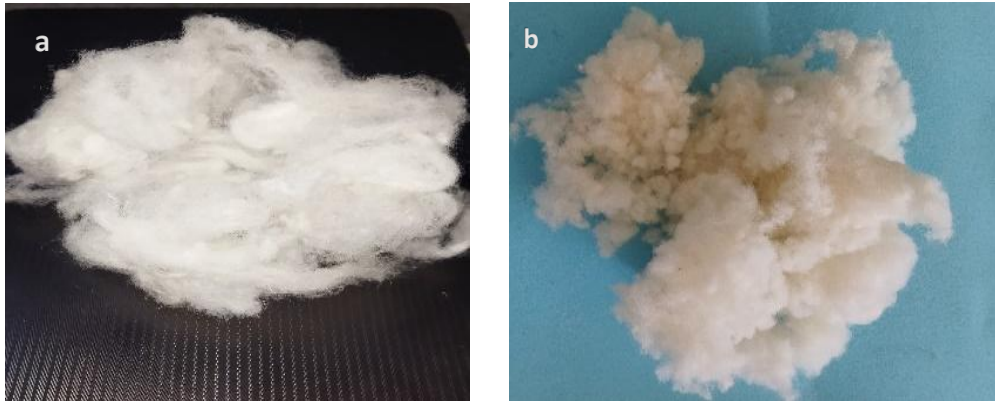
*Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés dans la synthèse.*

Nom commerciale	Formule chimique	Masse molaire (g /mol)	Etat physique	Pureté (%)	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )
Hydroxyde de sodium	NaOH	40.00	Solide	98%	2.13
Glycérol (Plastifiant)	C3H8O3	92.10	Visqueux	98 %	1.26

## II. 2. Procède d'extraction de la kératine

### II.2.1 Préparation de la laine

La laine est pleine d'impuretés pour cela nous avons effectuée plusieurs lavages avec un détergent et rincées abondamment à l'eau. Ensuite nous avons séché la laine à l'air libre. Afin de faciliter la manipulation de la laine, nous l'avons coupé en fibres très courte environ 1 mm en utilisant longueur des ciseaux (figure II.1).

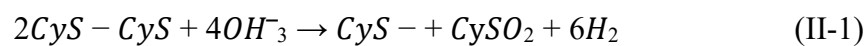


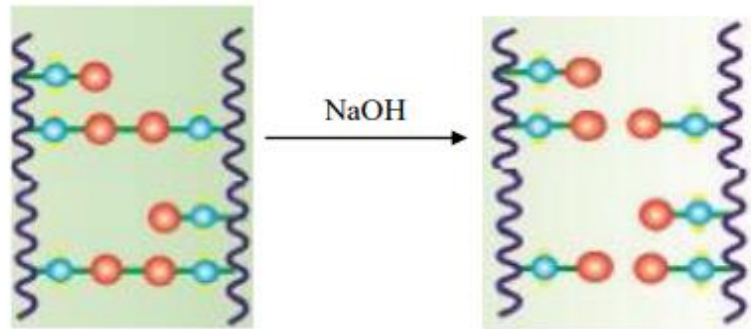
*Figure II. 1 : Image de la laine, a) avant découpage, b) après découpage.*

### II.2.2 Méthode d'extraction de la kératine

Il existe plusieurs méthodes d'extraction de la kératine. Dans notre travail nous avons utilisé l'hydrolyse alcaline par NaOH. Le choix de cette méthode est lié directement aux travaux qui ont été faits sur la kératine ainsi que la disponibilité de ce produit chimique qui n'est pas toxique [25].

La solution de NaOH diffuse à l'intérieur de la fibre de laine et engendre la rupture des ponts de cystines selon l'équation suivante [26] :

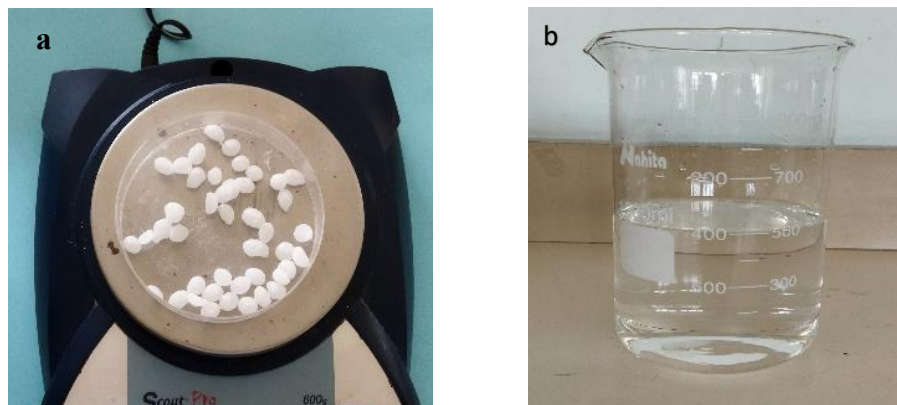




*Figure II.2 : Traitement alcalin de la laine du mouton*

### a) Préparation de la solution de NaOH

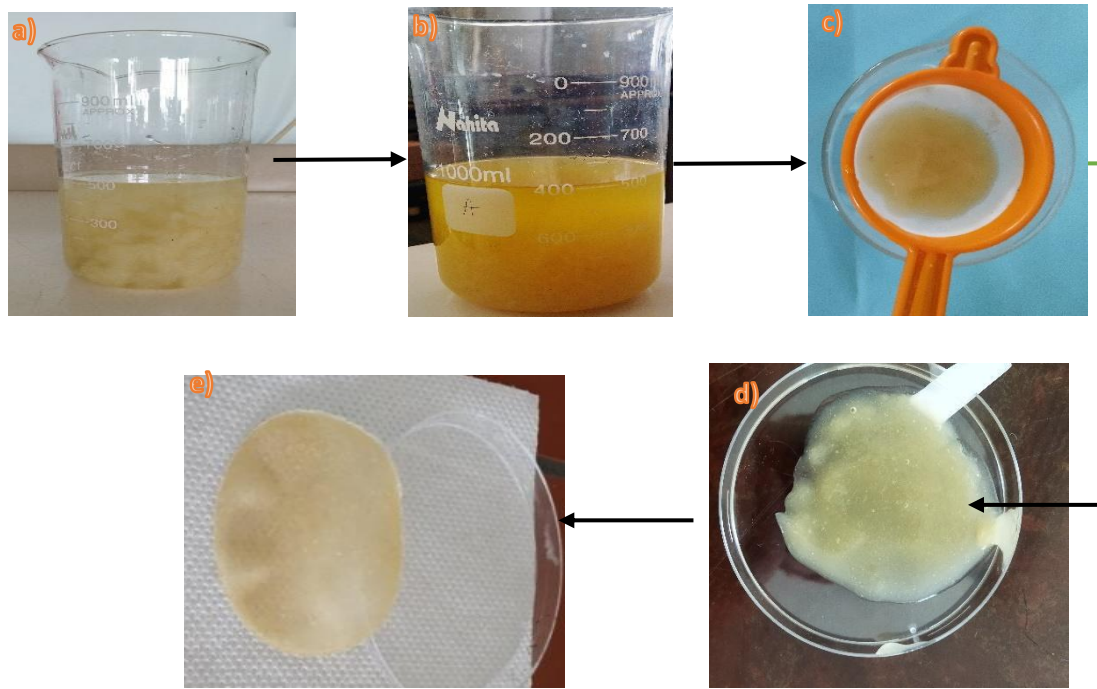
Premièrement nous avons préparé la solution de NaOH (2%). Pour cela, nous avons mis dans un bécher une masse de 10g de NaOH dans 500ml d'eau distille sous l'agitation pendant 10 minutes pour assurer une bonne homogénéité (figure II.3).



*Figure II. 3 : NaOH , a) sous forme de pastille, b) sous forme de solution*

### b) Préparation de la solution kératine

La solution de la kératine pure a été préparée en introduisant 10g de poudre de laine dans 500 ml de solution NaOH pendant 2 heures de temps dans une étuve réglée à 60 °C (figure II. 4.a). A la fin de l'expérience, nous avons obtenu un produit gélatineux d'une couleur jaune, ce qui indique que NaOH attaque les fibres de laine. Cette couleur jaune provient des acides gras qui se trouvent à la surface de la cuticule (figure II.4.b).



**Figure II.4:** Les étapes de la formation de la kératine, a) immersion des fibres de la laine dans la solution NaOH (2%), b) après 2 heures de temps dans une étuve réglée à 60 °C, c) filtration la solution de la kératine, d) le gel de la kératine obtenu, e) le film de kératine obtenu après le séchage.

Le gel obtenu a été filtré et rincé avec l'eau distillée jusqu' à ce que le pH soit neutre (figure II c). Le produit obtenu a été bien écrasé en utilisant la passoire pour éliminer les fibres qui ne sont pas éclatés (figure II. d). Pour fabriquer des films de kératine nous avons déposé 25 g de la solution de la kératine dans des boîtes pétri et séché à l'aire libre pour le séchage (figure II.4. e).

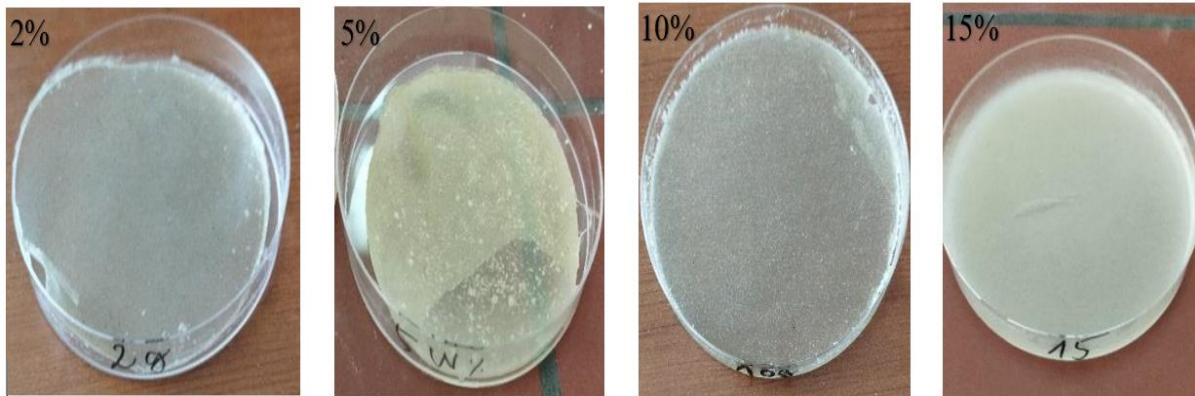
L'opération d'extraction de la kératine a été répétée trois fois afin d'avoir la quantité nécessaire pour élaborer les films.

### II.2. 3. Plastification de la matrice kératine

Les films de kératine obtenus après séchage sont fragiles et cassants et la plastification apparaît comme une bonne solution pour les rendre flexibles. Pour cela, nous avons choisi le glycérol pour assouplir la matrice kératine en raison de sa qualité de plastification reconnue.

Dans un premier temps, nous avons mélangé dans un bécher une quantité de 98 g de la solution de kératine et 2 g de glycérol de 2% en poids, Ensuite le mélange est soumis à une agitation magnétique à 60 °C pendant 1 heure. Enfin nous avons reparti équitablement la solution dans 4 boîtes pétris. Avec la même procédure, nous avons réalisé les mélanges à

différents pourcentages (kératine/glycérol : 5%, 10%, 15%). Puis, les mélanges obtenus pour chaque concentration après l'agitation sont versés séparément dans des boîtes pétris et séchés à température ambiante. La figure II.5 montre les films obtenus après le séchage.



*Figure. II. 5. Films de kératine plastifiés par le glycérol.*

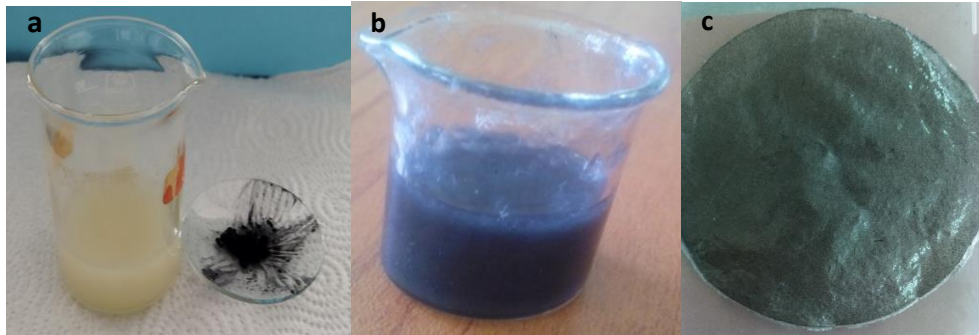
La figure II. 5 illustre les photographes des différents films élaborés après le séchage. Nous avons remarqué que le film kératine /2wt% Gly présente une bonne flexibilité d'aspect plastique souple et transparent. Le film kératine/ 5wt% Gly est flexible mais il est fragile et transparent, le film kératine/10wt% et 15 wt% Gly apparaissent comme une pâte visqueuse.

### II. 3. Renforcement de la matrice kératine

Pour renforcer la matrice kératine et améliorer la réponse de sortie nous avons incorporé des fibres de carbone fonctionnalisées par la méthode dite « mélange en solution ».

#### II.3.1 Fabrication des films biocomposites kératine/ FC non plastifiées

La méthode utilisée pour réaliser les films biocomposite consiste à mélanger une quantité de 25 g de la solution kératine et 0.05 g de fibres de carbone fonctionnalisées, cette masse correspond à 0.2 % de fibres de carbone. La solution finale a été obtenue par le mélange des trois phases sous agitation douce à une température de 60°C pendant une heure (figure II.6).



**Figure II.6 :** Préparation des biocomposites à matrice kératine, a) et b) incorporation des fibres de carbone dans la solution de la kératine, c) le film obtenu après le séchage

### II.3.2 Fabrication des films biocomposites kératine/ FC plastifiés

Pour réaliser un film plastifié et renforcé par des fibres de carbone, nous avons mélangé 25 g de la solution de kératine, 0.05 g de fibres de carbone fonctionnalisées et 2 g de Gly. La solution finale a été obtenue par le mélange de trois phases sous agitation douce à une température de 60°C pendant une heure. Ensuite nous avons versé la solution agitée dans la boîte pétrie. Le séchage du film a été effectué à la température ambiante (figure II. 7)

Tout d'abord, on constate que le film de Kératine/ 0.2% FC d'une couleur noir et homogène cela s'explique par la bonne dispersion des fibres de carbone dans la matrice. Mais nous avons remarqué que le film est cassant en flexion. Gly



**Figure II.7 :** Film kératine avec glycérol et fibre de carbone.

K : kératine

FCF : fibre de carbone fonctionnalisé

Gly : Glycérol

Le film plastifié (kératine/0.2% FC/2% wt Gly) ayant une bonne flexibilité et d'aspect plastique (figure II.7.b).

#### II.4. Application pour la récupération d'énergie

Afin de réaliser les caractérisations diélectrique, piézoélectrique et la récupération d'énergie des matériaux, nous avons réalisé des structures de type condensateurs plans, nous pouvons aussi les considérer comme des structures Métal-Isolant-Métal (MIM).

Dans ce travail nous avons réalisé 4 condensateurs plans selon les 4 matériaux que nous avons élaborés (tableau II.1).

**Tableau II.2** : les structures réalisées

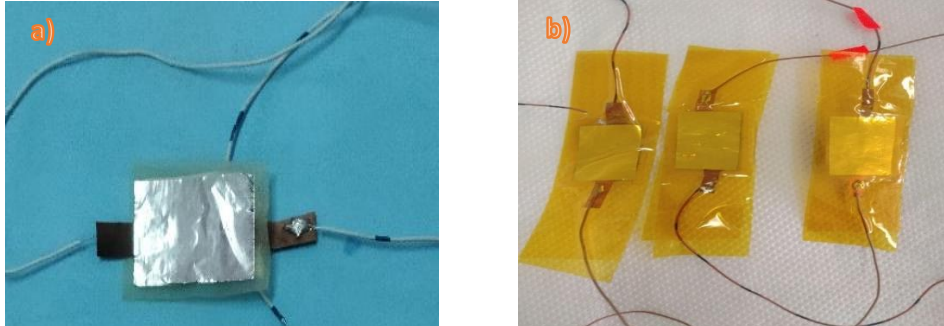
Les structures fabriquées	Types de la couche active
Structure 01	Kératine pure
Structure 02	Kératine/ 2%wt Gly
Structure 03	Kératine/0.2% FC
Structure 04	Kératine/0.2% FC /2% wtGly

La figure II.8 représente les capteurs piézoélectriques utilisés comme des mini-générateurs de piézoélectrique pour la récupération d'énergie.

Le procédé d'élaboration de ces capteurs comporte six étapes :

- La première consiste à couper 8 rectangles de papier d'aluminium d'une surface (2cm x 3 cm) qui vont servir comme des électrodes pour nos structures.
- La deuxième étape consiste à couper les matériaux élaborés d'une surface (2.5 cm x3.5cm).
- La troisième étape sert à insérer les films découpés entre deux électrodes en aluminium et souder des fils électriques sur chaque électrode (figure II. 8. a).
- La quatrième étape, consiste eu la polarisation de structures élaborées précédamment.
- La cinquième étape consiste à effectuer les caractérisations diélectriques.
- La sixième étape, est la protection des échantillons par un papier plastique autocollant (figure II. 8.b)

- La septième étape consiste à effectuer des tests de récupération d'énergie des capteurs piézoélectriques polarisés.

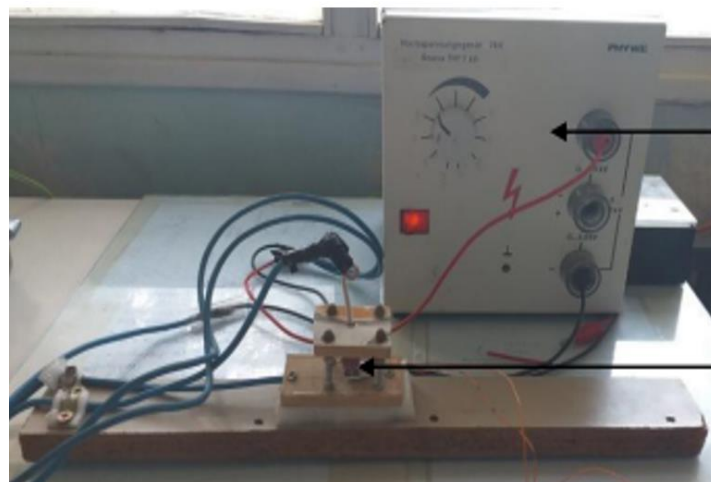


*Figure II.8 : Photographies des capteurs élaborés.*

#### II.4.1 Processus de la polarisation à l'air libre

Après avoir préparé les échantillons, on passe à l'étape de la polarisation. Pour cela, on place l'échantillon entre deux armatures à l'air libre reliées à un générateur de tension continue puis on augmente l'intensité de la tension jusqu'à ce que le champ électrique de polarisation est atteint et on laisse le film sous cette tension pendant deux heures (figure II.9). Le champ électrique dépend de l'épaisseur du film et de la tension appliquée, dans notre cas  $E = 52 \text{ kV/cm}$ .

La polarisation des dispositifs est une étape nécessaire pour aligner les dipôles à l'intérieur des matériaux dans la même direction. Le processus de la polarisation électrique consiste à appliquer une haute tension pour orienter les dipôles suivant la direction du champ électrique créé par la tension appliquée.



*Figure II.9 : Processus de polarisation des échantillons à l'air libre.*

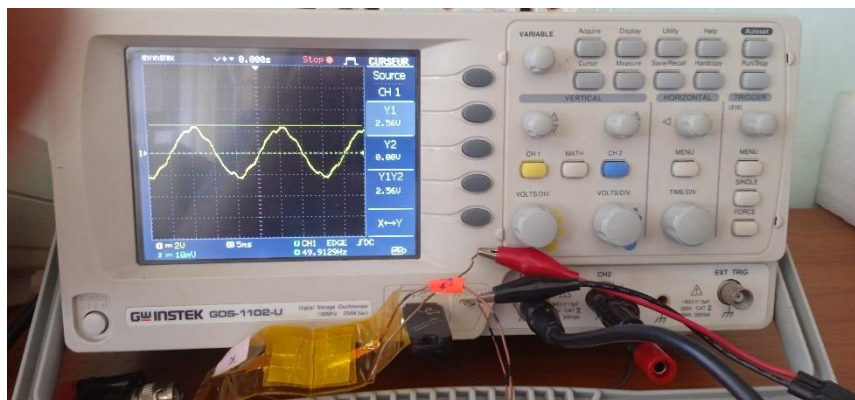
#### II.4.2. Mesure de la permittivité et des pertes diélectriques

La mesure de la permittivité «  $\epsilon$  » et les pertes diélectriques en fonction de la fréquence donne des informations sur la qualité ainsi que la stabilité des propriétés d'un matériau. Pour cela, nous mesurons la capacité ainsi que les pertes diélectriques pour les capteurs élaborés en utilisant l'impédance mètre, les mesures sont réalisées dans une gamme de fréquence allant de 100 Hz à 1MHz.

#### II.4.3. Méthodes de récupération d'énergie

Après avoir polarisé et protégé les capteurs piézoélectriques par un scotch isolant en polyamide, plusieurs tests ont été réalisés afin d'évaluer l'énergie récupérée en fonction de la contrainte manuelle appliquée sur chaque capteur piézoélectrique. Nous nous sommes intéressés aussi à l'étude comparative de la réponse de nos matériaux élaborés et de voir l'effet de l'ajout des fibres de carbone fonctionnalisées dans la matrice kératine.

Pour cette raison, nous avons utilisé l'oscilloscope pour visualiser la tension générée pour chaque capteur élaboré sous l'effet de la déformation de chaque capteur élaboré (figure II. 10).



*Figure II.10: Photographie du dispositif de mesure pour la récupération d'énergie.*

## II.5 Caractérisations des matériaux piézoélectriques

La caractérisation du matériau piézoélectrique réalisé représente une partie importante dans la fabrication du capteur utilisé dans ce mémoire. En effet, afin que le capteur fonctionne correctement, il est nécessaire de s'assurer que le matériau fabriqué soit de bonne qualité.

### II-5.1 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-visible est une technique analytique quantitative non destructive qui permet de caractériser une molécule en identifiant ses groupements fonctionnels. La spectrométrie d'absorption UV visible repose sur les transitions d'électrons de valence qui passent d'un état fondamental à un état excité après absorption d'un photon dans l'UV visible. Cette transition s'accompagne de changements de niveaux rotationnels et vibrationnels. Elle requiert une énergie assez forte qui correspond aux longueurs d'onde UV visible. Le domaine de longueur d'onde de l'UV se situe entre 10 nm à 400 nm, celui du visible se situe entre 400 nm à 800 nm [28].

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

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

$$A = -\log(I/I_0) = -\log T = \varepsilon l C \quad (\text{II.2})$$

Avec :  $T = I/I_0$  : Est la transmittance de la solution.

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

$\varepsilon$  : Est le coefficient d'extinction molaire en (L.mol<sup>-1</sup> .cm<sup>-1</sup>).

C : Est la concentration molaire de la solution (L/mol)



*Figure II.11 : Spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU UV-1800.*

### II.5.2 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IR est une technique d'analyse permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans un échantillon et d'en caractériser les groupements moléculaires afin d'obtenir de nombreuses informations sur la conformation et les éventuelles interactions.

Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé dans la gamme de longueur d'onde du spectre infrarouge ( $2.5\mu\text{m} < \lambda < 50\mu\text{m}$ ). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présentant dans le matériau. Lorsque la fréquence du champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons [30].

L'appareil utilisé est un spectromètre IRTF de type IRAffinity-1S sa gamme spectrale s'étend de 7800 à 350  $\text{cm}^{-1}$  et la résolution maximale est de 0,5  $\text{cm}^{-1}$ .



*Figure II.12 : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier de type IRAffinity-1S.*

### II.5.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique d'imagerie de surface à haute résolution et à fort grossissement d'un échantillon en balayant sa surface avec un faisceau d'électrons focalisé. Lorsque la source d'excitation frappe l'échantillon, elle produit divers signaux, appelés signaux diffusés, que le microscope électronique à balayage tente de capter et de traduire en une image. Dans cette technique, ce sont les électrons secondaires ou rétrodiffusés qui permettent de constituer l'image qui reflète les détails topographiques de la surface de l'échantillon. Le MEB est une technique de microscopie avancée qui a permis de réaliser des avancées significatives dans de nombreux domaines de la science. Il continue d'être une méthode précieuse pour l'étude des propriétés des matériaux à l'échelle nanométrique.



*Figure II.13 : Microscopie Electronique à Balayage de type Philips ESEM XL.*

### II. 5. 4. La spectroscopie d'impédance

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

Les valeurs du constant diélectrique sont ensuite calculées en utilisant l'équation suivante :

$$\varepsilon_r = C * \varepsilon_0 * e * s \quad (\text{II.3})$$

- $\varepsilon_r$  : la permittivité relative au matériau
- C : est la capacité mesurée(F).
- e : épaisseur de film de kératine
- S : est la surface de l'électrode
- $\varepsilon_0$ : est la permittivité du vide  $8.85 * 10^{-12} \text{F/m}$



*Figure II.14 : Impédance mètre de type HP 4284A.*

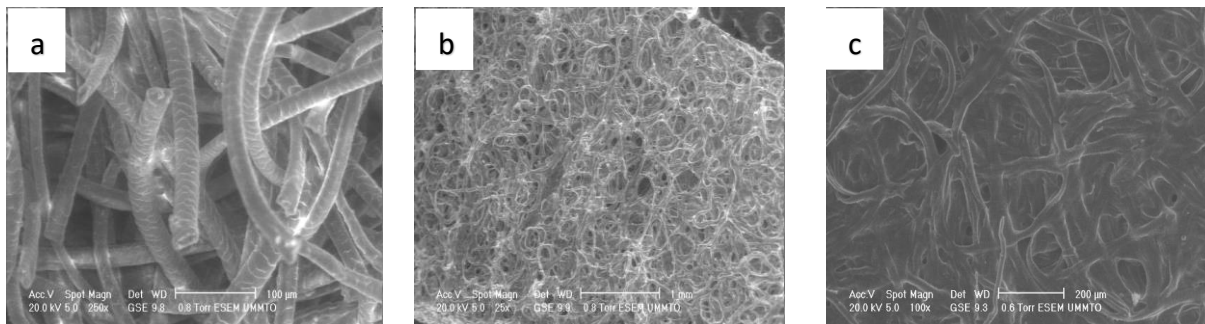
## **Chapitre III : Résultats et discussion**

Ce chapitre sera consacré à la présentation des résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation, morphologiques et structurels des films de kératine, kératine/2%wtGly et leurs biocomposites (kératine/0.2% FC et kératine/0.2 FC/2%wtGly). Enfin, nous présentons l'énergie récupérée par les générateurs piézoélectriques flexibles après l'application d'une déformation manuelle.

### III. 1 Caractérisation par microscopie électronique à balayage

#### III.1.1 Caractérisation morphologiques de la kératine

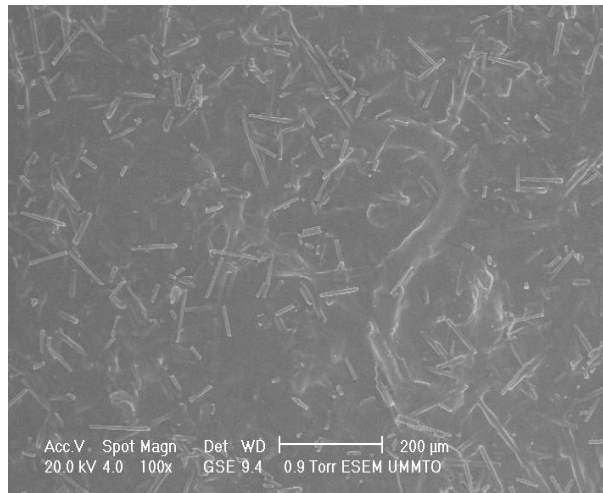
La figure III.1 illustre les clichés MEB des fibres de laine, le film de kératine après l'hydrolyse et kératine/2wt%Gly. Le cliché MEB les fibres de laine brute découpés (figure III.1. a) montre l'apparition des écailles sur la cuticule. Après l'hydrolyse alcaline, la surface du film obtenue est poreuse (figure III. 1. b). Après l'ajout du glycérol, le film présente une très bonne morphologie et ne présente pas des pores comme le film de kératine non plastifié (figure III. 1. c). Ce qui confirme la présence des interactions chimiques entre les chaînes polypeptidiques de la kératine et le glycérol ajouté.



**Figure III.1 :** Images MEB, a) fibre de laine, b) film de kératine non plastifié, c) film kératine plastifié

#### III.1. 2 Caractérisations morphologiques du film de kératine renforcé par FC

La figure III.2 représente le cliché de la surface du film kératine/ 0.2% FC. On constate que le film ne présente pas d'important agglomérat de fibres de carbone, ce qui confirme la bonne état de dispersion des fibres de carbone fonctionnalisés dans la matrice kératine, il apparaît clairement que la surface n'est pas poreuse cela s'explique par les fibres de carbonique de petites tailles qui sont bien trempées dans la matrice kératine [21].



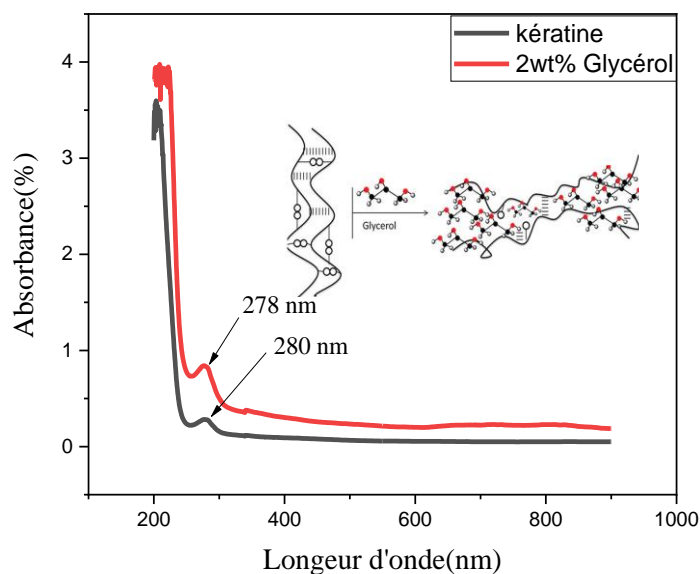
*Figure III.2 : Images MEB du film kératine/0.2 % FC*

## III. 2 Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

### III. 2. 1 Spectre UV-Visible de la kératine et 2wt%Glycérol

L'analyse des films par la spectro UV-Vis (Figure III. 3) montre que le film de kératine et le film plastifié possèdent une forte absorbance dans le domaine UV (<390 nm). L'absorption des protéines dans ce domaine est liée à la présence de systèmes d'espèces conjuguées susceptibles de résonance électronique, telles que les liaisons peptidiques (200-250 nm), le tryptophane et les histidines ou les acides aminés aromatiques comme la phénylalanine et la tyrosine. Le glycérol est une molécule polaire qui peut former des liaisons hydrogène avec les groupes fonctionnels polaires de la kératine tels que les groupes hydroxyle (-OH), les groupes amine (-NH<sub>2</sub>), et les groupes carboxyles (-COOH).

D'après les résultats UV-Visible, le glycérol ayant une capacité d'interagir avec les résidus d'acides aminés polaires de la matrice kératine par des liaisons hydrogène [21].



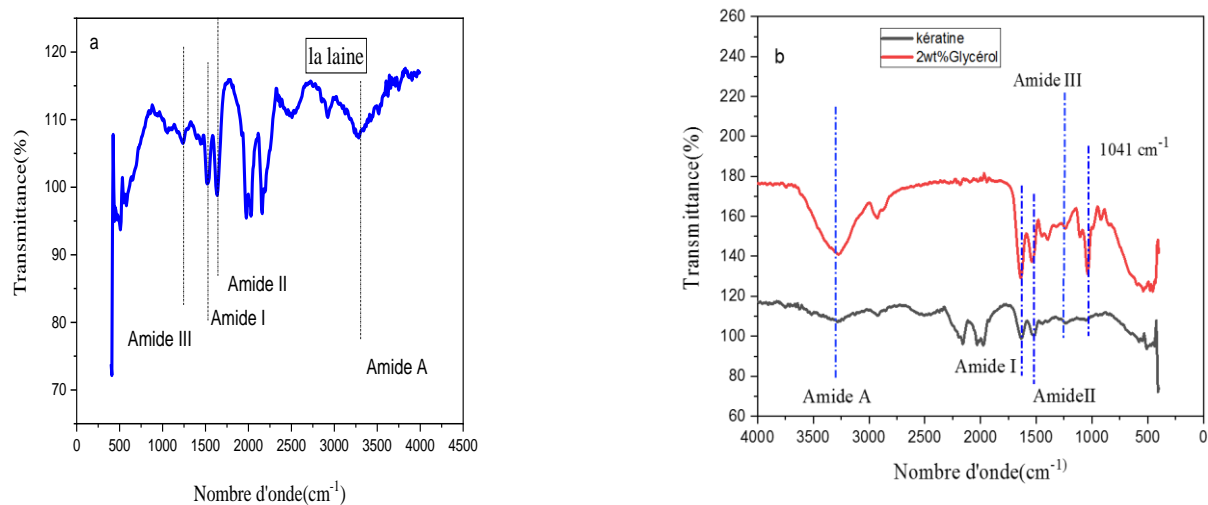
*Figure III. 3 : Spectre d'absorption UV-Visible de la kératine*

### III. 3 Caractérisation par spectroscopie FTIR

L'analyse par spectroscopie FTIR nous a permis de détecter des nouvelles liaisons dans les films et de voir l'influence de l'ajout du glycérol et des fibres de carbone fonctionnalisées sur vibration des liaisons chimiques qui existent déjà dans le film de kératine à travers la variation de leur fréquence et de leur intensité.

#### III.3. 1 Caractérisation FTIR de la kératine et kératine/ 2wt% Glycérol

La figure III. 4 représente les spectres FTIR de la laine, du film de kératine et du film flexible kératine/2wt% Gly. On observe probablement des caractéristiques communes dans les spectres elles correspondent à celles des protéines telles que l'étirement C = O à 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  (Amide I), la flexion N-H à 1600-1500  $\text{cm}^{-1}$  (Amide II) ainsi que l'étirement C-N dans la gamme 1230-1300  $\text{cm}^{-1}$  (Amide III) et la bande de l'Amide A, centrée autour de 3268  $\text{cm}^{-1}$ , liée aux groupements d'élongation OH [21-27].



**Figure III.4 :** Spectre FTIR a) de la laine b) du film de kératine plastifié et non plastifié

Le tableau III.1 illustre la position des bandes d'adsorption principales de fibres de laine et de film de kératine plastifié et non plastifié.

**Tableau III.1 :** les bandes d'amides des fibres de laine, kératine et kératine plastifié

	<b>Laine</b>	<b>Kératine</b>	<b>Kératine/2wt% Glycérol</b>
<b>Amide A</b>	3263 cm <sup>-1</sup>	3294 cm <sup>-1</sup>	3278 cm <sup>-1</sup>
<b>Amide I</b>	1635 cm <sup>-1</sup>	1627 cm <sup>-1</sup>	1642 cm <sup>-1</sup>
<b>Amide II</b>	1527 cm <sup>-1</sup>	1527 cm <sup>-1</sup>	1535 cm <sup>-1</sup>
<b>Amide III</b>	1227 cm <sup>-1</sup>	1242 cm <sup>-1</sup>	1234 cm <sup>-1</sup>

D'après ces résultats nous remarquons que les spectre de la laine et de la kératine extraite possèdent presque les mêmes bandes. Cela indique que la solution NaOH utilisée pour extraire la kératine n'a pas modifier sa structure interne.

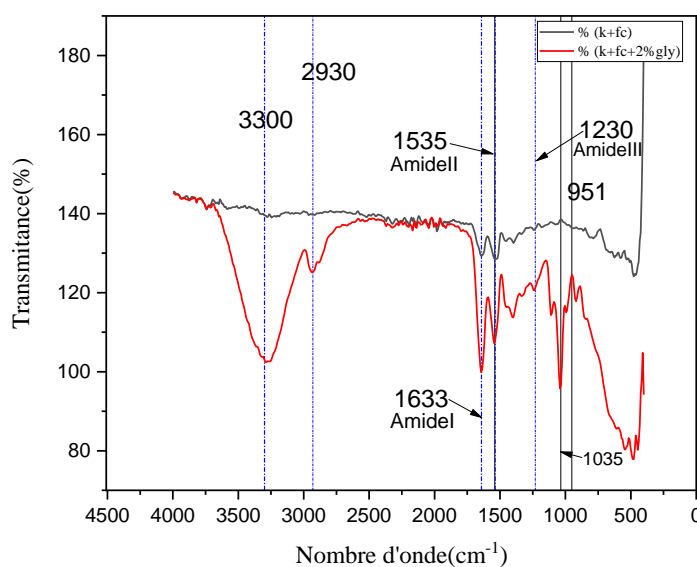
La comparaison entre les spectre de film de la kératine et le film flexible kératine montre que l'intensité des bande de l'amide I et l'amide A sont plus intense dans le spectre du film flexible par rapport au spectre du film de kératine. L'augmentation de l'intensité peut être expliquée par la capacité du glycérol, avec ses multiples groupes hydroxyle à former un grand nombre de liaisons hydrogène avec les chaînes polypeptidiques de la kératine, ce qui augmente

le nombre total de groupes peptidiques liés par des liaisons hydrogène [26]. De plus, il apparaît clairement que le film flexible présente une bande d'absorption à  $1041\text{ cm}^{-1}$  qui correspond principalement au groupement hydroxyle du glycérol [27]

D'après ces résultats, On peut conclure que les interactions entre la kératine et le glycérol se fait par la formation des liaisons hydrogènes ce qui conduit à l'obtention de films flexible et réticulés.

### III.3.2 Spectre FTIR des films biocomposites

La figure III. 5 représente les spectres FTIR du film kératine/fibres de carbone et film plastifié kératine /fibres de carbone. Telle mont que le spectre FTIR du film kératine/0.2% FC montre la diminution de la largeur des bandes d'amides I, II, III et A par rapport au spectre FTIR du film de kératine. Cela peut s'expliquer par les chaînes polypeptidiques de la kératine qui sont recouvertes par les fibres de carbone qui empêchent la vibration des groupements fonctionnels [21]. Il apparaît clairement que les bandes d'adsorption observées dans les deux spectres (kératine /0.2% FC et kératine/0.2% FC/ 2wt%Gly) sont presque similaires en position mais avec une différence de l'intensité. D'ailleurs les pics d'amide A et amide I, II et III de film kératine/0.2 % FC sont moins intenses par rapport au film plastifié. On conclut alors, que l'ajout du glycérol à la solution kératine/fibres de carbone permet de former des liaisons hydrogène entre les chaines kératiniques afin de rendre le film souple et flexible [27].



**Figure III. 5 :** Spectre FTIR des films biocomposites.

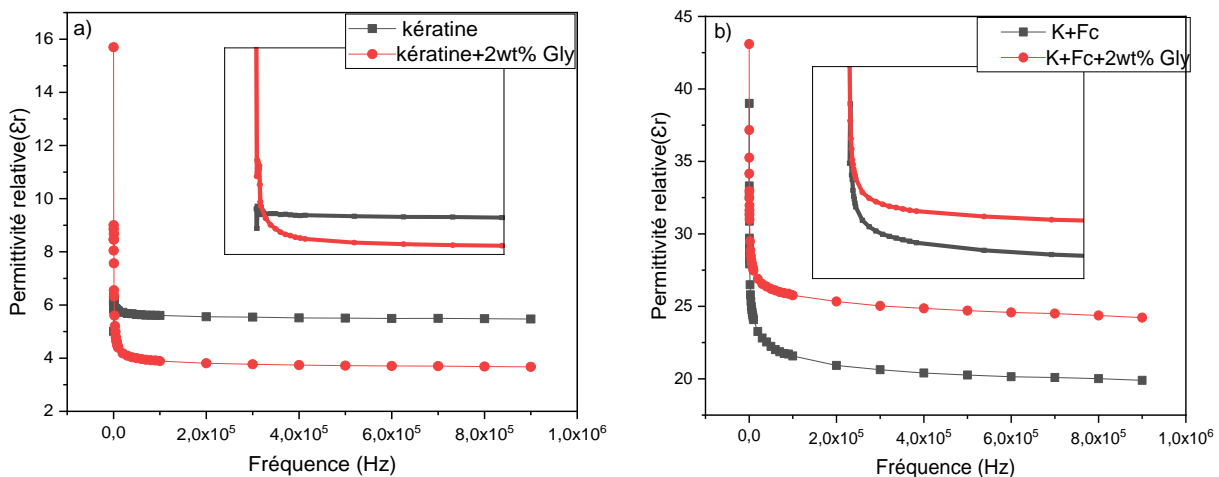
### III. 4. Etudes des propriétés diélectriques

#### III. 4.1. Variation de la permittivité relative ( $\epsilon_r$ )

La figure III-6 (a et b) présente l'évolution de la permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) des films élaborés en fonction de la fréquence. Rappelant que ces films sont polarisés avant de faire les mesures diélectriques qui ont été prises à des fréquences allant de 100 Hz à 1 MHz). On constate que les quatre films présentent une permittivité élevée pour les basses fréquences, ce qui peut être dû à la contribution de tous les types de polarisation (charges d'espace, électronique, dipolaire, ionique et interfaciale). Puis elle diminue aux les hautes fréquences, ce qui est due à la diminution de la polarisation [28].

En effet, pour les basses fréquences, l'orientation de la molécule est possible. Cependant, à des fréquences élevées, le mouvement de rotation des molécules polaires contenus dans le composite n'est pas suffisamment rapide pour atteindre l'équilibre avec le champ appliqué.

Autrement dit, pour les hautes fréquences, l'orientation des dipôles ne peuvent pas suivre la variation de la direction du champ électrique (relaxation dipolaire) [28, 29]



**Figure III. 6 :** Evolution de la permittivité relative des films élaborés en fonction de fréquence a) kératine et kératine/2wt%Gly b), kératine/0.2% FC et kératine/0.2% FC /2wt%Glycérol

Le tableau III.2 illustre les valeurs de la permittivité relative des films élaborés à 100 Hz, On remarque que la permittivité augmente avec l'ajout du glycérol.Cela est dû à l'augmentation des dipôles permanents dans la matrice kératine en raison de la polarité élevée

du glycérol ce qui engendre l'augmentation de la polarisation d'orientation et interraciales [29,30].

*Tableau III.2 : Présentation des valeurs de la permittivité relative des films élaborés à 100 Hz*

Films	Kératine	Kératine/2 wt % Gly	kératine/0.2% FC	kératine/0.2% FC/2 wt % Gly
$\epsilon_r(100 \text{ Hz})$	5.81	15.69	39	43.09

L'incorporation des fibres de carbone fonctionnalisées dans la matrice implique l'introduction des groupements polaires dans le matériau kératine donnant lieu à une polarisation dipolaire [31]. La polarisation globale du composite est donc la somme des polarisations d'orientation et interraciales qui donne lieu à une constante diélectrique plus élevée comparativement à la matrice kératine [29, 30].

#### III. 4. 2 Variation des Pertes diélectriques

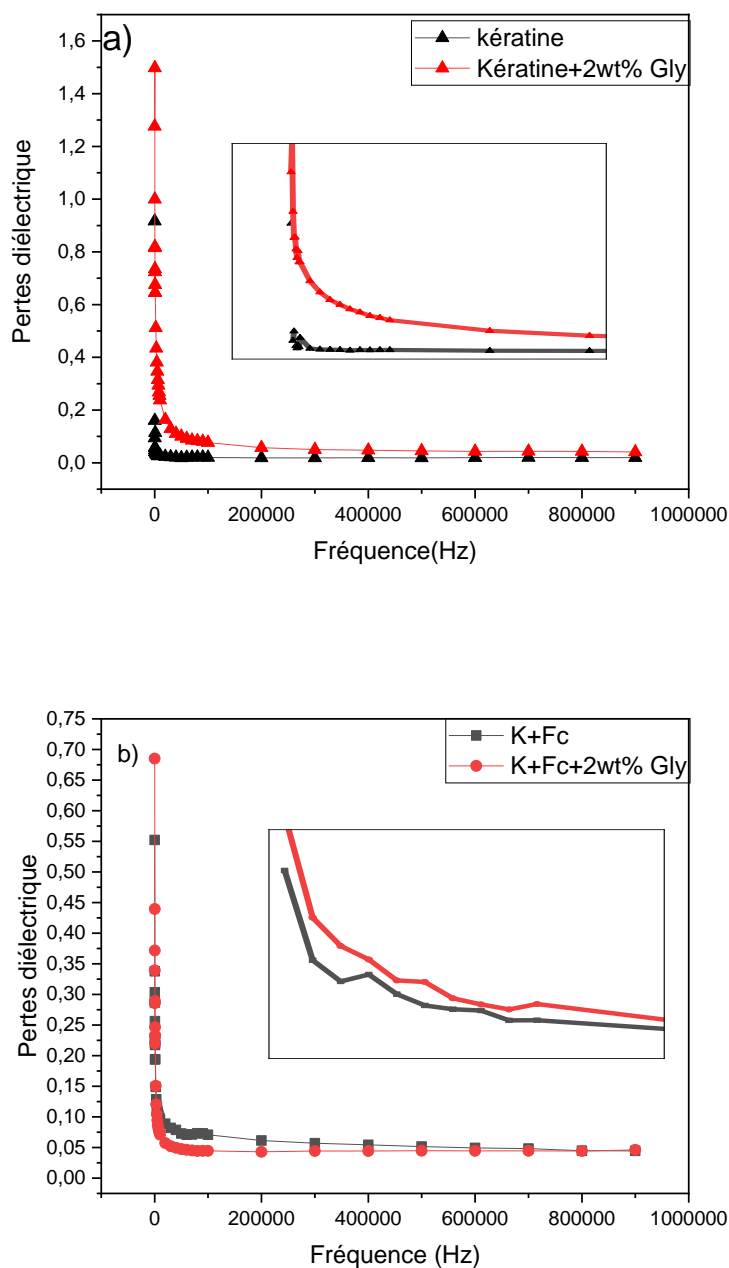
L'étude du facteur de pertes diélectriques est d'une importance fondamentale pour la caractérisation d'un matériau composite isolant. La tangente des pertes est une mesure de l'énergie électrique convertie en chaleur qui contribue à l'augmentation de la température de l'isolant et accélère aussi sa détérioration.

La variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence est représentée sur la figure III. 7. Probablement que cette dernière suit le même comportement pour tous les films. Il apparaît clairement que les pertes diélectriques diminuent fortement avec la fréquence pour tous les films. Le tableau III.3 illustre les valeurs des pertes diélectriques pour une fréquence de 100 Hz.

*Tableau III.3 : Présentation des valeurs de la permittivité relative des films élaborés à 100 Hz*

Films	Kératine	Kératine/2 wt % Gly	kératine/0.2% FC	kératine/0.2% FC/2 wt % Gly
Pertes diélectriques	0.91	1.49	0.55	0.68

Les données du tableau III.3 montrent que les films plastifiés présentent une perte diélectrique importante par rapport aux films non plastifiés en particulier aux basses fréquences, en raison de l'augmentation de la polarisation interfaciale et de l'orientation des dipôles permanents. Autrement dit, l'augmentation de l'énergie stockée dans les films plastifiés accompagnée par une dissipation d'énergie élevée [29]



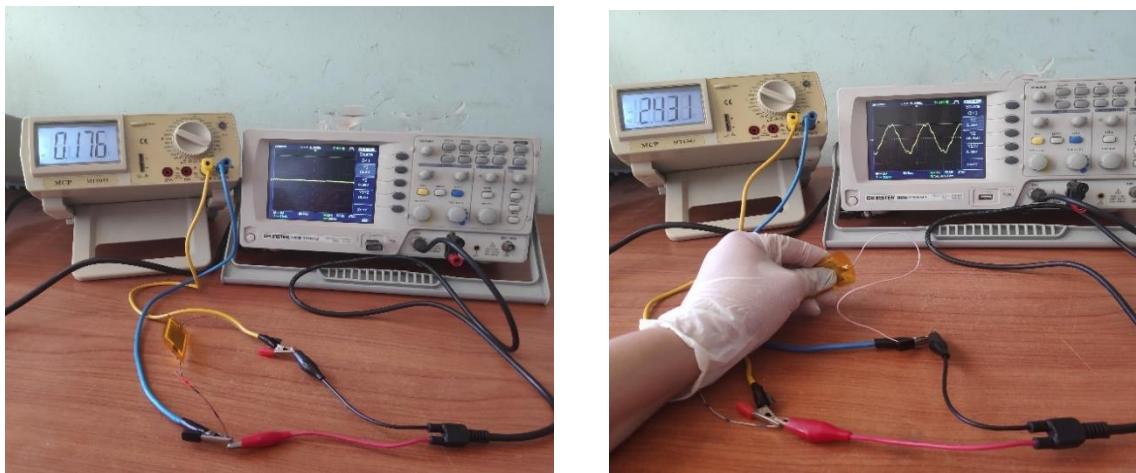
**Figure III.7 :** Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence

a) kératine et kératine/2wt%Gly. b) kératine/0.2% FC et kératine/0.2% FC /2wt%Glycérol

### III. 5. Application dans le domaine de la récupération d'énergie

L'objectif principale de cette partie du chapitre, est l'exploitation des dispositifs flexibles élaborés comme mini générateurs bio-piézoélectriques afin de les utiliser pour la récupération d'énergie électrique produite par une force appliquée sous la pression du doigt. Ensuite nous nous sommes intéressés à l'effet d'incorporer les fibres de carbone dans la matrice kératine sur la réponse des dispositifs. Nous rappelons ici que nous avons deux dispositifs flexibles à tester, générateur piézoélectrique à base du film kératine/ 2% wt Gly et le générateur piézoélectrique à base kératine/0.2% CF/2 wt % Gly.

La figure III.8 illustre les essais expérimentaux effectués afin d'estimer la valeur de la tension générée après la déformation manuelle, en utilisant l'oscilloscope pour visualiser la tension et le voltmètre pour afficher la valeur de la tension efficace.



a) Echantillon en repos

b) Application d'une force

**Figure III.8** : Schéma du montage expérimental illustrant la méthode utilisée pour afficher la tension de sortie avant et après l'application d'une force sous la pression du doigt.

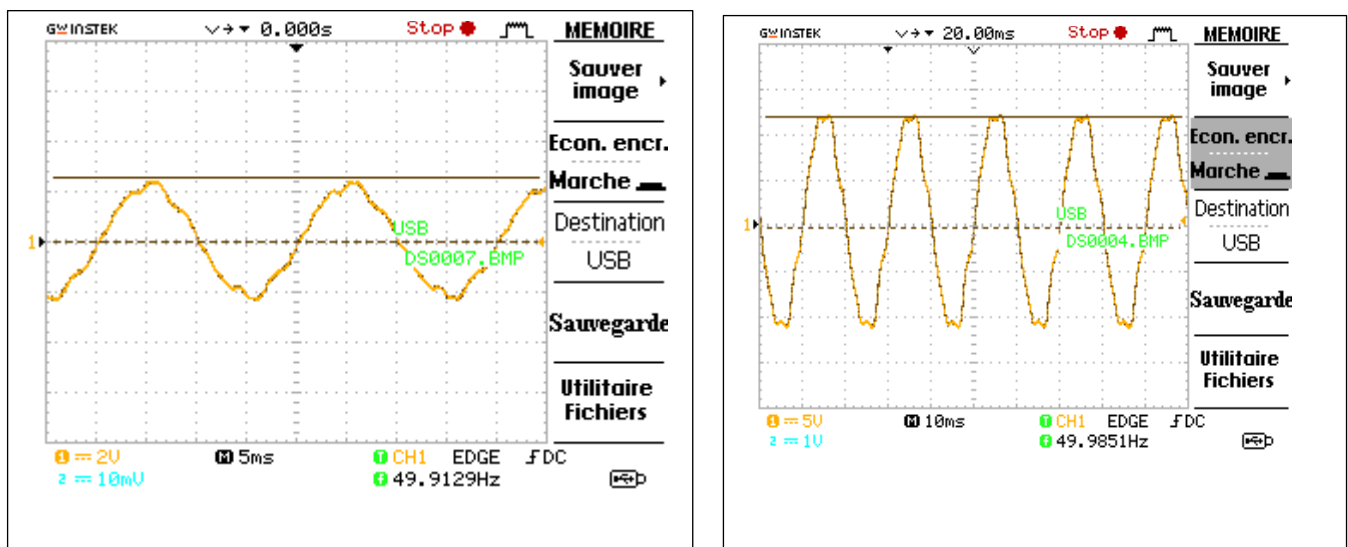
On remarque qu'à l'absence d'une force sur le dispositif, le voltmètre et l'oscilloscope affichent une faible tension (figures III.7 a). Dès qu'on applique une force, le système enregistre un signal de sortie (figures III.7 b). Il est également intéressant de noter qu'après relâchement, l'amplitude de la tension générée revient à sa valeur initiale.

### III.6 Etude comparative entre les deux générateurs piézoélectriques

La figure III.9 illustre la tension de sortie de deux générateurs piézoélectriques. Il apparaît que la tension maximale générée par le générateur à base de kératine/0.2% FC/2wt%Gly est de 10.2

Volt qui est importante par rapport à la tension produite par le générateur à base de kératine/2wt%Gly qui est de 2.2 Volt.

les protéines fibreuse comme la kératine ont des propriétés piézoélectrique en raison de la rotation des moments dipolaires des groupes CO-NH liés à aux atomes de carbone et a la formation de liaisons CH fortes entre les polypeptides. Cette capacité piézoélectrique signifie que les protéines peuvent générer une charge électrique en réponse à des forces mécaniques, ce qui peut avoir des implications importantes dans divers processus biologiques et applications technologiques [32]. L'ajout du glycérol à la matrice qui sont très libres, facilitent le mouvement des chaines polypeptidiques de la kératine [12,31].



**Figure III.9 :** Signal de la tension obtenue après l'application d'une force manuelle a) kératine 2wt%Gly, b) kératine/0.2% FC/2wt%Gly

De plus, l'incorporation des fibres de carbone permet d'améliorer la constante diélectrique ainsi que l'énergie récupérée après l'application d'une force.

Autrement dit, les fibres de carbone sont des conducteurs électriques, et leur ajout à un polymère peut améliorer la conductivité électrique du matériau composite. Cela peut favoriser la génération d'une charge électrique en réponse à une contrainte mécanique, ce qui est l'une des caractéristiques de la piézoélectricité. Les fibres de carbone sont également très rigides et

résistantes, ce qui peut renforcer la kératine. Cela peut influencer la réponse piézoélectrique en modifiant la manière dont le matériau se déforme sous une contrainte mécanique [32] .

## **Conclusion générale**

L'objectif fixé dans ce mémoire était double : le premier est l'élaboration des films de kératine et leurs nanocomposite de type kératine /fibres de carbone, lesquels sont ensuite plastifiés par l'ajout de glycérol. Ces films ainsi obtenus affichent des propriétés exceptionnelles, prédestinées à leur application en tant que générateurs piézoélectriques pour la récupération d'énergie.

Dans ce travail, nous avons d'abord abordé la réalisation des film de kératine par voie d'un traitement alcalin doux. Ce processus a permis de pénétrer au cœur des fibres de laine, pour libérer les cellules de cortex et aboutir ensuite à un gel de kératine.

Nous avons utilisé des techniques telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR). Nos analyses ont révélé que le film de kératine est le résultat de l'aplatissage des fibrilles extraites de la laine lors du processus de décomposition. Les séquences d'acides aminés aromatiques, le squelette carboné du polypeptide et la structure secondaire caractéristique des protéines n'ont pas été dégradés par le traitement alcalin.

L'ajout du glycérol à la matrice a produit une morphologie remarquable et ne présente pas de pores comme le film de kératine non plastifié. Cette observation confirme l'existence d'interactions chimiques entre les chaînes polypeptidiques de la kératine et le glycérol ajouté.

L'analyse UV-Vis a montré que le film de kératine ainsi que le film plastifié affichent une forte absorbance dans la plage UV (<390 nm).

La comparaison entre le film de la kératine et le film flexible kératine par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) a révélé des intensités des bande plus élevées pour l'amide I et l'amide A dans le spectre du film flexible. Cette augmentation peut être expliquée par la capacité du glycérol, avec ses multiples groupes hydroxyle, à former de nombreuses liaisons hydrogène avec les chaînes polypeptidiques de la kératine. Cela accroît le nombre total de groupes peptidiques liés par des liaisons hydrogène, ce qui conduit à l'obtention des films flexible et réticulés.

La morphologie de la matrice kératine renforcée par les fibres de carbonées fonctionnalisées a confirmé que la surface est relativement lisse ; cela s'explique par la diffusion du renfort dans la surface poreuse de la kératine.

La comparaison entre les deux nanocomposites (kératine /0.2% FC et kératine/0.2% FC/ 2wt%Gly) par la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR), a montré que les bandes d'adsorption observées dans les deux spectres sont presque similaires en position mais avec une différence de l'intensité, ce qui confirme que l'ajout de glycérol à la solution

kératine/fibres de carbone favorise la formation des liaisons hydrogène entre les chaînes kératiniques afin de rendre le film souple et flexible.

L'évolution de la permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) en fonction de la fréquence des films élaborés montre que les quatre films présentent une permittivité élevée à basses fréquences, ce qui peut être dû à la contribution de tous les types de polarisation. Cependant, cette permittivité diminue avec les hautes fréquences en raison de la diminution de la polarisation. En effet, pour les basses fréquences, les molécules ont la capacité de s'orienter en réponse au champ électrique. Cependant, à des fréquences élevées, le mouvement de rotation des molécules polaires présentes dans le composite devient insuffisamment rapide pour s'aligner avec le champ appliqué, ce qui conduit à une réduction de la polarisation.

L'ajout du glycérol à la matrice a montré l'augmentation de la permittivité électrique. Cela est dû à l'augmentation des dipôles permanents au sein de matrice kératine, résultant de la polarité élevée du glycérol, ce qui engendre l'augmentation de la polarisation. L'effet similaire a été observé après l'incorporation à la fois de fibres de carbone fonctionnalisées et de glycérol. En conséquence, le film renforcé et plastifié a démontré des valeurs de permittivité et des pertes diélectriques plus élevées que les autres films élaborés.

Après les tests expérimentaux effectués, nous avons observé qu'en absence de toute force appliquée, la tension mesurée est relativement faible. Cependant, dès qu'une force est exercée, le système enregistre un signal de sortie significatif. De plus, il est pertinent de noter qu'après avoir relâché, l'amplitude de la tension générée revient à sa valeur initiale.

Les résultats obtenus dans cette étude ont montré que la tension maximale générée par le générateur à base de kératine/0.2% FC/2wt%Gly est de 10.2 Volt. Cette valeur est nettement plus élevée que la tension produite par le générateur à base de kératine/ 2wt%Gly qui est de 2.2 Volt. On peut donc conclure que l'incorporation du glycérol et les fibres de carbone permet d'améliorer à la fois la constante diélectrique ainsi que l'énergie récupérée après l'application d'une force.

En conclusion, cette recherche a abouti à la création de matériaux aux propriétés remarquables, ouvrant la voie à des applications novatrices dans le domaine de la récupération d'énergie. Les films élaborés, qu'ils soient à base de kératine pure ou renforcée par des fibres de carbone, ont démontré leur potentiel pour la génération d'énergie piézoélectrique.

En fonction des résultats obtenus à l'issue de ce travail, les perspectives suivantes pourront être envisagées :

- L'étude des propriétés mécaniques et l'analyse thermogravimétrique (ATG).
- L'étude de l'évolution de la tension générée en fonction de la fréquence.
- Calcul de puissance de sortie délivrée en fonction de la résistance.

## **Références bibliographiques**

## Référence

- [1] AGNAOU ACHAHOUR « Elaboration et caractérisation de AZO 2% en couches minces et son application à la détection de gaz par la mesure du bruit basse fréquence » 11 décembre 2019
- [2] BILEL ACHOUR “Capteurs à ondes acoustiques de surface fonctionnant à 104 et 208 MHz. Modélisation, développement et application à la détection d’ions lourds métalliques » Le Mans Université i 28 août 2020
- [3] FELD, G., LABOURÉ, E., HOANG, E., et al. Mesure de la déformation d'un matériau piézoélectrique par interférométrie. *J3eA*, 2008, vol. 7, p. 1013
- [4] Bio-piezoelectricity: fundamentals and applications in tissue engineering and regenerative medicin
- [5] GUYLAINE POULIN-VITTRANT « Contribution au développement d’un générateur piézoélectrique pour applications nomades » Université Paris Xi Orsay, 2004
- [6] SAMIA ADRAR « Semelle piézoélectrique connectée pour applications médicales » Nantes Université, 2022.
- [7] KAPAT, KAUSIK, SHUBHRA, QUAZI TH, ZHOU, MIAO, et al. Piezoelectric nano-biomaterials for biomedicine and tissue regeneration. *Advanced Functional Materials*, 2020, vol. 30, no 44, p. 1909045.
- [8] ZOUHAIR HANANI « conception de composite flexible ceramique sans plomb/biopolymere pour des applications de stockage et de recuperation d'energie » l’université de bordeaux et de l’université cadí ayyad de marrakech, 2020
- [9] LOUIS CARLIOZ « Générateur piézoélectrique à déclenchement thermomagnétique » Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2009. Français
- [10] TUGDUAL LOYER « Etude de l’effet piézoélectrique -- un matériau intelligent - Matériaux pour l’éco-conception – Robert Leroy ENSAPM 2016 »
- [11] GUYLAINE POULIN-VITTRANT « Contribution au développement d’un générateur piézoélectrique pour applications nomades » université paris xi orsay, 2004. Français.
- [12] MAITI, SANDIP, KARAN, SUMANTA KUMAR, LEE, JUHYUN, ET AL. BIO-waste onion skin as an innovative nature-driven piezoelectric material with high energy conversion efficiency. *Nano Energy*, 2017, vol. 42, p. 282-293.
- [12] Kar, E., Barman, M., Das, S., Das, A., Datta, P., Mukherjee. (2021). Chicken feather fiber-based bio-piezoelectric energy harvester: an efficient green energy source for flexible electronics. *Sustainable Energy & Fuels*, 5(6), 1857-1866.

- [13] HOSSEINI, ENSIEH S., MANJAKKAL, LIBU, SHAKTHIVEL, DHAYALAN, et al. Glycine–chitosan-based flexible biodegradable piezoelectric pressure sensor. *ACS applied materials & interfaces*, 2020, vol. 12, no 8, p. 9008-9016.
- [14] CHILAKAMARRY, CHAITANYA REDDY, MAHMOOD, SYED, SAFFE, SITI NADIAH BINTI MOHD, et al. Extraction and application of keratin from natural resources: a review. *3 Biotech*, 2021, vol. 11, p. 1-12.
- [15] H. HAMMOUCHE Étude et caractérisation des fibres kératiniques obtenues par hydrolyse alcaline de la laine du mouton. *Journal of Materials, Processes and Environment*. May edition. Vol.4(1), (2016).
- [16] ZHANG, LIN, HU, FAN, ZHU, SHUIHONG, et al. Meso-reconstruction of wool keratin 3D “molecular springs” for tunable ultra-sensitive and highly recovery strain sensors. *Small*, 2020, vol. 16, no 24, p. 2000128.
- [17] LIU, XUE, YU, LIYUN, ZHU, ZICAI, et al. Silicone-Ionic Liquid Elastomer Composite with Keratin as Reinforcing Agent Utilized as Pressure Sensor. *Macromolecular Rapid Communications*, 2021, vol. 42, no 5, p. 2000602.
- [18] SREENIVASAN, DIVIA P., SUJITH, A., ASOKAN, AVINASH NELSON, et al. Dielectric Properties of Composites of Natural Rubber and Keratin Fibre from Chicken Feather. *Fibers and Polymers*, 2021, vol. 22, no 9, p. 2588-2601.
- [19] FEUGHELMAN, Max. Mechanical properties and structure of alpha-keratin fibres: wool, human hair and related fibres. UNSW press, 1997.
- [20] JACQUES Christophe « Etude de la valorisation des déchets d’origines kératiniques par voie thermo-mécano-chimique en vue de l’obtention de filament continu : cas spécifique de la laine » Thèse de Doctorat, Université de Toulouse. P 15-30,184, 198. 2003.
- [21] HAMMOUCHE, H., ACHOUR, H., MAKHLOUF, S., CHAOUCHI, A., & LAGHROUCHE, M. (2021). A comparative study of capacitive humidity sensor based on keratin film, keratin/graphene oxide, and keratin/carbon fibers. *Sensors and Actuators A: Physical*, 329, 112805.
- [22] CHEEDARALA, RAVI KUMAR, PARVEZ, ABU NAUSHAD, ET AHN, KYOUNG KWAN. Electric impulse spring-assisted contact separation mode triboelectric nanogenerator fabricated from polyaniline emeraldine salt and woven carbon fibers. *Nano Energy*, 2018, vol. 53, p. 362-372.
- [23] THEVENOT, CAMILLE. Élaboration de membranes polymères piézoélectriques souples en vue d’applications biomédicales. 2017. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.

- [24] Manceau, Jean-Philippe. Etude du phénomène de relaxation diélectrique dans les capacités Métal-Isolant-Métal. Diss. Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2008.
- [25] PATRUCCO, A., ZOCCOLA, M., CONSONNI, R., & TONIN, C. (2013). Wool cortical cell-based porous films. *Textile Research Journal*, 83(15), 1563-1573.
- [26] CARDAMONE, JEANETTE M., NUÑEZ, ALBERTO, GARCIA, RAFAEL A., et al. Characterizing wool keratin. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2009, vol. 2009.
- [27] MOORE, GEOVANA ROCHA PLÁCIDO, ET AL. "Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films." *Food Hydrocolloids* 20.7 (2006) : 975-982.
- [28] BIBI, Fabien, VILLAIN, Maud, GUILLAUME, Carole, et al. A review: Origins of the dielectric properties of proteins and potential development as bio-sensors. *Sensors*, 2016, vol. 16, no 8, p. 1232.
- [29] GASSAB, MARWA, PAPANASTASIOU, DORINA T., SYLVESTRE, ALAIN, et al. Dielectric Study of Cost-Effective, Eco-Friendly PVA-Glycerol Matrices with AgNW Electrodes for Transparent Flexible Humidity Sensors. *Advanced Materials Interfaces*, 2023, vol. 10, no 6, p. 2201652.
- [30] ABDULLAHI, ABBAS ADAM, HASSAN, SOLEIMANI" Insight into the Effect of Glycerol on Dielectric Relaxation and Transport Properties of Potassium-Ion-Conducting Solid Biopolymer Electrolytes for Application in Solid-State Electrochemical Double-Layer Capacitor" *Molecules* **2023**, 28, 3461.
- [31] ZHOU, YINGYING, GAO, DANGGE, LYU, BIN, et al. Close-loop recyclable and flexible halide perovskite@ wool keratin sensor with piezoelectric property. *Journal of Energy Chemistry*, 2023.
- [32] HONGYE LIUA, HAO WANG, YAN LYU, CUNFU HE, ZENGHUA LIU" A novel triboelectric nanogenerator based on carbon fiber reinforced composite lamina and as a self-powered displacement sensor, *Sensors* **2016**, 16(8), 1232

## Résumé

L'objectif de notre travail est l'élaboration et la caractérisation des films kératiniques flexible et renforcés par des fibres de carbone fonctionnalisées en vue de leur utilisation comme minigénérateurs piézoélectriques pour la récupération d'énergie.

Les caractérisations par microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie UV-Visible et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) ont montré que l'incorporation du glycérol de 2% en poids et 0.2 % de fibres de carbone permet d'obtenir des films flexibles et souples avec une surface quasiment lisse sans pores. Les caractérisations ont montré également que le glycérol ayant donc une capacité d'interagir avec les résidus d'acides aminés polaires de la matrice kératine par des liaisons hydrogène. Les fibres de carbone interagissent par les forces de Vanders wals et les liaisons d'hydrogène.

Les caractérisations diélectriques ont montré que l'ajout du glycérol et les fibres de carbone à la matrice a montré augmente la permittivité électrique. Cela est dû à l'augmentation des dipôles permanents dans les films élaborés.

L'étude des performances des générateurs piézoélectriques. Après les tests expérimentaux effectués, nous avons observé qu'en absence de toute force appliquée, la tension mesurée est relativement faible. Cependant, dès qu'une force est exercée, le système enregistre un signal de sortie significatif. De plus, il est pertinent de noter qu'après avoir relâché, l'amplitude de la tension générée revient à sa valeur initiale.

Les résultats obtenus dans cette étude ont montré que la tension maximale générée par le générateur à base de kératine/0.2% FC/2wt%Gly est de 10.2 Volt. Cette valeur est nettement plus élevée que la tension produite par le générateur à base de kératine/ 2wt%Gly qui est de 2.2 Volt. On peut donc conclure que l'incorporation des fibres de carbone permet d'améliorer à la fois la constante diélectrique ainsi que l'énergie récupérée après l'application d'une force.

*Mots clés : kératine, nanocomposites, fibres de carbone, glycérol, films, générateurs piézoélectriques, récupération d'énergie*

## **Abstract**

The aim of our work is to develop and characterize flexible keratin films reinforced with functionalized carbon fibres for use as piezoelectric mini-generators for energy recovery.

Characterizations by scanning electron microscopy (SEM), UV-Visible spectroscopy and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) showed that the incorporation of 2% glycerol by weight and 0.2% carbon fibers results in flexible, supple films with a virtually smooth, pore-free surface. Characterizations also showed that glycerol has the ability to interact with polar amino acid residues in the keratin matrix via hydrogen bonds. Carbon fibers interact via Van der Waals forces and hydrogen bonds.

Dielectric characterizations showed that the addition of glycerol and carbon fibers to the matrix increased electrical permittivity. This is due to the increase in permanent dipoles in the films produced.

Investigating the performance of piezoelectric generators. After the experimental tests carried out, we observed that in the absence of any applied force, the measured voltage is relatively low. However, as soon as a force is applied, the system records a significant output signal. In addition, it is relevant to note that after release, the amplitude of the voltage

*Keywords: Keratin, Nanocomposites, Carbon fibers, Glycerol, Films, Piezoelectric generators, Energy recovery*