

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DE GENIE ELECTRIQUE ET D'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE



MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Electronique
Option : Micro-électronique

Présenté par :
Melle KHTAOUI Lamia

Thème :

Etude de la protection thermique et UV des cellules photovoltaïques par un dépôt des fibres kératiniques afin d'améliorer leurs rendements.

Devant le jury d'examen :

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

Soutenance le : 31 /10 / 2012

Remerciements

Je remercie le Bon **DIEU** le tout puissant de nous avoir éclairés de son savoir et de nous avoir guidés tout au long de ce travail.

Pour l'honneur qu'il m'a accordé, en acceptant de présider le jury de thèse, je remercie sincèrement, **Mr BELKAID Mohamed Saïd** Professeur au département d'électronique.

Mes remerciements pour **Mr MAKHLOUF Saïd** Maître de Conférences au département de Génie Mécanique à UMMTO, qui m'a lancée dans un domaine nouveau et passionnant, qui m'a accordé de son temps et qui a contribué pour l'orientation de ce travail dans la bonne direction, pour ses précieux conseils et ses encouragements.

J'exprime mes chaleureux remerciements au directeur de thèse, **Mr LAGHROUCHE Mourad**, Professeur au département d'électronique à UMMTO, qui a suivi mes travaux. Pour ses fructueuses remarques, ses encouragements. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

Je remercie aussi **Mr AGROUI Kamel** Directeur de Recherche à UDTS/Alger d'avoir répondu à notre invitation afin d'examiner ce travail, ainsi pour ses conseils fructueux et ses encouragements

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

Ce travail doit énormément à **Mr BOUMAOUR Messaoude** Directeur de Recherche, UDTS/Alger, qui nous a ouvert les portes des laboratoires de l'UDTS sans condition, rien que pour la réussite de notre travail. Je le remercie pour ses précieux conseils, ses encouragements et pour son sourire.

Je suis très sensible au soutien que j'ai pu avoir près de toute l'équipe de l'UDTS: **Mr MENARI Hamid, Mr KERMADI Salim, Mr SAIBI Ali**, qui m'ont accordé de leurs temps, pour leurs conseils fructueux, leurs encouragements et leur sourire.

Je tiens à remercier **Mr DERRIDJ Arezki** le Doyen de la faculté des Sciences Biologiques et Agronomie de nous avoir donné l'accès au laboratoire commun II.

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

Je tiens encore à remercier une personne très chère à mon cœur elle été mon ombre, inséparable pour moi, avec elle j'ai pu surmonter toute difficulté par un grand sourire. Je la remercie pour son aide, pour sa patience, pour ces conseils « **HAMOUCHE Hayet** ».

Je remercie **Mr HAMRAOUI Noumi** Chimiste (Ets HAMADI MAKHLOUF MASCEN) pour son temps, ces conseils et son aide à développer ma recherche. Je remercie toute personne ayant contribué de près ou de loin à la mise au point de ce travail.

Je voudrais de tout cœur remercier ma famille, qui a toujours été présente. Je pense tout particulièrement à mes parents qui m'ont appris tant de choses essentielles. Mes parents sont à l'origine de tout ce que je suis, leur confiance et leur amour a toujours éclairé et guidé mes pas.

Dédicaces

Je dédie ce travail en signe de respect et de reconnaissance:

❖ *A la source de l'affection et qui m'a entouré de sa tendresse, à celle qui a consacré tous son temps pour le bien de ma vie à celle qui donne tous et n'attend pas la récompense à toi maman.*

❖ *A celui qui sa présence signifie le courage et éclaire mes chemins. A celui qui m'a dit: « vas-y ma fille suis la lumière de la science je suis derrière toi » à toi papa.*

*Je ne saurai jamais assez leur exprimer
ma grande reconnaissance ni leur témoigner mon profond amour
pour tout ce qu'ils ont fait pour moi*

Que dieu me les protège.

❖ *A ma grand-mère.*

❖ *A mes frères et sœur à mon petit ange, ma nièce « **Hadile** ».*

❖ *A mes tantes et oncles.*

❖ *A tous mes amis.*

❖ *A ceux qui m'ont aidé de loin ou de près.*

Liste des figures

Chapitre I: Etude de l'effet de la température et des rayons UV sur la conversion photovoltaïque.

- Figure I-1: Le rayonnement solaire.
- Figure I-2: Description du nombre de masse d'air.
- Figure I-3: Principe de la jonction PN.
- Figure I-4: Diagrammes de bandes d'énergie au voisinage de la jonction PN.
- Figure I-5: Caractéristique d'une jonction PN polarisée.
- Figure I-6: Principe de la conversion.
- Figure I-7: Modélisation électrique d'une cellule photovoltaïque.
- Figure I-8: Caractéristique $I(v)$ de la cellule solaire.
- Figure I-9: Température de la cellule.
- Figure I-10: Influence de la température sur la mobilité.
- Figure I-11: Variation de la concentration intrinsèque du silicium.
- Figure I-12: Influence de la température sur le courant de court-circuit.
- Figure I-13: Influence de la température sur la tension du circuit ouvert.
- Figure I-14: Influence de la température sur la puissance.
- Figure I-15: Formule chimique des différents additifs.
- Figure I-16: Technologie mono-verre.
- Figure I-17: Technologie Bi- verre.
- Figure I-18: Le procédé d'encapsulation.
- Figure I-19: Opération de lamination: A) laminât, B) lamineur.
- Figure I-20: Dégradation observée pour un module solaire (SIEMENS M55) après 18 ans.
- Figure I-21: La dégradation de l'EVA sous l'effet de T et UV.
- Figure I-22: Nanogramme d'Acétate par minute par gramme d'EVA.
- Figure I-23: Spectres IR de film d'EVA pendant l'irradiation UV.

Chapitre II : Etude de la Kératine

- Figure II-1: Représentation générique des acides aminés.

Figure II-2: Formation de la liaison peptidique.

Figure II-3: Caractéristiques structurales.

Figure II-4: Résidus d'un tripeptide avec les extrémités N-terminale et C-terminale.

Figure II-5: La structure primaire de la protéine.

Figure II-6: Hélice droite et les Liaisons hydrogène dans une hélice α .

Figure II-7: Structure en feuillet β .

Figure II-8: Le coude β .

Figure II-9: La structure tertiaire.

Figure II-10: différent type d'interaction au sein des fibres kératiniques.

Figure II-11: Structure et morphologie de la laine et de cheveu.

Figure II-12: La morphologie des plumes.

Figure II-13: Diagramme de la cuticule de la laine.

Figure II-14: Le cortex et sa décomposition.

Figure II-15: La composition de microfibrille.

Figure II-16 : Le Canal Médullaire.

Figure II-17: L'adsorption et la désorption de H_2O par des fibre kératinique.

Figure II-18: Propriété mécanique de la laine.

Figure II-19: La constante diélectrique ϵ' et les pertes diélectriques ϵ'' en fonction de la température et de l'humidité.

Figure II-20: Moment dipolaire de la liaison peptidique et interaction dipôle-dipôle au sein d'une protéine: deux hélices alpha anti-parallèles.

Figure II-21: Température de transition vitreuse de la laine en fonction de taux de reprise en humidité.

Figure II-22: Thermogramme DSC de la laine.

Figure II-23: Affaiblissement des différentes liaisons par les solvant.

Figure II-27: Spectre d'absorption de cheveu.

Figure II-25: Le spectre d'absorbance de kératine de la peau.

Figure II-26: La densité optique des acides aromatiques.

Figure II-27: Emission de fluorescence des acides aminés aromatique.

Chapitre III : Etude de la Transformation de la Kératine

Figure III-1: Extrudeuse mono-vis.

Figure III-2: extrudeuse bi-vis.

Figure III-3: profil de vis.

Figure III-4: cliché MEB des fibres de laine extrudées.

Figure III-5: Fibres de laine broyée.

Figure III-6: Thermo-compression de laine.

Figure III-7: A) pastille de laine B) Cliché MEB des pastilles thermo-compressées.

Figure III-8: interaction de différent plastifiant avec la kératine.

Figure III-9: profil de vis utilisé pour l'extrusion de laine.

Figure III-10: Cliché MEB de film de laine extrudé.

Figure III-11: Cliché MEB de la poudre de laine plastifiée avec le glycérol.

Figure III-12: Film obtenu par thermo-compression des granulés de laine oxydée régénérée.

Figure III-13: Cliché MEB de laine réduite régénérée.

Figure III-14: Interaction de plastifiant après réduction de la kératine.

Figure III-15: Extrusion de kératine de plume.

Figure III-16: Moulage de plume après solubilisation.

Figure III-17: Principe de PLD.

Figure III-18: Interaction laser cible.

Figure III-19: Film de tyrosine et de BSA déposés par PLD.

Chapitre IV : *Elaboration et caractérisation*

Figure IV-1: Découpage des plumes de dinde: A) avant et B) après.

Figure IV-2: Découpage de la laine de mouton: A) avant et B) après.

Figure IV-3: Le microscope électronique à balayage PHILLIPS ESEM XL 30.

Figure IV-4: Cliché MEB de fibre de la laine.

Figure IV-5: Cliché MEB de la morphologie des fibres de dinde: A) barbes +barbules B) barbules + barbicelles de fibre de plume de dinde.

Figure IV-6: Schéma de principe de la réaction de la laine avec NaOH et de sa régénération.

Figure IV-7: Extraction de la kératine à T=60 °C et NaOH 2 %.

Figure IV-8: Cliché MEB de fibre de laine traitée par NaOH à 10% pendant 20 mn.

Figure IV-9: La présence des cuticules dans les fibres: A) plume et B) la laine.

Figure IV-10: Rinçage de la laine puis filtration.

Figure IV-11: Transformation de gel en films d'aspect plastique.

Figure IV-12: Cliché MEB du film de la kératine, Côté air et Côté boîte.

Figure IV-13: La spectroscopie IR-8400 SHIMADZU.

Figure IV-14: Spectre FTIR de la laine brute.

Figure IV-15: A) spectre FTIR de la laine traitée avec NaOH 2 %. B) Spectre de laine traitée avec NaOH 2 % trouvé dans la littérature.

Figure IV-16: Dip-coating de l'UDTS.

Figure IV-17: Agitation du gel.

Figure IV-18: Cliché MEB de film de kératine déposé sur verre par dip-coating.

Figure IV-19: Schéma de principe de la réaction de la laine décolorée avec NaOH et de sa régénération.

Figure IV-20: Transformation de la solution en film.

Figure IV-21: Les films obtenus après séchage à 8 °C: A) laine pure, B) laine dégraissée et C) laine oxydée.

Figure IV-22: Les films obtenus après séchage à 60 °C: A) laine pure, B) laine dégraissée et C) laine oxydée.

Figure IV-23: Cliché MEB des films: A) laine pure, B) laine oxydée et C) laine dégraissée (Côté air et Côté boîte).

Figure IV-24: Les spectres FTIR des films laine traités par: A) l'hexane, B) le peroxyde d'hydrogène et C) la laine pure.

Figure IV-25: Spectrophotomètre UV-VIS-PIR modèle CARY 500 de VARIAN de l'UDTS.

Figure IV-26: Transmission de différente épaisseur des couches de la laine pure déposée sur du verre.

Figure IV-27: Transmission de différente épaisseur des couches de laine traitée par H₂O₂ déposée sur du verre.

Figure IV-28: Transmission de différente épaisseur des couches de la laine traitée par l'hexane déposée sur du verre.

Figure IV-29: La réflexion des différents films pour la même épaisseur (0.06 mm).

Figure IV-30: Transmission du film de la laine traité par H₂O₂ après recuit à 70 °C.

Figure IV-31: Transmission du film 0.02 mm de la laine traité par H₂O₂ déposé sur du verre après recuit à 70 °C.

Figure IV-32: Transmission du film de la laine traité avec l'hexane après recuit à 70 °C.

Figure IV-33: Transmission du film de la laine pure après recuit à 70 °C.

Figure IV-34: Transmission du film de la laine traité par H₂O₂ après recuit à 90 °C.

Figure IV-35: Transmission du film de la laine traité par H₂O₂ déposé sur du verre après recuit à 90°C.

Figure IV-36: Transmission du film de la laine traité par hexane après recuit à 90 °C.

Figure IV-37: Transmission du film de la laine pure après recuit à 90 °C.

Figure IV-38: FTIR du film de la laine traité par H₂O₂ avant et après recuit à 90 °C.

Figure IV-39: Transmission du film de la laine traité par H₂O₂ après recuit à haute température.

Figure IV-40: Transmission du film de la laine traité avec l'hexane après recuit à haute température.

Figure IV-41: Transmission de film de la laine pure après recuit à hautes températures.

Figure IV-42: Lampe UV model VL-6.LC de VILBER LOURMAT à l'UDTS.

Figure IV-43: Effet de rayon UV sur la transmission de la laine pure.

Figure IV-44: Effet de rayon UV sur la transmission de la laine traité par l'hexane.

Figure IV-45: Effet de rayon UV sur la transmission de la laine traité par H₂O₂ .

Figure IV-46: Quatre pointes série CMT CHANG MIN CO LTD à l'UDTS.

Liste des tableaux

Chapitre I: Etude de l'effet de la température et des rayons UV sur la conversion photovoltaïque.

Tableau I-1 : Le rendement des modules PV en fonction des différentes technologies

Tableau I-2 : Les spécifications pour un encapsulant

Tableau I-3 : La proportion des composants chimiques d'EVA.

Chapitre II : Etude de Kératine

Tableau II-1 : Influence de l'humidité sur le Module de Young des matières kératiniques

Chapitre III : Etude de la Transformation de la Kératine

Tableau III-1: Rendement de solubilisation des matières kératiniques.

Tableau III-2 : Les conditions de dépôt de kératine par ablation laser

Chapitre IV : Elaboration et caractérisation

Tableau IV-1: Extraction de la kératine de plume et de la laine.

Tableau IV-2: Solubilisation des fibres kératiniques avec NaOH à 10% à T_{amb}

Tableau IV-3: Solubilisation de la laine avec NaOH à 2% et à T_{amb}

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale1

Chapitre I: Etude de l'effet de la température et des rayons UV sur la conversion photovoltaïque.

I Introduction	4
II Le rayonnement solaire.....	5
II.1 Spectre de soleil.....	5
II.2 Interaction rayonnement matiere.....	6
a) Dans un métal	6
b) Dans un isolant.....	7
c) Dans un semiconducteur.....	7
III Jonction PN	8
• Polarisation de la jonction PN	10
IV La conversion photovoltaïque	11
IV.1 Cellule photovoltaïque.....	11
IV.2 Principe	11
IV.3 Modélisation électrique de la cellule photovoltaïque	13
a) Cellule solaire à l'obscurité.....	13
b) Cellule solaire sous éclairnement	13
IV.4 Caractéristique courant-tension de la cellule solaire.....	14
IV.5 La puissance caractéristique d'une cellule photovoltaïque	15
• La puissance maximale.....	15
• La puissance crête d'une cellule PV	16
IV.6 Le rendement de conversion	16
V Effet de la température sur les différents paramètres d'une cellule PN homojonction.....	17
V.1 Influence de la température sur le courant I_s	19
V.2 Influence de la température sur le courant I_{cc}	20
V.3 Influence de la température sur le courant V_{co}	21
V.4 Influence de la température sur la puissance maximale	21
V.5 Influence de température sur le rendement	22

VI L'encapsulation des cellules solaires.....	23
VI.1 Spécifications des polymères encapsulants.....	23
VI.2 Composition chimique d'Ethylène Vinyle Acétate (EVA)	24
VI.3 Fabrication de film d'EVA	26
VI.4 Les différents types d'encapsulations PV.....	26
a) Technologie tout en plastique	27
b) Technologie mono-verre.....	27
c) Technologie Bi- verre	28
VI.5 Le procédé d'encapsulation.....	29
VI.6 La dégradation de l'EVA sous l'effet de la température et rayonnement UV	31
• Le mécanisme de dégradation.....	32
VII conclusion.....	34

Chapitre II: Etude de la Kératine

I Introduction	36
II Structure de la kératine	36
II.1 Structure générale.....	36
II.2 Classification des acides aminés suivant la nature des chaînes latérales.....	38
• Les acides aminés hydrophobes.....	39
• Les acides aminés polaires et non chargés	39
• Les acides aminés chargés.....	39
III La hiérarchie dans la description d'une structure protéique	39
III.1 La structure primaire	39
III.2 La structure secondaire	40
III.2.1 L'hélice α	40
III.2.2 Le feuillet β	41
III.2.3 Coudes et boucles	42
III.3 La structure tertiaire	42
III.4 La structure quaternaire	43
IV Stabilité de la kératine	43
IV.1 Interactions de van der Waals (Attractions hydrophobes)	43
IV.2 Pont disulfure	43
IV.3 Les liaisons hydrogène.....	44

IV.4 Les ponts salins.....	44
V Quelques ressources en déchets kératiniques	45
V.1 La laine	45
V.2 Les cheveux	45
V.3 Les plumes	45
V.4 Structure et morphologie des fibres kératiniques.....	46
• La cuticule	47
• Complexe cellulaire membranaire (CMC)	47
• Le cortex.....	48
• Le Canal Médullaire	50
VI Propriétés des matières kératinique	50
VI.1 Comportement vis-à-vis de l'humidité	50
VI.2 Propriétés mécaniques	51
VI.3 Propriété diélectrique	53
VI.4 Propriété thermique	55
Comportement thermique.....	56
• La fusion	56
• Transition vitreuse	56
• Transition α - β	57
VI.5 Propriétés chimiques	58
VI.5.1 La solubilisation de la kératine.....	58
VI.5.2 La dégradation de la kératine.....	59
-La réaction avec les acides	59
-La réaction avec les alcalin.....	60
VI.6 Propriétés optiques	60
VII Conclusion.....	63

Chapitre III : Etude de la Transformation de la Kératine

I Introduction.....	64
II Description générale de l'extrusion	64
II.1 L'extrusion mono-vis.....	65
II.2 L'extrusion bivils	65

II.2.1 Principaux élément des extrudeuses bivis.....	66
a) Le fourreau	66
b) Le profil de vis.....	67
c) La filière.....	67
III Transformation des fibres en poudre	68
• Par extrusion bi-vis.....	68
• Par des broyeurs	68
IV Transformation des fibres kératiniques en film plastique	69
IV.1 La technique du traitement sec	70
a- La thermo-compression	70
b- Plastification des matières kératiniques	71
• Essais de plastification de la laine en poudre en extrudeuse bi-vis avec l'eau .	72
• Plastification avec le glycérol	74
IV.2 Traitement basée sur la solubilisation de la protéine	75
a)- Les différentes voies de réduction des fibres kératiniques	75
• Action des thiols	76
• Les sulfites	76
• Les sulfures	77
b)- Les différentes voies d'oxydation	78
• Action des peracides	78
c)- Caractéristique des films obtenus par oxydation et réduction	79
e) Plastification de la kératine solubilisée par le glycérol en extrusion	80
V composite à base de kératine et de polymère.....	81
• Exemple de film composite (Kératine/ PMMA)	81
VI Technique de dépôt de kératine en couche mince par Ablation Laser PLD	82
VI. 1Principe	82
VII Conclusion.....	85

CHAPITRE IV : Elaboration et caractérisation

I Introduction.....	87
II Préparation de la matière kératinique	87
II.1 Les plumes	87

II.2 La laine	88
III Caractérisation des fibres kératinique par la microscopie électronique à balayage (MEB)	88
IV Solubilisation des fibres kératinique	90
IV.1 La réaction de NaOH avec la kératine	90
IV.2 Test numéro 1	93
IV.3 Test numéro 2	94
IV.3.1 Solubilisation avec NaOH à 10 % à T_{amb}	94
IV.3.2 Solubilisation avec NaOH à 2 % avec changement de température de milieux et plastification avec l'eau	97
V Caractérisation des différents échantillons par spectroscopie FT-IR	100
V.1 FTIR de la laine brute.....	102
V.2 FTIR de laine traitée	103
VI Test de dépôt des fibres de laine solubilisée par la technique Dip-coating	105
VII Test numéro 3.....	107
VII.1 Laine brute	109
VII.2 Laine traitée par l'hexane	109
VII.3 Laine traitée avec H ₂ O ₂ (35%)	109
VIII Résultats et discussion	110
VIII.1 Laine traitée avec H ₂ O ₂	110
VIII.2 Laine traitée par l'hexane	111
IX Caractérisation des films obtenus	112
IX.1 MEB	112
IX.2 FTIR	113
IX.3 Propriété optique	114
IX.3.1 La transmission	115
IX.3.2 La réflexion	117
IX.4 Influence de la température sur la transmission optique des films en kératine	118
IX.4.1 Influence de la température 70 °C sur la transmission optique des films	118
IX.4.2 Influence de la température 90 °C sur la transmission optique des films	120
IX.5 FTIR des films de laine traité par H ₂ O ₂ avant et après recuit à 90 °C pendant deux jours	122
X Température de dégradation des films	123
XI Influence des rayons UV sur la transmission optique des films en kératine.....	125

XII Mesure de la Résistivité Electrique.....	127
XII Conclusion	129
<i>Conclusion General</i>	131

Bibliographies

Annexe

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction Générale

L'énergie renouvelable, est l'énergie issue du soleil, du vent, de la terre, de l'eau ou encore de la biomasse. A la différence des énergies fossiles, les énergies renouvelables sont des énergies à ressource illimitée. Les énergies renouvelables regroupent un certain nombre de filières technologiques selon la source d'énergie valorisée et de l'énergie utile obtenue [1]. Dans cette étude, nous nous intéressons particulièrement à l'énergie solaire photovoltaïque.

La conversion photovoltaïque est obtenue au moyen de «cellules» constituées de semi-conducteurs, le plus souvent en silicium cristallin: la première cellule solaire efficace a été fabriquée en 1954. Le développement de l'énergie photovoltaïque nécessite des efforts de recherche pluridisciplinaire, associant physiciens, chimistes et ingénieurs. Dans ce domaine, les problèmes posés sont encore nombreux: compréhension fine du rôle des impuretés et des défauts, recherche théorique et expérimentale sur les propriétés des nouveaux matériaux, développement de procédés de conversion à haut rendement...etc [2].

Les modules photovoltaïques ont une durée de vie de vingt à trente ans. Les cellules sont insérées dans un cadre étanche résistant aux intempéries. Dans l'encapsulation des cellules photovoltaïques, l'EVA est le plastique le plus utilisé car il assure un assemblage sans défaut. D'autre part, cette résine peu coûteuse et légère présente une très grande transparence [3].

La durée de vie et le rendement d'un module PV dépend des conditions ambiantes telles que la température, l'humidité et le rayonnement. Les modules PVs peuvent se dégrader et leur dégradation est le résultat de différents facteurs [4]. Dans le cas des modules PV en silicium cristallin, la dégradation du semi-conducteur n'est pas importante en raison de la stabilité du matériau semi-conducteur [4] mais la caractéristique $I=f(V)$ est influencée négativement par l'augmentation de la température [5,6]. En parallèle, l'utilisation d'une matière d'encapsulation, fabriquée à partir de l'EVA, a toujours quelques limitations. Le polymère tend à être dégradé après avoir été exposé à un rayonnement à haute température et/ou aux UV [7,8]. Selon la littérature, on a signalé que l'EVA commence à se dégrader après une période d'exposition de 4-10 ans. Cette dégradation est accompagnée de quelques changements tels que des émissions d'acide acétique et la coloration du film de polymère qui réduit le rendement de la conversion d'énergie et la durée de vie pour les cellules PV et les modules [8].

Introduction Générale

La recherche de nouveaux encapsulants est l'un des objectifs de l'industrie photovoltaïque. Une encapsulation qui réduit le prix par l'amélioration du rendement et du prolongement de la durée de vie pour les cellules PV.

Les chercheurs s'inspirent de la nature pour mettre au point de nouveaux matériaux. L'intérêt grandissant pour de nouvelles sources de fibres comme alternative aux fibres minérales ou synthétiques traditionnellement utilisées est d'actualité. Ces fibres animales ou végétales sont utilisées pour renforcer les matrices de matériaux composites pour améliorer certaines caractéristiques tant physiques que mécaniques ou thermiques. Le choix de ce renforcement par des fibres naturelles n'est pas uniquement en raison des propriétés intéressantes que certains matériaux présentent mais c'est également dans le souci d'écologie environnementale.

Des matières kératiniques (laine, cheveux, plumes de volaille ou autres...) font actuellement l'objet d'un intérêt croissant par les scientifiques. Elles sont utilisées dans plusieurs domaines, tant en médecine (traitement), en électronique (optoélectronique, biocapteur...) ou dans notre vie quotidienne (habitat, habillement,..) en raison de leur légèreté, de leur faible prix de revient, de leurs intéressantes propriétés (mécaniques, diélectriques, chimique, thermiques et optique) et surtout de leur abondance dans la nature. Au lieu de les considérer comme un déchet sans valeur ajoutée, leur valorisation en exploitant leurs propriétés et leur réutilisation dans d'autres secteurs industriels constitue à l'heure actuelle un vrai challenge pour les scientifiques. Notre étude s'inscrit dans cette démarche à la fois scientifique et environnementale.

Le travail présenté dans ce mémoire a pour objectif d'appliquer la kératine dans le domaine photovoltaïque, comme protecteur contre la température et les rayons UV à cause de sa haute résistivité thermique et de sa grande absorption dans le domaine UV, par un dépôt de fibres kératiniques afin d'améliorer le rendement des cellules photovoltaïques.

Pour cela notre manuscrit est scindé en quatre chapitres:

- Le premier chapitre présente quelques rappels sur les propriétés fondamentales de la jonction PN et le principe de la conversion photovoltaïque et l'effet de la température sur le rendement de conversion de la cellule solaire. Ainsi nous étudierons l'effet de la température et les rayons UV sur les performances de l'EVA.
- Le deuxième chapitre est consacré à l'étude détaillée de quelques ressources en déchets kératiniques ainsi que la structure de la kératine, la protéine qui les constitue.

Introduction Générale

- Le troisième chapitre étudie les différentes techniques de transformation des fibres kératiniques en film plastique et en couche mince.
- Le quatrième chapitre expose les divers matériels et méthodes utilisés pour la solubilisation et la transformation des matières kératiniques utilisées, et les différentes techniques d'analyse. Nous analysons les résultats obtenus et nous commentons et donnons les explications adéquates en s'appuyant sur les travaux déjà menés dans un axe similaire par certains auteurs.

Enfin, nous terminons la présentation de notre mémoire par une conclusion générale et les perspectives qu'offre cette étude.

CHAPITRE I

ETUDE DE L'EFFET DE LA TEMPÉRATURE ET DES RAYONS UV SUR LA CONVERSION PHOTOVOLTAÏQUE

I Introduction

La conversion photovoltaïque exige l'utilisation des matériaux semi-conducteurs qui sont des isolants à température proche de zéro Kelvin et conducteurs à des températures élevées; une propriété intéressante que possèdent les semi-conducteurs. C'est cette petite concentration des impuretés de dopants qui peut avoir un effet drastique sur la conductivité du cristal [9].

Le matériau semi-conducteur qui domine actuellement l'industrie photovoltaïque est le silicium et ce pour beaucoup de raisons tels que sa performance stable, son coût de fabrication bas et principalement aucune matière toxique n'est utilisée dans la production et sa dominance dans l'industrie de la micro électronique. Il est devenu le plus étudié de tous les semi-conducteurs et beaucoup de processus spécialisés qui impliquent son usage ont été développés durant plusieurs décennies. Quelques processus et beaucoup de connaissances accumulées ont été directement transférés à des applications photovoltaïques avec un grand succès [10].

Pour produire plus de puissance, les cellules solaires sont assemblées pour former un module. Les connections en série de plusieurs cellules augmentent la tension pour un même courant, tandis que la mise en parallèle accroît le courant en conservant la tension. Ces cellules sont protégées par encapsulation dans un polymère EVA [11].

Ce chapitre donne quelques rappels sur les propriétés des cellules PV et le principe de la conversion photovoltaïque. L'influence de la température et des rayons UV sur le rendement de la conversion, sera l'objectif de ce chapitre.

II Le rayonnement solaire

Le soleil est une étoile résultant de la condensation d'un nuage interstellaire sous l'effet de la gravité; ce type de nuage est essentiellement composé d'hydrogène, d'hélium et dans une moindre mesure de carbone, azote et d'autres éléments. L'énergie du soleil est produite par la réaction de fusion thermonucléaire. Les noyaux d'hydrogène (proton) s'assemblent en noyaux d'hélium (2 neutrons + 2 protons); cette énergie est émise par la surface du soleil, notamment sous forme d'ondes électromagnétiques [11].

Hors atmosphère, l'énergie moyenne annuelle reçue par la Terre est d'environ 5,5 kWh/m² et par jour. En traversant l'atmosphère, le rayonnement solaire subit une atténuation et une modification de son spectre, à la suite de phénomènes complexes d'absorption par les gaz, de diffusion par les molécules, et d'absorption et de diffusion par les poussières et les aérosols. Ainsi, la couche d'ozone absorbe la majeure partie du rayonnement ultraviolet, tandis que la vapeur d'eau absorbe le rayonnement infrarouge. Le flux énergétique reçu au sol dépend ainsi de nombreux facteurs et son maximum au sol ne dépasse guère 1000 W·m⁻² avec un spectre décalé vers le rouge par rapport au spectre hors atmosphère [12].

II.1 Spectre du soleil

La lumière solaire est en effet composée de toute sorte de rayonnements de couleurs différentes, caractérisées par leur gamme de longueur d'onde. Les photons, grains de lumière qui composent ce rayonnement électromagnétique, sont porteurs d'une énergie qui est reliée à leur longueur d'onde par la relation [11]:

$$E_{ph} = h \nu = h C / \lambda \quad (I-1)$$

L'énergie solaire nous est transmise sous forme d'ondes électromagnétiques bien que ce soit sous son aspect corpusculaire (les photons) que la lumière intervient dans la conversion photovoltaïque. Le spectre solaire (figure I-1) est très étendu, depuis les rayonnements radio jusqu'aux rayons X. Seulement une petite partie de ce spectre sera convertie par les cellules solaires (du domaine visible jusqu'au proche infrarouge selon le type de cellule solaire).

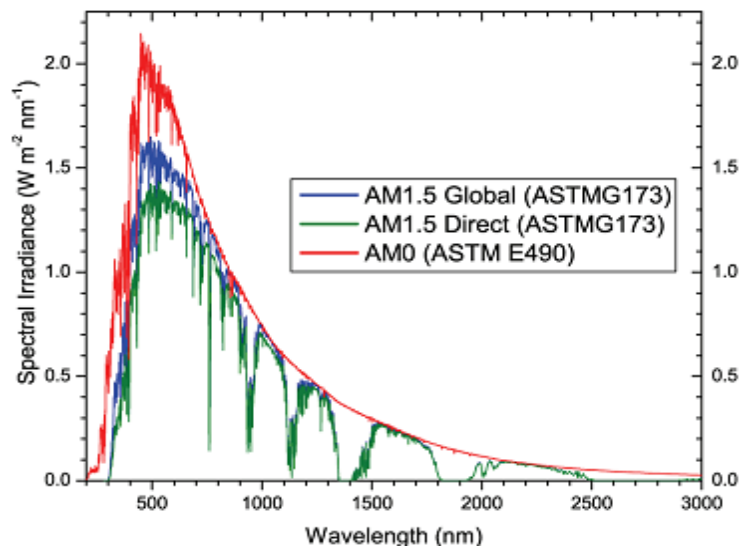


Figure I-1: (a) Spectre solaire, (b) Rayonnements AM0, AM1 et AM1.5 [13].

On appelle constante solaire la puissance reçue du soleil, hors atmosphère, par une surface de 1m^2 , placée perpendiculairement au rayonnement du soleil. Cette constante est approximativement d'une valeur de 1.3 kW/m^2 au-dessus de la couche d'atmosphérique. Lorsque le rayonnement solaire traverse l'atmosphère, il est affaibli par l'absorption et la diffusion par les molécules gazeuses et les particules atmosphériques. Ce rayonnement est réduit, à la surface de la Terre, à environ 1 kW/m^2 . Pour caractériser cet affaiblissement dans le domaine de l'énergie solaire, l'acronyme AMx est utilisé (AM pour Air Mass ou masse d'air optique), x étant défini par: $x = 1/\sin\theta$, θ étant l'angle entre l'incidence des rayons lumineux et l'horizontale à la terre. La désignation AM0 correspond à une masse d'air nulle pour la lumière arrivant au-dessus de la couche atmosphérique à incidence normale, AM1 lorsque cette lumière arrive à la surface de la terre. Le terme AM1,5 désigne la masse d'air rencontrée par la lumière arrivant obliquement ($48,2^\circ$) sur la surface de la terre, soit une lumière plus faible du fait que l'épaisseur de la couche atmosphérique traversée est plus grande. Les modules photovoltaïques sont caractérisés sous une irradiation 1000 W.m^{-2} avec un spectre solaire AM1.5 [12, 14, 15].

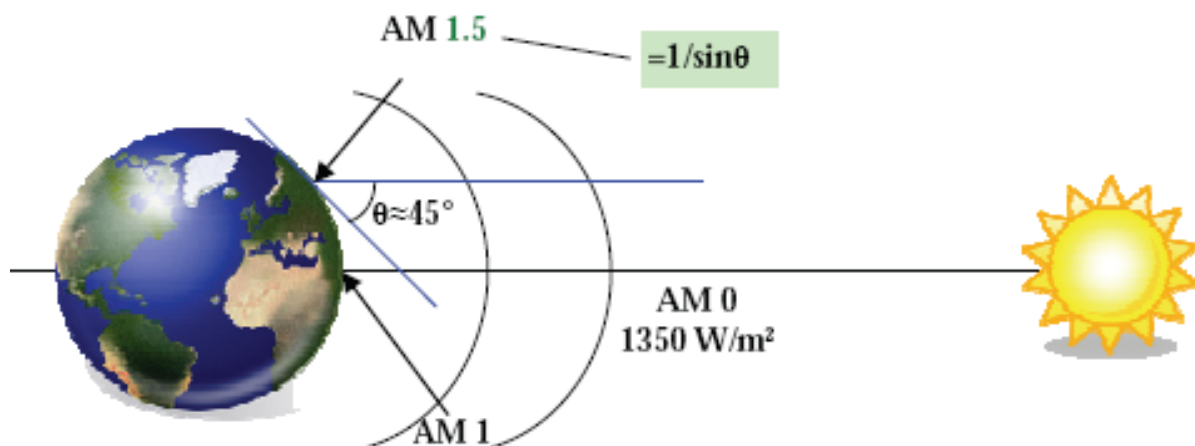


Figure I-2: Description du nombre de masse d'air [13].

II.2 Interaction rayonnement matière

Lorsqu'un photon interagit avec un électron, il transfère intégralement son énergie à ce dernier, à la condition que le niveau énergétique autorisé soit libre.

a) Dans un métal

Tous les niveaux supérieurs à E_f sont autorisés et la quasi-totalité de ces niveaux étant inoccupés à température ambiante, toutes les longueurs d'onde pourront être absorbées,

malheureusement cet électron reviendra à son énergie initiale en un temps très bref (10^{-12} à 10^{-13} s), l'énergie reperdue par l'électron étant immédiatement transformée en chaleur (augmentation de l'état vibrationnel des atomes du réseau) [14, 15].

b) Dans un isolant

Le photon ne pourra interagir avec un électron que s'il peut fournir à cet électron une énergie supérieure à la largeur de la bande interdite E_g . Il faudra donc que $E_{ph} > E_g$, soit $\lambda < 0.15 \mu\text{m}$. On constate que le rayonnement solaire pour lequel $\lambda > 0.3 \mu\text{m}$, ne sera pas absorbé par les isolants pour ce qui est de l'interaction photon-électron [16].

c) Dans un semiconducteur

La largeur de la bande interdite est plus faible que pour les isolants et varie d'environ 0.6 eV à 2 ou 3 eV. Elle est de 1.12 eV pour le silicium cristallin à 300 K. Les phonons du spectre solaire pourront être absorbés si l'énergie du phonon $E_{ph} > E_g$. Pour le silicium tous les photons d'énergie $E_{ph} > 1.12 \text{ eV}$, soit $\lambda < 1.1 \mu\text{m}$ pourront fournir de l'énergie à un électron de la bande permise (bande de valence). Après absorption de l'énergie de photons, cet électron libéré dans le matériau aura une énergie située dans la bande permise (bande de conduction). Si l'énergie E_{ph} est supérieure à E_g , l'excès d'énergie $E_{ph} - E_g$ est immédiatement perdu par thermalisation et transféré au réseau sous forme de chaleur [16].

La transition électronique a généré deux types de porteurs de charges:

- Des électrons (**n**) libres dans le réseau de semiconducteur.
- Des lacunes appelées trous (**p**).

On a donc créé une paire électron-trous dont les deux composantes peuvent se mouvoir dans le matériau. Contrairement à ce qui se passe dans un métal, ces porteurs libres, électrons et trous, pourront être utilisés pour générer un courant électrique avant recombinaison. Ceci est dû au fait que, avant de se recombiner, ces porteurs ont une certaine durée de vie sur les niveaux énergétiques du bas de la bande de conduction pour les électrons et du haut de la bande de valence pour les trous. Il est donc possible de les séparer pour utiliser l'énergie restante. On constate que seuls les semiconducteurs possèdent une structure permettant de générer, à partir du rayonnement solaire, des paires électron-trous utilisables. Il existe deux semiconducteurs :

- **Semi-conducteur intrinsèque:** On appelle intrinsèque un semi-conducteur (hypothétique) ne comportant aucune impureté ni défaut susceptible de modifier la densité des porteurs. Dans ce type de semi-conducteur, les porteurs sont générés par paires ($n = p = n_i$) à l'aide d'une excitation thermique.

- **Semi-conducteur extrinsèque:** Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur dont les propriétés électriques sont modifiées par le dopage, c'est-à-dire par l'introduction des impuretés dans le cristal. Selon le type d'impuretés introduites, nous pouvons avoir deux types:

Le type p: obtenu par injection d'impuretés dites acceptrices, ayant trois électrons de valence.

Le type n: obtenu par injection d'impuretés dites donatrices, ayant cinq électrons de valence.

III La Jonction PN

Une jonction PN est la juxtaposition de deux semi-conducteurs, l'un de type **n** et l'autre de type **p** (figure I-4). Au moment de la mise en contact, un transfert d'électrons se produit de la région **n** vers la région **p** jusqu'à aboutir à l'égalisation des niveaux de fermi qui caractérise un système en équilibre. Le transfert d'électrons fait apparaître une zone interfaciale chargée positivement de côté **n** et négativement de côté **p**, appelée zone de charge d'espace (ZCE) Ce qui crée un champ électrique interne \vec{E}_i orienté de N vers P, ce champ électrique s'oppose à la diffusion des porteurs majoritaires et favorise le passage des minoritaires [12, 15-19].

Il se forme alors une barrière de potentiel de hauteur V_d à l'intérieur de la ZCE.

$$V_d = V_n - V_p \quad (I-2)$$

$$V_d = \frac{E_{cp} - E_{cn}}{q}$$

Avec : V_n le potentiel dans la région **n** et V_p le potentiel dans la région **p**.

Dans la zone P.

$$\begin{cases} n \approx \frac{n_i^2}{N_a} \\ p \approx N_a \end{cases} \Rightarrow \frac{n_i^2}{N_a} = N_c \exp\left[\frac{-(E_{cp} - E_F)}{KT}\right] \quad (I-3)$$

Dans la zone N

$$\begin{cases} n \approx N_d \\ p \approx \frac{n_i^2}{N_d} \end{cases} \Rightarrow N_d = N_v \exp\left[\frac{-(E_{cn} - E_F)}{KT}\right] \quad (I-4)$$

$$\frac{N_d N_a}{n_i^2} = \exp\left[\frac{-(E_{cp} - E_F)}{KT}\right] \exp\left[\frac{-(E_{cn} - E_F)}{KT}\right] = \exp\left[\frac{-(E_{cp} - E_{cn})}{KT}\right]$$

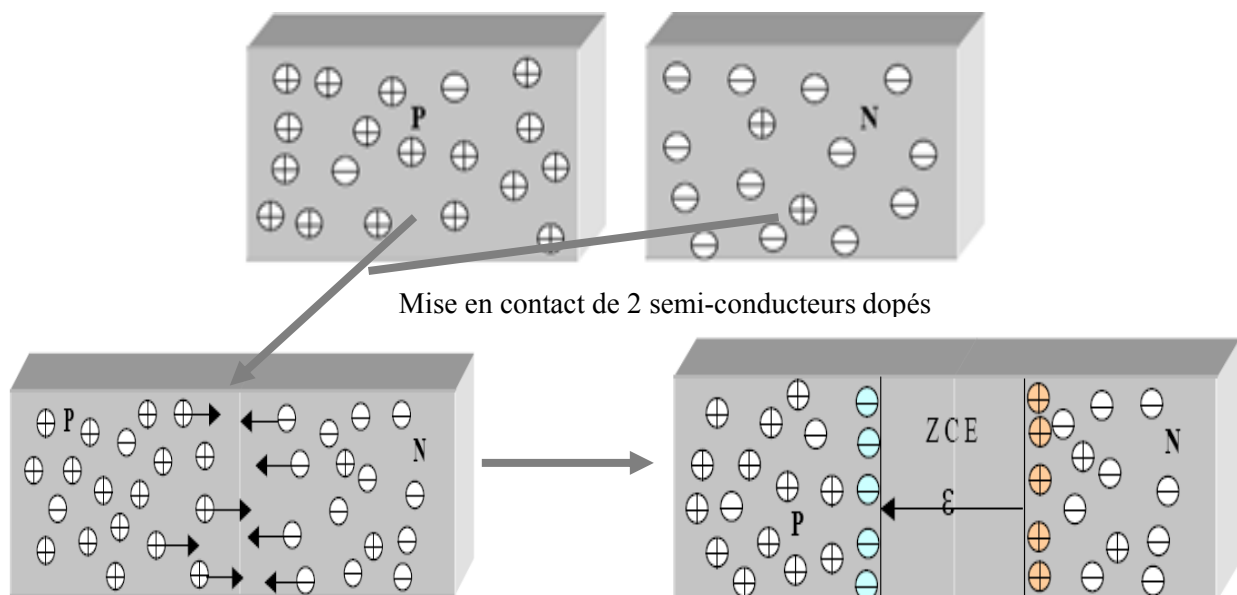
$$\frac{E_{cp} - E_{cn}}{q} = \frac{KT}{q} \ln \frac{N_d N_a}{n_i^2}$$

$$V_d = \frac{KT}{q} \ln \frac{N_d N_a}{n_i^2} \quad (I-5)$$

Les niveaux d'énergie au voisinage de la jonction sont alors donnés par la figure (I-5).

Au niveau de la jonction, la bande d'énergie est centrée autour du niveau de Fermi E_F , et il existe, autour de cette énergie, une largeur de bande interdite séparant la bande de valence et la bande de conduction. Pour créer un courant dans la jonction PN, il est nécessaire [12]:

- soit d'abaisser la barrière de potentiel en polarisant la jonction (effet utilisé pour les diodes de redressement);
- soit d'apporter une énergie supplémentaire aux porteurs dans la bande de valence (énergie thermique, énergie lumineuse...) et de collecter rapidement les charges ayant traversé la bande interdite avant leur recombinaison.



Migration sous l'effet du gradient de charge

Création de la barrière de potentiel au niveau de la zone de contact

Figure I-4: Principe de la jonction PN.

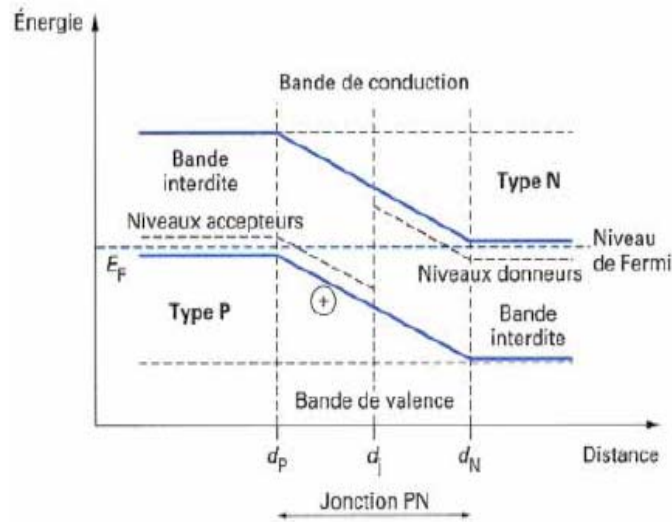


Figure I-5: Diagrammes de bandes d'énergie au voisinage de la jonction PN [12].

❖ Polarisation de la jonction PN

La polarisation d'une jonction PN entraîne la modification de sa barrière de potentiel ainsi que la diffusion des porteurs d'une région vers l'autre. Si l'on polarise une jonction PN, on obtient la caractéristique: $I_d = f(V)$ donnée sur la figure. Le modèle mathématique associé à cette caractéristique est donné par [12]:

$$I_d = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] \tag{I-6}$$

Avec $V = V_d - V_{appliquée}$

En polarisation directe $V > 0$, la barrière de potentiel est abaissée et un courant de porteurs majoritaires important peut se développer.

En polarisation inverse $V < 0$, seul le courant de porteurs minoritaires circule de la région n vers la région p. Ce courant inverse est par contre très sensible à la température au niveau de la jonction.

I_s est le courant de saturation sous polarisation inverse, il est donné par la relation:

$$I_s = e \cdot \left(\frac{D_n}{L_n} n + \frac{D_p}{L_p} p \right) \quad (I-7)$$

$$I_s = e \cdot n_i^2 \left(\frac{D_n}{L_n N_a} + \frac{D_p}{L_p N_d} \right) \quad (I-8)$$

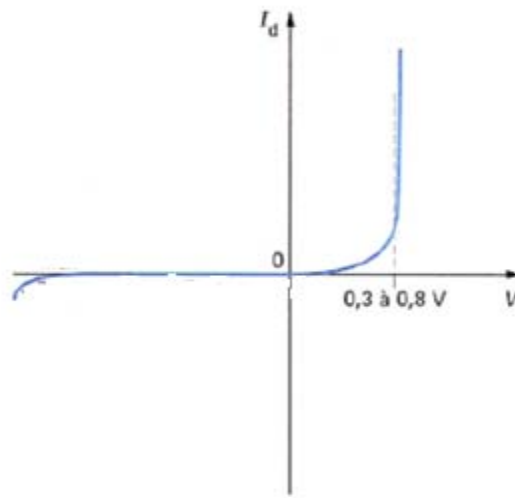


Figure1-6: Caractéristique d'une jonction PN polarisée [12].

IV La conversion photovoltaïque

IV.1 Cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque est basée sur le phénomène physique appelé effet photovoltaïque. Ce dernier est la conséquence de la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique. Il est dû à l'interaction du rayonnement solaire avec les électrons du solide. La tension générée peut varier entre 0.3 V et 0.7 V, en fonction du matériau utilisé et de sa disposition ainsi que de la température de la cellule et de son vieillissement.

La cellule photovoltaïque composée d'un matériau semi-conducteur, capable donc à la fois de permettre le transfert d'énergie du photon absorbé à un électron et la collecte de cet électron de plus haute énergie par un circuit extérieur.

IV.2 Principe

Lorsque la jonction PN est attaquée par un faisceau lumineux d'énergie ($h\nu$) ce dernier entre en collision avec un électron de la bande valence, il lui communique cette énergie; cet électron se sert de cette énergie pour passer de la bande de valence pratiquement pleine vers la bande de conduction pratiquement vide en générant une charge positive (trous) dans la bande de valence, ce phénomène est appelé création de paires électrons-trou (voir figure I-7). Pour que ce phénomène ait lieu ; il faut que l'énergie $h\nu$ soit supérieure ou égal au gap du semi-conducteur:

$$h\nu \geq E_c - E_v = E_g \quad \text{donc} \quad \lambda(\mu\text{m}) \leq \frac{1,24}{E_g(\text{eV})} \quad (I - 9)$$

La séparation des paires électron-trous est en général réalisée dans les cellules photovoltaïques par la création d'une barrière de potentiel dans le semi-conducteur. Les types de barrières les plus communes sont l'homojonction (jonction PN dans le même semi-conducteur), hétérojonction (jonction PN entre deux matériaux différents) et barrière Schottky (métal/semi-conducteur). Dans le cas des cellules photovoltaïques, l'homojonction est la plus utilisée [14].

Le phénomène de génération de paires électrons-trous à lieu en différents points de la jonction. Les paires électrons-trous photogénérées dans la zone de charge d'espace (ZCE) sont instantanément séparées par le champ électrique y régnant. Les trous charges positives se voient accélérés vers la zone P, les électrons charges négatives, vers la zone N. Trous et électrons deviennent alors majoritaires: c'est le photocourant de génération [14, 20, 21].

Parallèlement, les porteurs minoritaires, trous générés de côté N et électrons générés cotés P, créent un gradient de concentration et diffusent dans le matériau. S'ils atteignent la ZCE sans se recombiner, le champ électrique leur fait traverser la zone déplétive afin d'atteindre la région où ils deviennent majoritaires: c'est le photocourant de diffusion [11, 21].

La présence de contact ohmique assure la collecte des porteurs d'où la création d'un courant photogénéré I_{ph} , somme des deux contributions précédentes, et qui participe au courant total selon la relation [19] :

$$I(\nu) = I_{ph} - I_{obs} \quad (I - 10)$$

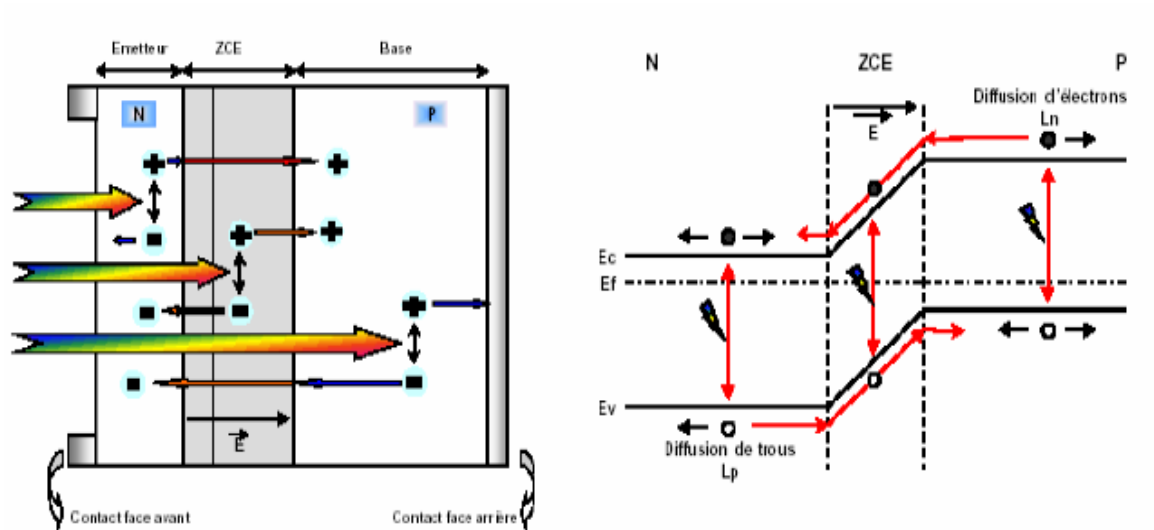


Figure I-7: Principe de la conversion photovoltaïque [21]

IV.3 Modélisation électrique de la cellule photovoltaïque

a) Cellule solaire à l'obscurité

A l'obscurité le flux lumineux est nul, le courant photovoltaïque est aussi nul. La cellule se comporte comme une diode en série avec une résistance R_s et en parallèle avec une résistance R_{sh} .

La caractéristique de la cellule réelle peut être décrite par la relation suivante :

$$I_d = I_s \left[\exp\left(\frac{q(v - R_s I_d)}{nKT} - 1\right) + \frac{v}{R_{sh}} \right] \quad (I - 11)$$

b) Cellule solaire sous éclaircissement

L'analogie entre le fonctionnement de la cellule photovoltaïque sous éclaircissement et celui d'un générateur de courant, produisant un courant I_{ph} auquel se soustrait le courant de la diode en polarisation directe, n'est qu'une représentation simplifiée du fonctionnement réel de la cellule (figure I-8). Le courant circulant dans la résistance de charge est donné par :

$$I = I_{cc} - \left(I_s \left[\exp\left(\frac{q(v - R_s I_d)}{nKT} - 1\right) + \frac{v}{R_{sh}} \right] \right) \quad (I - 12)$$

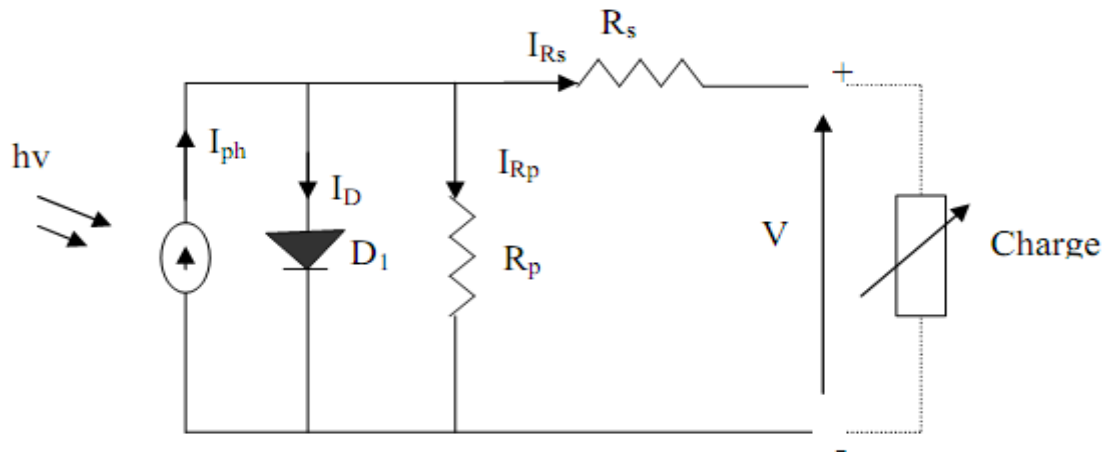


Figure I-8: Modélisation électrique d'une cellule photovoltaïque

Les différents paramètres de ce modèle sont:

Le générateur de courant: il délivre le courant I_{ph} correspondant au courant photogénéré.

La résistance série R_s : elle prend en compte la résistivité propre aux contacts entre les différentes régions constitutives de la cellule, à savoir l'émetteur, la base et les contacts métalliques.

La résistance parallèle R_p : également connue sous le nom de résistance de court-circuit. Elle traduit l'existence de shunts à travers l'émetteur.

IV.4 Caractéristique courant-tension de la cellule solaire

La courbe caractéristique d'une cellule PV représente la variation du courant qu'elle produit en fonction de la tension aux bornes de la cellule PV depuis le court-circuit (tension nulle correspondant au courant maximum qu'elle produit) jusqu'au circuit ouvert (courant nul pour une tension maximale aux bornes de la cellule).

Cette courbe est établie dans des conditions ambiantes de fonctionnement données (répartition du rayonnement donnée, cellule PV à une température donnée, air ambiant circulant à une vitesse donnée). En effet, le fonctionnement des cellules photovoltaïques dépend des conditions d'ensoleillement et de température à la surface de la cellule. Ainsi, chaque courbe courant-tension correspond à des conditions spécifiques de fonctionnement [11].

La figure (I-9) présente les deux caractéristiques courant-tension de la photodiode dans l'obscurité et sous illumination.

$$I_{cc} = I_s \left(\exp \frac{q V_{cc}}{nKT} - 1 \right) \quad (I - 13)$$

$$V_{co} = \frac{nKT}{q} \log\left(\frac{I_{cc}}{I_s} + 1\right) \quad (I - 14)$$

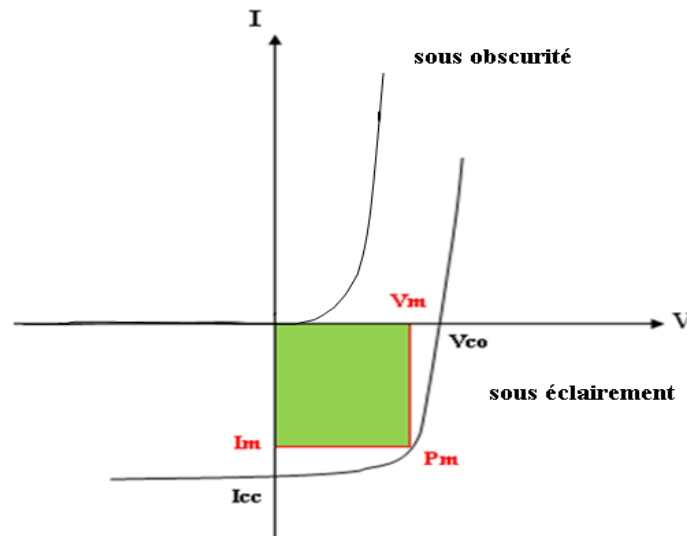


Figure I-9: Caractéristique I(v) de la cellule solaire [12].

Dans les cellules PV au silicium, la tension V_{CO} est de l'ordre de 0,4 à 0,6 V et le courant I_{CC} est de l'ordre de 12 mA/cm^2 pour des conditions de test standard (STC) en laboratoire, c'est-à-dire une répartition du rayonnement de type solaire AM1.5, un rayonnement incident normal sur la cellule PV de $1\,000 \text{ W/m}^2$, et une température de cellule à 25 °C .

IV.5 La puissance caractéristique d'une cellule photovoltaïque

Dans des conditions ambiantes de fonctionnement fixes (éclairage, température, vitesse de circulation de l'air ambiant, etc.), la puissance électrique P disponible aux bornes d'une cellule PV est égale au produit du courant continu fourni I par une tension continue donnée V .

- **La puissance maximale**

Pour une cellule solaire idéale, la puissance maximum P_{max} idéale correspondrait donc à la tension de circuit ouvert V_{CO} multipliée par le courant de court-circuit I_{CC} .

En pratique, la courbe caractéristique d'une cellule PV est plus "arrondie", et la tension au point de puissance maximum $V_{P_{\text{max}}}$ est inférieure à la tension de circuit ouvert V_{CO} , de même

que le courant fourni $I_{P_{max}}$ est inférieur, pour cette même tension, au courant de court-circuit I_{CC} .

$$P_m = V_m I_m \quad (I - 15)$$

- **La puissance crête d'une cellule PV**

Dans le cas d'utilisation de photopiles avec le rayonnement solaire, la puissance crête d'une photopile, aussi nommée puissance "catalogue", notée W_c (Watt crête) ou W_p (Watt peak), représente la puissance électrique maximum délivrée dans les conditions standards (l'éclairement $G = 1000\text{W/m}^2$, la température $\theta = 25^\circ\text{C}$ et une répartition spectrale du rayonnement dit AM 1,5). C'est toujours sous cette forme qu'on trouve les informations dans les catalogues [14].

Remarquons cependant que la photopile peut être sollicitée également à plus faible puissance. On voit bien que, plus la courbe est carrée, plus la puissance maximale est élevée. On mesure cette propriété par le facteur de forme (fill factor) défini comme suit:

$$FF = \frac{P_m}{V_{oc} I_{cc}} \quad (I - 16)$$

La cellule solaire est performante si le facteur de forme s'approche de l'unité.

IV6 Le rendement de conversion

Le rendement de conversion réel est le rapport entre la puissance débitée par la cellule dans une charge extérieure est celle reçue par la cellule à sa surface.

$$\eta = \frac{P_m}{P_i} = \frac{FF V_{oc} I_{cc}}{P_i} \quad (I - 17)$$

Technologie	Rendement typique (%)	Rendement maximum obtenu en laboratoire (%)
Mono-cristallin	12-15	24
Poly-cristallin	11-14	18.6
Couche mince : amorph	6-7	12.7

Tableau I-1: Le rendement des modules PV en fonction des différentes technologies

V Effet de la température sur les différents paramètres d'une cellule PN homojonction

La température d'une cellule solaire dans un module PV atteint une valeur limite correspondant à l'équilibre thermique entre la température ambiante et l'échauffement dû au rayonnement incident [13]. En milieu naturel la température d'équilibre est atteinte après environ quatre heures d'exposition comme l'illustre la figure I-10. La température limite est d'environ 60 °C [23].

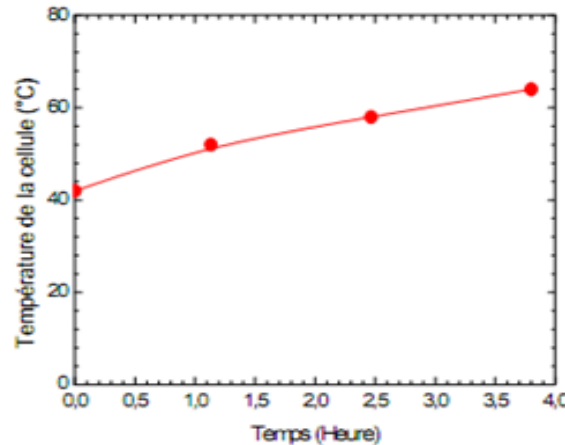


Figure I-10: La température de la cellule photovoltaïque en fonction de temps [23].

Les constructeurs spécifient toujours la puissance maximale d'un panneau photovoltaïque. Cependant, cette puissance est rarement atteinte car l'éclairement est souvent inférieur à 1000W/m² et la température des panneaux en plein soleil dépasse largement les 25°C.

La température est un facteur important qui influe sur les performances photovoltaïque d'une cellule solaire. Il est donc primordial de connaître les variations des caractéristiques de nos cellules lorsque la température, sous laquelle la cellule fonctionne, varie.

Pour un éclairement fixé, la caractéristique $I = f(V)$ varie avec la température de la cellule photovoltaïque, car elle dépend des différents facteurs qui sont sensibles aux variations de la température comme: le gap d'énergie E_g , la mobilité μ_n et μ_p , les coefficients de diffusion D_n et D_p des électrons et des trous respectivement ...etc.

- **La mobilité μ** est donnée par la relation [22].

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{T}{T_0} \right)^{-\alpha} \quad (I - 18)$$

$$\text{Donc : } \mu_n = \mu_{n0} \left(\frac{T}{300} \right)^{-2,5} \quad \text{et} \quad \mu_p = \mu_{p0} \left(\frac{T}{300} \right)^{-2,7}$$

Ces mobilités diminuent lorsque la température augmente (figure I-11).

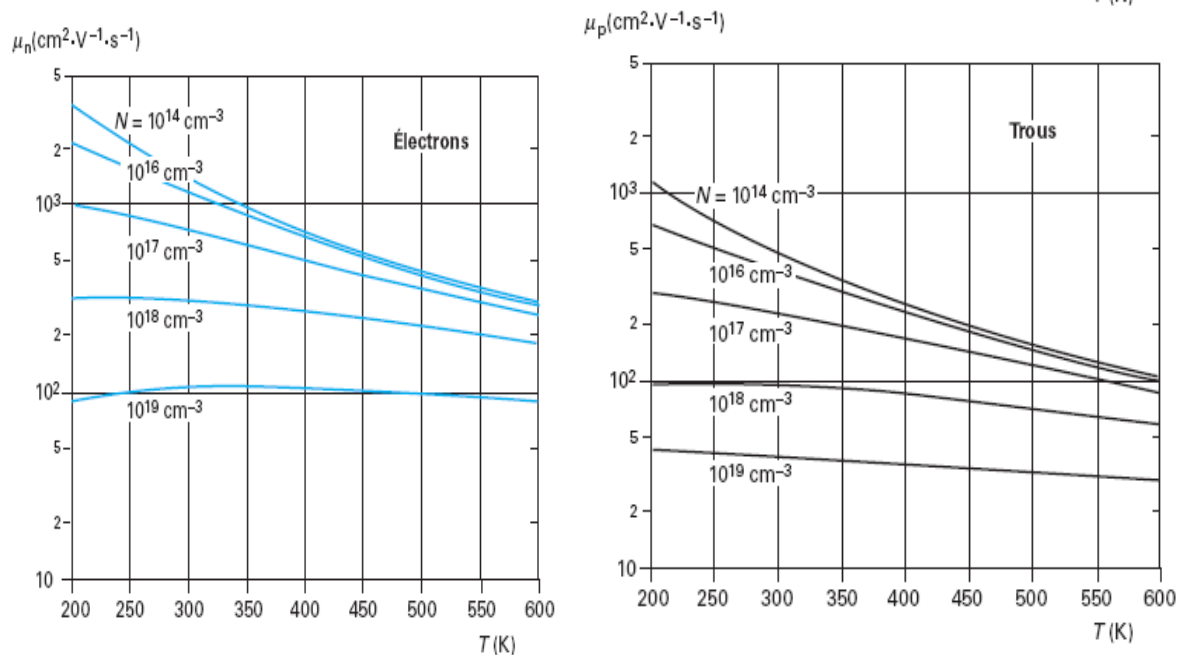


Figure I-11: Influence de la température sur la mobilité [22].

- La variation **des densités des états** dans la bande de conduction et de valence est donnée par :

$$N_c = 2,720 \cdot 10^{19} T^{1,5} \tag{I - 19}$$

$$N_v = 1,215 \cdot 10^{19} T^{1,5} \tag{I - 20}$$

Donc N_c et N_v augmente avec l'augmentation de la température.

- Pour **les coefficients de diffusion** des électrons et des trous on a:

$$D_n = \mu_n \left(\frac{KT}{q} \right) \tag{I - 21}$$

$$D_p = \mu_p \left(\frac{KT}{q} \right) \tag{I - 22}$$

Si on remplace dans ces équations μ_n et μ_p on aura :

$$D_n = \mu_{n0} \left(\frac{K}{q(300)^{2,5}} T^{-3/2} \right) \tag{I - 23}$$

$$D_p = \mu_{p0} \left(\frac{K}{q(300)^{2,7}} T^{-1,7} \right) \quad (I - 24)$$

D'où la diminution de D_n et D_p lorsque la température augmente.

V1 Influence de la température sur le courant Is

La température de fonctionnement est un paramètre fondamental dans la détermination du fonctionnement des dispositifs à semi-conducteurs. Dans le cas de la jonction PN le courant de saturation est essentiellement dû aux porteurs minoritaires générés par agitation thermique [22].

$$n_i^2 = 4 \left(\frac{2\pi KT}{h^2} \right) (m_e^* m_p^*)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{g0}}{KT}\right) = BT^3 \exp\left(-\frac{E_{g0}}{KT}\right) \quad (I - 25)$$

La figure I-12 indique la variation $n_i(T)$ dans la plage de température intéressant le fonctionnement des composants. De manière précise, la concentration intrinsèque du silicium est : $1,2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ à 300 K ; $6,3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ à 400 K et $2,9 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ à 500 K [22].

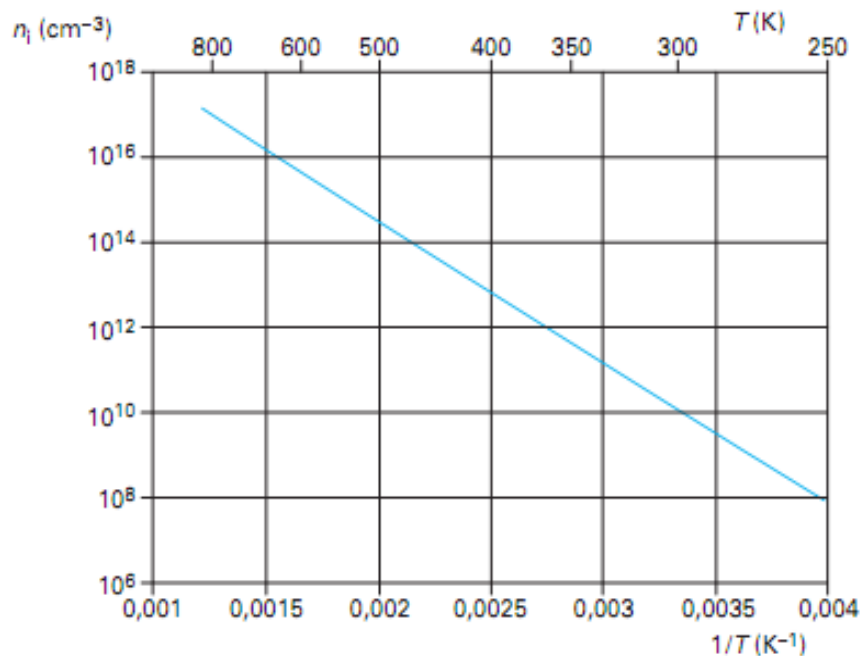


Figure I-12: Variation de la concentration intrinsèque du silicium avec la température [22].

D'une manière générale, la concentration intrinsèque est d'autant plus faible, à température donnée, et sa variation avec la température d'autant plus raide, que l'énergie d'ionisation est plus élevée. Pour l'arséniure de gallium, par exemple, avec $E_g = 1,43$ eV, la concentration intrinsèque n'est que $1,8 \cdot 10^6$ cm⁻³ à 300 K; elle se trouve augmentée dans un rapport supérieur à 10⁵ à 500 K ($\approx 8 \cdot 10^{11}$ cm⁻³).

Alors le courant de saturation sera donc particulièrement sensible à la température. Son expression est donnée par la relation [17,19]:

$$I_s = A T^m \exp\left(\frac{-E_g}{KT}\right) \quad (I - 26)$$

(A : constante = $1,2 \cdot 10^6$ A/m²)

V.2 Influence de la température sur le courant I_{cc}

L'énergie de gap E_g diminue lorsque la température augmente, d'après l'expression suivante:

$$E_g = [1,205 - 2,8 \cdot 10^{-4} T] \quad (I - 27)$$

Cette diminution entraîne une grande absorption des photons dont l'énergie est supérieure à ce gap, alors les photons dont la longueur d'onde $\lambda \leq \lambda_i$ peuvent créer des paires électrons-trous. Cela veut dire que λ_i (λ_i est la longueur d'onde initial) diminue et le nombre de photon absorbés augmente d'où le courant I_{cc} croît lorsque la température augmenté (figure I-13).

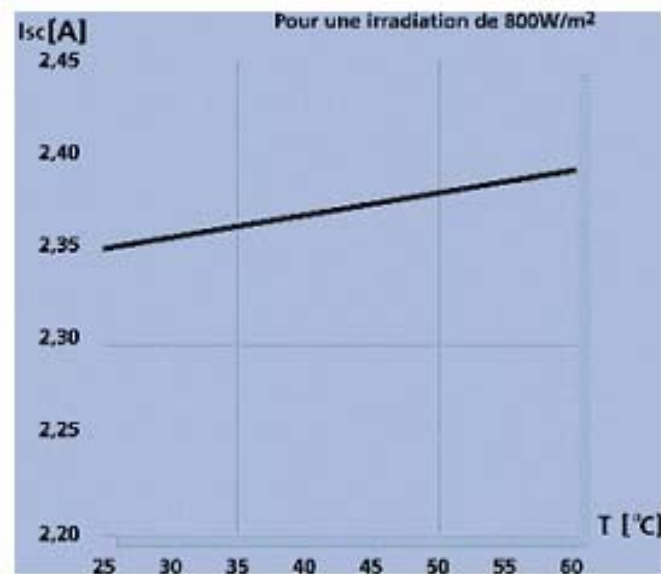


Figure I-13: Influence de la température sur le courant de court-circuit [25]

V.3 Influence de la température sur la tension V_{co}

D'après la relation (I – 14), on constate que la tension V_{co} est une fonction de I_s , ce dernier augmente exponentiellement avec la température. Par conséquent le rapport I_{cc}/I_s décroît fortement entraînant une décroissance de $\log(I_{cc}/I_s)$ plus rapide que la croissance du terme nKT/q d'où une décroissance de V_{co} pour une augmentation de la température (figure I-14).

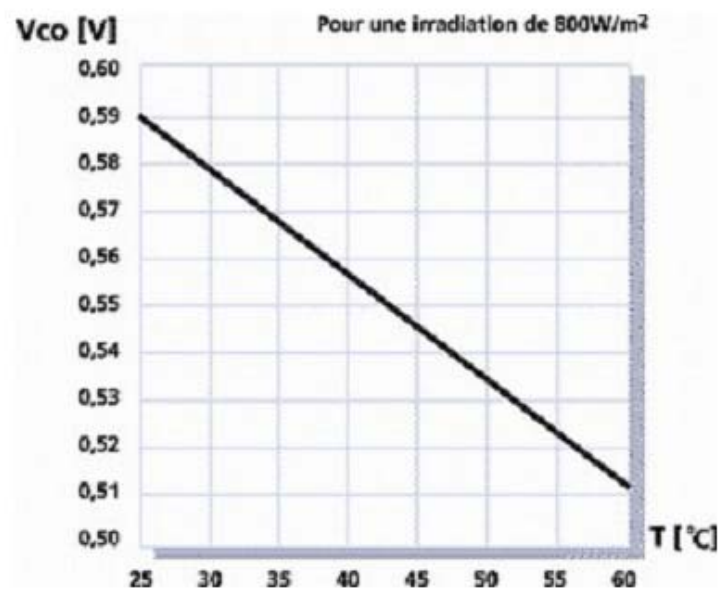


Figure I-14: Influence de la température sur la tension du circuit ouvert [25].

V.4 Influence de la température sur la puissance maximale

$$P_m = V_m I_m = V_m \left[I_{cc} - I_s \left(\exp \frac{V_m - R_s I_m}{nKT/q} - 1 \right) \right] \quad (I-28)$$

$$P_m = V_m (I_{cc} + I_s) - V_m I_s \exp \frac{V_m - R_s I_m}{nKT/q}$$

En circuit ouvert on a : $I_{cc} + I_s = I_s \exp \frac{q v_{co}}{nKT}$

D'où :

$$P_m = V_m I_s \left(\exp \frac{q v_{co}}{nKT} - \exp \frac{V_m - R_s I_m}{nKT/q} \right) \quad (I-29)$$

Donc lorsque la température augmente les deux termes diminuent exponentiellement plus vite et l'emporte sur le produit $V_m I_s$, d'où lorsque la température croît, la puissance maximale décroît (figure I-15).

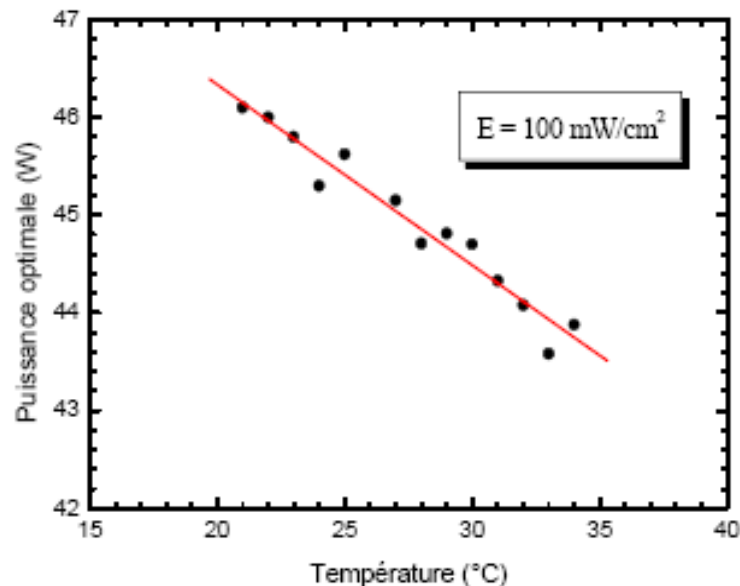


Figure I-15: Influence de la température sur la puissance [23].

V.5 Influence de la température sur le rendement

Le rendement est en fonction de la puissance maximale et de la puissance incidente cette dernière est constante donc le changement de rendement est proportionnel au

changement de la puissance max. On a vu précédemment que P_m diminue avec la température, ce qui implique que le rendement diminue lui aussi avec la température.

La valeur limite de la température dans un module PV est liée à la nature de la technologie d'encapsulation, le mode d'installation du module PV ainsi que les conditions de l'environnement externe. Cette température qui est un paramètre très important et souvent négligé dans le comportement des cellules solaires. Sachant que sur 100 % d'énergie incidente, une très faible proportion est réfléchiée par la surface du capteur et environ 13 % est extraite sous forme d'énergie électrique. En conséquence c'est plus de 85 % de l'énergie incidente qui devra être dissipée sous forme de chaleur. Ceci conduit, sous rayonnement, à une température de fonctionnement relativement élevée si cette énergie non convertie en électricité n'est pas évacuée. Les performances électriques d'une cellule solaire au silicium sont très sensibles à la température [26].

VI L'encapsulation des cellules solaires

Dans la fabrication d'un module photovoltaïque, l'encapsulation a pour but de regrouper les cellules en série ou en parallèle afin de permettre leur utilisation à des tensions et des courants pratiques tout en assurant leur isolation électrique, thermique et leur protection contre les facteurs extérieurs tels que l'humidité, la pluie, la neige, les poussières, la corrosion, les chocs mécaniques, etc. Cette protection doit permettre une durée de vie des modules photovoltaïques supérieure ou égale à 20 ans [27].

VI.1 Spécifications des polymères encapsulant

Le tableau I-2, montre les spécifications des matières pour être utilisées comme encapsulants solaire [28].

Caractéristique	Spécification
La transmission dans le rang 400-1100 nm	> 90 % de rayonnement incident
Hydrolysatation	Aucune à 80 °C, 100% d'humidité relative
Absorption d'eau	< 05 wt % à 20 °C, 100 % d'humidité relative
Oxydation thermique	Stable à plus de 85 °C
Déformation Mécanique	Aucune à 90 °C
Module d'extension	< 20,7 MPa à 25 °C

Température de fabrication	Pas plus de 170 °C
Pression de fabrication	Pas plus de 1 atm
La dégradation par absorption d'UV	Aucune à la longueur d'onde > 350 nm

Tableau I-2: les spécifications pour un encapsulant.

En raison de ces conditions exigeantes, seulement un peu de polymères conviennent à ce résultat. Ceux-ci incluent la silicone, l'acrylate de poly (butyle), polyuréthane. Le polymère de silicone peut probablement satisfaire les impératifs techniques, mais le prix du matériel est considérable. L'acrylate de Poly (butyle) étant résistive aux attaques environnementales. Cependant, la fabrication d'un module PV avec ce polymère est habituellement effectuée par l'utilisation de la matière première sous forme de sirop d'acrylate de butyle suivi d'une polymérisation in situ du monomère sur le substrat de verre. À cet égard, l'odeur piquante et la toxicité du monomère butylique d'acrylate sont considérées comme des inconvénients du matériel [28-31].

Dans des premiers travaux effectués au laboratoire de Jet Propulsion Laboratory dans les années 80 [32,33], un certain nombre de matériaux encapsulant ont été étudiés (propriétés mécaniques et optiques), EVA a été choisi parce qu'il était peu coûteux et possède des propriétés intéressante.

Les quatre caractéristiques qui ont fait de l'EVA un matériau de choix pour l'encapsulation sont [34]:

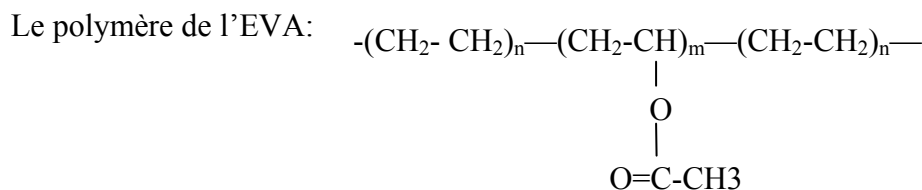
- Sa résistivité électrique très élevée le classant comme un très bon isolant électrique.
- Ses températures de fusion et de polymérisation relativement faibles.
- Son très faible taux d'absorption d'eau.
- Sa bonne transmission optique supérieure à 92 % identique à celle du verre dans la gamme 400 nm à 1100 nm.

VI.2 Composition chimique d'Ethylène Vinyle Acétate (EVA)

C'est une résine transparente, thermosensible, formée de chaînes de copolymères d'éthylène et de vinyle acétate issu de la polymérisation de l'acétate de vinyle lui-même produit de la réaction de l'acide acétique sur l'acétylène:

L'acide acétique: $\text{CH}_3\text{—COOH}$

L'acétate de vinyle: $\text{CH}_3 - \text{CO}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$



Les EVA contiennent environ 36 % en masse de comonomère acétate de vinyle. Leurs propriétés adhésives sont en étroite relation avec la polarité de ce dernier. Cette résine présente un caractère plus élastomère que le polyéthylène. En effet, l'introduction du motif acétate diminue la cristallinité, donc la rigidité. Cela permet plus de flexibilité et une meilleure tenue aux chocs, même à basse température. Le film d'EVA contient aussi des additifs dont chacun possède une fonction principale dans le film tel que [35,38] (tableau I-3, figure I-16):

- Le peroxyde (également connu sous le nom d'antioxydant secondaire) utilisé comme agent de réticulation,
- Le stabilisateur également connu comme antioxydant primaire empêche la dégradation des polymères lors de leur transformation en les stabilisant les effets de la température, de l'oxydation et du rayonnement UV, ils sont ajoutés à raison de 0.1 à 1%.
- Le silane utilisé comme agent d'adhésion. L'utilisation d'une combinaison des antioxydants primaires et secondaires est habituellement recommandée parce qu'ils réduisent au minimum l'effet de décoloration.

Composés	Proportion %
Ethyle Vinyle Acétate	96 à 98
Peroxyde	1 à 2
Stabilisateur	0,1 à 0,2
Absorbant UV	0,2 à 0,35
Anti-oxydant	0,1 à 0,2
Silane	0,2 à 1

Tableau I-3: La proportion des composants chimiques d'EVA.

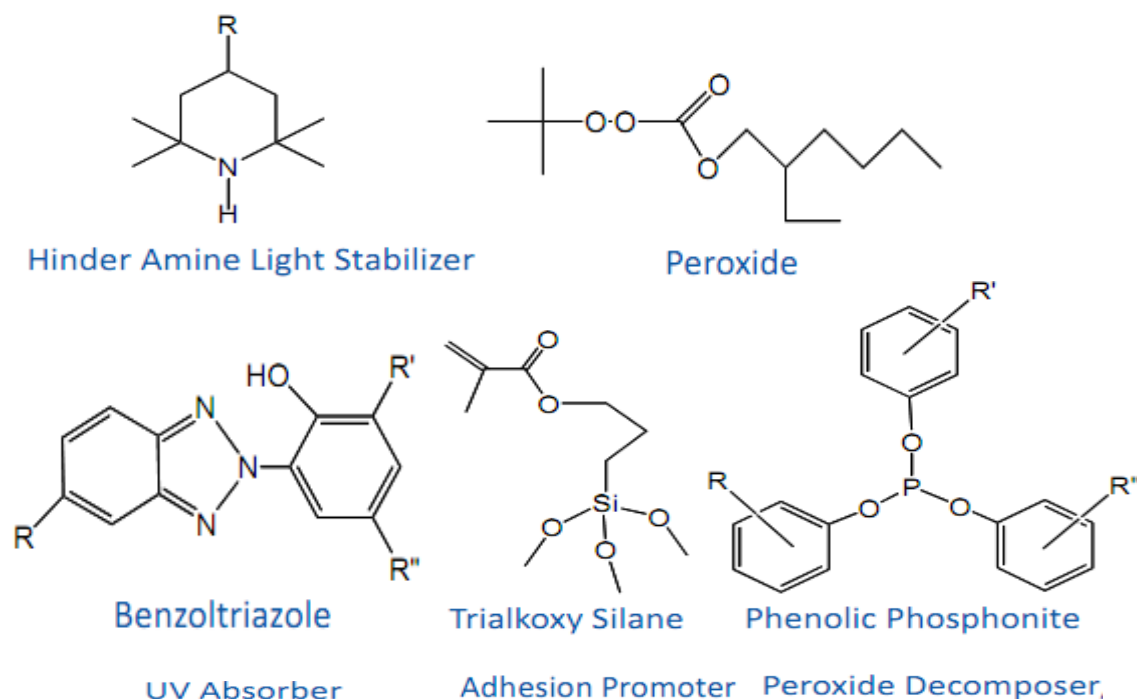


Figure I-16: Formule chimique des différents additifs [39].

L'addition des agents résistant aux ondes UV, résultera une diminution de la transparence de matériau à des longueurs d'onde basses.

VI.3 Fabrication de film d'EVA

Un film d'EVA, est produit par un processus d'extrusion avant la stratification avec les cellules solaires et de verre, l'extrusion est le plus important des procédés de mise en forme des polymères (la technique d'extrusion sera traitée dans le troisième chapitre).

L'EVA est composée par le mélange des granules de polymère avec de divers additifs. Ce mélange est effectué dans une extrudeuse bi-vis équipé d'une filière. Les vis tournent à la vitesse 60 tr/mn, et les profils de la température de la zone d'alimentation à la zone de fusion, dans l'extrudeuse sont : 105, 115, 125, et 135 °C, respectivement. Le polymère qui a été fondu et mis en pression dans l'extrudeuse va ensuite subir un écoulement et un étirage contrôlé en sortie de la filière pour lui donner sa forme et diminuer l'épaisseur de film à 0.5 mm, à température de 160 °C légèrement supérieure à la température de transition vitreuse du polymère extrudé [28,48]. Un traitement thermique est souvent pratiqué après l'étirage, pour supprimer les tensions internes [41] et réduire les défauts d'aspects [40], à la même température que celle utilisée pour l'étirage [41, 42]. L'étirage est suivi d'une phase de refroidissement à température contrôlée [28].

Pour savoir plus de détails sur les caractéristiques d'EVA produit, des conditions et des méthodes d'essai, étant régulièrement employées dans l'industrie pour le contrôle de qualité du copolymère (EVA), il devrait également être considéré et utilisé comme référence.

Par exemple, la photo-stabilité du matériel est déterminée à partir de la conservation de ces propriétés mécanique après irradiation par UV pour 800 h, tandis que la stabilité thermique est déterminée à partir de la conservation des propriétés mécanique après le vieillissement thermique à 90 °C pour 2000 h [28].

VI.4 Les différents types d'encapsulations PV

En pratique, l'encapsulation consiste à la mise en sandwich de l'ensemble constitué par les cellules et le matériau encapsulant entre deux plaques de verre (procédé bi-verre) ou entre une plaque de verre et un ensemble constitué de couches minces de polymères (Tedlar, Mylar, Polyester,..) et d'Aluminium, c'est le procédé mono-verre.

a) Technologie tout en plastique

Ce procédé est pratiquement abandonné à cause de la dégradation du matériau plastique sous les effets de la chaleur et du rayonnement solaire [26].

b) Technologie mono-verre

Constitué d'un verre en face avant et d'un film polymère en face arrière entre lesquels sont encapsulées des cellules photovoltaïques (figure I-17).

- La sous-face du laminé reçoit par ailleurs une boîte de connexion assurant le raccordement aux câbles électriques qui permettent la connexion des modules entre eux.
- Ce laminé peut ensuite être cadré ou non.

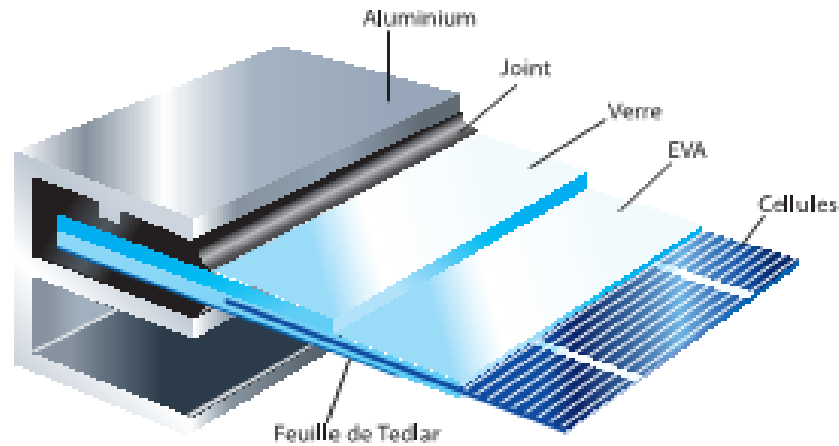


Figure I-17: Technologie mono-verre.

Ce type de module est composé de:

- Du verre trempé de 3.2 ou 4 mm d'épaisseur.
- Une résine d'encapsulage principalement en Ethyle Vinyle Acétate (EVA) d'épaisseur en moyenne de 0.5 mm.
- Des cellules photovoltaïques à base de silicium mono ou polycristallin de dimension 125x125 mm ou 156x156 mm en épaisseur généralement comprise entre 0,180 et 0,240 mm.
- Un film polymère de 0,250 à 0,450 mm d'épaisseur, généralement à base de polyéthylène téréphtalate (PET) et polyfluorure de vinyle (PVF ou Tedlar). Certains films peuvent également être à base d'Ethyl Vinyl Acétate (EVA) ou de polyfluorure de vinylidène (PVFD) associé à du Tedlar.
- Des fils en cuivre étamé afin de collecter l'électricité produite par les cellules.

Dans le cas des modules cadrés, les profilés d'encadrement sont très généralement en aluminium brut ou anodisé [39].

c) Technologie Bi-verre

Les cellules photovoltaïques sont encapsulées dans une résine et prises en sandwich entre deux feuilles de verre (feuilleté) (figure I-18).

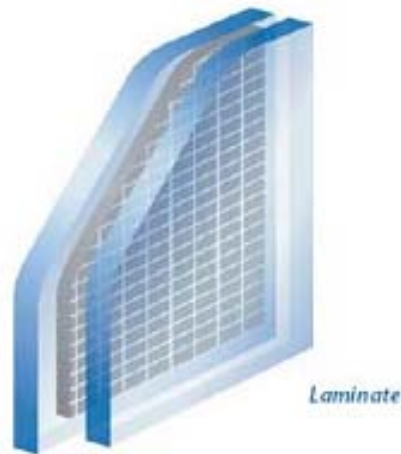


Figure I-18: Technologie Bi- verre.

Les compositions classiques pour ce type de modules sont [39]:

- D'un verre, côté intérieur.
- D'un verre, côté extérieur.
- Des cellules photovoltaïques à base de silicium mono ou polycristallin de dimension 125x125 mm ou 156x156 mm en épaisseur généralement comprise entre 0,180 et 0,240.
- Une résine d'encapsulation principalement en Ethyle Vinyle Acétate (EVA) d'épaisseur en moyenne de 0.5 mm.
- Des fils en cuivre étamé afin de collecter l'électricité produite par les cellules.

Le procédé conduit à un produit rigide et compact. Ses inconvénients sont:

- Le poids élevé du module, se traduisant sur le terrain, lors des installations, par des contraintes de manipulation et des coûts de transport additionnels.
- Le coefficient de température entre les deux plaques de verre, se traduisant par des craquages spontanés, et donc des frais additionnels de remplacement des modules brisés.
- Une température nominale de fonctionnement des cellules élevée. Le verre est un excellent isolant, un phénomène de serre force les cellules du circuit à travailler à température élevée, ce qui fait baisser le rendement réel du module en opération.
- Le coût du verre ainsi que les coûts de manipulation et de fabrication.

VI.5 Le procédé d'encapsulation

Le procédé d'encapsulation des cellules photovoltaïques comprend 9 étapes principales comme illustré sur la figure I-19 [27, 34].

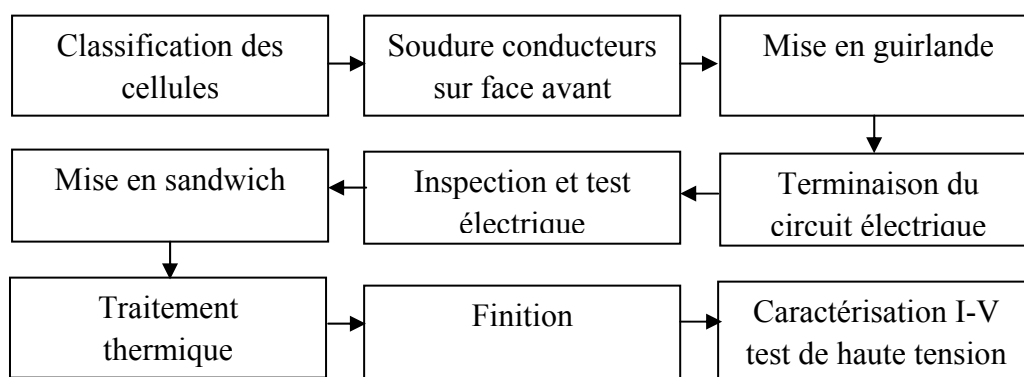


Figure I-19: Le procédé d'encapsulation [27].

Du fait de l'irréversibilité de la réaction de polymérisation, l'étape du traitement thermique est capitale dans le procédé d'encapsulation des cellules photovoltaïques. Elle est aussi bien déterminante pour la qualité du module que pour sa durée de vie. Si un défaut (casse, court-circuit, glissement des guirlandes, présence d'un corps étranger) survient au cours de l'une de ces deux opérations et particulièrement durant la polymérisation, le module sera déclassé ou rejeté.

Le cycle de lamination débute par l'introduction de l'ensemble constitué de cellules et des matériaux encapsulants dans la chambre inférieure du laminateur où la température est maintenue constante à 100 °C. La chambre supérieure, dont la paroi du bas constitue le diaphragme, est à ce moment sous vide (0.1 mmHg) (figure I-20).

La lamination se fait en réalité en deux temps. Dans une première phase, on procède au pompage de l'air se trouvant à l'intérieur de la chambre inférieure contenant le laminât et ce durant 5 mn. Le niveau du vide atteint est alors de 0.1 mm Hg, il sera maintenu durant les opérations de lamination et de polymérisation. Dans une deuxième phase, alors que la chambre supérieure maintenue sous vide à 0.1 mm Hg durant ces 5 premières minutes, elle sera mise sous pression atmosphérique en 1 minute de temps. Cette étape est désignée sous le vocable 'Press time'. A ce stade, l'action conjuguée de la pression exercée par le diaphragme et l'effet de l'aspiration conduit à chasser l'air résiduel se trouvant dans le laminât. Ceci marque la fin du cycle de lamination [27, 34].

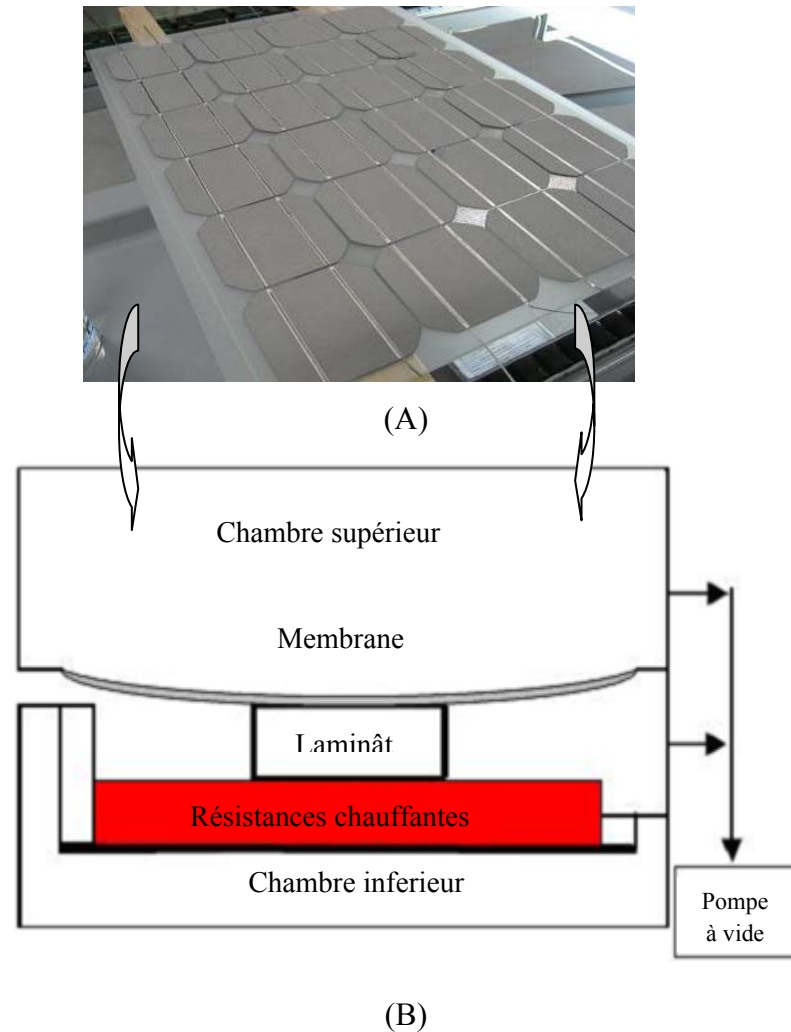


Figure I-20: Opération de lamination: A) laminât, B) laminateur.

La réticulation ou polymérisation à 156 °C dure 15 minutes. Une réaction de polymérisation de l'EVA s'enclenche à l'issue de laquelle tous les matériaux encapsulants se lient très fortement et ce d'une manière irréversible, conduisant à l'obtention d'un ensemble compact. Après refroidissement à 100 °C, la chambre inférieure est mise sous pression atmosphérique alors que celle du haut revient à 0.1 mmHg. Ceci constitue le cycle long du procédé d'encapsulation.

Dans l'industrie, c'est le cycle dit rapide ou court qui est utilisé. Sa durée moyenne est d'environ 22 minutes si l'on ne tient pas compte des temps de charge et de décharge.

Le cycle court s'arrête à l'étape de la lamination (6 minutes). Après la mise sous pression atmosphérique de la chambre inférieure et sous vide celle du haut, le module est alors retiré et sa réticulation se fait ensuite dans un four à 156 °C pour une durée de 15 minutes [27, 34].

VI.6 La dégradation de l'EVA sous l'effet de la température et rayonnement UV

L'utilisation d'un matériel d'encapsulation fait à partir d'EVA a toujours quelques limitations ; c'est-à-dire, le polymère tend à être dégradé après avoir été exposé à une haute température et/ou au rayonnement UV pendant un certain temps [28].

Selon la littérature, on a signalé que l'EVA commence à se dégrader après une période d'exposition de 4-10 ans, selon la géographie, l'endroit et le climat. La dégradation de l'EVA est un sérieux problème et mérite la considération parce que la dégradation est habituellement accompagnée de quelques changements de la couleur du film de polymère, de sa couleur (transparent) à jaune et/ou marron (figure I-21). L'effet de coloration d'EVA, influe sur le rendement de conversion et la puissance de la pile solaire diminue. En conséquence, la durée de vie du module, ce qui est normalement visé pendant 10-20 ans, pourrait être plus court que prévu [28, 33, 43-48].



Figure I-21: Dégradation observée pour un module solaire (SIEMENS M55) après 18 ans [46].

- **Le mécanisme de dégradation**

L'existence de réactions d'oxydo-réduction pour l'éthylène vinyle acétate implique que ce polymère possède une tension de vapeur accentuée par son chauffage. Toutefois, la complexité chimique de l'EVA, rend difficile les déterminations de ces vapeurs [47].

La dégradation d'EVA après exposition à la chaleur et/ou au rayonnement UV implique beaucoup de mécanismes et de réactions chimiques telles que le mécanisme de déacétylation dont les groupes d'acétate sont éliminés de poly (vinyl acétate) [28] (figure I-22). La décomposition d'un acétate de vinyle, explique la formation de cet acide par la rupture

des liaisons C-O plus fragiles que les liaisons C-C: Cette réaction a comme conséquence la formation de doubles liaisons éthyléniques. À cet égard, les doubles liaisons dans ces molécules sont considérées comme le chromophore attribuable à l'effet de coloration d'EVA [28, 35, 36, 45].

Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule, Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense.

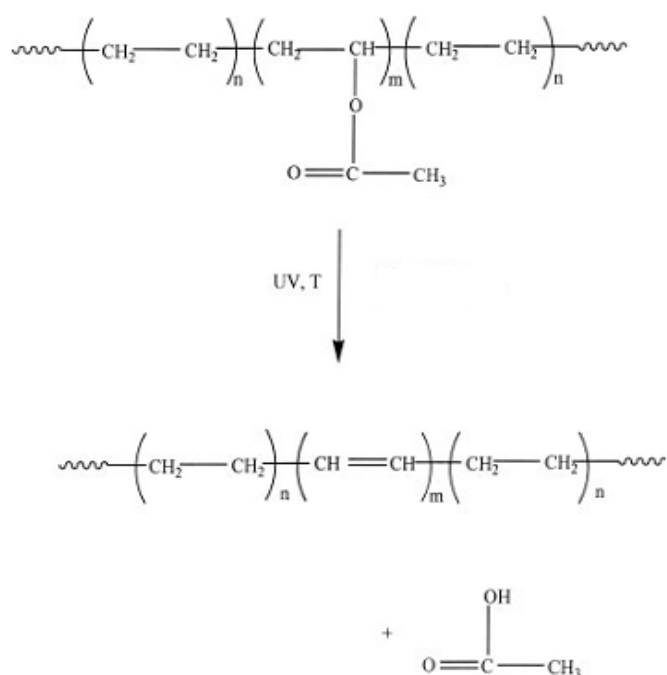


Figure I- 22: La dégradation de l'EVA sous l'effet de T et UV [28].

Les résultats pour la mesure de la formation de l'acide acétique dans l'EVA sont récapitulés dans la figure I-23. L'acide acétique a été également détecté à 80⁰C (1/K=0.00283), mais n'a pas été mesuré [33].

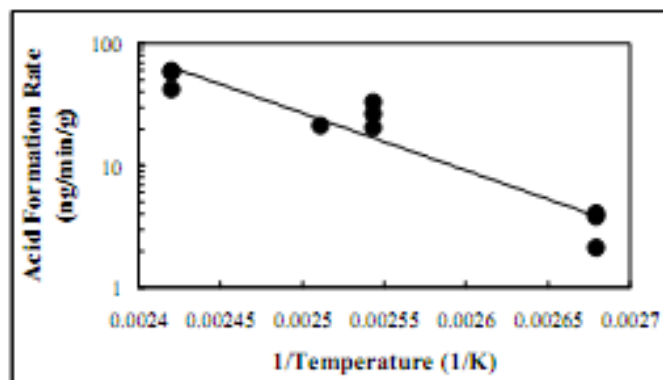


Figure I-23: Nanogramme d'Acétate par minute par gramme d'EVA [37].

Le film d'EVA a été illuminé par une lampe UV (Xénon) dont les longueurs d'onde sont de 240 à 450 nm et l'intensité de rayonnement est supérieure à 700 mW/cm^2 à la température 60°C . Le spectre IR mesurés par ATR montre les spectres mesurés après le temps de l'irradiation de 0, 2, et 5 heures. Comme le temps d'exposition augmente, le pic d'absorption de l'acétate C=O (1735 cm^{-1}) diminue sans interruption, tandis que le pic d'absorption de l'aldéhyde C=O (1716 cm^{-1}) et l'OH (près de 3400 cm^{-1}) augmentation (figure-24). Ceci résulte de la décomposition du vinyle acétate dans l'EVA et la formation des aldéhydes, des cétones, et des alcools pendant ce processus [48,49].

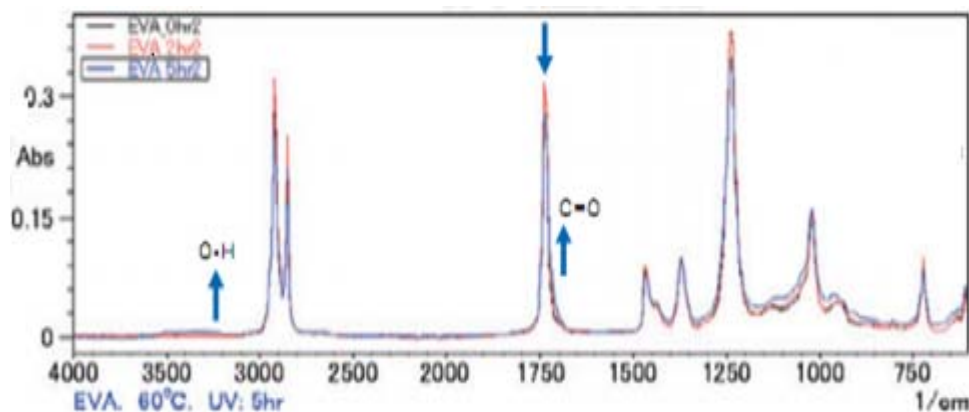
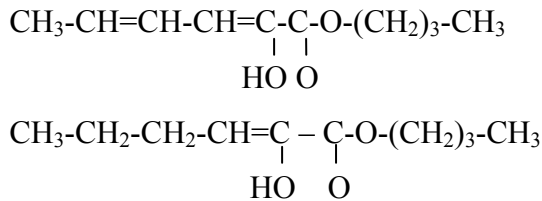


Figure I-24: Spectres IR de film d'EVA pendant l'irradiation UV.

L'acide acétique est sans doute la vapeur la plus réactive, issue de la thermolyse de l'éthylène vinyle acétate, cependant elle ne constitue qu'un élément parmi l'ensemble des produits de dégradation de ce polymère. Afin d'établir la nature de ces produits, il a été procédé à une analyse des gaz par spectroscopie de masse lors d'un Chauffage sous vide d'EVA. Ces travaux réalisés par Mlle BISTAC [47] montrent, sans ambiguïté, l'émission d'acide acétique dès 90°C .

Les autres molécules identifiées ne sont pas spécifiques des polymères de type acétate. Tel que [47]:

butylester-2-furan acide carboxylique qui apparaît dès 50°C. Deux autres molécules contenant le motif butylester :



Mais aussi le gaz carbonique CO_2 de masse 44g vaporisé à 50°C et les molécules $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ et $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ de masses respectives 40 et 42g qui accompagnent l'émission d'acide acétique à partir de 90°C.

En outre, l'effet de coloration d'EVA pourrait être attribué à d'autres facteurs, y compris la présence de quelques nouveaux chromophores produits de la réaction entre les résidus des additifs et les groupes α , β -carbonyles insaturés dans les molécules d'EVA. De plus, les interactions entre quelque composé, les additifs, pourraient produire des chromophores, ayant pour résultat un effet de coloration. Par exemple, la coloration due aux interactions entre le peroxyde, et l'additif stabilisateur (ex, absorbeur d'UV ou les composés en phosphate). Un autre facteur important affectant la coloration d'EVA est la réaction photo-oxydation à la présence d'air (l'oxygène) [28].

VII Conclusion

Les panneaux solaires sont une source d'énergie ayant un grand avenir. Mais à ce jour encore beaucoup de problèmes subsistent. Sachant également que le rendement de conversion des modules photovoltaïques décroît avec l'augmentation de la température des cellules solaires; dû à la tension en circuit ouvert qui est influencée négativement par l'augmentation de la température, ce qui influe négativement sur la caractéristique $I=f(V)$ et par conséquence diminution de rendement.

Par ailleurs, la matière organique d'encapsulation se dégrade après exposition à la chaleur et/ou au rayonnement UV par émissions d'acide acétique et coloration du plastique en jaune/marron, qui réduit le rendement de la conversion d'énergie pour les cellules PV et les modules.

Il devient alors nécessaire de proposer une solution pour le refroidissement des modules photovoltaïques pour améliorer le rendement, il faut pouvoir garder une température proche de 25°C au niveau des cellules constituant les panneaux.

Il existe la méthode de « Brumisation » [50]. Cette procédure est très efficace pour diminuer la température au niveau du panneau, seulement elle comporte énormément de problème.

La recherche de nouveaux encapsulant est l'un des objectifs de l'industrie photovoltaïque, une encapsulation qui réduit le prix par l'amélioration de rendement et de donner une longue durée de vie pour les cellules PV. Les propriétés clés qu'il faut se trouver dans un idéal encapsulant PV c'est; la haute transparence dans le domaine UV-visibles, très bas impuretés, l'absorption de l'humidité basse, une constante diélectrique basse et une large température d'utilisation. Ainsi, les cellules solaires peuvent former des modules légers et résistants avec une excellente adhésion au verre.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA KÉRATINE

I Introduction

Les kératines représentent une famille de protéines fibreuses produites dans certaines cellules épithéliales des vertébrés supérieurs (reptiles, oiseaux, et mammifères) [51]. Elles forment la plus grande partie des couches cornées de l'épiderme, et de ses appendices comme les cheveux, les poils, les ongles, les plumes, les écailles, les griffes. La kératine n'est donc pas une substance seule, mais un mélange complexe de protéines. Toutefois, il est commun de parler de la kératine pour décrire les protéines des phanères [52, 53]. Le rôle de la kératine est d'assurer une protection de l'animal (ou de l'homme) contre son environnement naturel [51]. C'est pourquoi elle montre une grande résistance aux attaques chimiques et enzymatiques. Cette résistance est due à la présence des ponts disulfures en grand nombre, conférant une grande insolubilité dans les solvants classiques et une résistance aux attaques chimiques, fait de la kératine, une protéine particulière [53]. Dans ce chapitre, une étude détaillée sur la structure de la kératine et ses propriétés (chimique, mécaniques, optiques....) sera montrée.

II Structure de la kératine

II.1 Structure générale

Les protéines sont des polymères dont le poids moléculaire se situe entre 10^4 et 10^5 Da. Une protéine est un polymère d'acide aminé. On compte 20 acides aminés naturels différents [54]. Les acides aminés naturels sont essentiellement des acides α -aminés dont la structure de base est composée d'une fonction acide carboxylique (COOH), d'une fonction amine (NH₂), d'un atome d'hydrogène articulé autour d'un atome de carbone asymétrique (C α) dans sa conformation R et d'une chaîne latérale (R) qui différencie les acides aminés [54-57] (figure II-1).

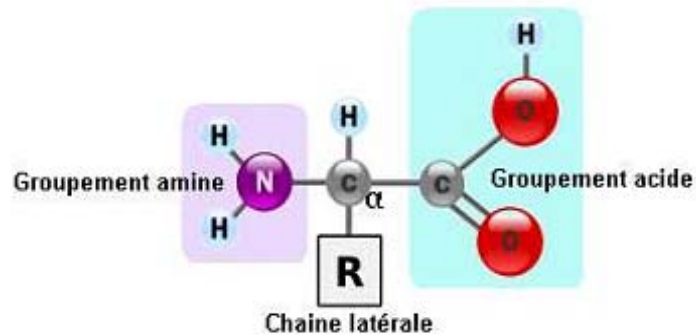


Figure II-1: Représentation générique des acides aminés [53].

La condensation entre deux acides aminés d'une fonction amine et d'une fonction acide carboxylique forme un groupe amide, qui constitue la liaison peptidique (figure II-2). La liaison peptidique $-\text{CO}-\text{NH}-$ est un hybride de résonance dans lequel les électrons du doublet de l'azote et les électrons π de la liaison $\text{C}=\text{O}$ occupent la même orbitale délocalisée entre les atomes d'azote et d'oxygène. La liaison $\text{C}-\text{N}$ a donc le caractère d'une double liaison partielle. Ainsi, la liaison peptidique est:

- Très stable
- Plane (les 6 atomes $\text{C}\alpha$, C, O, N, H et $\text{C}\alpha$ sont coplanaires)
- Rigide : la rotation autour de la liaison $\text{C}-\text{N}$ est impossible.

La liaison peptidique s'établit par élimination d'une molécule d'eau entre le groupement carboxyle d'un acide aminé et le groupement aminé de l'acide aminé voisin [54, 57].

Les distances entre les différentes liaisons :

$$\begin{aligned} \text{C}-\text{N} &= 1,33\text{\AA}, & \text{C}=\text{O} &= 1,23\text{\AA}, & \text{N}-\text{C}\alpha &= 1,45\text{\AA}, \\ \text{C}-\text{C}\alpha &= 1,52\text{\AA}, & \text{N}-\text{H} &= 1,0\text{\AA}. \end{aligned}$$

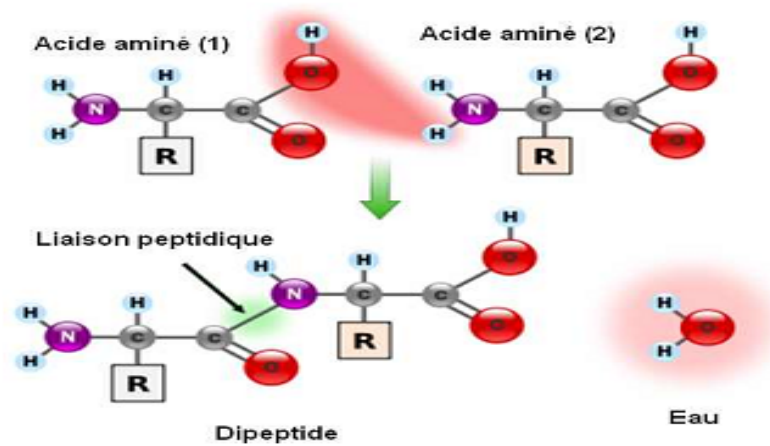


Figure II-2: Formation de la liaison peptidique [54].

De proche en proche se crée un polymère d'acide aminé, autrement dit un polypeptide (figure II-3). Suite à la condensation, un acide aminé dans un peptide est privé d'un atome d'hydrogène sur sa fonction amine et/ou d'un groupe alcool sur sa fonction acide, on parle alors de résidu. Le résidu dont le groupe amine n'est pas engagé dans une liaison peptidique est dit N-terminal ou (N-ter). L'autre extrémité est dite C-terminale ou (C-ter) [54, 57].

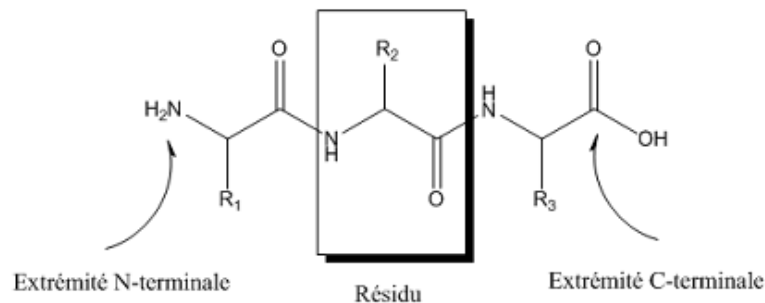


Figure II-3: Résidu d'un tripeptide avec les extrémités N-terminale et C-terminale.

II.2 Classification des acides aminés suivant la nature des chaînes latérales

Il existe 20 acides aminés naturels (20 chaînes latérales R différentes) qui composent les protéines. Un code de trois lettres et un code d'une lettre permettent de les nommer de façon synthétique. On peut les répertorier en trois groupes selon leur réactivité chimique : polaires, chargés, hydrophobes [54-57].

- **Les acides aminés hydrophobes** ont des chaînes latérales non chargées et non polaires. Ce sont la glycine, l'alanine, la valine, la leucine, l'isoleucine, la proline, la phénylalanine, le tryptophane et la méthionine. Parmi ces acides aminés, la proline a la particularité d'avoir une fonction amine secondaire et un cycle qui impose des contraintes de conformation à la chaîne principale. Les chaînes latérales de la phénylalanine et de la tyrosine possèdent des groupements aromatiques.
- **Les acides aminés polaires et non chargés** sont la sérine, la thréonine, la cystéine, la tyrosine, l'asparagine et la glutamine. Leurs chaînes latérales possèdent un groupement hydroxyle, phénol, amide ou thiol. Le groupement thiol de la cystéine forme souvent un pont disulfure avec un autre résidu cystéine après oxydation.
- **Les acides aminés chargés** sont l'acide aspartique, l'acide glutamique, la lysine, l'arginine et dans certains cas l'histidine. L'arginine et la lysine sont chargées positivement alors que l'acide aspartique et la glutamique sont chargés négativement à pH physiologiques.

III La hiérarchie dans la description d'une structure protéique

En fonction des différentes interactions entre les acides aminés composant la kératine, on distingue 3 niveaux de structure:

III.1 La structure primaire

La structure primaire est l'ordre d'enchaînement des acides aminés de la chaîne protéique (figure II-5).

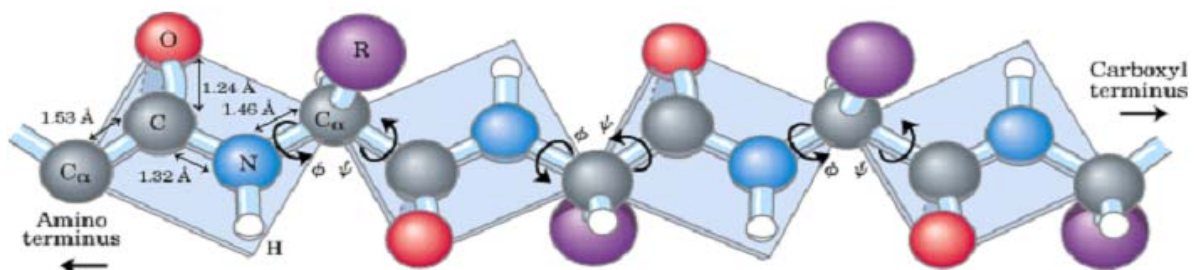


Figure II-5: La structure primaire de la protéine [54].

III.2 La structure secondaire

La structure secondaire d'un biopolymère correspond à la conformation locale de son squelette. C'est le premier niveau d'agencement dans l'espace tenant compte des liaisons hydrogène. Au niveau de toutes les structures secondaires, les liaisons hydrogène sont formées entre les groupements C=O et H-N. Dans le cas des protéines, elle consiste à définir les repliements réguliers et répétitifs : hélices, feuillets, coudes [54, 56, 57].

III.2.1 L'hélice α

L'hélice est une structure secondaire en forme de ressort. On peut la caractériser par son pas p (distance entre deux tours de vis) et le nombre n d'unités peptidiques par tour d'hélice (figure II-6).

L'hélice α est quasiment toujours une hélice droite. Elle s'éloigne en tournant dans le sens des aiguilles d'une montre quand on regarde dans l'axe de la chaîne principale [51, 54, 56, 57].

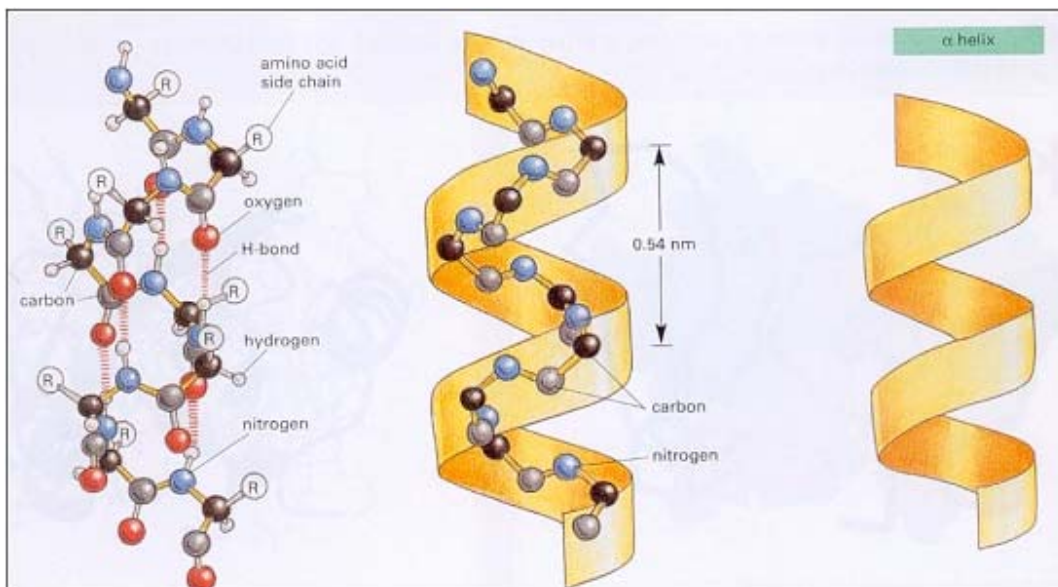


Figure II-6: Hélice droite et les Liaisons hydrogène dans une hélice α [58].

L'hélice α contient 3,6 résidus par tour et son pas est de 5,41 Å [9]. Les atomes sont bien compactés, ce qui est favorable aux interactions de Van der Waals. L'atome d'oxygène d'un groupe carbonyle participe à une liaison hydrogène avec le NH appartenant à un acide aminé

situé 4 positions plus loin dans la chaîne. Les trois atomes O, H et N sont alors quasiment alignés et la distance N-O est de 2.86 Å de long [10]. Tous les résidus forment de telles liaisons tout le long de la chaîne, ce qui renforce la stabilité de l'ensemble [61].

III.2.2 Le feuillet β

Les feuillets β sont des structures plus planes que les hélices α . Un feuillet β 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 II-7). Il existe deux types de feuillets β : parallèles et antiparallèles. Les seconds sont les plus fréquemment rencontrés. Ils sont dits antiparallèles car dans cette structure les acides aminés sont rangés alternativement dans le sens conventionnel (de N-terminal vers C-terminal) puis dans le sens opposé (de C-terminal vers N-terminal) [54, 56, 57, 60].

Dans les feuillets β , les chaînes latérales se retrouvent alternativement au-dessus et en dessous du plan.

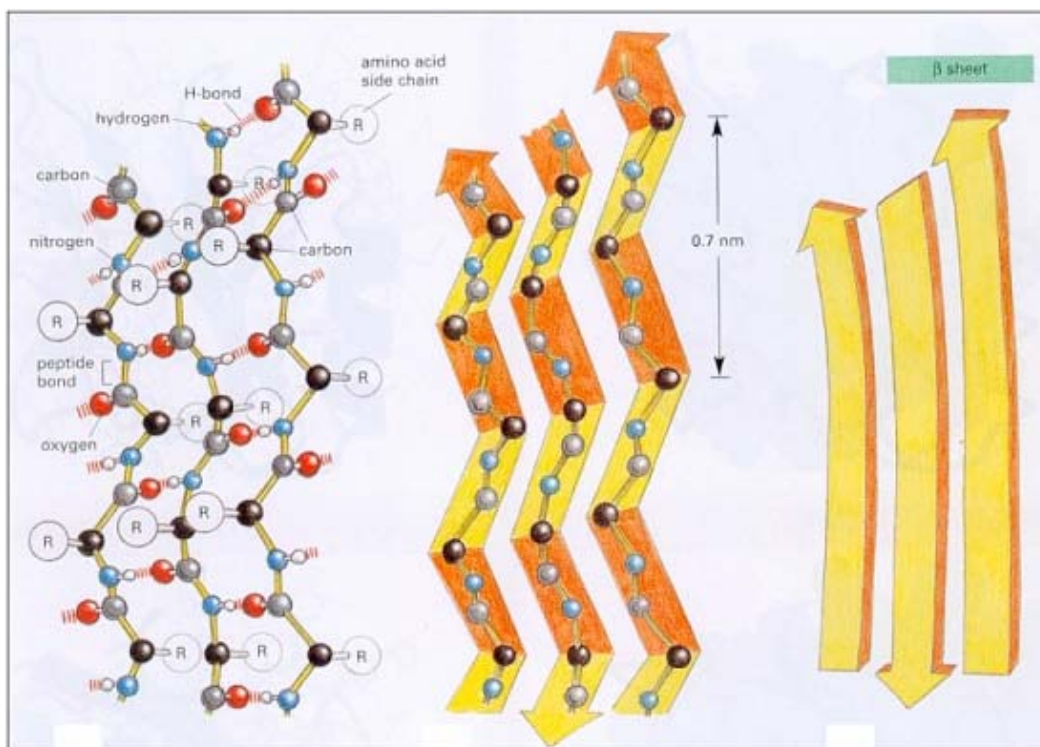


Figure II-7: Structure en feuillet β [58].

III.2.3 Coudes et boucles

Certaines régions protéiques ne sont pas structurées dans des conformations périodiques. Toutefois leurs structures sont semblables par le fait qu'elles imposent un changement brusque de direction de 180°: on les appelle **coude ou tour** β (β turn) [60] (figure II-8).

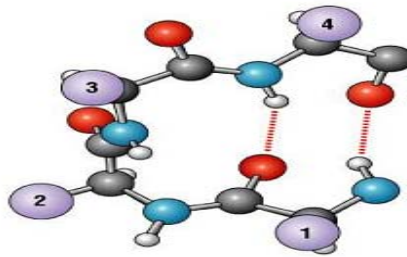


Figure II-8: Le coude β .

III.3 La structure tertiaire

La structure tertiaire d'une protéine est sa disposition tridimensionnelle: c'est la donnée de l'agencement des structures secondaires et de l'organisation spatiale des chaînes latérales [61] (figure II-9).

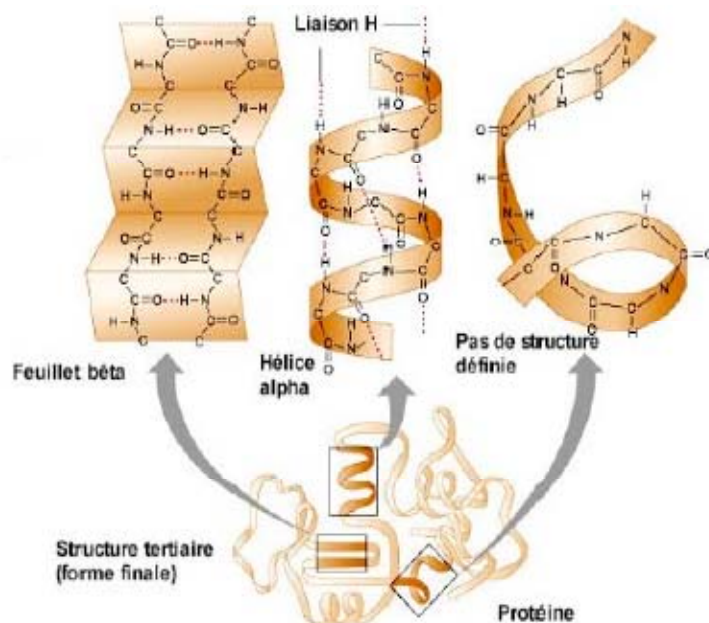


Figure II-9: La structure tertiaire [61]

III.4 La structure quaternaire

La structure quaternaire est le niveau le plus élevé d'organisation des protéines. Elle concerne les protéines constituées de plusieurs chaînes polypeptidiques et détermine l'arrangement spatial des différentes sous-unités entre elles.

Les zones de contact entre sous-unités sont très semblables à celles à l'intérieur d'une protéine à une seule sous-unité. Elles contiennent des chaînes latérales non polaires regroupées, des liaisons hydrogène et dans certain cas des ponts disulfure inter caténares [61].

IV Stabilité de la kératine

Les interactions qui stabilisent les différentes structures des protéines sont principalement des interactions faibles, non covalentes : interactions électrostatiques et de van der Waals ou effets hydrophobes. Des liaisons covalentes sont également mises en jeu par l'intermédiaire des ponts disulfure [51, 61-63] (figure II-10).

IV.1 Interactions de van der Waals (attractions hydrophobes)

Elles sont formées entre groupements non polaires. Les groupements non polaires sont confinés à l'intérieur pour interagir préférentiellement entre eux plutôt qu'avec les molécules d'eau. Les interactions entre les nuages électroniques de deux atomes adjacents conduisent à la présence d'une force attractive pour des distances de 3-4 Å [62]. L'énergie de liaison est d'environ 1 kcal mol⁻¹. Cependant, de par leur grand nombre, ces interactions jouent un rôle important dans la stabilisation de la structure des protéines et favorisent le compactage [61-63].

IV.2 Pont disulfure

Les liaisons disulfures entre deux cystéines forment un lien covalent entre deux parties d'une chaîne qui sont espacées dans la structure primaire [51, 61-63]. L'énergie de liaison correspondant étant d'environ 60 kcal.mol⁻¹, un pont disulfure impose une forte contrainte topologique à la chaîne polypeptidique [62].

IV.3 Les liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogène sont le résultat des interactions électrostatiques (70%) et de van der Waals (30%) entre un atome électronégatif (généralement un atome d'oxygène ou d'azote) et un atome d'hydrogène, porté par un atome électronégatif. Les deux atomes électronégatifs sont distants d'environ 3 Å. L'énergie des liaisons hydrogène de l'ordre de 3 kcal.mol⁻¹. Les acides aminés polaires peuvent ainsi former des liaisons hydrogène entre eux ou avec des molécules d'eau. Ils se dissolvent donc facilement dans l'eau : ils sont hydrophiles [62]. On trouve ces liaisons notamment dans les hélices et les feuillets, stabilisant ces structures secondaires [51,61-63].

IV.4 Les ponts salins

Se forment entre deux acides aminés ionisés [63]. L'attraction coulombienne entre les ions positifs et les ions négatifs stabilisent leur rapprochement.

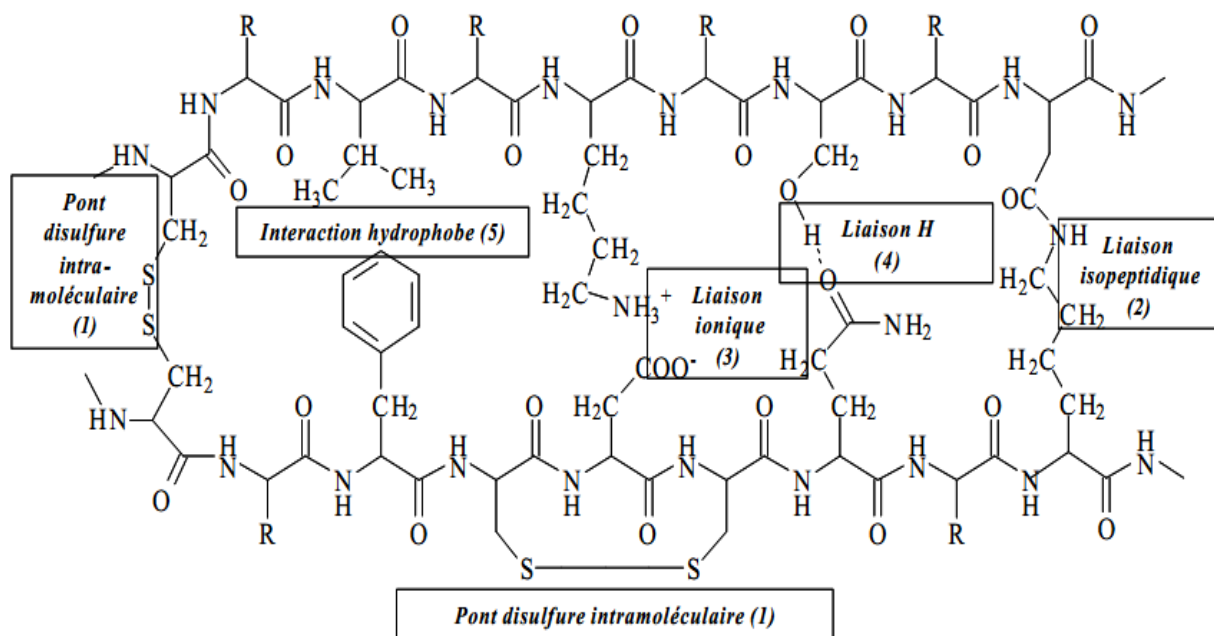


Figure II-10: Différent type d'interaction au sein des fibres kératiniques [63].

V Quelques ressources en déchets kératiniques

V.1 La laine

La laine fait partie de la famille des fibres protéiques, elle est de 20 à 80 μm de diamètre et une longueur pouvant aller jusqu'à 20 cm. En effet, elle est composée d'environ 97% de kératine, les 3% restants étant des lipides (2%) et des sels minéraux (1%) [64]. Elle est donc considérée comme une protéine fibreuse à part entière.

L'analyse élémentaire de la laine lavée et séchée donne les résultats suivants [64, 65]:

Carbone $\sim 50\%$, Hydrogène $\sim 7\%$, Oxygène $\sim 22\%$, Azote $\sim 17\%$, Soufre $\sim 3,5\%$, Cendres $\sim 0,5\%$.

V.2 Les cheveux

Les cheveux sont implantés obliquement dans le cuir chevelu. Une chevelure compte environ 300 à 500 cheveux par cm^2 . Le diamètre des cheveux varie entre 0,05mm à 0,12 mm selon l'âge et l'ethnie. La tige du cheveu est entièrement kératinisée (65-95 % des protéines du cheveu) [66,67]. Les cheveux se composent de: 50.65% carbone, 20.85% oxygène, 17.14% nitrogène, 6.36% hydrogène, et 5.0 % sulfure, et dont la structure est celle d'une hélice α [67].

V.3 Les plumes

Les plumes sont composées principalement de 91% de kératine. Contrairement aux kératines du l'épiderme et des cheveux qui naturellement formés des α -kératines, les kératines de plumes, sont formés de la structure β -kératine [68].

Les kératines de plumes sont polypeptides d'approximativement 100 acides aminés, avec un poids moléculaire 10.4 kDa. Les α -kératines sont comparativement beaucoup plus lourdes (56.5 à 60 kDa) [69]. Une plume se compose d'un axe central, creux à sa base, le Calamus qui naît dans l'épiderme et plein dans sa partie principale, le rachis. Le rachis porte des «barbes», insérées en deux séries de part et d'autre de l'axe dans un seul plan, et enchevêtrées par des «barbules» perpendiculaires pourvus d'innombrables crochets minuscules. La totalité des barbes localisées du même côté du rachis est nommé vexille [68].

V.4 Structure et morphologie des fibres kératiniques

Les fibres kératiniques sont constituées de trois types de cellules [51,64,66,70] (figure II-11, 12):

- les cellules cuticulaires ;
- les cellules corticales ;
- la moelle (présente uniquement dans les fibres épaisses).

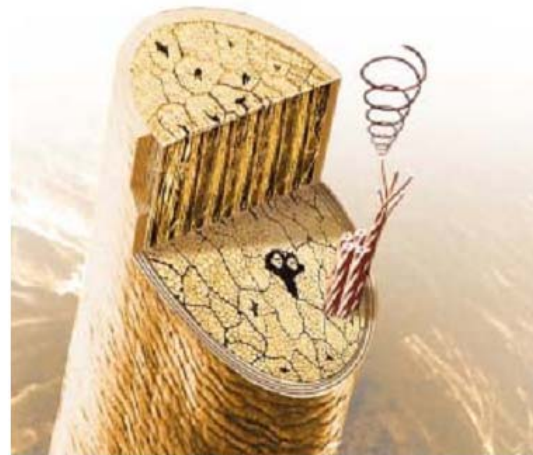
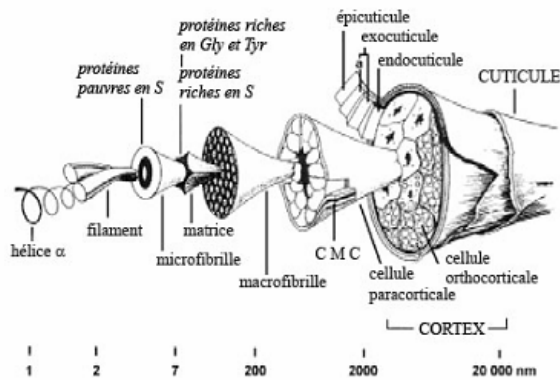


Figure II-11: Structure et morphologie de la laine et de cheveu [64,66]

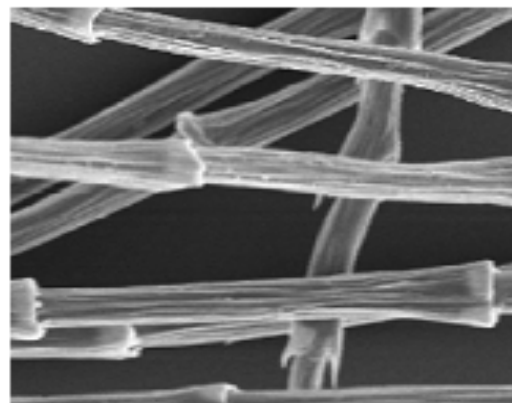
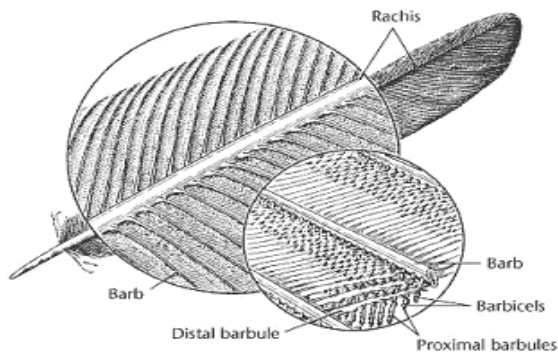


Figure II-12: La morphologie des plumes [68]

- **La cuticule**

Les cellules cuticulaires ont une structure amorphe, environ 10% de la masse totale de la fibre[63]. La cuticule se compose de petites plaques d'écailles formées par des cellules kératinisées [51,67]. Les écailles se superposent, s'arrangent en plusieurs couches en forme de cercle autour de la fibre. Dans le cas de la laine et cheveu, les cellules sont facilement visibles, dans le cas des plumes, les cellules sont visibles à quelques endroits au point de contact des barbes au rachis. La cuticule sert de rempart résistant à l'eau à la salissure grâce aux acides gras qui recouvrent toute la surface de la fibre et sont en partie responsable de caractère hydrophobe et protégeant les cellules fibreuses à l'intérieur du cortex [66].

La cuticule se compose de [51, 63, 67, 70]

- **l'épicuticule** : est la face externe de la cuticule. C'est une fine membrane dans laquelle sont ancrés par des liens covalents des acides gras. (lanoline, l'acide 18-méthyleicisanoïque) [64]

- **l'exocuticule** : est la couche externe de la fibre. Elle représente plus de la moitié des cellules cuticulaires (64% pour la laine Mérinos) [64, 71], et est constituée de protéines riches en soufre [64-72]. Elle est considérée par les auteurs comme kératinique, contrairement à l'endocuticule [64, 71]

- **l'endocuticule** : L'endocuticule est la partie interne de la cuticule. Elle est sensible aux attaques enzymatiques et, présente une faible teneur en soufre [64-73].

D'autre part, il est intéressant de noter que dans le cas de la laine, les écailles se chevauchent d'environ 1 μm alors que dans le cheveu humain, ce recouvrement n'est que de 0,5 μm [74].

- **Complexe cellulaire membranaire (CMC)**

Un autre composé important dans la structure des fibres kératinique trouvé dans la fibre de laine et cheveux est le complexe cellulaire membranaire (CMC), qui joue le rôle de liant entre les cellules du cortex, les cellules de la cuticule, ainsi qu'entre ces deux types de cellules (figure II-13). Bien que celui-ci compte pour moins de 5% de la masse totale d'une fibre, son influence sur les propriétés physiques et chimiques de la fibre est importante car, du fait de sa structure en réseau, le complexe cellulaire membranaire forme la seule phase continue dans la fibre [51, 63, 67].

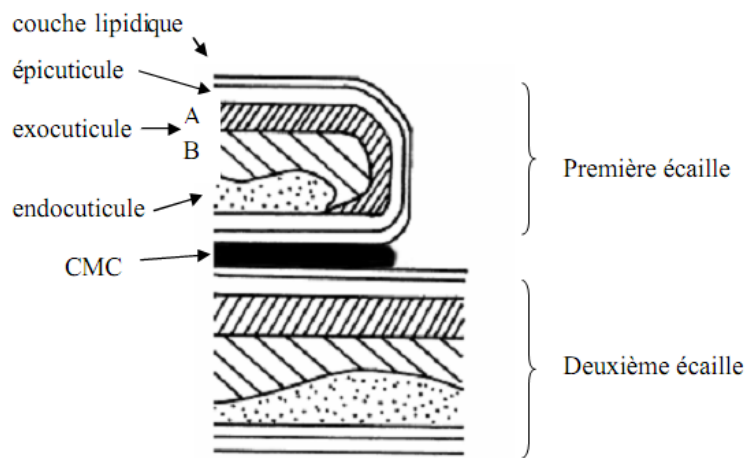


Figure II-13: Diagramme de la cuticule de la laine [63]

- **Le cortex**

Il représente la plus grande partie de la fibre [64, 75]. Il se divise en deux types de cellules, le para- et l'ortho-cortex [64], qui diffèrent par leur composition, notamment leur teneur en cystine [51]. L'ortho-cortex qui est dessiné par le ciment intercellulaire a une structure en réseau élaborée, ce qui permet aux liquides de mieux pénétrer dans l'ortho- que dans le para-cortex [51]. D'autre part, le para-cortex présente une teneur en cystine plus élevée que l'ortho-cortex [64]. Le cortex représente la plus grande partie de la fibre (environ 80% dans les cheveux 86,6% dans la laine), et est responsable des propriétés physiques les plus importantes, comme l'élasticité [51, 57, 63, 67, 64].

Dans un cheveu se trouvent 100 à 200 cellules allongées et cornées qui s'alignent parallèlement à l'axe du cheveu [66] (figure II-14).

Chaque cellule corticale est constituée d'un ensemble de faisceaux orientés dans le sens de la fibre, composés de macrofibrilles de 72-76Å de diamètre est espacé de 86,5-97,5Å. Ces dernières sont formées d'unités plus petites, les microfibrilles, unies entre elles par une matrice. Ces microfibrilles sont composées de filaments, parfois nommés protofibrilles. Chaque filament est, à son tour, constituée de protofilaments formée de 4 chaînes de kératine (cheveu) ou de deux chaînes de kératine (laine) [51, 63, 66, 67, 70, 76] (figure II-15).

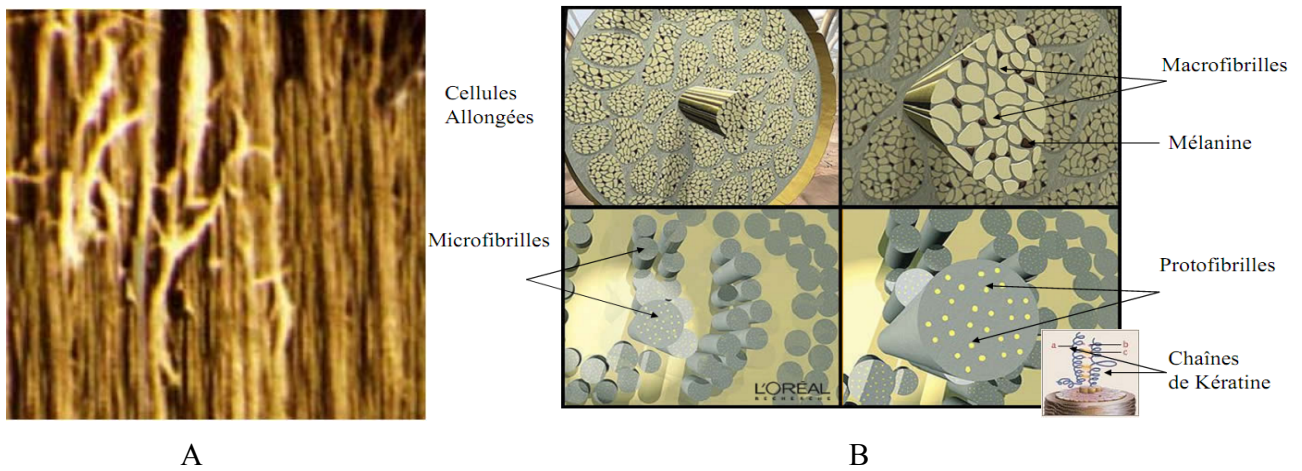


Figure II-14: Le cortex et sa décomposition[66].

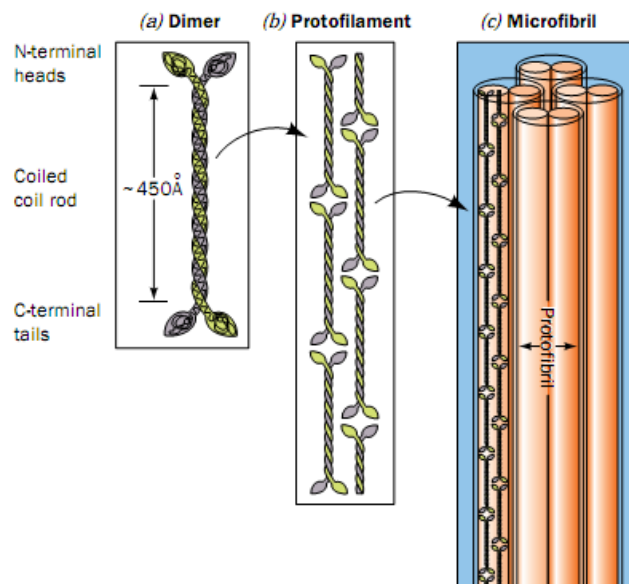


Figure II- 15: La composition de microfibrille.

Chaque microfibrille est entourée d'un ciment intercellulaire appelé matrice («*matrix*»). La matrice, matériau protéique de structure moins organisée que celle des filaments qu'elle enrobe, est riche en glycine (Gly), tyrosine (Tyr) et en cystéine (Cys) formant des ponts disulfures. Cette matrice apparaît plus présente dans les cellules du paracortex que dans celles de l'orthocortex. Ceci explique que l'orthocortex, qui contient moins de protéines riches en ponts disulfures maintenant la structure, soit plus accessible aux traitements enzymatiques et chimiques [51, 63, 67, 70].

- **Le Canal Médullaire**

Le dernier composant qui peut être présenté dans la fibre est le moelle (figure II-16). C'est un groupe de cellules qui sert à remplir l'espace vide de la fibre[51, 66].



Figure II-16: Le Canal Médullaire [66].

VI Propriétés des matières kératinique

VI.1 Comportement vis-à-vis de l'humidité

Bien que les fibres kératiniques présentent un caractère hydrophobe prononcé en surface, elles sont hygroscopique. Ce comportement apparemment contradictoire, qui a son importance pour l'utilisation de la laine au niveau de l'habillement, s'explique par le fait que l'intérieur de la fibre adsorbe l'eau (sous forme de vapeur), alors que l'eau liquide est repoussée par l'extérieur de la fibre grâce, notamment, à la cuticule [64].

La kératine est un biopolymère composite protéique constitué principalement d'une phase cristalline de kératine α , où l'eau ne peut pénétrer, noyée dans une matrice amorphe sensible à l'eau et qui représente 70% du volume des fibres de laine sèches [74-76]. Les propriétés hygroscopiques ont été attribuées aux régions amorphes des fibres [77, 78] et aux acides aminés hydrophobe qui ce trouve dans la kératine tel que la Sérine à cause de groupe OH libre. La laine adsorbe 15% d'humidité dans une atmosphère à 65% d'humidité relative[79, 80], et présente une augmentation de masse à saturation de 35% [81, 82] (figure II-17); les plumes présentent une augmentation de masse de 11.7% à 50% H_R et 28.4% à 100% H_R [68]. Les fibres ne se

transforment pas par une liaison chimique avec l'eau qu'elles ont rencontrée, elles conservent leur propriété d'isolant et ne se mouillent pas [51]. Jointe à la propriété d'isolant thermique, cette propriété d'hygroscopie fait de la kératine un bon régulateur climatique de l'habitat. De ce fait, la kératine ne moisit pratiquement jamais et forme un écran anti-moisissure pour les zones qu'elles recouvrent vis-à-vis de l'air ambiant.

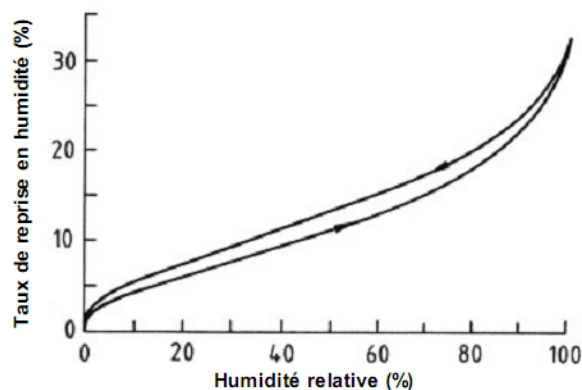


Figure II-17: L'adsorption et la désorption de H_R par des fibres kératiniques [83].

VI.2 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des fibres kératiniques sont liées à la structure de la kératine. La kératine comme tous les biopolymères possède une structure avec des liaisons covalentes qui transforme la force à une déformation négligeable [68]. La déformation est pour une grande part produite par les changements dans les ponts d'hydrogène, les liaisons de van der Waals, et les interactions coulombiennes.

La mise sous tension des fibres kératiniques permet de mettre en évidence trois domaines dont l'étendue varie selon l'humidité relative [83, 84] (figure II-18):

- Le domaine « Hookéen », ou élastique, où la tension de la fibre augmente rapidement et linéairement jusqu'à une elongation de 1 à 2% (de A à B). Ce domaine correspond à l'élasticité des liaisons atomiques.
- Au-delà de cette région l'elongation augmente beaucoup entre 25-30% pour une faible augmentation de tension (de B à C), il s'agit du domaine d'écoulement (« yield region »).

Dans cette zone, les fibrilles glissent les unes sur les autres, peu d'effort est donc nécessaire pour étirer la fibre.

- La fibre va ensuite s'allonger de 10% presque proportionnellement à la tension appliquée (de C à D) jusqu'à la rupture (en D), c'est le domaine post-écoulement (« post-yield region »). Ici, les fibrilles sont très rapprochées les unes des autres et ne peuvent plus glisser. Le comportement de la fibre est alors très proche de celui d'un matériau massif.

Du point A au point C, la transformation est élastique, c'est à dire qu'il y a une réversibilité totale. Une fibre étirée jusqu'au point C, puis relaxée, retrouvera donc toutes ses propriétés initiales si elle est laissée une nuit dans l'eau, et redonnera la même courbe de traction. Ce haut degré de réversibilité ne se retrouve que dans certaines fibres, comme le lin et des fibres polymères haut module. Au-delà, la transformation devient plastique et n'est plus réversible [51].

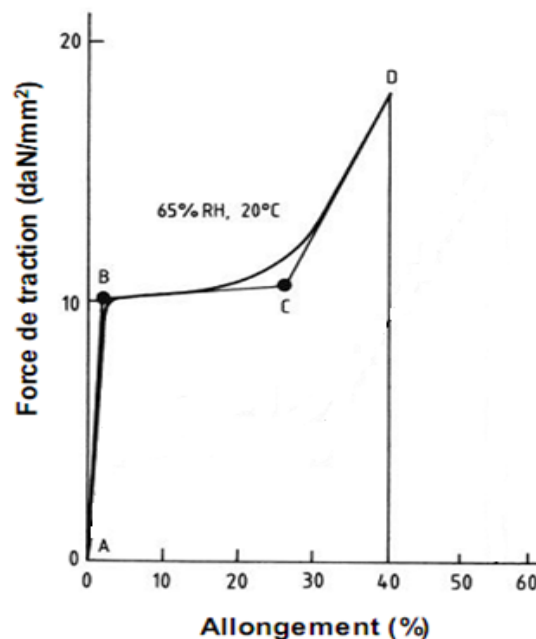


Figure II-18: Diagramme de traction de la laine sous humidité contrôlée à 65% d'humidité relative [64].

C'est important de noter que la kératine mammifère diffère de la kératine avicole et par conséquent peut exposer des propriétés mécaniques différentes [68]. Pendant que les cheveux humain et la laine contiennent de la kératine en hélice- α , les plumes peuvent contenir les deux structures α et β kératine [76]. Les kératines- β contiennent beaucoup plus de cystine que la kératine

α donc elle présente beaucoup plus de pont disulfure (S-S) qui attaches les chaînes des protéines de la kératine [85, 86]. Des études faites sur la kératine des plumes rapportent des modules d'élasticité classés entre 0,045 GPa à 10 GPa (pour différentes espèces) [87].

L'eau influe grandement les propriétés mécaniques des fibres kératiniques [51] (tableau II-1). En effet, l'adsorption d'eau engendre un gonflement de la fibre qui implique des modifications du comportement des fibres à la traction [64, 88, 89]. Par exemple, la laine à l'équilibre dans les conditions standards (65% d'humidité relative et 20°C, soit à 12-15% d'eau) a une limite à la traction élastique de 150 à 200 N/mm², et mouillée, cette limite n'est que de 105 à 140 N/mm², soit 70% de la valeur à l'équilibre. Alors que la limite à la traction élastique décroît avec l'augmentation d'humidité, l'allongement à rupture augmente: à l'équilibre, elle vaut 35-40% et à forte humidité elle est de l'ordre de 40-60% [64].

La résistance à la traction des cheveux à 65% H_R est de 180 MPa, pendant que la résistance à la traction des cheveux à 100% H_R est de 143 MPa. Cela suggère que la résistance à la traction, comme le module d'élasticité, varie avec l'humidité [27]. Pour les plumes cette résistance vaut 100 MPa à 100% H_R, 200 MPa à 65% H_R, et à 0% H_R, elle est de 221 MPa [90].

matériau	Module de Young (sec) (GPa)	Module de Young (humide) (GPa)
Poil de cheval	6.8	2.4
Laine de mouton	3.5	0.1
Ongle	2.3	1.5
Peau	0.19	0.13

Tableau II-1: Influence de l'humidité sur le Module de Young des matières kératiniques.

VI.3 Propriété diélectrique

La kératine est un matériau isolant qui piège facilement l'électricité statique. Un certain nombre d'auteurs ont étudié de diverses théories sur la mesure du constant diélectrique [91-97]. Des propriétés diélectriques de ce biopolymère ont été reliées avec ces propriétés mécaniques et thermiques. La perte diélectrique est un phénomène dépend également de la température du

polymère de sa composition (la présence des régions cristallines et amorphes), et d'autres impuretés comme l'eau [92] et les plastifiants (figure II-19).

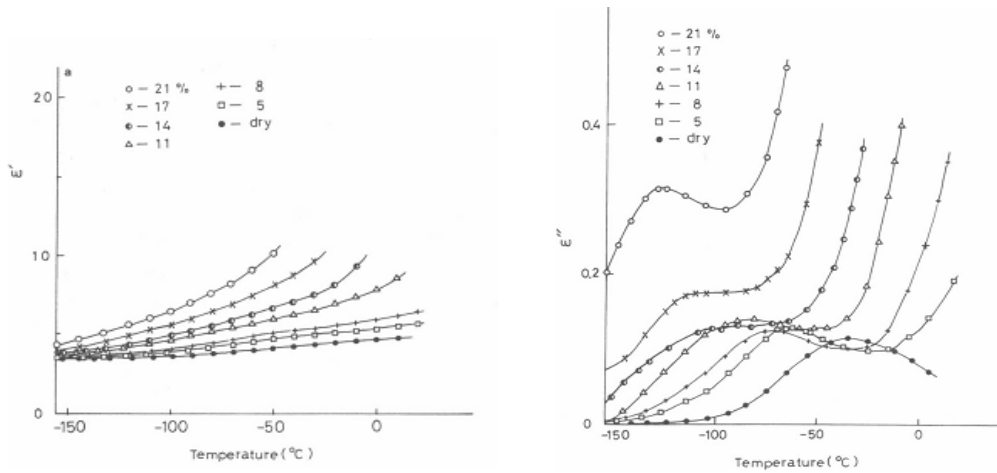


Figure II-19: La constante diélectrique ϵ' et les pertes diélectriques ϵ'' en fonction de la température et de l'humidité [92].

Les fibres kératiniques ont une tendance de développer de la charge statique une fois frottés avec différents matériaux, la peau humaine, le plastique etc... Les cheveux humains sont de bons isolants avec une résistance électrique très élevée. La résistance électrique des fibres de cheveux humains a été mesurée en appliquant une tension et en mesurant la chute de tension à travers une résistance en série avec la fibre, à l'aide d'un électromètre de haute sensibilité [98, 99]. La résistance par unité de longueur de la fibre a été trouvée d'ordre de 10^{18} ohm/cm [99]. En raison de cette résistance élevée, les charges restent en surface sur les cheveux et ne peuvent pas facilement être absorbées, particulièrement dans les environnements secs. Ceci cause la répulsion entre les fibres de cheveux [94].

La tendance des fibres kératiniques d'être chargées en frottant est partiellement due à leurs propriétés électrets. Les électrets sont des matières capables de stocker la charge et être polarisées. Cela fait qu'ils sont susceptibles d'être chargés, et retiennent cette charge durant un contact de frottement et de triboélectrique. Les cheveux humains sont des naturels bio-électrets, et semblable à autre polymère électret [100-103]. Les propriétés d'électret de cheveux sont attribuées à la polarité des liaisons peptidiques dans les molécules de la kératine, et aussi à leur arrangement synergétique dans l'hélice alpha qui structure des cellules corticales. Cette propriété est observée aussi dans les plumes, les cornes et la peau [103].

De plus la majorité des interactions responsables de la structure des protéines sont d'origine électrostatique. Et plusieurs niveaux de dipôles peuvent exister: la liaison peptidique est un exemple de tel dipôle, mais l'assemblage parallèle de plusieurs dipôles dans une hélice alpha conduit à un macrodipôle de moment nettement plus important [104, 105] (figure II-20). Finalement la présence de charges de signes opposés dans une protéine définit également des dipôles via la distribution de charges [104].

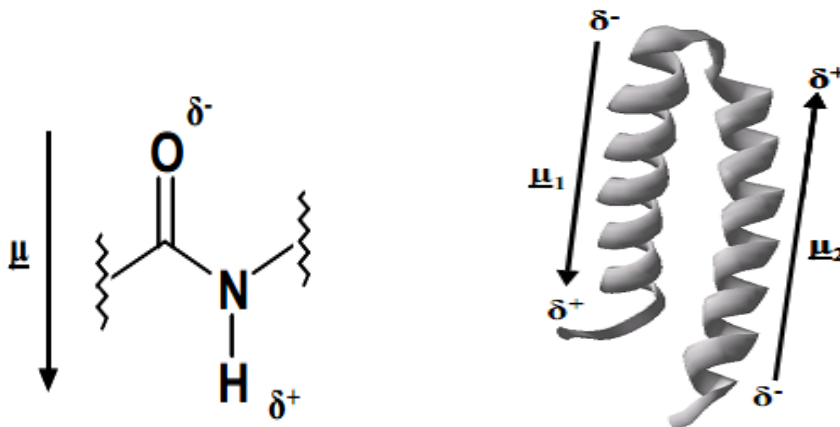


Figure II-20: Moment dipolaire de la liaison peptidique et interaction dipôle-dipôle au sein d'une protéine: deux hélices alpha anti-parallèles [60].

VI.4 Propriété thermique

Les fibres kératiniques sont des très bons isolants thermiques (les fibres renferment jusqu'à 80% d'air, en poids) et présente une très bonne tenue au feu: en effet, la laine pure brûle sans flamme à partir de 560°C sans dégager de vapeurs toxiques, et s'éteint d'elle-même dès que la source de chaleur disparaît (on dit qu'elle est auto-extinguible), et donc s'oppose à la propagation des flammes. Cette propriété fait que les fibres kératiniques sont employées dans les constructions immobilières tant pour l'isolation thermique que la sécurité incendie (Conductivité thermique de la laine pure: 0,035 W/m/K et sa résistance thermique varie selon l'épaisseur ; elle est de 1.43m²K/W pour 5 cm et 4.29m²K/W pour 15 cm) [106].

Comportement thermique

La calorimétrie différentielle à balayage (Differential scanning calorimetry) s'utilise pour l'étude de la structure et du comportement des matériaux lorsqu'ils sont soumis à un cycle thermique. Elle permet de connaître les températures de transition, fusion et cristallisation, la chaleur spécifique, le taux de cristallinité des polymères et leur conductibilité thermique. Cette technique consiste à quantifier l'énergie consommée ou émise par un échantillon par rapport à la référence lorsqu'il est soumis à la même montée en température [107, 108] (figure II-22).

- **La fusion**

Les transitions du premier ordre correspondent à la fusion des zones cristallines, elles se traduisent par un pic sur le thermogramme, plus ou moins étalé selon la dispersion des tailles de macromolécules, et dont la surface est proportionnelle à l'enthalpie de fusion du constituant. Ces transitions du premier ordre sont souvent inaccessibles dans le cas des biopolymères car elles sont masquées par leur dégradation aux températures où la fusion se produirait [51, 109].

- **Transition vitreuse**

La transition vitreuse est un phénomène physique qui se produit dans les parties amorphes des polymères [109, 110].

Soumis à une contrainte (thermique ou physique) le matériau va passer d'un état de solide métastable à celui dit de « caoutchoutique », qui se caractérise par une augmentation générale du volume libre ainsi que du désordre et de la mobilité des chaînes [51, 109].

La détermination d'une température de transition vitreuse pour un matériau biopolymère est très importante puisqu'elle permet de définir le domaine de température d'utilisation et de transformation : ainsi à $T < T_g$, le matériau est dur, rigide et cassant (état vitreux); à $T_g < T < T_f$, le matériau est dur mais déformable (ductile) [109]. En effet pour des températures supérieures à T_g , la mobilité des chaînes de la kératine est accrue, ce qui peut engendrer des déformations des fibres et ainsi influencer sur les propriétés mécaniques.

Comme dans tout polymère possédant une partie amorphe, la kératine présente donc une transition vitreuse dont la température est fortement influencée par la présence d'eau [75, 109, 111-113], (figure II-21) .

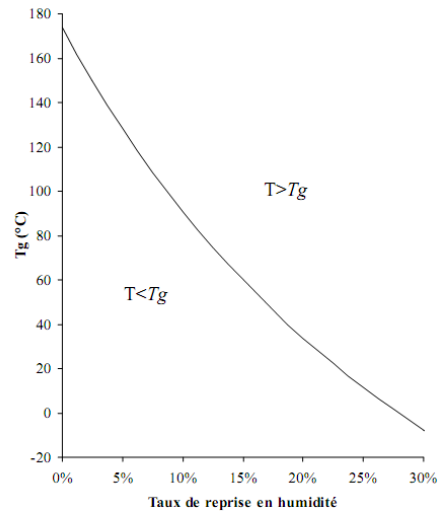


Figure II-21: Température de transition vitreuse de la laine en fonction de taux de reprise en humidité [111-113].

La variation de la Tg en fonction du taux de reprise en humidité montre bien que l'eau agit comme un plastifiant [89, 111, 112]. En effet, un plastifiant est une molécule de petite taille qui va se situer entre les chaînes de polymère et les écarter, augmentant ainsi le volume libre, ce qui facilite le mouvement des chaînes et diminue donc la Tg du polymère en question [110]. (Ainsi pour la laine sèche, $T_g = 174^\circ\text{C}$, la laine à 15% d'humidité présente une Tg de 55°C et d'une manière plus générale, la laine à l'équilibre à l'air ambiant présente une Tg voisine de 60°C [51].

- **Transition α - β**

La transition α - β consiste en un changement configurationnel de la structure de la fibre kératinique, qui passe d'une forme en hélice α à une forme en feuillets β [114] et se caractérise par diffraction aux rayons X. Cette transition a lieu dans la fibre kératinique lorsque celle-ci est soumise à une traction longitudinale à partir d'une extension de 20 à 30% [115-117]. Plus l'étirement est important, plus la teneur en hélice α diminue [118]. La température de transition observée sur la fibre de laine sèche se situe entre 230 et 240°C , vers 140°C si la fibre est humide.

La kératine présente donc deux phénomènes thermiques importants : une transition vitreuse et une transition α - β assimilée à une dénaturation de la protéine. Ces phénomènes thermiques sont très intéressants car ils suggèrent que les fibre kératiniques, comme les polymères semi-cristallins, peut subir des transformations thermo-mécaniques [51].

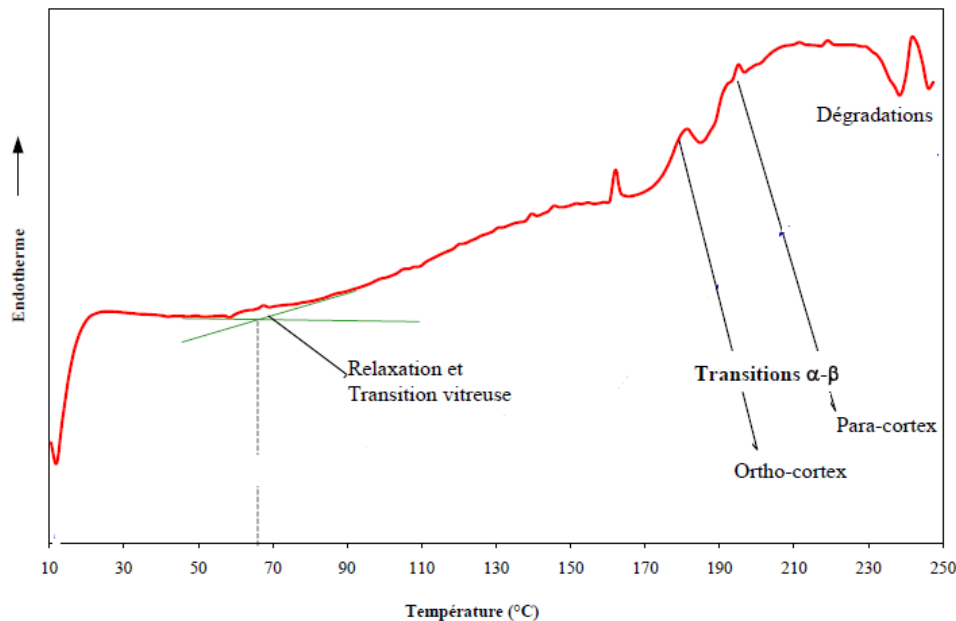


Figure II-22: Thermogramme DSC de la laine [51].

VI.5 Propriétés chimiques

VI.5.1 La solubilisation de la kératine

Les ponts disulfure formés de la cystine sont responsable pour la plus grande stabilité et la faible solubilité de kératine comparées avec d'autres protéines. Par conséquent, la présence de cystine joue le rôle le plus important dans les propriétés chimiques, thermiques et mécaniques des fibres. Bien que les ponts disulfures soient responsables de la réticulation de la kératine, il y a les liaisons hydrophobe qui se produisent entre groupes non polaires; les liaisons d'hydrogène qui portent une influence très importante sur les propriétés mécaniques des fibres et les liaisons ioniques qui se produisent entre un anion carboxylique et un cation d'ammonium [118,119].

Pour dissoudre la structure compliquée de la protéine un mélange de solvant dans lesquels les différents composants ont des fonctions différentes sont utilisés, un composant casse les liaisons d'hydrogène où un autre par réaction d'oxydation ou réduction casse les ponts disulfures.

Quelques systèmes multiples solvants qui sont utilisés sont: urée/agent réducteur [120], carbamide/H₂O₂/H₂O et carbamide/2-mercaptoethanol [121] ou métal Cu-oxam complexe système ([Cu (NH₃)₄(OH)₂) [122], (figure II-23).

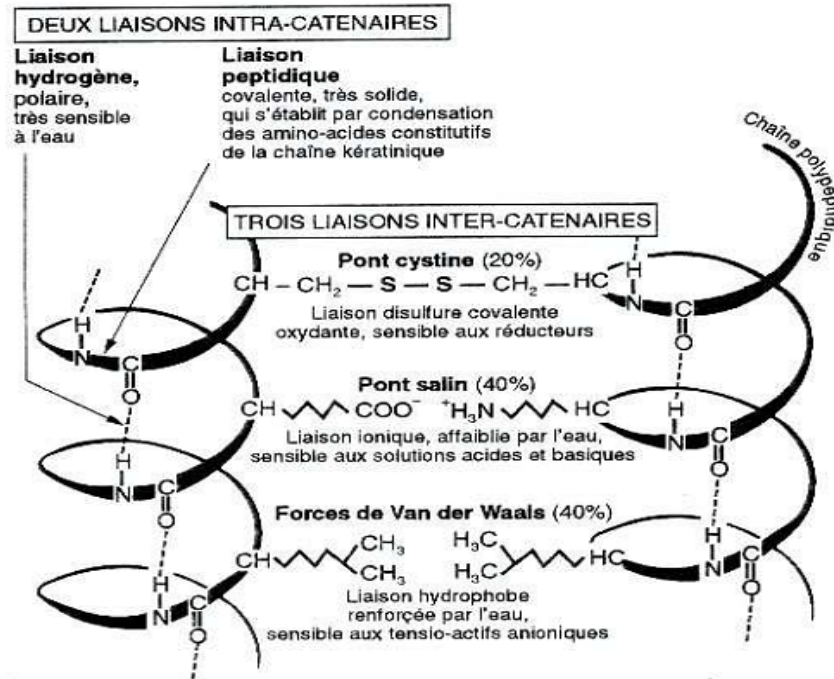


Figure II-23: Affaiblissement des différentes liaisons par les solvants [123].

VI.5.2 La dégradation de la kératine

-La réaction avec les acides

La dégradation des fibres kératiniques par les acides minéraux dépend de la température, de pH de milieu, de la durée de la réaction et de la présence des sels. Les sites sensibles dans les fibres kératiniques incluent ; les chaînes latérales d'asparagine et glutamine dont les gaz ammoniac se libère et les liaisons peptidique formé par les acide aminés : sérine, thréonine, cystéine, aspartique et acides glutamiques et tryptophane.

L'action de l'acide chlorhydrique (HCl) 6M sur un peptide, à ébullition pendant au moins 24heures, aboutit à un hydrolysats contenant les aminoacides avec toutefois les restrictions suivantes :

- l'acide aminé tryptophane est entièrement détruit

- les amides (Asn, Gln) sont hydrolysés en ammoniac et acides correspondants (Asp, Glu)
- certains aminoacides (Tyr, Ser, Thr) peuvent être partiellement détruits (un temps d'hydrolyse plus faible permet de résoudre le problème).

-La réaction avec les alcalin

En effet, dans des conditions extrêmes, il est possible de solubiliser les fibres kératinique dans des milieux alcalins forts, mais la réaction n'est alors pas spécifique et toute la structure protéique est dégradée [120]. Les liens alcalins à la protéine ne peuvent pas complètement être enlevés en lavant seul avec l'eau. Les sels alcalins des protéines doivent être décomposés en premier par réaction avec les acides forts.

VI.6 Propriétés optiques

La kératine qui est une protéine complexe a des propriétés optiques étudiées par beaucoup de chercheur. La kératine est considérée généralement avoir un indice de réfraction entre 1.5 et 1.55 et estimé à des valeurs de 1.56-1.58 [124-129]. Le coefficient d'extinction (k), de la kératine ($k=0.03$) et de l'air ($n=1.00$, $k=0.00$) [127,129].

Altsuler et al ont étudié les propriétés optique des cheveux humain, ils ont enregistré le spectre d'absorption de différent élément de cheveu; la kératine, la mélanine et l'eau dans la région de 300 nm à 3500 nm les résultats sont donnés par la figure II-24 [126]:

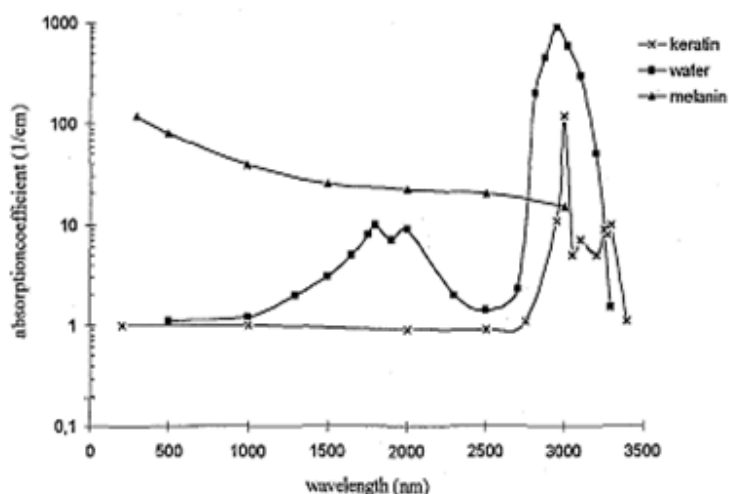


Figure II-24: Spectre d'absorption de cheveu [126].

- le spectre d'absorption d'eau est concentré dans la zone infra rouge aux tour de 2000nm avec un autre pic à 3000 nm.
- L'absorption de kératine est non négligeable au tour de 3000 nm.
- Le spectre d'absorption de la mélanine décroît avec l'augmentation de la leneure d'onde.

Mais Tjitske van Kampen dans sont étude sur les propriétés optique des cheveux (**Optical properties of hair**) a trouvé les résultat suivant [125]:

- Dans le domaine visible la kératine et l'eau sont transparent c'est la milanine qui absorbe.
- Dans l'infrarouge l'absorption est determiner par la kératine et l'eau.
- Dans la région ultrat violet l'absorption d'eau et de la kératine est néglégeable

Une étude sur l'absorption de la couche cornée de la peaux révèle que l'absorbance de kératine épidermique dans les régions de la longueur d'onde UVB (280-320 nm), UVA (320-400 nm) et non pas dans la région visible (400-700 nm) (figure II-25).

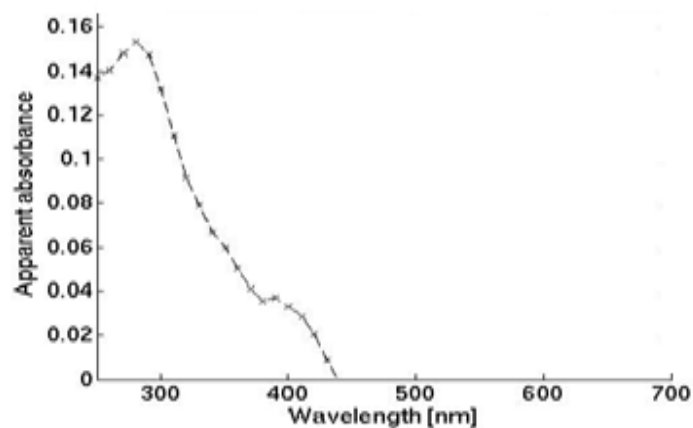


Figure II-25: Le spectre d'absorbance de kératine de la peau [130].

La kératine absorbe l'irradiation UV avec un maximum à approximativement 280 nm. Quand la peau est endommagée par exposition à radiation UV les cellules riches en kératine dans l'épiderme prolifèrent pour réparer le dégât [130].

Dans la kératine les acides aminés majeurs qui absorbent l'irradiation UV sont: la tyrosine et le tryptophane (275 nm, 280 nm, respectivement), la phénylalanine (à 257 nm), et la cystine (de

240-260 nm) [61]. Le spectre de l'absorption de kératine de la souris montre un sommet à 278 nm.

La figure II-26, montre que la phénylalanine absorbe peu et le tryptophane est 4 fois plus absorbant que la tyrosine au maximum d'absorption, proche de 280 nm [61].

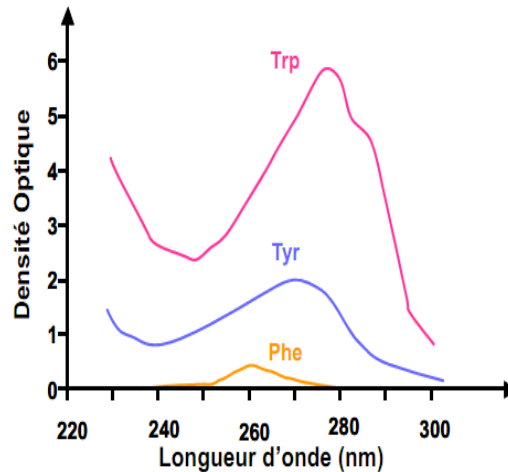


Figure II-26: La densité optique des acides aromatiques [61].

En général les aminoacides n'absorbent pas la lumière visible, leurs solutions sont incolores; les bandes d'absorption dans l'infrarouge sont caractéristiques de leurs chaînes latérales; les chaînes latérales aromatiques des aminoacides ont des spectres d'absorption caractéristiques dans l'ultraviolet moyen.

Certaines molécules, lorsqu'elles sont excitées par une lumière incidente à une longueur d'onde où elles absorbent ce rayonnement émettent une lumière de longueur d'onde plus grande: c'est le phénomène de fluorescence qui est maximum pour une longueur d'onde excitatrice égale à leur maximum d'absorption. C'est le cas du tryptophane et de la tyrosine (figure II-27).

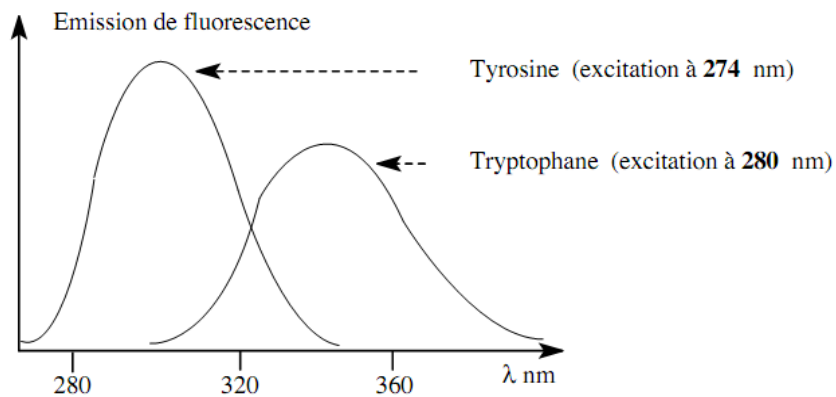


Figure II-27: Emission de fluorescence des acides aminés aromatique.

VII Conclusion

Cette description de plusieurs caractéristiques de la matière kératinique: la structure de la matière, sa composition chimique, et ses propriétés physico-chimiques, notamment son comportement vis-à-vis de l'eau, son comportement thermique, chimique, optique et diélectrique permet de constater que la matière kératinique est une matière très complexes. Elle est constituée principalement de kératine, une protéine très particulière car elle possède de nombreux ponts disulfures, qui lui confèrent sa stabilité et sa résistance aux agressions chimiques. Elle présente un caractère hydrophobe en surface mais est très sensible à l'eau, et une transition vitreuse du fait de l'existence d'une partie amorphe dans sa structure. Toutes ces propriétés ouvrent de nombreuses possibilités de transformation de cette matière tant d'un point de vue chimique que d'un point de vue thermo-mécanique.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA TRANSFORMATION DE LA KÉRATINE

I Introduction

Les applications des films de biomolécules, des plus simples (acides aminés, sucres...) aux plus complexes (polypeptides, protéines ou même ADN), connaissent actuellement un développement extrêmement important dans le domaine des biocapteurs [131] et des revêtements biocompatibles [132]. Ces films peuvent, en outre, donner lieu à des applications non biologiques, en optique par exemple [133, 134]. L'élaboration de ces biomolécules sous forme de films minces par des méthodes adaptées au contrôle de ces propriétés est donc d'un grand intérêt fondamental dans la mesure où elle peut conduire à des structures nouvelles [135].

Dans ce chapitre, on va étudier les différents films de kératine obtenus par différentes techniques de transformation des fibres kératiniques (laine, plume cheveux...): La transformation des fibres kératiniques en poudre en suite en un film plastique par différentes méthodes (thermo-compression, extrusion avec ou sans ajout d'un plastifiant). La transformation chimique (réduction, oxydation) des fibres pour extraire la kératine et les caractéristiques des films obtenus. On termine ce chapitre par la description de la technique de dépôt de kératine en couche mince (Ablation laser).

II Description générale de l'extrusion

L'extrusion est le procédé industriel le mieux adapté à la fabrication de films, tant en raison de l'homogénéité des films obtenus que des épaisseurs accessibles, jusqu'à quelques microns. L'extrusion peut aussi être utilisée pour des étapes intermédiaires du procédé de fabrication: compoundage, granulation ou encore polymérisation [51, 110, 136-139].

Le terme «extrusion» désigne généralement un système vis-fourreau équipé d'une filière dont les fonctions sont les suivantes: transport et malaxage de la matière, plastification ou fusion du polymère grâce à la chaleur apportée (apport thermique et dissipation visqueuse), et mise sous pression du polymère nécessaire à sa transformation, à son écoulement à travers une filière de mise en forme [110].

Il existe deux types d'extrudeuses: les extrudeuses mono-vis principalement utilisés pour la mise en forme des matériaux, et les extrudeuses bi-vis qui permettent de coupler le fractionnement et la transformation de la matière à sa mise en forme. Au-delà d'un simple phénomène de broyage et de déstructuration, la technologie bi-vis peut, grâce aux fortes

contraintes qu'elle fait subir à la matière, engendrer une certaine plastification de celle-ci, et en particulier des matières protéiques [51, 110, 136-139].

II.1 L'extrusion mono-vis

Une extrudeuse mono-vis est constituée d'une vis d'Archimède qui tourne dans un fourreau cylindrique régulé en température, et au bout duquel est fixée une filière. La vis est généralement conique, son filet peut être plus ou moins usiné en fonction des effets de transport ou de malaxage attendus. Il existe trois zones phénoménologiques: la zone d'alimentation où le polymère est solide (granulés ou poudre plus ou moins compactée); la zone de plastification ou de compression dans laquelle coexistent le polymère solide et en phase fondue, la zone de pompage où le polymère est totalement fondu [110], (figure III-1).

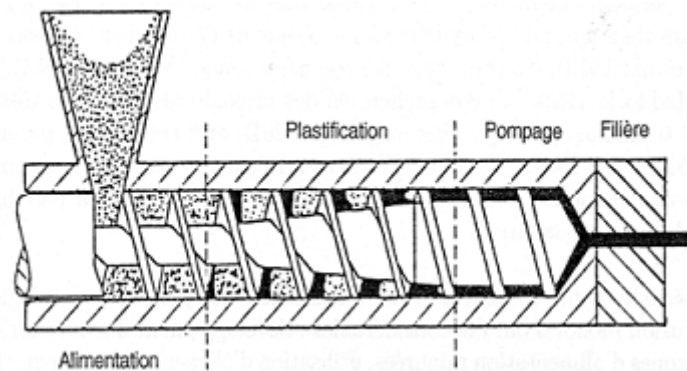


Figure III-1: Extrudeuse mono-vis [140].

II.2 L'extrusion bisis

Comme son nom l'indique, l'extrusion bisis s'effectue avec une extrudeuse à deux vis dans un fourreau non cylindrique, mais en forme de huit légèrement déformé, et qui est régulé en température. Comparativement à l'extrusion monovis, l'extrusion bisis offre des particularités intéressantes pour la transformation et la mise en forme des plastiques. Du fait de son fonctionnement similaire à une pompe à vis, l'alimentation est beaucoup plus régulière. Les débits peuvent être augmentés. Le mélange est bien plus efficace, et l'homogénéité du polymère en phase fondue ou du compound est assurée [137-139].

une extrudeuse bisis se compose des éléments suivants [137, 110, 138, 139], (figure III-2):

1. Un groupe d'entraînement (ensemble de réducteur, du diviseur de couple et de limiteur) ainsi que le moteur principal;
2. Un ou plusieurs dispositifs d'alimentation en matière (trémie et doseur);

3. Une filière pour la mise en forme du produit et éventuellement un dispositif de découpage du produit en sortie de filière.
4. Une armoire de pilotage qui réunit les organes de démarrage et de sécurité, les dispositifs de régulation, de commande, d'affichage et de mesure.

Le contrôle d'un procédé d'extrusion est aussi assuré par des conditions propres à chaque procédé. Il s'agit des paramètres de la machine et de produit [139].

Les paramètres de la machine sont :

- Le débit d'alimentation de la matière.
- La vitesse de rotation des vis.
- La température de consigne des fourreaux.

Les paramètres du produit:

- La composition du produit,
- les caractères thermo-physiques et rhéologique du produit.

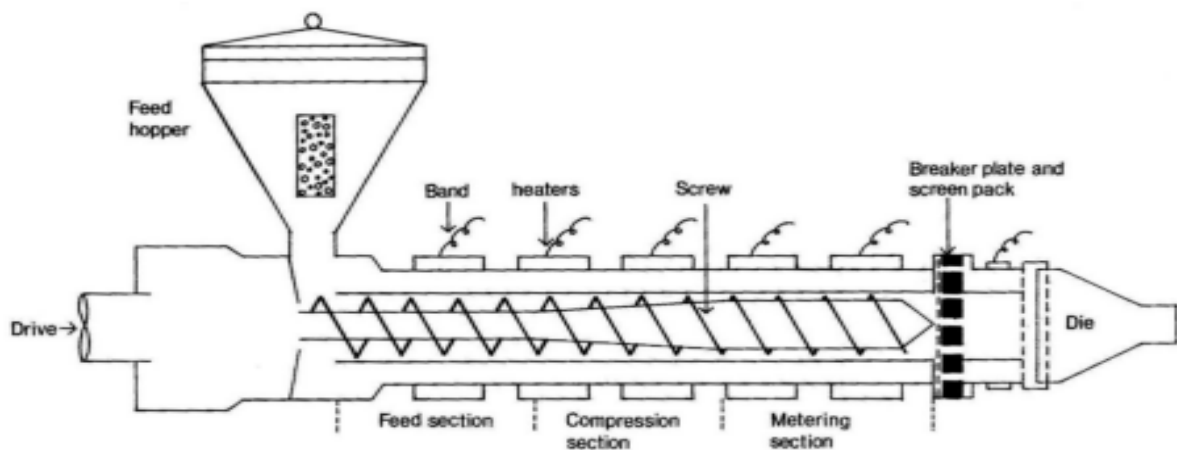


Figure III-2: Extrudeuse bi-vis.

II.2.1 Principaux éléments des extrudeuses bivis

a) Le fourreau

Le fourreau représente l'enveloppe extérieure fixe dans laquelle tournent les vis. L'ensemble vis-fourreau constitue la partie active et assure le traitement de la matière. La matière est introduite dans l'extrudeuse par un orifice d'alimentation principal grâce à des dispositifs doseurs pour les solides ou à des pompes pour les liquides. La matière est alors transformée dans la zone de passage entre les vis et la surface interne du fourreau. Cet espace

libre est appelé circuit bivis. La rotation des vis fait progresser la matière jusqu'à son extrémité et la fait sortir à travers une filière.

Dans l'extrusion la température est considérée comme étant un paramètre important dont il est nécessaire de bien la contrôler. En conséquence, l'ensemble des fourreaux constituant le corps de l'extrudeuse est régulé en température par un système combiné de chauffage externe (résistif ou inductif), piloté par des sondes de contrôle de température, avec un système de refroidissement interne la plupart du temps à circulation d'eau [51, 110, 137-139].

b) Le profil de vis

D'une manière générale, les profils d'extrusion sont composés d'une zone de convoyage (vis à pas directs) (Zone 1) suivie d'une zone de contrainte, composée par exemple de malaxeurs bilobes (malaxage – mélange) (Zone 2), puis d'une zone de convoyage en diminuant le pas de vis (Zone 3) pour pousser la matière sur la seconde zone de contrainte constituée de contre-filets (Zone 4). En amont de cette dernière zone, la matière est mise sous pression par une diminution du pas de vis, alors qu'en aval, elle subit une détente en passant dans la zone de convoyage suivante. Enfin, la matière est transportée en sortie d'extrudeuse, qui peut être équipée d'une filière. Dans ce cas la fin du profil est constituée d'une zone de convoyage avec une forte diminution du pas de vis de façon à pousser la matière dans un convergent et à travers cette filière (Zone 5) [51, 110, 139]. Le profil de vis est représenté dans la figure III-3.

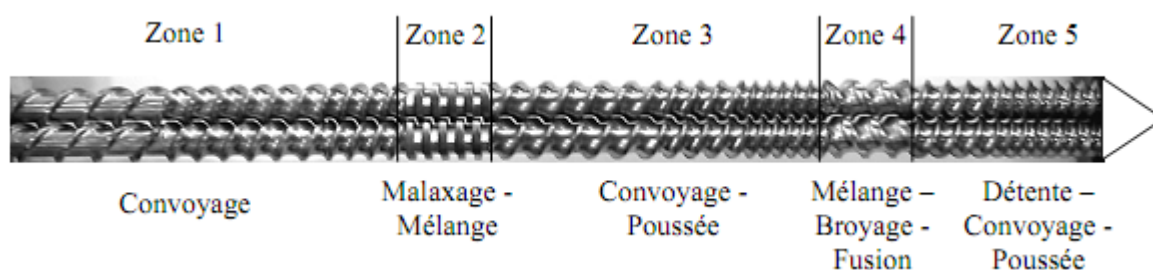


Figure III-3: Profil de vis [51].

c) La filière

Une filière d'extrusion est un outillage qui permet de donner une forme au produit extrudé. Elle se situe en fin de l'extrusion et le rôle principal qu'elle doit jouer est de fournir à la sortie de l'outillage un produit aux dimensions requises, uniforme en température. Ainsi la

forme du produit, désirée en sortie de filière, va dépendre de la conception géométrique de l'outillage [110, 136-139].

III Transformation des fibres en poudre

- **Par extrusion bi-vis**

La technologie bi-vis a été mise en œuvre, car elle permet de combiner des actions de cisaillement et de compression [51, 110, 138].

Après avoir défini un profil de vis adapté à un fort fractionnement de la matière, l'extrusion de la laine en bi-vis a conduit à des résultats de broyage nettement satisfaisants.

La laine brute est introduite manuellement dans l'extrudeuse, et de l'eau est ajoutée par une pompe volumétrique à raison de 1,5 l/h. La température de travail est de 100 °C.

En sortie d'extrudeuse, la laine se présente sous la forme d'une poudre relativement fine (figure III-4), dont la granulométrie dépend peu de la vitesse de rotation des vis. Il apparaît deux populations de particules de taille moyenne différentes (entre 0,125 et 0,063 mm et entre 0,5 et 0,25 mm) [51].

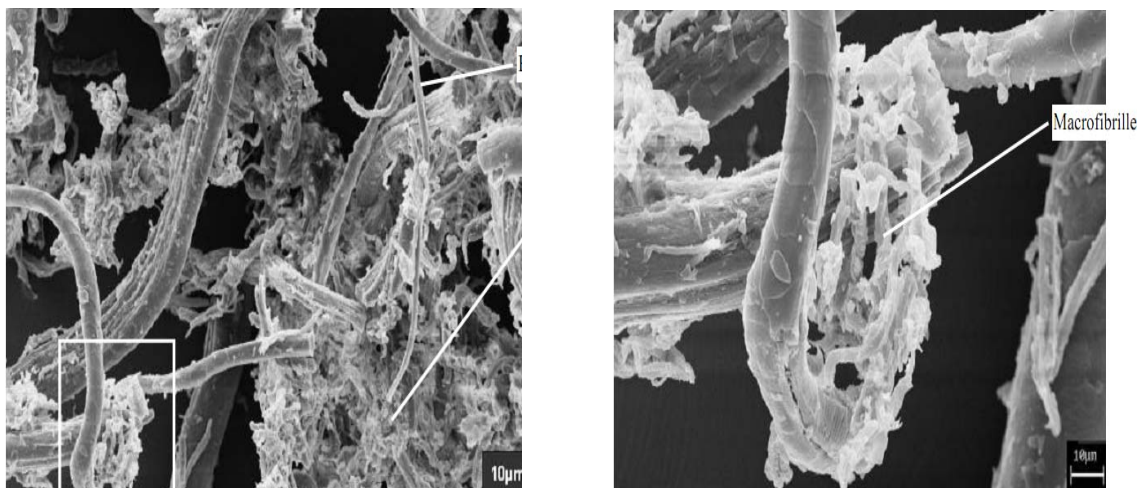


Figure III-4: Cliché MEB des fibres de laine extrudées [51].

- **Par des broyeurs**

Une méthode pour obtenir une poudre très fine a été exploitée par Y. F. Cheng et al, les fibres de laine ont été pulvérisées étape par étape dans différents broyeurs à une poudre de quelques nanomètres. La première pulvérisation consiste à faire passer de courtes fibres de

laine de longueur de 1 à 2 cm dans un broyeur qui donne une poudre dont la taille est de 300 μm , cette dernière est mélangée avec de l'eau et mise dans un broyeur ultrasonique pour 40 mn. Après cette deuxième étape de pulvérisation la majorité des particules dans la suspension est inférieure à 7 μm . Cette poudre est introduite dans une machine ultraturray ensuite dans une machine nanocolliding. Après ce processus, les particules sont plus petites que 100 nm en diamètre [141], la figure III-5 présente la deuxième et la troisième pulvérisation.

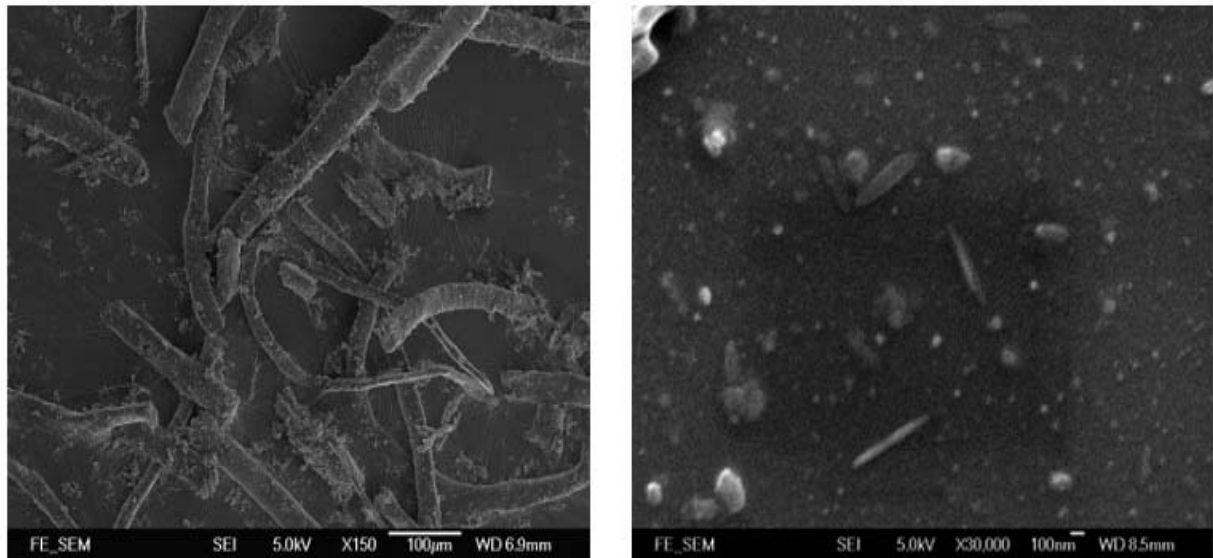


Figure III-5: Fibres de laine broyée [141]

IV Transformation des fibres kératiniques en film plastique

La transformation des protéines en film plastique peut être divisée en deux techniques:

- Un traitement basé sur la solubilisation des protéines. Après que les protéines soient dissoutes, elles peuvent être moulées en films ou réagissent avec les produits chimiques appropriés à provoquer des changements désirés. La protéine modifiée peut être traitée par la suite par une variété de techniques thermoplastiques.
- Un traitement sec peut être employé mais il peut exiger le mélange de plusieurs additifs; suivi par extrusion, les extrudats peuvent être alors thermoformé par tous moyens thermo-mécaniques appropriés.

La compression moulage, extrusion et l'injection moulage ont été utilisé pour produire des bioplastique des protéines avec succès [142-144].

IV. 1 La technique du traitement sec

a- La thermo-compression

La thermo-compression est une technique souvent utilisée pour mouler des matériaux composites fibreux. Elle a notamment été mise en œuvre pour la mise en forme des biopolymères, et en particulier les protéines [145, 146].

Quelque gramme de poudre humidifiée est introduit dans un moule cylindrique, préalablement chauffé à la température choisie, pour former une couche de laine en poudre de quelques millimètres d'épaisseur. La matière est pressée par l'intermédiaire d'un piston, l'ensemble étant placé entre les plateaux chauffants de la presse, comme il est présenté dans la figure III-6. La pression est maintenue à 260 bars pendant 5 à 7 minutes [51].

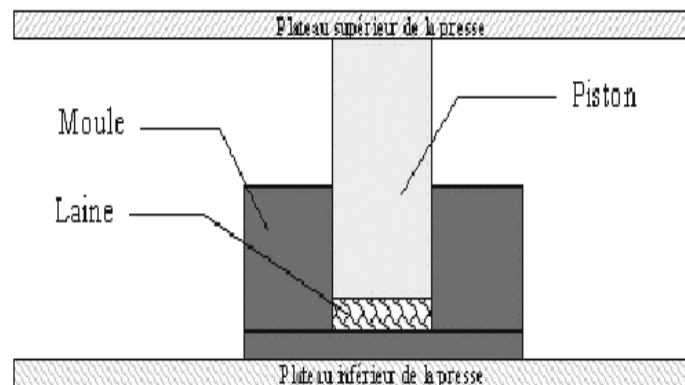


Figure III-6: Thermo-compression de laine [51].

Ainsi, les meilleures conditions d'obtention d'une pastille de laine plastifiée par thermo-compression sont un pressage de laine en poudre à 37,5% en eau à 260 bars pendant 4 minutes à 135°C [51].

Le phénomène de plastification en surface apparaît nettement par analyse par microscopie électronique. La transformation est cependant moins profonde à l'intérieur des pastilles. Le phénomène de «fusion» des fibres y apparaît moins net, mais leurs écailles de surface ont également disparues, signe d'une légère plastification, comme illustre la figure III-7.

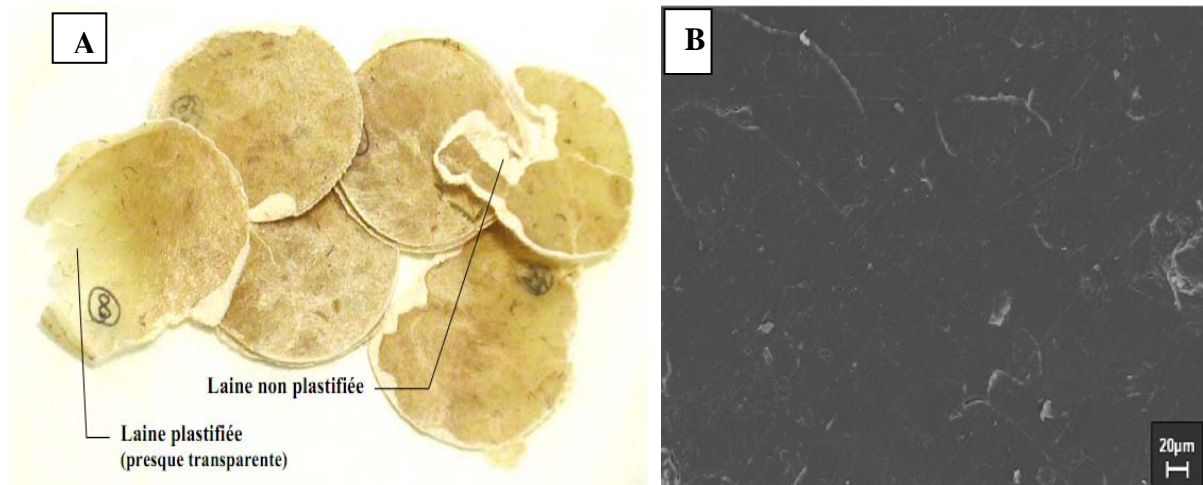
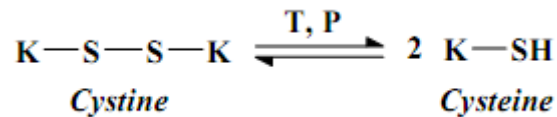


Figure III-7: A) Pastille de laine, B) Cliché MEB des pastilles thermo-compressées [51].

Les pastilles obtenues sont résistantes, et présentent une forte cohésion et demandent un certain effort pour être cassées en traction manuellement.

Du point de vue de la composition chimique, la thermo-compression engendre la transformation d'une petite fraction de la cystine, dont la teneur décroît puisque celle en cystéine augmente, selon la réaction suivante [51]:



Réaction III-1: Transformation de cystine en cystéine sous l'effet de T et P [51].

b- Plastification des matières kératiniques

La plastification désigne l'ajout d'un plastifiant à un matériau. Par extension, elle désigne également l'effet d'une transformation physico-chimique engendrée par le traitement thermo-mécanique d'un matériau, lui donnant un aspect plastique [51].

Un plastifiant est une petite molécule qui a pour effet d'abaisser la température de transition vitreuse du polymère auquel il est incorporé. Le plastifiant occupe les volumes libres entre les chaînes macromoléculaires, empêchant ainsi la formation de certaines liaisons intermoléculaires, et augmentant la mobilité des chaînes, autorisant alors la déformation plastique du matériau (figure III-8) [51, 110, 136-139].

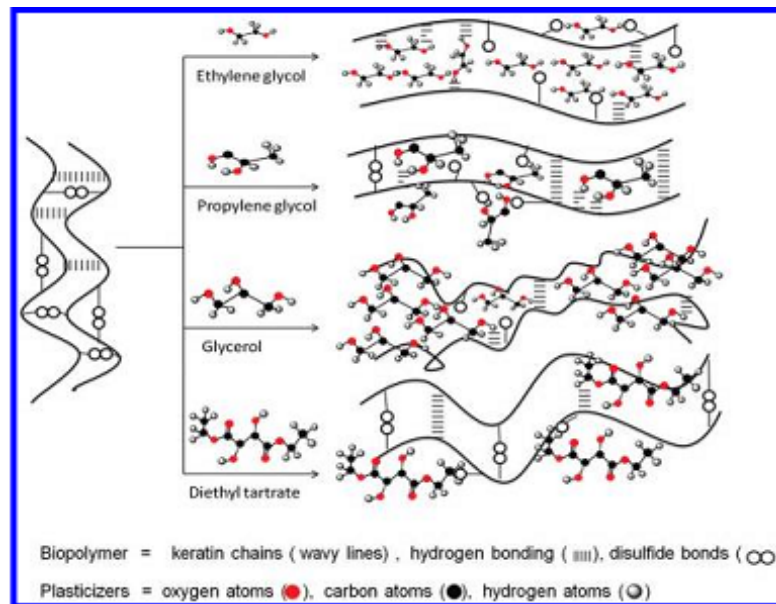


Figure III-8: Interaction de différent plastifiant avec la kératine [147]

• **Essais de plastification de la laine en poudre en extrudeuse bi-vis avec l'eau**

La laine comporte une phase cristalline et une phase amorphe, et certaines molécules, comme l'eau, peuvent jouer le rôle de plastifiant [89, 90, 149, 150]. Comme pour de nombreuses matières naturelles, l'eau a un rôle très important vis-à-vis de la laine. Il est connu pour être un bon plastifiant de celle-ci [51, 110, 136-138].

A la différence du broyage de la laine en poudre, les conditions d'extrusion, par les profils de vis et les températures, sont choisies pour permettre d'atteindre la transition vitreuse des fibres kératiniques sous contrainte thermo-mécanique. Ainsi, une plastification notable de la laine est atteinte dans les conditions suivantes [51]:

- Débit de laine en poudre: 5 kg/h;
- Débit d'eau: 1,7 l/h;
- Vitesse de rotation des vis: 300 tr/min;
- Température de travail: 110-120°C.

L'alimentation en laine se fait à l'aide d'une trémie doseuse, et l'alimentation en liquide par une pompe volumétrique. Les fibres vont passées dans plusieurs zones dont le pas des vis change d'une zone à une autre selon la fonction (malaxage, cisaillement,...) (figure III-9). Les fibres, mélangées avec le liquide, sont découpées, écrasées et subissent une forte contrainte de cisaillement jusqu'à la plastification [51].

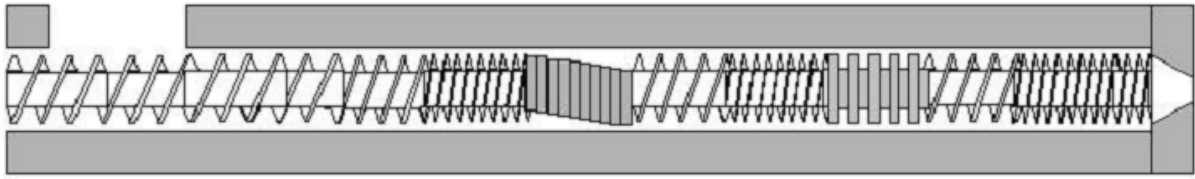


Figure III-9: Profil de vis utilisé pour l'extrusion de laine [51].

Dans ces conditions d'extrusion, il est alors possible d'atteindre la plastification de la fibre kératinique, la matière extrudée se présente alors sous la forme «d'agglomérats composites» constitués d'un mélange de fibres de laine déstructurées et de laine plastifiée (figure III-10).

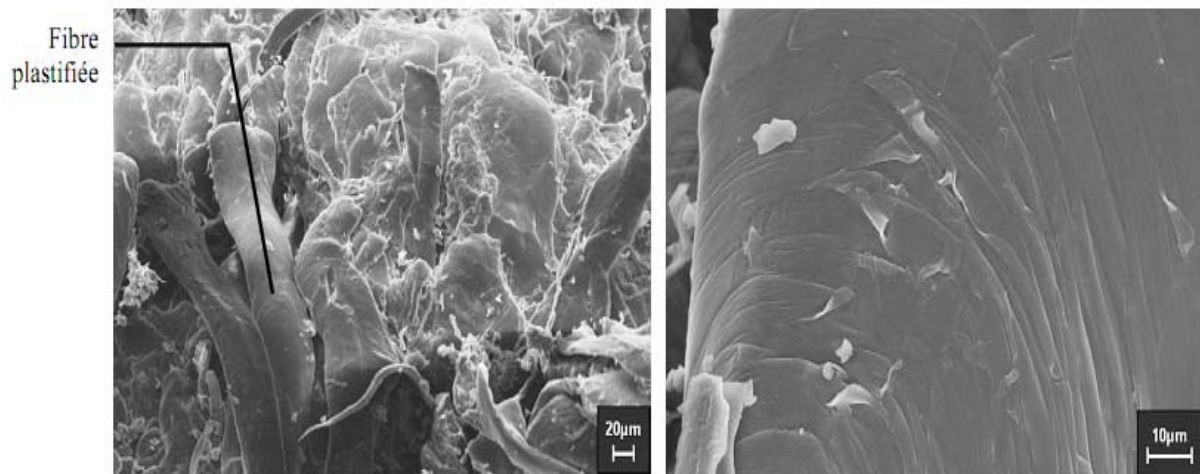


Figure III-10: Cliché MEB de film de laine extrudé [51].

Le travail mécanique et la température apportés par l'extrusion permet de plastifier la laine. Cette plastification transforme les fibres de forme cylindrique ou conique avec des écailles, en « rubans » plats et lisses capables de s'associer les uns aux autres pour donner des surfaces homogènes d'aspect plastique [51].

L'extrusion de la laine en poudre à l'eau permet donc de plastifier la laine à un certain degré. Le rôle de plastifiant de l'eau est pondéré par le fait que la conformation de la kératine se traduit par la présence de chaînes hydrophobes en surface. Pour plastifier la laine, il faudra intervenir au niveau macro et microscopique, pour obtenir une pénétration de l'eau jusqu'aux microfibrilles et dans la matrice amorphe.

La mise en œuvre d'autres plastifiants que l'eau, ou en combinaison avec l'eau, pourrait permettre d'améliorer le degré de plastification de la laine [51, 110, 136-138].

- **Plastification avec 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 [151], où il est largement utilisé pour ses propriétés de plastifiant [137, 152].

Du fait de sa petite taille, il s'intercale entre les macromolécules et diminue les forces de friction intermoléculaires par effet lubrifiant, engendrant ainsi une augmentation du degré de vide moléculaire [145].

Dans la kératine le glycérol va s'associer avec les groupes OH des acides aminés hydrophiles [152]. Le glycérol va remplacer l'eau dans la structure native de la kératine, introduisant un volume libre dans le biopolymère. Le volume libre augmenté n'autorise pas aux molécules de la kératine à se recristalliser après avoir traité, résulte un film amorphe qui pourrait être étiré jusqu'à 100% [152]. Et comme il rend le film souple, il facilite la procédure thermique [153]. La dureté, la ténacité et la ductilité de film thermoplastique sont améliorées dans une certaine mesure quand le contenu du glycérol est augmenté. Une augmentation de la pression du moulage rend le film plus large et dissolvant, mais il devient en même temps plus raide et plus fragile. Une haute température dans le processus du moulage améliore grandement la thermo-plasticité de films pressés, mais quand la température atteint 200 °C, le film peut se dégrader et les propriétés mécaniques peuvent se détériorer. Le temps de moulage affecte à peine la thermo-plasticité des films, mais un plus long temps de moulage pourrait améliorer les propriétés mécaniques du film [153].

La laine et les plumes peuvent être thermo-pressés à des films thermoplastiques après ajout de glycérol, les meilleures conditions de moulage: i) pour la laine: un contenu du glycérol de 30%, une pression de 5 MPa, une température de 160 °C et un temps du moulage de 5 minutes [153]; ii) pour les plumes : un contenu du glycérol de 22%, une pression de 7 MPa, une température de 160 °C et un temps du moulage de 2 minutes [154]. La figure III-11 présente la morphologie de la poudre de laine plastifiée avec le glycérol.

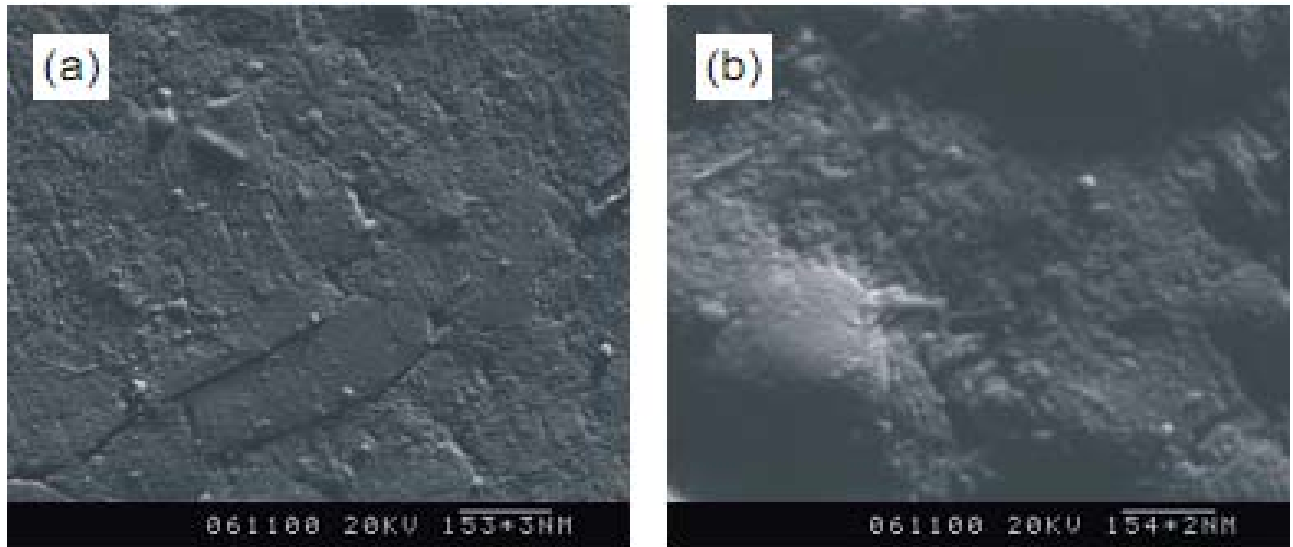


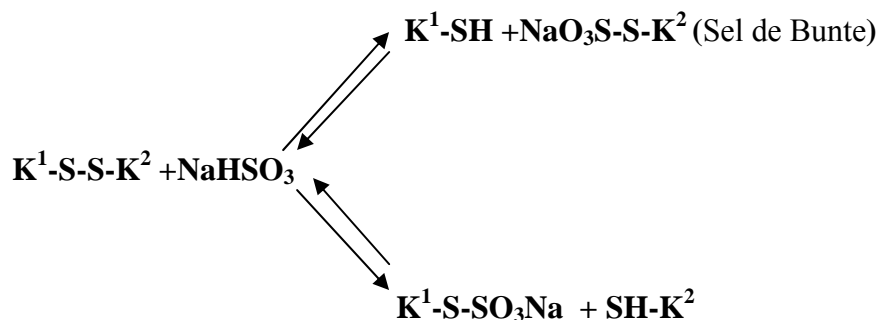
Figure III-11: Cliché MEB de la poudre de laine plastifiée avec le glycérol [153].

IV.2 Traitement basée sur la solubilisation de la protéine

La solubilisation des fibres kératiniques par voie directe en vue d'une régénération ultérieure n'est pas concluante du fait de la grande stabilité de leur structure. Cette insolubilité est en grande partie due à leur forte teneur en cystine [155]. En effet, la cystine maintient les chaînes polypeptidiques dans une structure tridimensionnelle. D'autres facteurs de stabilisation sont les liaisons hydrogènes intermoléculaires, et la structure histochimique des fibres [156]. Pour solubiliser ces fibres il faut donc envisager une transformation chimique de celles-ci. Cette transformation a pour but de modifier la structure de la laine et consiste à casser les liaisons intramoléculaires à l'origine de cette stabilité, à savoir les ponts disulfures et les liaisons de moindre énergie comme les liaisons hydrogènes ou de Van der Waals [156], sans toucher aux liaisons peptidiques. De plus, les ponts disulfures sont les liaisons les plus réactives [157]. Il n'est donc pas étonnant de constater que les méthodes de solubilisation les moins drastiques consistent à attaquer ces ponts [51].

a) Les différentes voies de réduction des fibres kératiniques

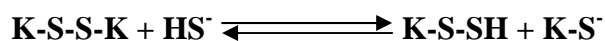
Selon l'agent réducteur employé, la réduction des ponts disulfures peut se faire selon différentes voies. De manière générale, l'action de cet agent est couplée à un agent dénaturant de protéine, c'est-à-dire qui va rompre les liaisons hydrogènes, comme l'urée ou la guanidine [158].



Réaction III-3: Réduction des ponts disulfures par le sulfite [161].

- **Les sulfures**

Les sels de sulfure d'hydrogène sont de puissants réducteurs [35] (Réaction III-3).



Réaction III-3 : Réduction des ponts disulfures par le sulfite [161].

Avec le sulfure de sodium, il est possible d'aboutir à des rendements de solubilisation allant jusqu'à 97% dans des conditions proches de celles utilisées avec les thiols [161].

La solubilisation par réduction des ponts disulfures est applicable à tous les types de matières kératiniques. Le tableau suivant présente le rendement de solubilisation de différentes matières kératiniques par réduction [168]:

Réactif	Plume (%)	Cheveu humain (%)	Sabot (%)	Corne (%)	Laine (%)
Mercaptoéthanol	84	50	74	36	61
Acide thioglycollique	-	4	30	22	27
Bisulfite de sodium	80	26	39	36	52

Tableau III-1: Rendement de solubilisation des matières kératiniques.

De grandes différences de rendements selon les sources kératiniques utilisées, mais également selon les échantillons d'une même matière. Ceci est certainement dû à la différence d'âge de

l'échantillon, à son histologie. En effet, la chaleur, l'humidité, et la lumière sont autant de facteurs qui influencent l'extractibilité de la kératine [51].

b) Les différentes voies d'oxydation

Il existe deux classes d'agents oxydants pour la kératine, ceux qui sont capables de casser la totalité des ponts disulfures, comme les peracides, l'eau oxygénée, l'acide hypochloreux et les chlorures, et ceux qui ne cassent qu'environ 25% des ponts disulfures comme le permanganate, et les hypochlorites [155, 157].

- L'eau oxygénée H_2O_2



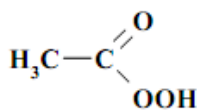
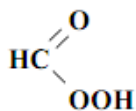
Réaction III-4: Oxydation des ponts disulfures [162].

Bien que l'eau oxygénée permette de rompre une grande partie des ponts disulfures, son action engendre également la dissolution de la kératine. La solution obtenue ne présente pas de fraction à haut poids moléculaire, ce qui signifie que les liaisons peptidiques sont largement endommagées [155]

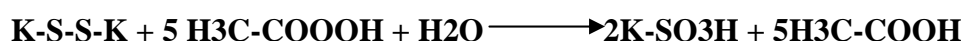
Seuls les peracides organiques, et plus précisément l'acide performique et l'acide peracétique, ont une action spécifique sur les ponts disulfures [155, 157, 162, 167-175].

Acide performique

Acide peracétique



- **Action des peracides:** La réaction d'oxydation est la suivante:



Réaction III-5: Oxydation des disulfures par l'acide peracétique [51].

L'oxydation des ponts disulfures est une réaction irréversible, contrairement à la réduction.. Avec ces agents, seuls la cystine, la méthionine et le tryptophane réagissent.

C) Caractéristique des films obtenus par oxydation et réduction

La laine oxydée se transforme, après séchage, en granulés durs cassants marron, ayant un aspect plastique (figure III-12). Des premiers tests de thermo-compression de ces granulés montrent un caractère thermoformable. Sous l'effet de la température et de la pression, ces granulés s'assemblent pour former un film dur, cassant en flexion, mais résistant en traction [51].



Figure III-12: Film obtenu par thermo-compression des granulés de laine oxydée régénérée [51].

Les granulés de laine réduite régénérée présentent un aspect plastique confirmé par les observations en microscopie électronique (figure III-13). Des essais de thermo-compression de ces granulés ont permis de constater que cette matière s'écoule très facilement, et ont conduit à des films transparents souples. Cependant, ces films sont très fragiles et ne permettent aucun test de résistance en traction. La transformation thermomécanique à des produits susceptibles de trouver une application sous réserve d'optimisation des caractéristiques par ajout d'additifs augmentant, notamment la résistance mécanique et la souplesse du matériau mis en forme.

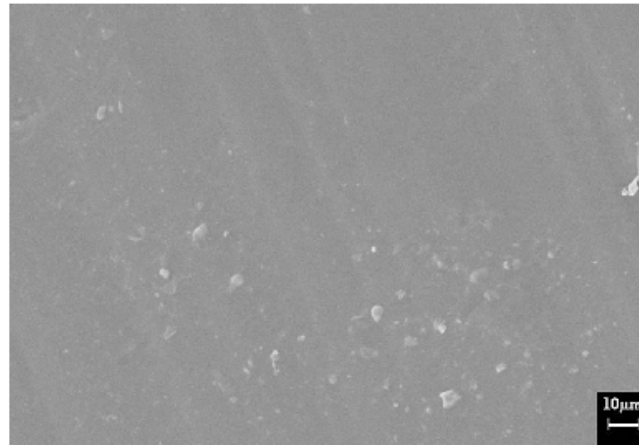


Figure III-13: cliché MEB de laine réduite régénérée [51].

e) Plastification de la kératine solubilisée par le glycérol en extrusion

C'est facile de convertir des plumes en un produit polymérique en utilisant des techniques actuellement simple par l'industrie [147, 154, 176, 177]. Typiquement, les plumes sont nettoyées, traitées par des réactifs de la réduction tels que le sulfite du sodium pour faciliter la pénétration de glycérol dans la kératine, et mélangé avec l'eau et le glycérol comme illustre la figure III- 14. Le mélange est introduit dans l'extrudeuse à une température 120°C, (figure III-15). La matière polymérique fondue peut être moulée sous toute forme comme des plastiques traditionnels à base de pétrole [177], (figure III-16).

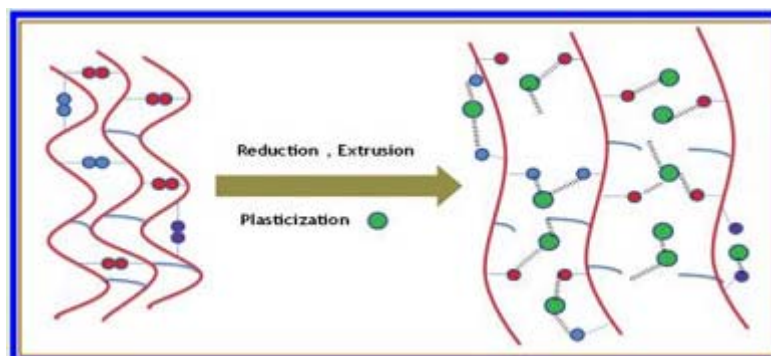


Figure III-14: Interaction de plastifiant après réduction de la kératine [147].



Figure III-15: Extrusion de kératine de plume [177].



Figure III-16: Moulage de plume après solubilisation [177], Boutons de kératine de corne [178].

V Film composite à base de kératine et de polymère

La kératine est utilisée pour des matériaux composites pour renforcer des polymères et pour améliorer leurs propriétés thermiques, mécanique, structurale et les protéger contre les rayons UV et IR, ainsi pour améliorer la thermo-plasticité de la kératine [159, 179-185].

Comis a suggéré que la plume de poulet soit le plastique éco-amical du 21ème siècle. Des plumes pourraient être employées en matériel composé qui peut fournir les surfaces semi rigides à l'intérieur de l'avions, pour remplacer le bois et l'isolation.

- **Exemple de film composite (Kératine/ PMMA)**

Un mélange de kératine et de poly (méthyle méthacrylate), mais également avec d'autres polymères tel que le Nylon et le PP, est produit dans le but d'améliorer les propriétés

mécanique, thermique et structurale du polymère le produit obtenu a les propriétés suivantes [181]:

✓ La kératine est un biopolymère hydrophobe et est ainsi meilleur comme agent de renforcement pour ces applications là où l'eau peut mener à la dégradation. des expériences indiquent que l'angle de contact de l'eau avec la biofibre de kératine à la surface est autour 90° .

✓ Des améliorations significatives de plusieurs caractéristiques mécaniques de composites pour différents pourcentages de la fibre kératinique: Le module de Young de composite est de 66%.

✓ Une étude de la calorimétrie différentielle (DSC) a montré que la transition vitreuse (T_g) a augmenté avec le contenu de biofibre dû à une augmentation de la rigidité à un niveau moléculaire provoqué par le polypeptide. Pour PMMA standard le T_g est 72°C comparés à 109°C pour un contenu de 5% de biofibre pour le composite.

✓ Une analyse thermogravimétrique (TGA) du PMMA renforcé a montré que la température de dégradation est de 300°C , comparant à 175°C pour PMMA standard.

VI Technique de dépôt de kératine en couche mince par Ablation Laser PLD

L'utilisation de cette méthode pour le dépôt de films organiques voire biologiques est beaucoup plus récente et constitue une alternative aux dépôts par évaporation thermique et à partir de solutions, qui sont difficilement applicables pour certains matériaux [186]. Or les propriétés électroniques et optiques des films organiques peuvent conduire à des applications extrêmement importantes, par exemple dans le domaine des diodes électro-luminescentes [187].

En ce qui concerne l'élaboration de films de biomolécules par PLD, ce sont Tsuboi et al qui ont les premiers rapporté des travaux sur la préparation de films d'une protéine, la fibroïne de la soie, sur des substrats en quartz et ZnSe en 1998 [188].

VI.1 Principe

Le dépôt par ablation laser consiste à vaporiser grâce à un faisceau laser (en général un laser UV impulsionnel) une cible massive. L'interaction laser-cible se traduit, dans certaines conditions dépendant aussi bien des caractéristiques du faisceau que de celles de la cible, par une éjection brutale de matière s'accompagnant de la formation, au-dessus de la cible, d'un panache de différentes espèces dont la proportion dépend de la fluence: molécules, atomes,

agrégats, ions, électrons. Le matériau éjecté est "transporté" grâce à ce panache jusqu'au substrat, où il se condense et forme un film amorphe, polycristallin ou épitaxié selon les énergies des espèces, la température et la nature du substrat. Le principe de la méthode est illustré dans la figure III-17. De manière générale le processus de dépôt par ablation laser est constitué de quatre étapes successives [189]:

- L'interaction laser-cible conduisant à la vaporisation du matériau (figure III-18).
- La désorption initiale et la formation du panache; cette étape est concentrée dans une zone au-dessus de la surface de la cible, proche de celle-ci, où se produisent des collisions nombreuses entre les particules dans une phase gazeuse dense.
- L'expansion du panache permettant le transfert de la matière de la cible jusqu'au substrat.
- L'interaction panache-substrat conduisant à la croissance des films.

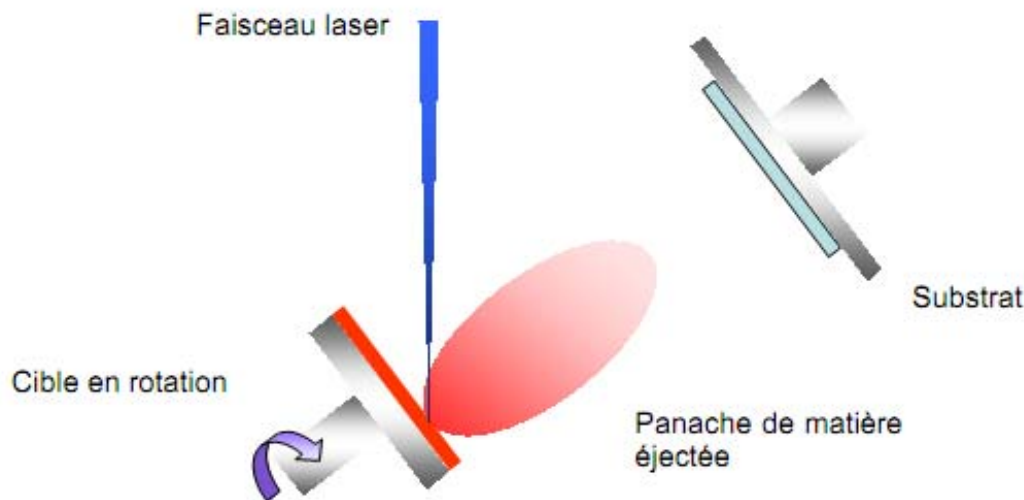


Figure III-17: Principe de PLD [135].

Le processus d'ablation comporte différentes échelles spatiales et temporelles. Il commence par l'absorption du rayonnement laser par les électrons du matériau. L'énergie est redistribuée en un temps très court (picosecondes) dans la molécule et entre les molécules sous forme d'énergie vibrationnelle et de translation. Ceci conduit à la désintégration du solide et à l'éjection de molécules par différents mécanismes (photothermiques, photochimiques ou

photomécaniques) (nanosecondes). L'échelle de temps concernant l'expansion du panache et le transport des espèces éjectées jusqu'au substrat est celle des microsecondes.

- **Le mécanisme photochimique:** les photons absorbés ont suffisamment d'énergie pour induire la rupture des liaisons covalentes et provoquer la fragmentation du polymère [63,64].
- **Le mécanisme photothermique:** qui est celui qui correspond à l'ablation par des lasers ns (durée du pulse de 150 ps), l'ablation se caractérise par deux modes selon la valeur de la fluence par rapport à une fluence seuil. Pour les basses fluences, l'ablation s'effectue molécule par molécule sur un mode "désorption" analogue à la sublimation d'un solide. Pour les fluences dépassant le seuil, l'éjection se fait de manière collective sur un mode "ablation" où la surchauffe du matériau conduit à la nucléation explosive de gaz libérant des gouttelettes liquides. La taille des agrégats est de l'ordre de 100 à 1000 molécules. La proportion molécules isolées/agrégats dépend de la fluence [135].
- **Le mécanisme photomécanique:** (durée du pulse de 15 ps), l'ablation a lieu à partir de la nucléation de molécules excitées au-dessous de la surface suivie d'une étape de croissance et de coalescence qui déclenchent l'éjection de « couches » de la surface [135].

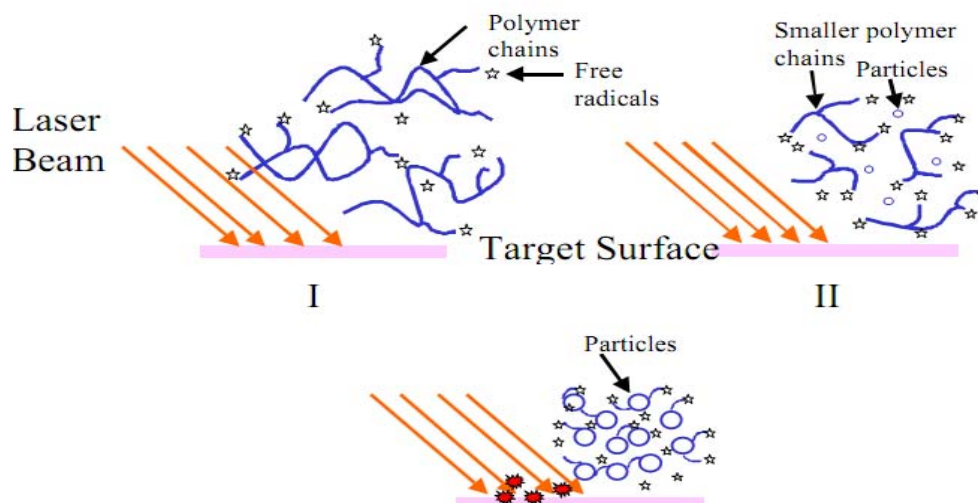


Figure III-18: Interaction laser cible.

La figure III- 19 présente des couches minces de l'acide aminé tyrosine et de la protéine BSA (Albumine Sérique Bovine) déposées par Ablation laser.

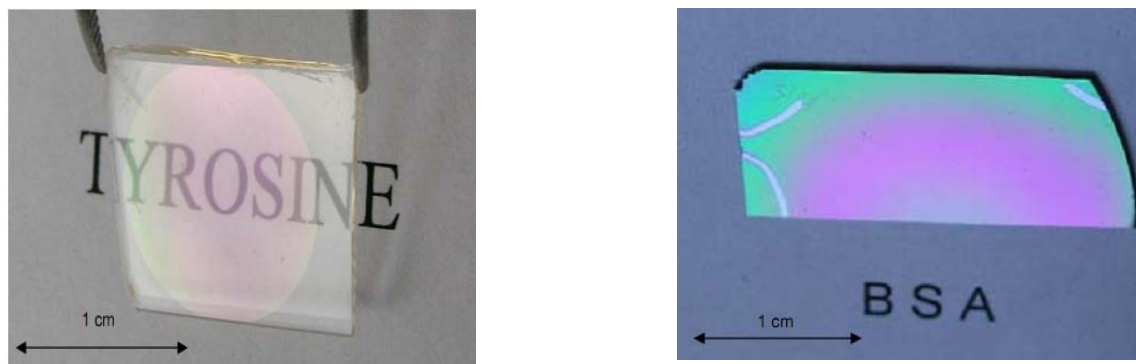


Figure III-19: Film de tyrosine et de BSA déposés par PLD [135].

Dans leurs études Tsuboi et al ont démontré que la PLD est capable de préparer des films de la kératine, selon différentes valeurs de longueur d'onde et de fluence. Les conditions de dépôt de kératine par ablation laser sont données dans le tableau [191]:

Matériau	Laser λ (nm)	Fluence (mJ/cm ²)	Pression (mbar) Température (°C)	Substrat
Kératine	KrF, 248 XeCl, 308 XeF, 351	1000	1E-3 mbar Ambiante	ZnSe, quartz, KBr

Tableau III-2: Les conditions de dépôt de kératine par ablation laser

La structure chimique et morphologie de la surface des films déposés en couche mince ont été analysées par la spectroscopie infrarouge et microscopie de la force atomique (AFM). Le spectre IR des films déposés sous quelques conditions de l'irradiation étaient presque semblables à ceux de cibles initiales. Cela veut dire qu'une grande partie de structure primaire de la protéine a été maintenue dans les films. Aussi pour les structures secondaires il a eu augmentation en hélice α et diminution de la structure en feuillet β [191].

VII Conclusion

Faire des déchets une matière première pour la réalisation de produits innovants est une stratégie très recherchée à l'heure où l'environnement et l'innovation sont des priorités vitales pour le présent et le futur de l'humanité. Beaucoup de recherche ont été réalisées pour mieux adapté et appliqué la kératine dans notre vie quotidienne. Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux procédés de broyage qui permettent l'obtention d'une poudre de granulométrie variable, directement à partir des fibres entières. Cette étape a permis de disposer d'une matière première apte à la mise en œuvre via différents procédés. Ensuite on a étudié l'aptitude à la mise en solution de la kératine, ce qui passe par l'utilisation d'un solvant adapté, en présence d'agents qui rompent les ponts disulfures. En fin on a étudié l'aptitude à la transformation de la kératine. Des procédures de mise en forme ont permis d'élaborer des matériaux et d'étudier la plastification de la kératine. Le produit a été mis en œuvre par thermo-moulage, par extrusion. Enfin on a étudié la possibilité de faire des mélanges à base de polymère et de kératine. Les demandes potentielles de composite de kératine incluent:

- Matériaux de construction.
- Applications des véhicules.
- Isolation pour des usages électriques et acoustiques.
- Matières plastiques jetables telles que des plats, des récipients, etc....

La biofibre de kératine elle-même peut être employée pour:

- Membranes et filtres pour enlever des contaminants.
- Biopolymères écologiquement amicaux pour applications biomédicales ou autres.

CHAPITRE IV

ELABORATION ET CARACTÉRISATION

I Introduction

Les matières d'origine kératinique sont la laine, la soie de porc, les poils de lapin, les plumes, les cornes, etc. Les principaux déchets kératiniques proviennent de l'industrie de la viande, notamment celle de l'abattage. La laine de mouton sera la matière de référence, elle sera plus particulièrement utilisée, pour sa structure physico-chimique et ces propriétés (mécanique, thermique,...). La différence entre toutes les matières kératiniques réside bien dans leur composition en acide aminé, mais leur structure et comportement sont très similaires à ceux de la laine. Cette dernière est issue de deux filières spécifiques, la tonte sur les animaux vivants, qui présente la majorité, et l'industrie de lainage consistant à séparer le poil de la peau après abattage.

Dans ce chapitre, on traite la partie expérimentale. Nous parlerons de la préparation des échantillons, du mode opératoire, des méthodes utilisées pour la solubilisation et de la transformation des matières kératiniques utilisées, ainsi que des différentes techniques d'analyse. Nous analysons les résultats obtenus et nous commentons et donnons les explications appropriées en nous appuyant sur les travaux déjà menés dans un axe similaire par d'autres auteurs [192-195].

II Préparation de la matière kératinique

II.1 Les plumes

Les plumes ont été lavées au détergent, rincées à l'eau en abondance et séchées à l'air libre. Ensuite nous avons séparé les fibres du rachis à l'aide d'une paire de ciseaux. Ces fibres ont été coupées plusieurs fois à une longueur moyenne de 5 mm comme cela est présenté dans la figure IV-1.



Figure IV-1: Découpage des plumes de dinde: A) avant et B) après.

II.2 La laine

Après lavage au détergent puis rinçage à l'eau en abondance, la laine est séchée à l'air libre. Les fibres de laine initialement de longueur 10 cm ont été coupées à de courtes fibres d'une longueur moyenne de 3 à 5 mm puis broyées pour obtenir une poudre fine de 1 mm.



Figure IV-2: découpage de la laine de mouton: A) avant et B) après.

III Caractérisation des fibres kératiniques par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Il est intéressant de remarquer que les caractéristiques des fibres sont en fonction de leur nature mais aussi de leur microstructure. C'est pourquoi nous avons analysé la plume de dinde et la laine sous microscope électronique à balayage (MEB). Le microscope électronique utilisé est de type PHILLIPS ESEM XL 30.



Figure IV-3: Le microscope électronique à balayage PHILLIPS ESEM XL 30.

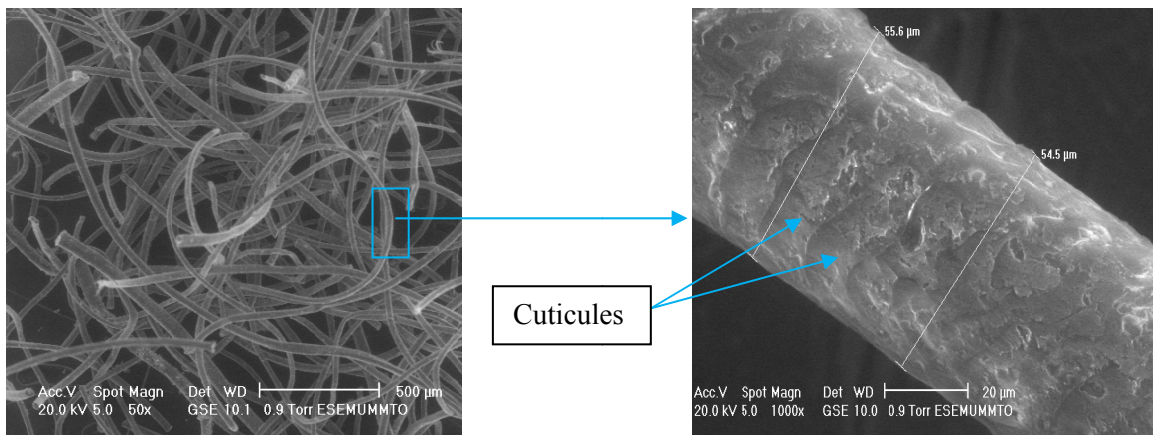


Figure IV-4: Cliché MEB de fibre de laine.

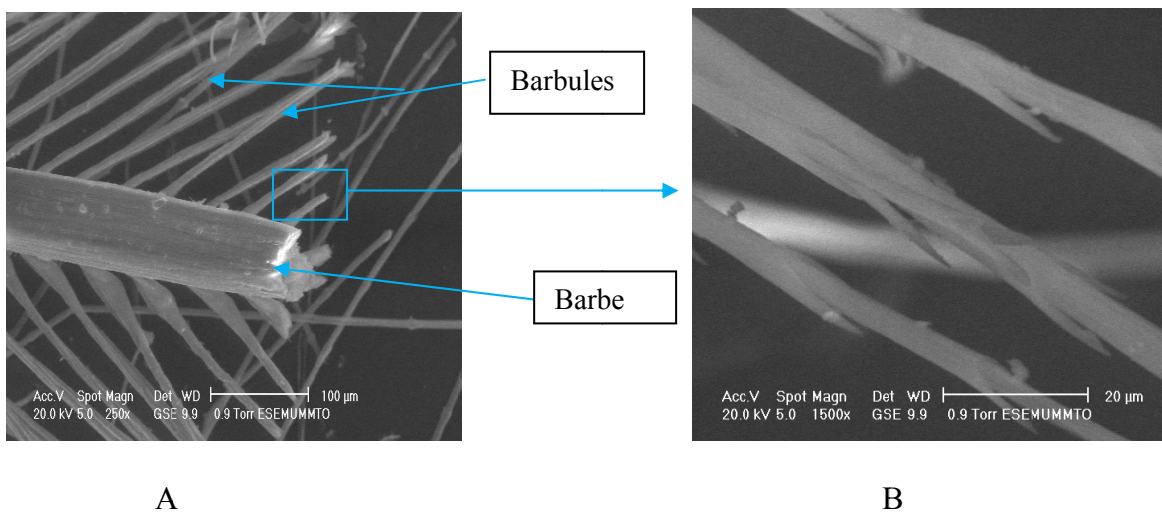


Figure IV-5: Cliché MEB de la morphologie des fibres de dinde: A) barbes +barbules B) barbules + barbicelles de fibre de plume de dinde.

Ces images présentent la morphologie des fibres de la laine, qui se voient enrobées par des cuticules le long de la fibre. Par contre, les plumes ne présentent pas de cuticule. De plus les images montrent que les fibres de plume de dinde sont formées de barbes et barbules qui constituent respectivement les structures primaires et secondaires, les barbicelles ou crochets sont observés aux extrémités des barbules et constituent alors la structure tertiaire de la plume.

IV Solubilisation des fibres kératiniques

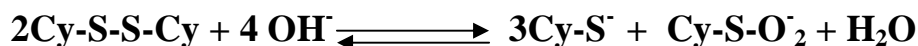
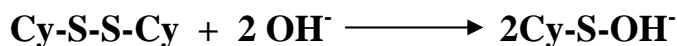
Des échantillons de plumes et de laine sont attaqués par des solutions de NaOH à différentes concentrations dans divers volumes, à une température qui varie entre 8 et 60 °C dans le but de faciliter la plastification des fibres kératiniques et d'extraire la kératine sous forme de poudre.

L'extraction de la kératine par une solution de NaOH est comparable à celle par réduction avec 2-mercaptoéthanol. Cette méthode a été étudiée par différents auteurs [192-195]. L'extraction avec NaOH ne nécessite pas la présence d'un autre produit chimique qui rompe les liaisons hydrogène, comme l'urée qui est utilisée dans la réduction par 2-mercaptoéthanol. De plus, NaOH est disponible à bon marché et n'est pas toxique, comparativement aux autres produits utilisés dans l'extraction de la kératine.

IV.1 Réaction de NaOH avec la kératine

La solubilisation des fibres kératiniques par NaOH en vue d'une régénération ultérieure implique beaucoup de réactions au niveau de la structure de la kératine. En effet, c'est la cystine qui maintient les chaînes polypeptidiques dans une structure rigide et pour solubiliser ces fibres, il faut envisager une transformation chimique de celles-ci. Cette transformation a pour but de modifier la structure de la laine (sans toucher aux liaisons peptidiques) et consiste à casser les liaisons intramoléculaires à l'origine de cette stabilité, à savoir les ponts disulfures et les liaisons de moindre énergie, comme les liaisons hydrogène ou les liaisons de Van der Waals. Ces liaisons sont affaiblies par la présence des molécules d'eau. La méthode de solubilisation consiste alors à attaquer les ponts disulfures par NaOH.

La solution de NaOH présente plusieurs espèces: des ions Na^+ , OH^- , H^+ et des molécules d'eau (H_2O). D'après la littérature, la réaction de NaOH avec la kératine et plus exactement les ponts disulfure est donnée par ce qui suit [192]:

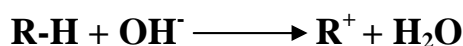


Réactions IV-1: Hydrolisation des ponts disulfures par NaOH.

La réaction de NaOH avec les ponts disulfure résulte donc de diverses structures chimiques de la cystéine. Elle dépend de la liaison de la molécule de soufre avec les différentes espèces chimiques qui se trouvent dans la solution de NaOH. On trouve la cystéine, **Cy-SH**; le Sel de bunte, **Cy-S-SO₃Na**; l'acide cystéique, **Cy-SO₃H**; le dioxyde de cystine, **Cy-SO₂-S-Cy** et le monoxyde de cystine, **Cy-SO-S-Cy** [192].

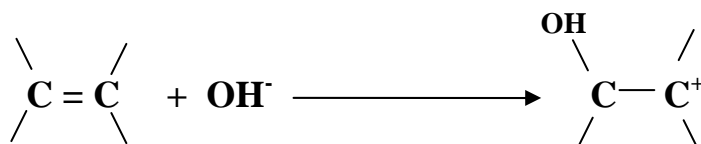
La production d'ions OH⁻ peut réagir de plusieurs façons sur les radicaux -R- de la chaîne kératinique [196]:

- Par arrachement d'un atome d'hydrogène:



Réactions IV-2: Arrachement des radicaux -R- de la chaîne kératinique par des ions OH⁻

- Par addition d'une double liaison aromatique:



Réactions IV-3: Addition de l'ion OH⁻ à une double liaison aromatique de la chaîne kératinique.

La liaison des groupements OH⁻ aux doubles liaisons des acides aromatiques va provoquer la diminution de l'absorption et de la fluorescence de ces acides dans le domaine ultra-violet.

Les manipulations et les tests faits pour solubiliser les fibres kératiniques et pour extraire la kératine avec la solution de NaOH à différentes concentrations, dans le but de transformer cette matière en poudre ou en film plastique, sont donnés dans le schéma ci-dessous:

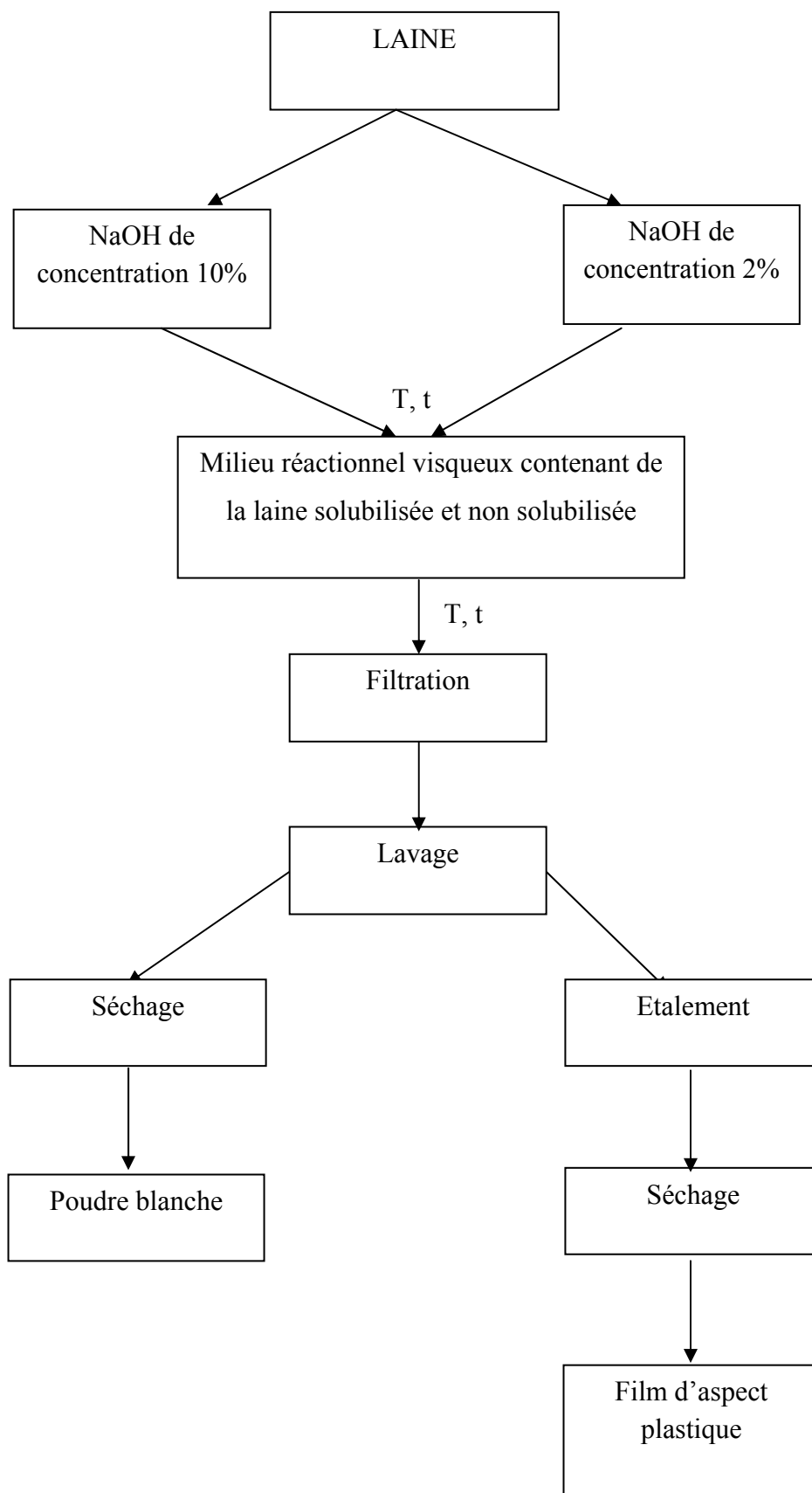


Figure IV-6: Schéma de principe de la réaction de la laine avec NaOH et de sa régénération.

IV. 2 Test numéro 1

En référence aux travaux de Jeanette M. et al. [192], des échantillons (de plume et de laine) ont été traités par une solution de NaOH de concentration 2 % dans un volume de 200 ml à la température de 60 °C pendant 3 h (voir figure IV-7). Le tableau V-1 représente les réactions de la laine et des fibres de plume dans la solution de NaOH.

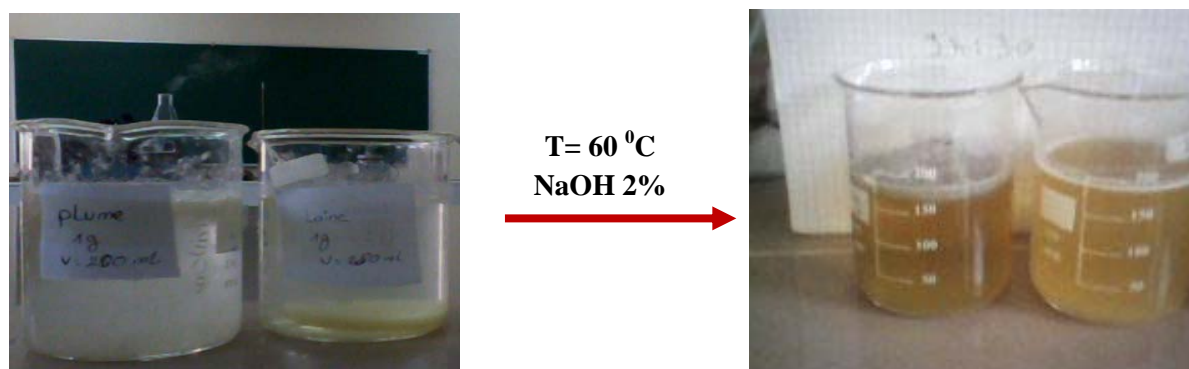


Figure IV-7: Extraction de la kératine à T=60 °C et NaOH 2 %.

Matières	quantité	pH	t= 0 à T _{amb}	t = 2mn T= 60 °C	t= 3h à T=60 °C
Laine	1g	13-14	Les fibres flottent. La solution de NaOH est transparente.	Les fibres se dispersent. La solution de NaOH se colore en jaune.	Transformation des fibres en matière gélatineuse.
Plume	1g	13-14	Les fibres flottent. La solution de NaOH est transparente.	Les fibres se dispersent. La solution de NaOH se colore en jaune-vert.	Transformation des fibres en matière gélatineuse.

Tableau IV-1: Extraction de la kératine de plume et de laine.

Après hydrolisation, la solution est filtrée afin de séparer la gélatine de la kératine de la solution de NaOH avec un papier filtre mais on remarque que toute la kératine est absorbée par le papier filtre. Une autre méthode utilisée pour séparer la matière gélatineuse est la centrifugation. L'utilisation de la centrifugeuse tournant à 7200 tr/mn pendant 30 mn ne nous a permis de récupérer que peu de kératine.

Après les résultats obtenus par cette méthode, nous avons modifié et changé les paramètres des expériences selon les observations effectuées.

IV.3 Test numéro 2

IV.3.1 Solubilisation avec NaOH à 10% à T_{amb}

Des échantillons (plume, laine) sont traités par une solution NaOH, de concentration 10 %, dans un volume de 200 ml, à température ambiante. Les différentes observations de la réaction de NaOH sont résumées dans le tableau IV-2:

Matière	q_t (g)	pH	t= 0	t = 2mn	t=20 mn	t > 20 mn	t = 1h	t >1h
Laine	1	13-14	Les fibres flottent La solution de NaOH est transparente	Les fibres se dispersent La solution de NaOH se colore en jaune	Format-ion de gel collé aux fibres	Disparition de gel. Un précipite en poudre blanchâtre	-	-
plume	1	13-14	Les fibres flottent La solution de NaOH est transparente	-	-	Les fibres se dispersent La solution de NaOH se colore en jaune-vert	Format-ion de gel collé aux fibres	Transform-ation des fibres en gel

Tableau IV-2: Solubilisation des fibres kératiniques avec NaOH à 10% à T_{amb} .

Les fibres de laine et de plumes sont hydrophobes (la plume plus que la laine). Celles-ci prennent le temps pour se mouiller, elles flottent et restent en surface. Il en sera de même pour la solution de NaOH qui prend plus de temps pour réagir avec les fibres.

Une fois que les fibres aient pu absorber la solution de NaOH, elles prennent un certain volume et se dispersent dans la solution. Celle-ci se colore en jaune foncé pour le cas de la laine et en jaune-vert pour les plumes. Cette coloration est due à la réaction des acides gras (tel que lanoline) avec NaOH.

Les fibres présentent ensuite une diminution de diamètre et à chaque fibre est associée une couche transparente sous forme de gel. Ce gel peut présenter la réaction de deux composants de la fibre:

1. La cuticule qui contient **l'épicuticule** dans laquelle sont fixés, par des liens covalents, des acides gras ou **l'endocuticule** qui est sensible aux attaques enzymatiques et présente une faible teneur en soufre.
2. Une partie du cortex, **l'ortho-cortex**, qui contient moins de ponts disulfures.

En effet l'analyse au MEB d'un échantillon de laine nous a permis de voir clairement que certaines fibres ont augmenté de volume alors que d'autres sont plus fines qu'initialement. A celles-ci, est associée une partie sous forme de cristaux (gel séché). La figure IV-9 révèle la présence des cuticules à la surface de chaque fibre.

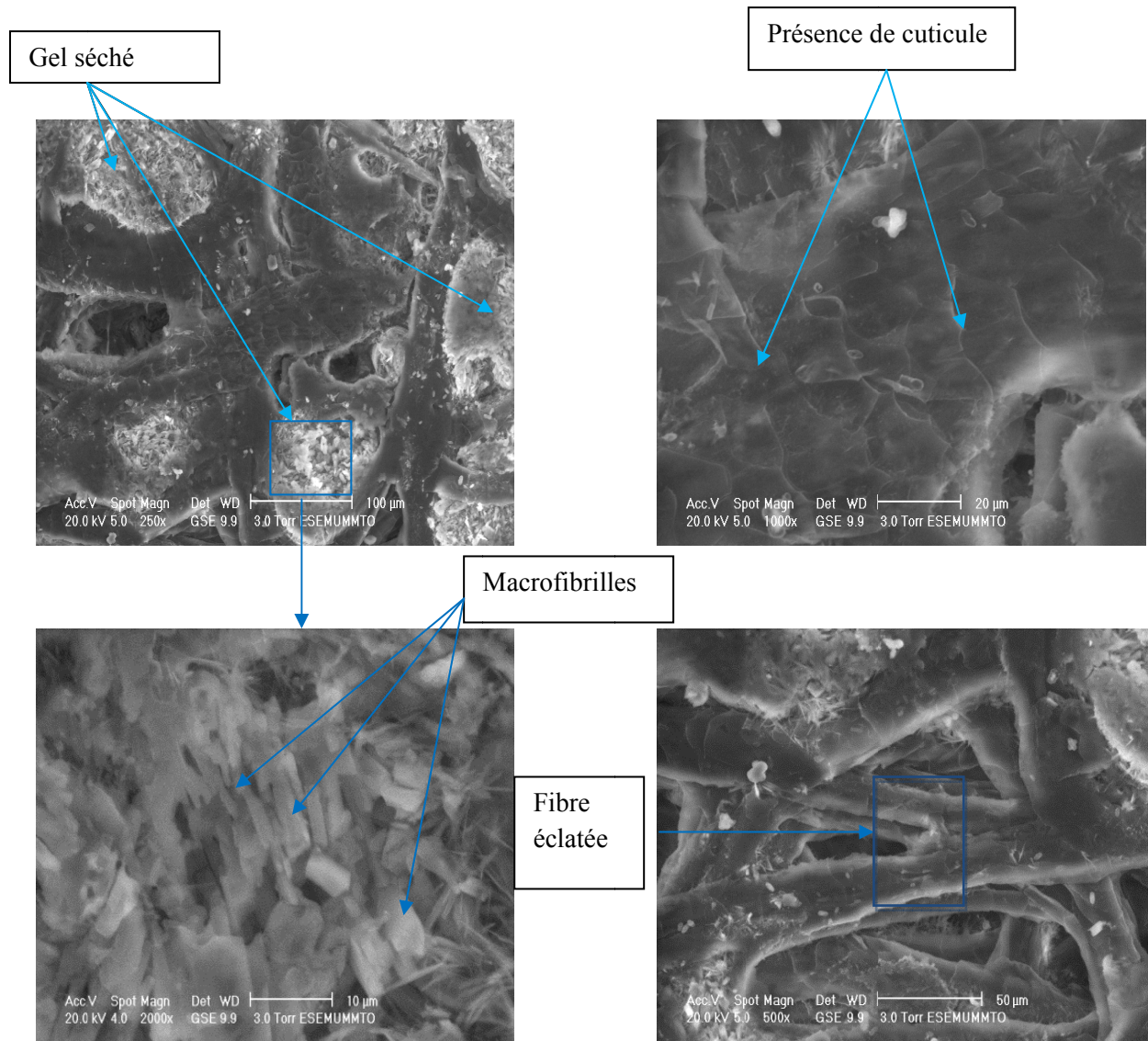


Figure IV-8: Cliché MEB de fibre de laine traitée par NaOH à 10 % pendant 20 mn.

La laine est un matériau hygroscopique, la présence de l'eau entraîne le gonflement de la fibre. L'eau, solvant dans lequel est dissout NaOH, joue le rôle de médium pour le transport des molécules de NaOH dans la fibre. Deux modèles ont été proposés pour la pénétration des solutions dans la fibre: i) le premier est que la solution diffuse à travers les cellules de la cuticule, ii) le second est que la solution pénètre dans la fibre par les interstices entre les

écailles de la cuticule, puis diffusent le long du réseau du complexe cellulaire membranaire (CMC) qui contient des pores. NaOH pénètre ainsi dans la fibre en progressant au fur et à mesure d'un pore à l'autre, depuis la surface jusqu'au cortex où le liquide pénètre mieux dans l'ortho que dans le para-cortex. D'autre part, le para-cortex présente une teneur en cystine plus élevée que l'ortho-cortex. Alors, par action de la solution de soude NaOH, l'ortho-cortex plus sensible est dissout [197-200].

Ce phénomène peut être expliqué en comparant le comportement des deux fibres (laine, plume) et leurs réactions dans NaOH. Pour une durée de 20 mn les fibres de laine présentent plusieurs changements (dimension, solubilisation d'ortho-cortex (gel), alors que les fibres de plume ne le présentent pas. Ce n'est qu'après une durée de 1 h à la température de 23-25 °C ou pour une durée de 3 h à la température de 15 °C que les fibres commencent à réagir.

La différence entre la laine et les plumes réside dans la présence des cuticules, beaucoup plus dans la laine que dans les plumes, la présence des cuticules pour les plumes est dans des endroits distincte (au point de contact des barbes au rachis, barbules et si elles existent elles sont séparées contrairement au laine qui se sont chevauchées). Donc l'absence des cuticules prouve la difficulté de la pénétration de NaOH.

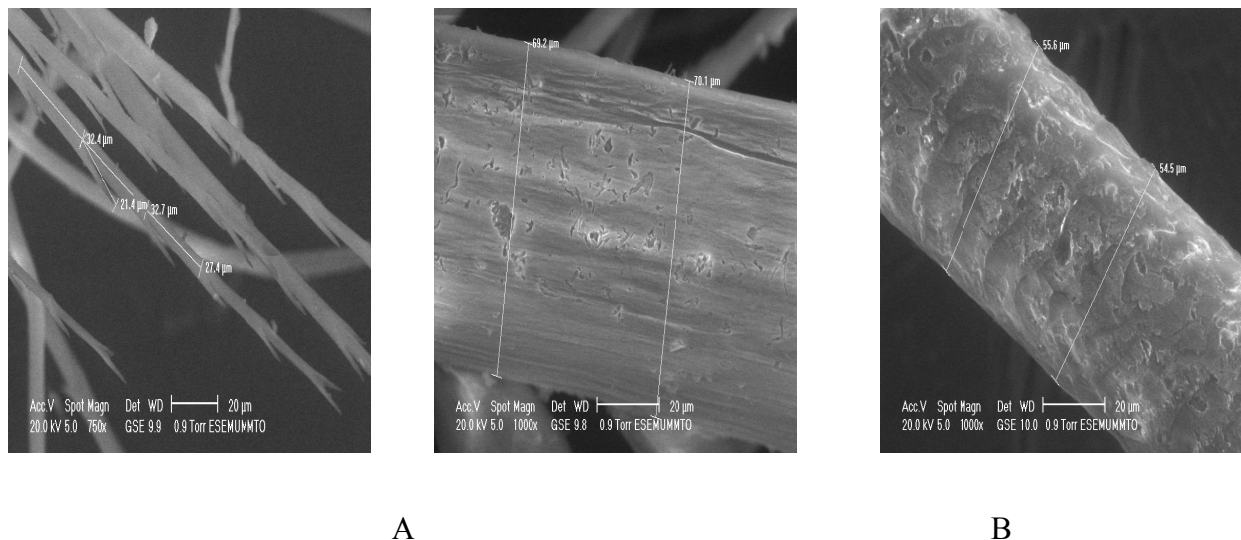


Figure IV-9: La présence des cuticules dans les fibres A) plume et B) la laine.

Après une durée de 20 h nous avons observé deux phénomènes différents pour la laine et les plumes:

- Pour la laine: en augmentant la durée de la réaction, le gel se forme et se dégrade et en parallèle les fibres deviennent plus fines et plus petites (diminution de diamètre et de longueur des fibres) qui se précipite sous forme d'une poudre blanchâtre.
- Pour les plumes: le gel se forme de plus et les fibres se disparaissent (toutes les fibres sont transformées en gel), mais à un certain temps commence à diminuer (dégradation) et une petite quantité se précipite avec une couleur verte.

Pour cette expérience où nous avons utilisé la centrifugation de ces échantillons, cela ne nous a pas permis de récupérer la kératine formée.

IV.3.2 Solubilisation avec NaOH à 2 % avec changement de température des milieux et plastification avec l'eau.

Deux grammes de laine sont traités par une solution NaOH de concentration 2 % dans un volume de 100 ml. Ces échantillons ont été laissés à température ambiante pendant 48 h.

Matières	Quantité	pH	t= 20 mn à T _{amb}	t= 48h à T _{amb}
Laine	2 g	13-14	Formation de gel collé aux fibres	Augmentation de la quantité de gel

Tableau IV-3: Solubilisation de la laine avec NaOH à 2 % et à T_{amb}

Après 48 h, les échantillons ont été filtrés à l'aide d'un entonnoir à filtre, ensuite rincés plusieurs fois à l'eau distillée et filtrés. Le filtrat est présenté sous la forme d'une pâte (gel) transparente légèrement blanche (figure IV-11). Nous avons étalé une partie de cette pâte dans une boîte de Pétri en verre à T= 8 °C et l'autre partie dans une boîte de Pétri en plastique. Le deuxième échantillon est ensuite placé dans un dessiccateur pendant 2 jours.

L'action de NaOH à la concentration de 2 % n'était pas drastique sur les fibres de laine comme l'action de NaOH à 10 %. La quantité de gel formé augmente, sans dégradation, enrobant des très fines fibres qui ne se voient presque pas à l'œil nu. Le rinçage à l'eau permet de diminuer la présence de NaOH liée à la structure et de le remplacer par des liaisons de molécules de H₂O. La présence des molécules d'eau dans la structure rend les fibres plus transparentes.

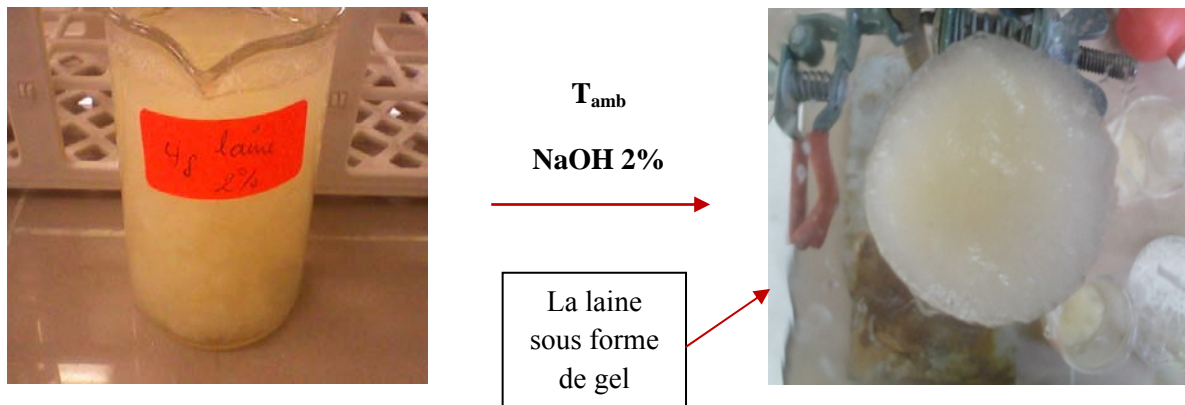


Figure IV-10: Rinçage de la laine puis filtration.

Toutefois, le temps de réaction est très long et la filtration du milieu réactionnel est laborieuse du fait de la forte viscosité de celui-ci. De ce fait, la filtration est très lente et sa durée doit être considérée en temps supplémentaire de réaction.

Après 2 jours, les échantillons se transforment en films très minces, transparents légèrement jaune pâle, comme le montre la figure IV-11. Le film obtenu par séchage dans la boîte de Pétri en plastique, placée dans le dissécatateur, est facilement séparé de la boîte. Par contre, celui placé dans la boîte en verre adhère parfaitement au fond de la boîte, mais peut être décollé en présence d'une vapeur d'eau intense.

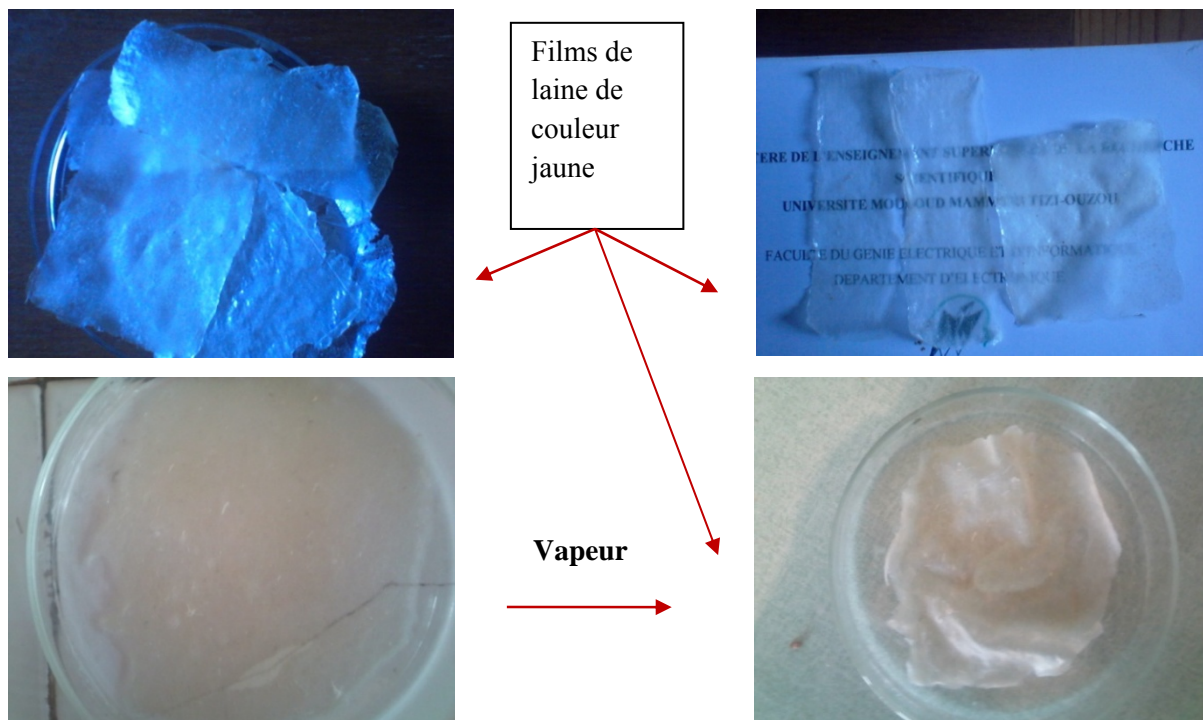


Figure IV-11: Transformation de gel en films d'aspect plastique.

Ces films ont un aspect plastique et présentent deux surfaces différentes: côté air, la face supérieure présente une surface rugueuse et côté boîte, la face inférieure est lisse. En plus, ces films sont cassants et ne résistent à aucune force mécanique.

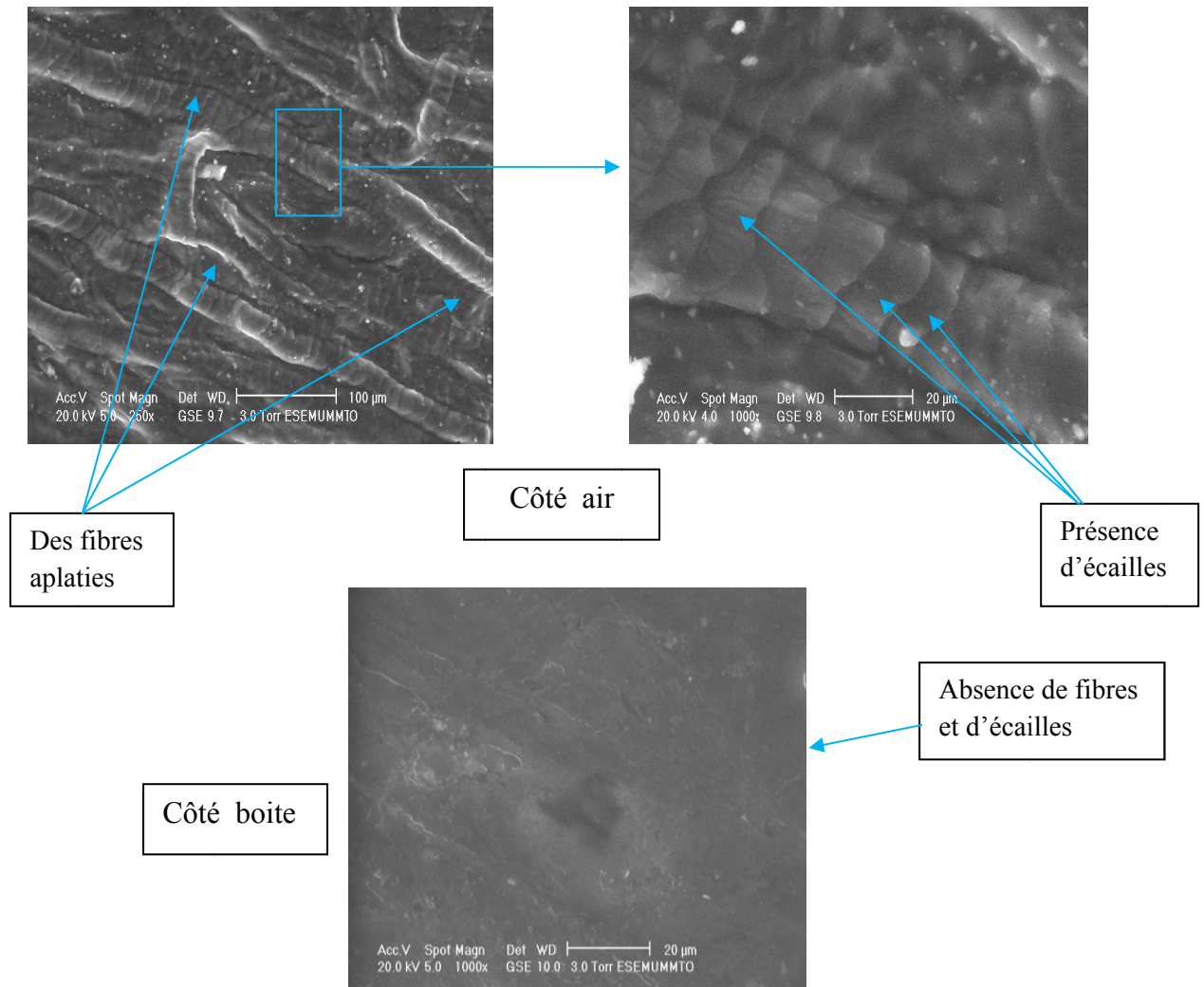


Figure IV-12: Cliché MEB du film de kératine, Côté air et Côté boîte.

Le phénomène de plastification en surface apparaît nettement par analyse par microscopie électronique, présentée par la figure ci-dessus. En effet, pour la face supérieure, les fibres apparaissent comme aplaties. Elles chevauchent l'une dans l'autre et dévoilent la présence des écailles. Pour la surface inférieure, elle est homogène et se présente sans fibres.

En effet, cette différence entre les deux faces du film est due à la réaction de laine avec NaOH qui solubilise l'ortho-cortex qui sort de l'intérieur des fibres et se précipite avant les fibres à cause de sa masse moléculaire et laisse les fibres en surface vidées ou semi vidées.

V Caractérisation des différents échantillons par spectroscopie FT-IR

• Le principe

Le matériau est éclairé par un rayonnement électromagnétique polychromatique dans le domaine du moyen infrarouge ($500-4500\text{ cm}^{-1}$). Le champ électromagnétique provoque une modification du moment dipolaire. Pour qu'une vibration soit active en spectroscopie infrarouge, il faut que cette vibration entraîne une variation du moment dipolaire de la molécule. Il y a absorption lorsque l'énergie des photons incidents correspond à celle d'une transition permise entre deux niveaux d'énergie vibrationnelle des molécules du matériau [201].

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties:

- Une source lumineuse,
- Un dispositif permettant de générer les interférences,
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission),
- Un détecteur ou capteur photosensible.

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructrice. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de tout type d'échantillon, quelque soit leur état physique ou de surface:

- En poudre ou sous de fines fibres dispersées dans une pastille de KBr qui un support transparent en infrarouge.
- En films minces,
- En liquide,
- Ou en gaz.

Pour notre analyse, les échantillons ont été soit réduits en poudre et utilisés sous forme de traces mélangées à du KBr pour faire des pastilles, soit sous forme de films (des fine fibres de laine de mouton, Film de laine).

La spectroscopie vibrationnelle, plus particulièrement la spectroscopie d'absorption infrarouge (IR), est également un outil puissant pour obtenir des informations sur la structure secondaire des protéines. Il convient de noter tout d'abord que le grand nombre de modes normaux présents dans une protéine conduit à une superposition de multiples bandes, ce qui rend les spectres extrêmement complexes. Mais une vision globale de l'allure des bandes permet néanmoins d'obtenir des informations sur les structures secondaires.

Plusieurs bandes d'absorption sont associées à la vibration des groupements spécifiques d'une protéine. La bande amide I est utilisée le plus souvent pour l'analyse de la structure secondaire. Dans la majorité des protéines, on observe une bande amide I large, qui est une superposition des bandes amides I des différents éléments structuraux secondaires. La forme caractéristique du spectre IR dépend de la structure secondaire d'une protéine (hélice α versus feuille β). Les bandes amides II et amides III dépendent également de la structure secondaire, mais la corrélation entre la structure et la fréquence est moins nette que pour la bande amide I [201].

Nous avons analysé les différents échantillons; fibres de laine brute, laine traité avec NaOH; par spectroscopie infrarouge sur la gamme 500-4500 cm^{-1} avec une résolution standard de 4 cm^{-1} et en mode absorption par spectrophotomètre FTIR-8400 SHIMADZU.



Figure IV-13: La spectroscopie IR-8400 SHIMADZU.

Chaque protéine a une structure secondaire caractéristique. Puisque la kératine est un matériau protéique, il peut être identifié grâce à l'étude de sa structure secondaire. On accède à la structure secondaire par l'étude du profil du l'amide I, amide II et amide III de spectre de la protéine. Nous avons analysé le massif amide I, amide II et amide III par décomposition spectrale, à partir de spectre infrarouge de matériau, parce que ces bandes sont plus intenses en spectroscopie infrarouge [201].

Une caractéristique tout à fait particulière de l'analyse par infrarouge des protéines est la présence de la vibration correspondant à l'eau (soit à l'état vapeur ou liquide) autour de 1640 cm^{-1} (déformation H-O-H), située dans la région où la bande Amide I des protéines est observée [135].

V.1 FTIR de la laine brute

Le spectre FTIR de la laine brute est représenté sur la figure ci-dessous:

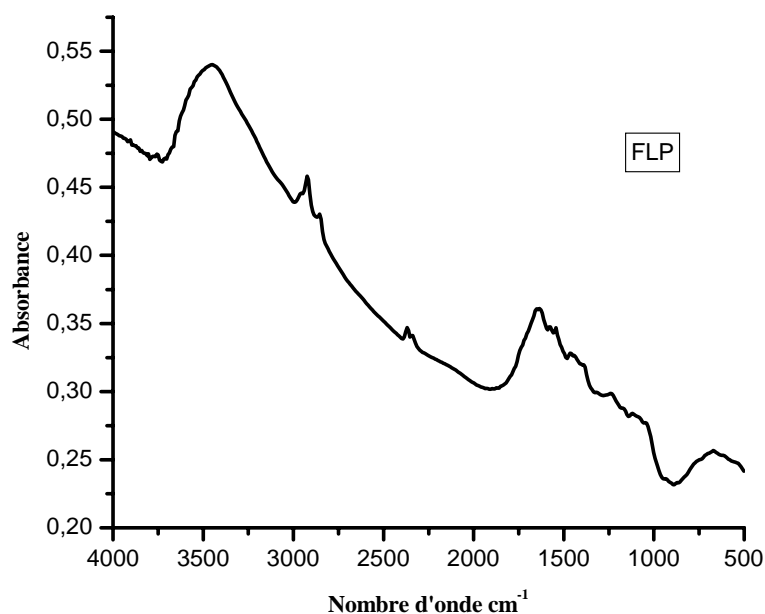


Figure IV-14: Spectre FTIR de la laine brute.

En général les protéines ont des bandes larges et intenses dues à la superposition des vibrations des nombreux acides aminés différents qui forment la protéine. La bande large $[2900\text{ à }3600]\text{ cm}^{-1}$, pour la quelle le maximum est situé à environ 3290 cm^{-1} , correspond à la superposition des liaisons d'élongation O-H et N-H. Les bandes entre $3050\text{ et }2800\text{ cm}^{-1}$ sont

attribuées aux vibrations du groupe C-H. Tandis que la vibration de déformation du groupe CH₂ se trouve à 1450 cm⁻¹. La bande placée à 1395 cm⁻¹ est attribuée à la vibration d'élongation des groupes COO⁻ [202, 203].

La région entre 500 et 1200 cm⁻¹ contient l'une des bandes les plus importantes à 1040 cm⁻¹ relative à l'acide cystéique (vibration de la liaison S=O). Cette bande est présente à très faible intensité. Ce qui nous renseigne, sur une faible oxydation de la cystine de la kératine de laine [204, 205].

La cystéine est localisée dans les deux régions 2550 à 2592 cm⁻¹ et 1854 à 1861 cm⁻¹ qui sont attribuées à la liaison S-H.

La région entre 1200 et 1700 cm⁻¹ contient les propriétés spectrales les plus intenses et fournit des informations importantes concernant la nature des structures secondaires de la kératine de laine qui est donnée comme suit:

Amide I: La bande spectrale de cet amide se situe entre 1600 et 1700 cm⁻¹. C'est la bande la plus intense du spectre constitué principalement par les vibrations du groupe C=O où on observe l'hélice α à 1650 cm⁻¹ et le feuillet β à 1635 cm⁻¹ [206, 207].

Amide II: Cette bande spectrale située entre 1400 et 1600 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de déformation N-H, fortement couplées aux vibrations d'élongation C-N résultant de la vibration de l'angle de liaison C-N-H, dont l'hélice α est à 1550 cm⁻¹, le feuillet β est à entre 1531 et 1520 cm⁻¹ et la structure désordonnée à 1543 cm⁻¹ [204, 206, 208].

Amide III: Cette bande spectrale est localisée entre 1200 et 1400 cm⁻¹, elle est la bande la moins intense des trois bandes amide; elle est attribuée principalement aux vibrations d'élongation C-N couplées aux vibrations de déformation N-H et C-H où on observe le feuillet β à 1270 cm⁻¹ et la structure désordonnée à 1233 cm⁻¹ [206].

La région spectrale de 500 à 550 cm⁻¹ est attribuée à l'absorption des liaisons S-S des ponts disulfure. Pour la laine intacte, les pics d'absorption des liaisons S-S sont localisés à 505 cm⁻¹, 515 cm⁻¹, 528 cm⁻¹ et à 548 cm⁻¹ [195].

V.2 FTIR de la laine traitée

Le spectre du film de laine solubilisée par NaOH à concentration 2 % est donné par la figure ci-dessous:

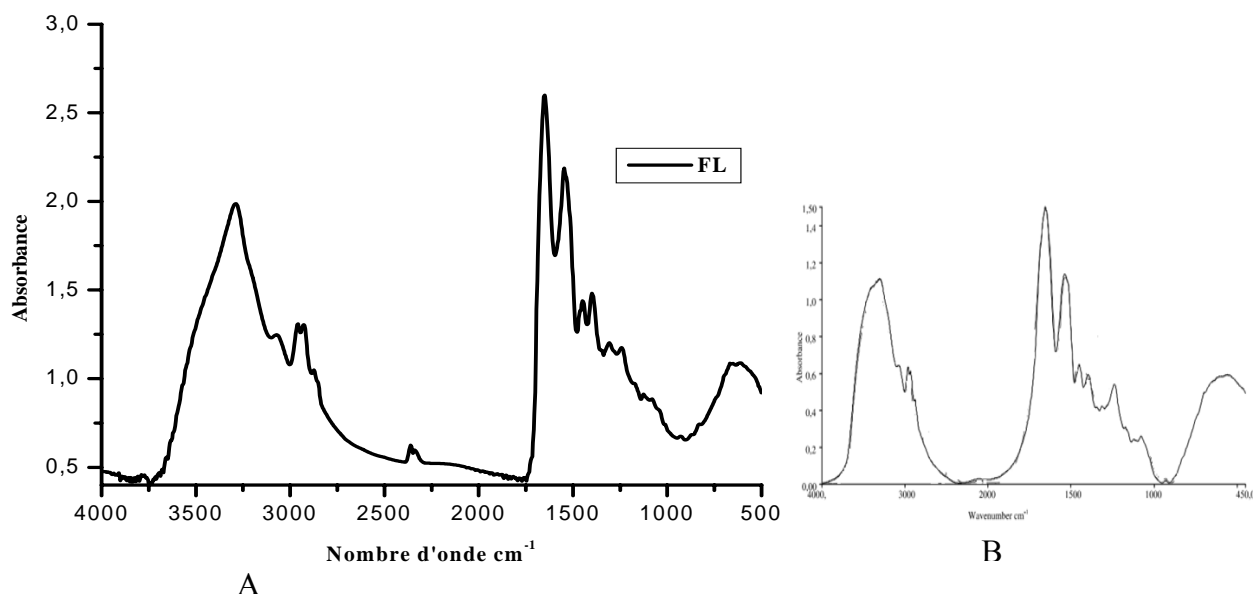


Figure IV-15: A) spectre FTIR de la laine traitée avec NaOH 2 %. B) Spectre de laine traitée avec NaOH 2 % trouvé dans la littérature [195].

La détermination de la structure secondaire à partir des bandes de l'Amide I, II et III a été réalisée de manière préférentielle en utilisant la bande de l'Amide I qui est la plus intense du spectre [209, 210]. Cette bande est fortement perturbée par les vibrations de l'eau. Aussi il est nécessaire d'éliminer toute contribution provenant de l'eau. La bande de l'Amide III qui n'est pas perturbée par les vibrations de l'eau est considérée comme une excellente alternative dans l'analyse de la structure secondaire [211] mais est très peu utilisée à cause de sa faible intensité. Finalement la bande amide II possède une sensibilité très réduite aux changements de la structure secondaire [208].

Pour notre étude, seules les composantes du massif amide I représentatives de la structure secondaire sont utilisées. Cependant, étant donné la proximité du massif Amide II et afin de caractériser convenablement les structures secondaires, nous ne pouvons ignorer sa contribution dans la procédure de décomposition spectrale.

Amide I: Caractérisé par une bande plus intense et plus large du spectre, indiquant la forte présence de l'hélice α de 1650 à 1657 cm^{-1} avec un maximum à 1651 cm^{-1} . Nous avons également constaté la présence des sous bandes moins intense de 1621 à 1631 cm^{-1} et de 1680 à 1694 cm^{-1} liée à la structure secondaire en feuillet β ; et une autre sous bande qui se situe entre 1670 et 1697 cm^{-1} , correspond au structure désordonnée [192, 212-215].

Amide II: La bande à 1550 cm^{-1} caractérise l'hélice α , qui est intense. Par contre les deux bandes à 1531 cm^{-1} et à 1520 cm^{-1} caractérise la structure en feuillet β qui est moins intense. La structure désordonnée est retrouvée à la bande 1540 cm^{-1} [192, 211-213].

Amide III: C'est une bande très faible à 1240 cm^{-1} qui caractérise la structure en feuillet β . La structure désordonnée est localisée à 1230 cm^{-1} et 1249 cm^{-1} [192, 215]. La différence de l'intensité des bandes de l'hélice α et du feuillet β dans l'amide I et II confirme qu'il y a plus de kératine α que de kératine β dans la fibre de laine.

VI Test de dépôt des fibres de laine solubilisées par la technique Dip-coating

Cette méthode consiste simplement à immerger le substrat dans la solution contenant le «sol» et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme et poreux.

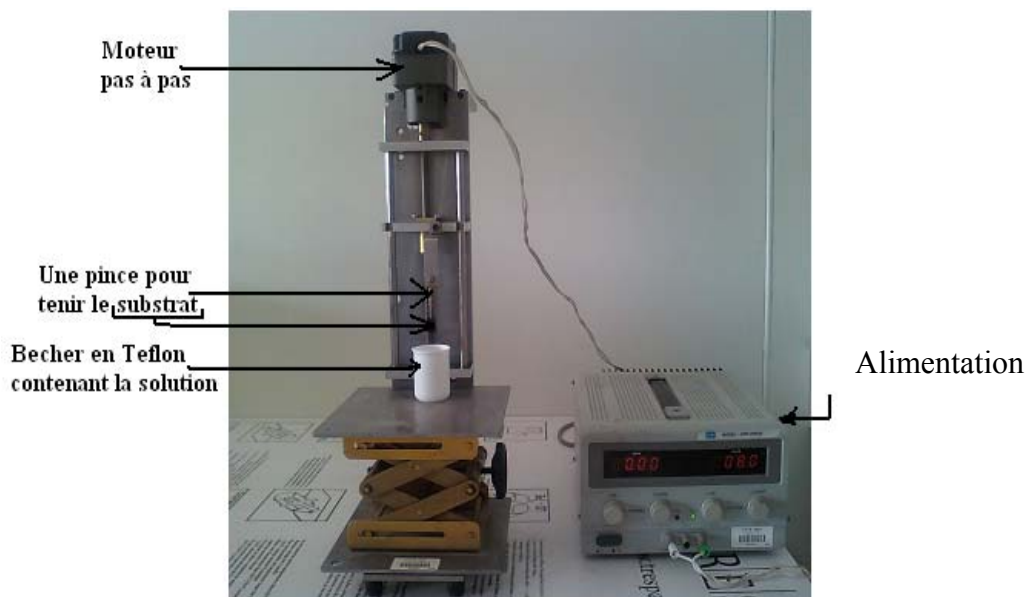


Figure IV-16: Dip-coating de l'UDTS.

La solubilisation de la laine dans NaOH donne la formation d'un gel associé à de minces fibres, ces dernières collent et forment des agglomérats. Une façon de disperser les fibres est d'ajouter une quantité d'eau distillée et d'agiter pendant au moins 1 heure. Après agitation le gel prend la forme du lait moins opaque (figure IV-17).



Figure IV-17: Agitation du gel.

Des essais de dépôt de ce lait sur du verre à différentes vitesses $V_1 = 35$ mm/mn, $V_2 = 86$ mm/mn et $V_3 = 140$ mm/mn, donnent des couches non homogènes et présentent des fibres dispersées, comme illustré dans la figure IV-18 ci-dessous:

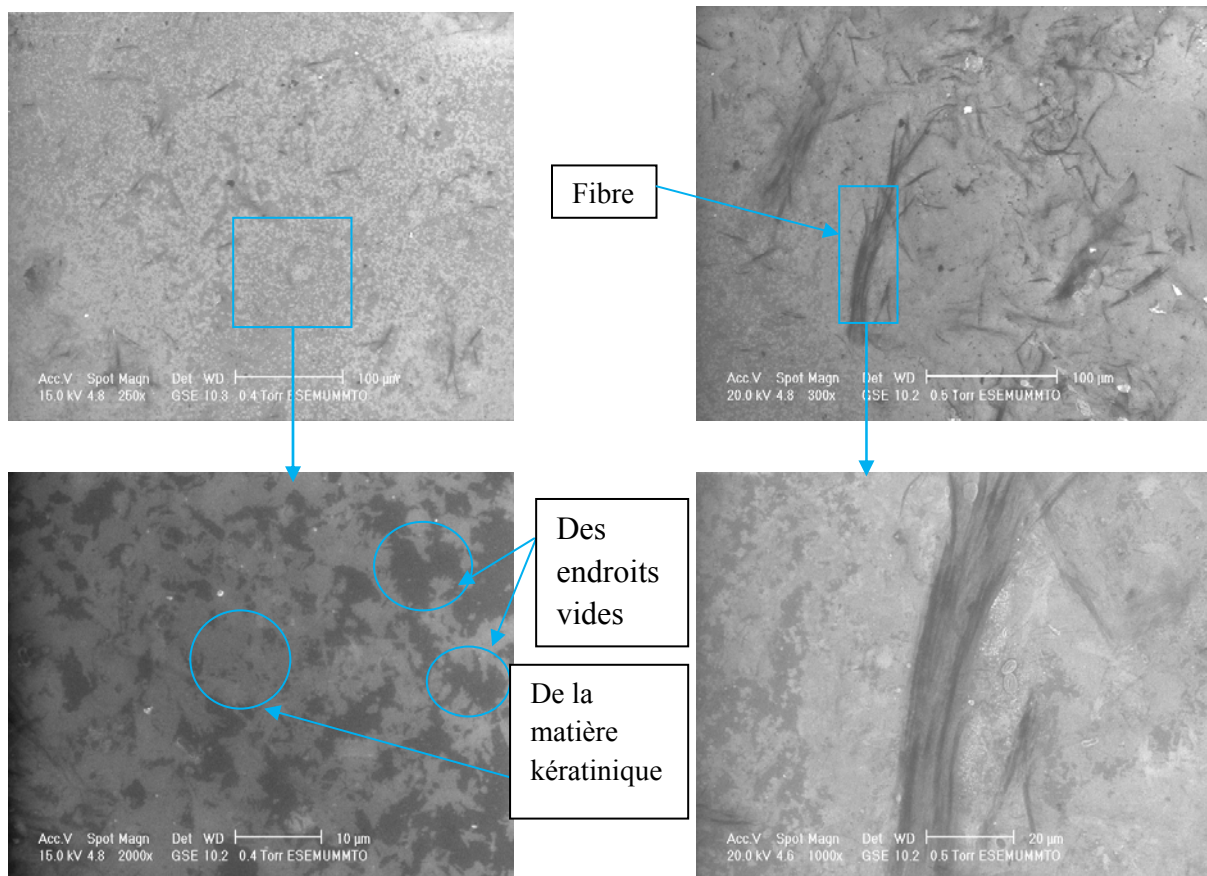


Figure IV-18: Cliché MEB du film de kératine déposé sur verre par dip-coating.

Pour la technique dip-coating ou le sol-gel le matériau doit en général être dilué à 100%, ce qui n'a pas été le cas pour la fibre kératinique (laine). L'insolubilité de la laine provoque l'inhomogénéité des couches déposées par dip-coating.

Avec les résultats obtenus dans les différentes expériences qui ont été menées, nous avons opté, pour la suite des travaux, pour une concentration de NaOH à 2 % pour solubiliser les fibres de laine. Cette expérience nous a permis d'avoir des films de kératine à base de fibres de laine qui ont un aspect plastique et semi transparent. Tout en améliorant les résultats par élimination de la couleur jaune des films et en les rendant plus transparents dans le domaine visible. Le dépôt sur le verre est fait manuellement, il consiste à déposer des quantités différentes de solution pesées sur des verres de dimension identiques et les sécher sur une plaque chauffante à la température entre 40 et 60 °C. Pour la transformation de la solution en film, le principe est le même que celui du dépôt sur le verre mais en utilisant des boites de Pétri identiques et un séchage à 8 °C.

VII Test numéro 3

La laine contient une substance huileuse, composée de lanoline et de graisse. La couleur jaune des films obtenue dans le deuxième test est due à la présence de ces acides gras. En ce qui concerne les graisses qui entourent la fibre, leur principale composition est la lanoline: celle-ci est un mélange complexe de triterpènes, de cécides, de stérols et de leurs esters (36 acides gras et 33 alcools gras) et elle est de couleur jaune pâle. La lanoline est très hygroscopique: elle est capable d'absorber un tiers de son poids en eau [216].

La lanoline (comme la plupart des autres huiles et cires naturelles) est dégradée par l'oxygène et les rayons UV. Ces acides gras peuvent être arrachés en introduisant la laine dans un bain d'eau froide (l'eau froide peut dissoudre le suint) ensuite dans de l'eau chaude contenant des détergents et du carbonate de soude (Na_2CO_3). Une autre manière pour éliminer la couleur jaune des films c'est de blanchir les fibres de laine par un traitement à l'eau oxygénée. En effet cette dernière décolore la laine tout en préservant la fibre.

Les manipulations et les tests faits pour éliminer la couleur jaune pâle des fibres kératiniques et pour extraire la kératine avec la solution de NaOH à concentrations 2 %, sont donnés dans le schéma ci-dessous:

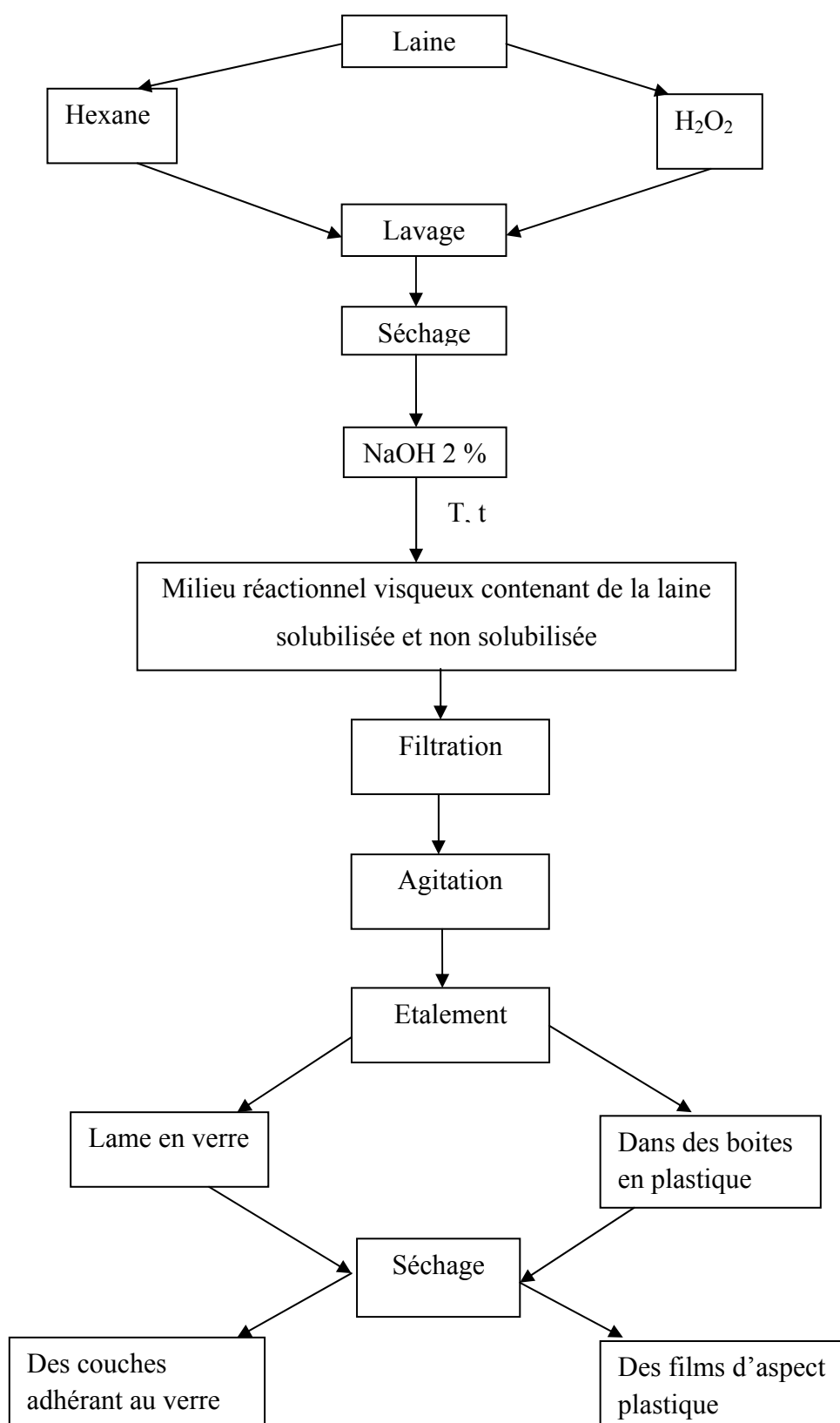


Figure IV-19: Schéma de principe de la réaction de la laine décolorée avec NaOH et de sa régénération.

VII.1 Laine brute

Une quantité de 2 g de laine brute est solubilisée avec de NaOH de concentration 2 %, pendant 48 h. Les films obtenus dans cette expérience sont utilisés comme référence.

VII.2 Laine traitée par l'hexane

2 g de laine ont été mis dans l'hexane pendant cinq jours dans le but d'éliminer les acides gras. Après avoir rincé abondamment à l'eau distillée, la laine est introduite dans un four à une température de 60 °C pendant 4 h. Une fois la laine séchée, cette dernière a été pesée pour déduire la quantité de gras que nous avons pu éliminer. Le poids mesuré étant de 1,79 g qui indique que la masse des acides gras est de 0,21 g (ce sont les acides gras qui restent après lavage de la laine au détergent). Ensuite, la laine dégraissée est mise dans 100 ml de solution de NaOH de concentration 2 %. Après 48 h à T_{amb} la laine se transforme en gel transparent.

VII.3 Laine traitée avec H₂O₂

La laine est mise dans H₂O₂ (35%) pendant 15 mn, puis lavée avec de l'eau distillée a une surface rude. Une fois séchée les 2 g de laine sont mélangés avec de NaOH à la concentration 2 % à la température ambiante. D'après nos observations, une fois la laine oxydée introduire dans la solution de NaOH, cette dernière devient visqueuse et la laine se transforme en gel après 30 mn.

La pâte gélatineuse est rincée avec de l'eau distillée filtrée avec un entonnoir à filtre Borosilicaté. On ajoute ensuite 5 ml d'eau distillée et on laisse agitée pendant 1 h afin de rendre le gel homogène. Après agitation (pour différents échantillons) le gel se voit homogène mais révèle la présence de très fines fibres de laine transparente.

La dernière étape est d'étaler une partie de ce gel sur des lames en verre à différentes épaisseurs et les sécher sur une plaque chauffante à la température 60 °C. On étale aussi l'autre partie dans des boîtes de Pétri en plastique pour le transformer en film plastique à température 8 °C, comme cela est illustré dans la figure IV-19.

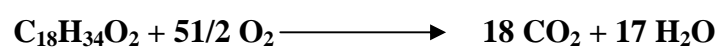


Figure IV-20: Transformation de la solution en film.

VIII Résultats et discussion

VIII.1 Laine traitée avec H₂O₂

Le peroxyde d'hydrogène est utilisé généralement comme un puissant agent d'oxydation. Les propriétés oxydantes du peroxyde d'hydrogène sont dues aux ponts O-O qui ont une liaison instable et donc faible entre deux groupes symétriques de même électronégativité. Le peroxyde d'hydrogène oxyde les pigments naturels et sa décomposition libère uniquement de l'eau et de l'oxygène appelé «oxygène naissant». Il permet d'obtenir chimiquement une blancheur stable sans endommager les fibres. A titre d'exemple, l'oxydation de l'acide oléique (C₁₈H₃₄O₂), qui est un acide gras, est donnée par la relation ci-dessous [196]:



Réactions IV-4: Oxydation de l'acide oléique par le peroxyde d'hydrogène.

VIII.2 Laine traitée par l'hexane (C_6H_{14})

La plupart des graisses sont caractérisées par une propriété physique qui est la solubilité. Ce sont des composés à solubilité nulle ou faible dans l'eau mais par contre élevée dans les solvants organiques non polaires. Le solvant de choix lors de l'extraction est l'hexane. Disponible à bon marché, il permet une extraction très efficace, c'est à dire un bon recouvrement de l'huile et un bon recyclage du solvant utilisé. Mais il est de plus en plus contesté en raison de sa toxicité sur le système nerveux et de son inflammabilité.

Les figures IV-19 et 20 montrent les films obtenus après séchage de la solution de laine pure et de laine traitée par l'eau oxygénée et l'hexane.



Figure IV-21: Les films obtenus après séchage à 8 °C: A) laine pure, B) laine dégraissée et C) laine oxydée

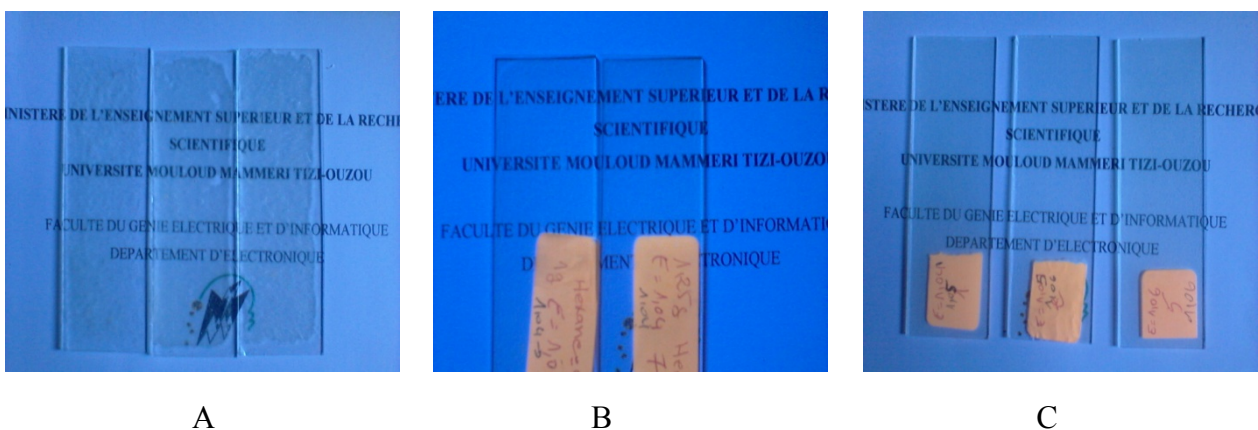


Figure IV-22: Les films obtenus après séchage à 60 °C: A) laine pure, B) laine dégraissée et C) laine oxydée

Comparés aux films de laine non traitée (hexane ou H_2O_2), les films traités avec l'hexane et ceux avec le peroxyde d'hydrogène obtenus après séchage montrent l'absence de la couleur jaune pâle. De plus, les films de laine traitée par H_2O_2 sont plus transparents que ceux de la laine traitée par l'hexane. Cette différence sera montrée par la suite, avec une caractérisation à la spectrophotométrie.

IX Caractérisation des films obtenus

IX.1 MEB

La surface des films a été observée au microscope électronique à balayage. Les films présentent une surface plate et homogène, des fibres de forme irrégulière et des trous sont observés sur la surface de ces films (voir figure IV-23)

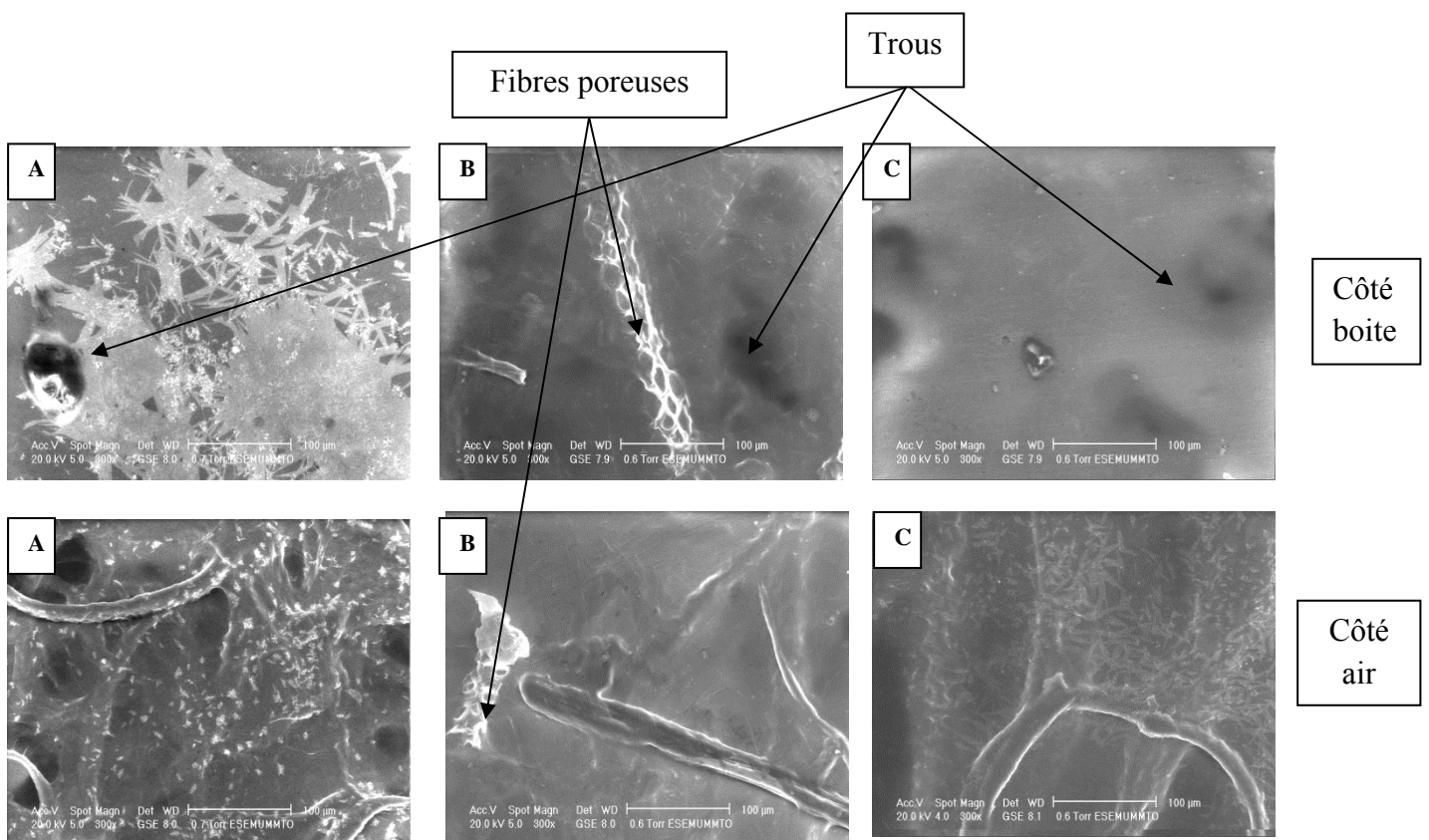


Figure IV-23: Cliché MEB des films: A) laine pure, B) laine oxydée et C) laine dégraissée (Côté air et Côté boîte).

Alors que les films de laine pure et de laine traitée par l'hexane présentent des fibres avec leurs cuticules, le film de laine traité avec le peroxyde d'hydrogène montre des fibres

poreuses à cause de la dégradation de la cuticule sous l'effet de l'eau oxygénée, ce qui explique la facilité de la pénétration de la solution de NaOH. Notre objectif a été d'attaquer les fibres en surface pour oxyder et dégrader les acides gras sans altérer l'intérieur de la fibre pour ne pas oxyder le cortex. Si toutes les fibres ont été totalement oxydées (cuticule, cortex) les films ne seront pas transparents mais blancs à cause de l'oxydation des acides cystéique et des ponts disulfure qui résulte de la transformation d'une grande quantité de ces derniers en sel de bunte (Cystéique-S-sulfonate); Cy-S-SO_3^- .

La porosité des films (trous) s'explique par la présence d'une grande quantité d'eau (l'eau ajoutée) au gel qui n'a pas été absorbée par ce dernier et qui reste isolée; une fois séchée elle cède sa place et laisse du vide.

IX.2 FTIR

Les spectres FTIR des films traités par l'hexane et le peroxyde d'hydrogène est comparativement les même que le spectre FTIR du film de laine non traité. Les amides I, II et III, de la bande entre 1700 et 1200 cm^{-1} dont les régions de la structure secondaire est représentée par: i) amide I, l'hélice α se situe dans la bande ($1650-1657 \text{ cm}^{-1}$) avec un maximum à 1651 cm^{-1} , le feuillet β se trouve dans les deux bandes ($1621-1631 \text{ cm}^{-1}$) et ($1680-1694 \text{ cm}^{-1}$). La dernière bande d'absorption est de 1670 à 1697 cm^{-1} correspond à la structure désordonnée. ii) amide II, la bande à 1550 cm^{-1} caractérise l'hélice α . Par contre les deux bandes à 1531 cm^{-1} et 1520 cm^{-1} ; caractérise la structure en feuillet β . La structure désordonnée est retrouvée à la bande 1540 cm^{-1} . iii) amide III, 1240 cm^{-1} caractérise la structure en feuillet β et la structure désordonnée est localisée à 1230 cm^{-1} et 1249 cm^{-1} .

La différence entre les trois spectres est observée pour le spectre de laine traitée avec le peroxyde d'hydrogène. Elle est dans l'apparition des bandes correspondent à l'oxydation de la Cystine S-O tel que: l'acide cystéique (CySO_3H) 1040 cm^{-1} , 1045 cm^{-1} ; Dioxyde de cystine, $\text{CySO}_2\text{-S-Cy}$, 1125 cm^{-1} , Monoxyde de cystine, Cy-SO-S-Cy , 1080 cm^{-1} .

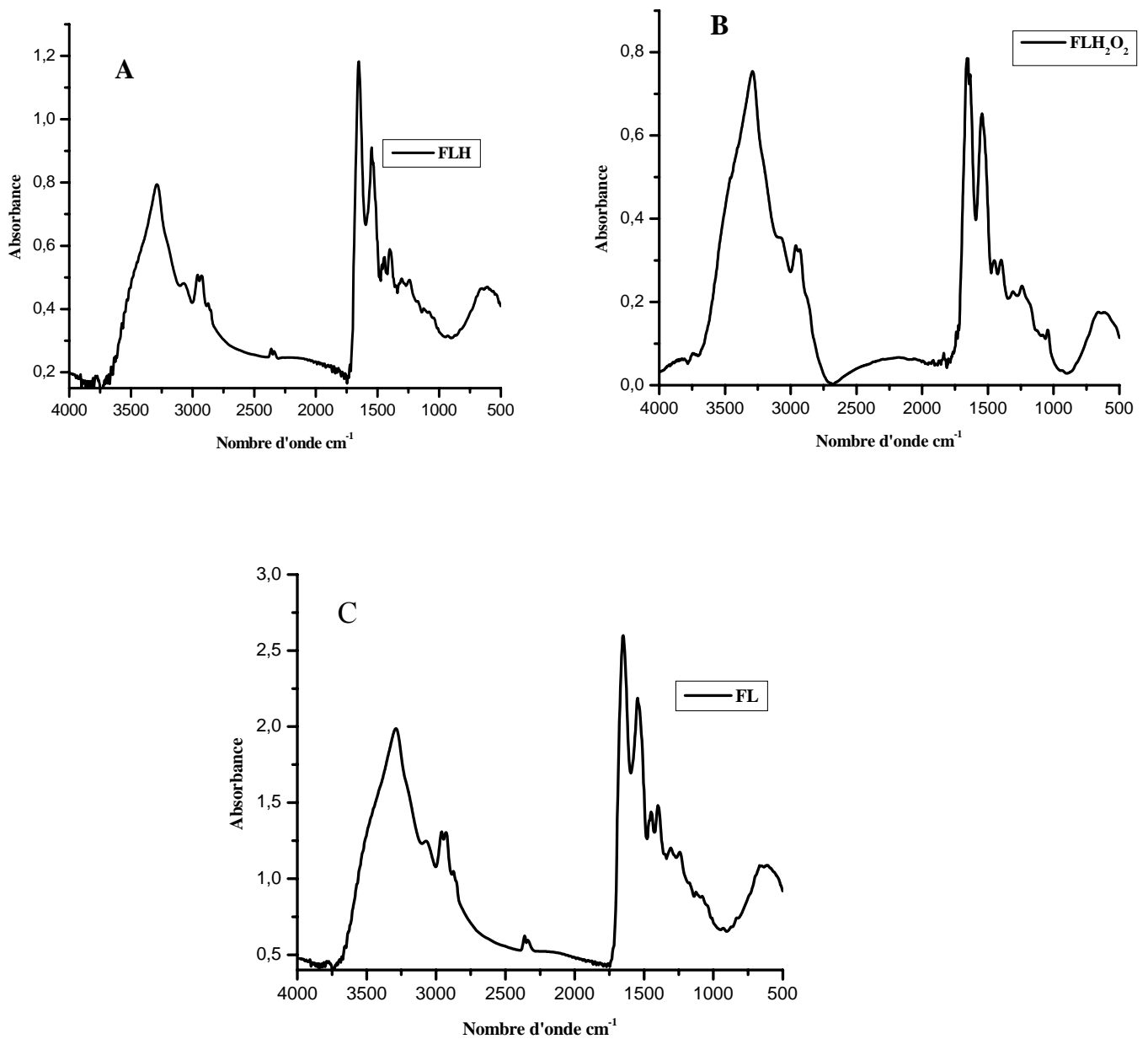


Figure IV-24: Les spectres FTIR des films de laine traités par: A) l'hexane, B) le peroxyde d'hydrogène et C) la laine pure

IX.3 Propriété optique

La caractéristique de transmission optique des films et des couches déposés sur des substrats en verre est étudiée en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible-PIR à l'UDTS modèle CARY 500 DE VARIAN qui est doté d'un double monochromateur en double faisceaux

dont la forme spectrale s'étend de 175 nm à 3300 nm. Pour la réflexion le spectrophotomètre est doté d'une sphère d'intégration. Il fonctionne dans la gamme de 250 nm à 2500 nm.

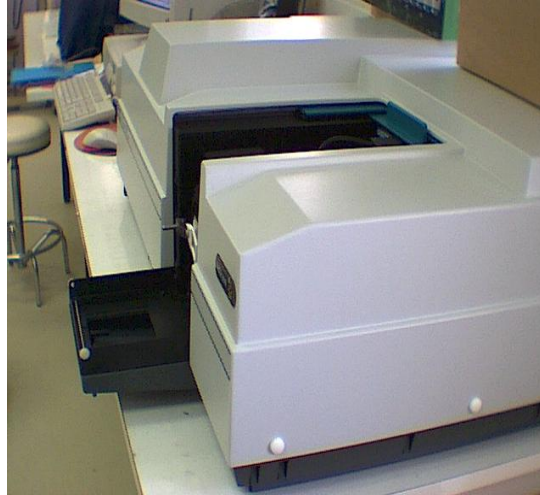


Figure IV-25: Spectrophotomètre UV-VIS-PIR modèle CARY 500 de VARIAN de l'UDTS.

IX .3.1 La transmission

Les spectres des échantillons de kératine (laine) déposés sur le verre dans la gamme de longueurs d'onde 200 nm à 1200 nm pour des épaisseurs qui varient entre 0.06 mm et 0.02 mm sont présentés dans les figures IV-26, 27 et 28:

- Pour les trois échantillons, plus la couche déposée sur le verre est mince plus la transmission est importante (de 0.02 mm).
- Dans le visible le maximum transmis est dans la bande (588 à 760 nm) pour une épaisseur de 0.02 mm. Pour la laine pure il est au tour de 31 %; pour la laine traitée par l'hexane la transmission est de 41%. Pour la laine traitée par l'eau oxygénée elle est de 54 %.
- Dans le domaine des UV toutes les courbes commencent à diminuer à la longueur d'onde à tour de 380 nm et s'annule à 300 nm à cause de la présence du verre, par contre la transmission de ces films en absence du verre s'annule à 280 nm.
- Dans le proche infrarouge la transmission augmente en augmentant la longueur d'onde jusqu'à 38,62 % pour la laine pure et de 63,48 % pour la laine traitée par H₂O₂ et de 50,94 % pour la laine traitée par l'hexane.

C'est bien de noter que la présence de verre influe sur la transmission des couches déposées, en effet le verre réduit la transmission avec un pourcentage qui varie de 7 à 10 %.

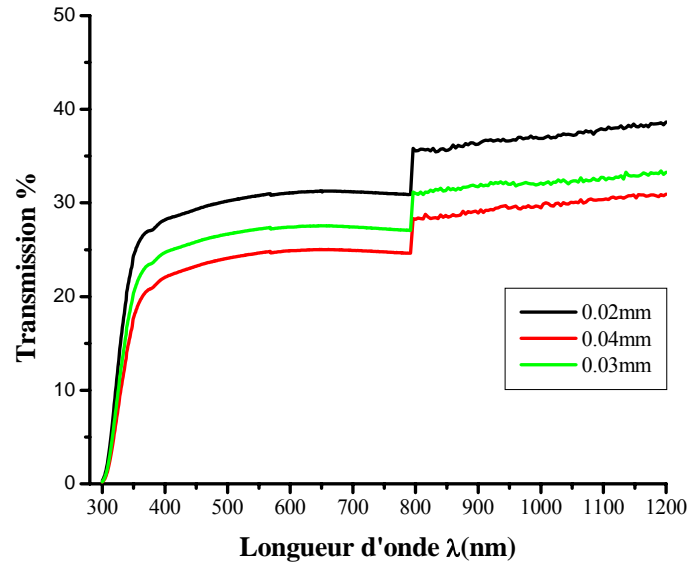


Figure IV-26: Transmission de différentes épaisseurs des couches de la laine pure déposée sur du verre.

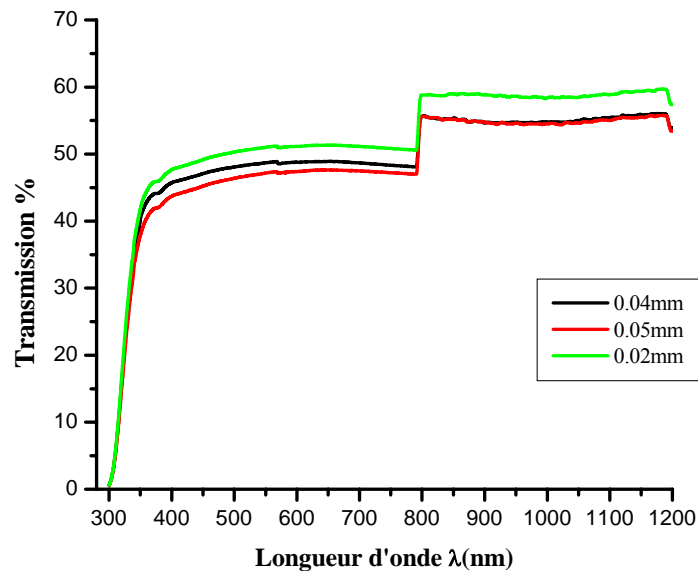


Figure IV-27: Transmission de différentes épaisseurs de couche de la laine traitée par H_2O_2 déposée sur du verre.

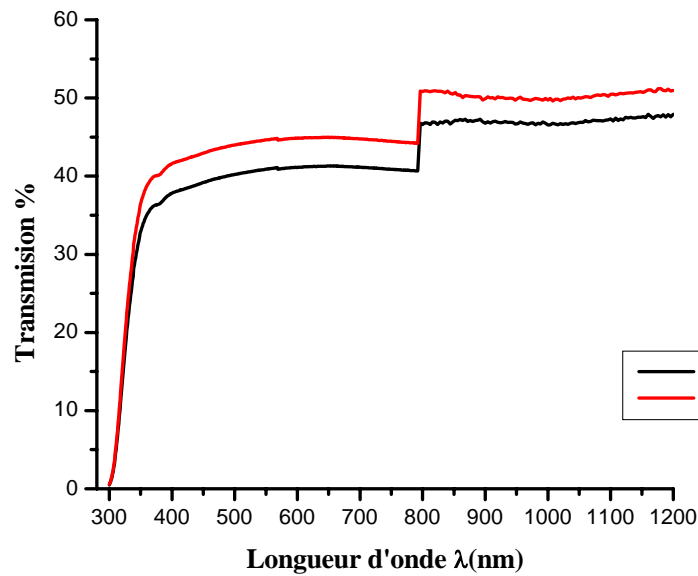


Figure IV-28: Transmission de différentes épaisseurs de couche de la laine traitée par l'hexane déposée sur du verre.

IX.3.2 La réflexion

Pour la même épaisseur, le film de laine traité par H_2O_2 (FLH $_2O_2$) réfléchit beaucoup plus dans le domaine des UV. Ce film a une réflexion maximale de 12 % à 300 nm et qui diminue progressivement en augmentant la longueur d'onde jusqu'à 9.3 % à 800 nm. Pour le film de laine traité par l'hexane (FLH) il a un minimum de réflexion de 9,85 % à 300 nm qui augmente à 11,5 % au voisinage de 400 nm et diminue ensuite doucement dans le visible jusqu'à 9,75 % à 800 nm. De même pour le film de laine non traité (FLP), le minimum réfléchis dans l'UV est de 9,2 % ensuite augmente à 10,8 % autour de 400 nm et diminue jusqu'à 9,7 % à 800 nm.

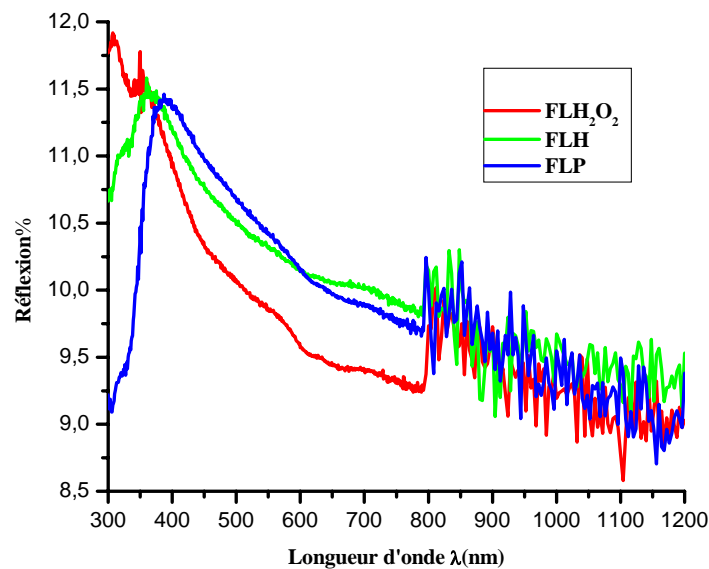


Figure IV-29: La réflexion des différents films pour la même épaisseur (0,06 mm)

IX .4 Influence de la température sur la transmission optique des films en kératine

Pour connaître l'influence de la température sur la couche de kératine nous avons exposé des échantillons à deux températures, l'une est de 70 °C et l'autre est de 90 °C avec des durées variables. L'épaisseur des films (FLP, FLH) est de 0,06 mm, pour celle du film de la laine traitée avec H₂O₂, elle est de 0,06 et 0,02 mm. Après chaque exposition nous avons procédé à l'étude de la transmission optique de chaque échantillon.

IX.4.1 Influence de la température 70 °C sur la transmission optique des films

En milieu naturel la température limite des cellules photovoltaïques est d'environ 60 °C. Donc il est primordial de tester les films de kératine à des températures plus haute que 60 °C.

Dans la littérature, la laine à l'air ambiant présente une transition vitreuse (T_g) voisine de 60 °C. L'analyse enthalpique différentielle (DSC) des fibres et de la poudre de la laine montre que la T_g est entre 60 °C et 70 °C. Cette dernière reste la même après solubilisation et régénération de la laine. Pour des températures supérieures à cette transition, la mobilité des chaînes est accrue, ce qui peut engendrer des déformations des fibres et ainsi influencer sur ces propriétés.

Les figures IV-30, 31, 32 et 33 montrent les spectres de transmission des films exposés à 70 °C pour 10 mn, 20 mn, 30 mn, 40 mn et 1 h. Tous les films montrent aucune influence à la température de 70 °C les courbes de transmission se superposent et ne présentent aucun changement.

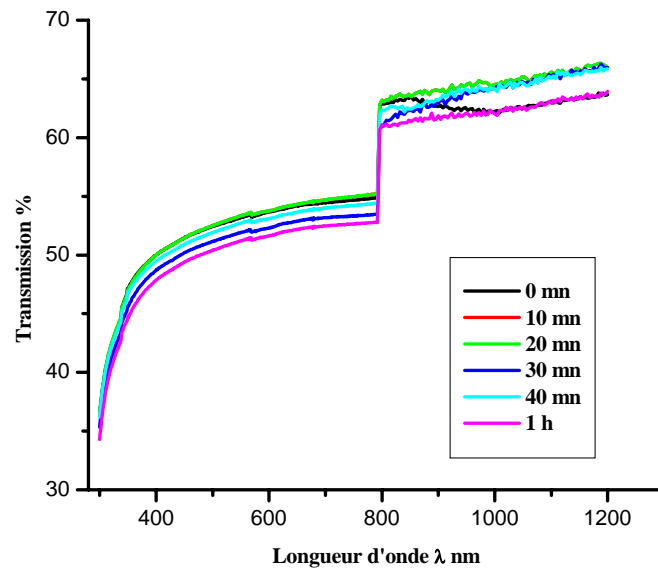


Figure IV-30: Transmission du film de la laine traité par H₂O₂ après recuit de 70 °C.

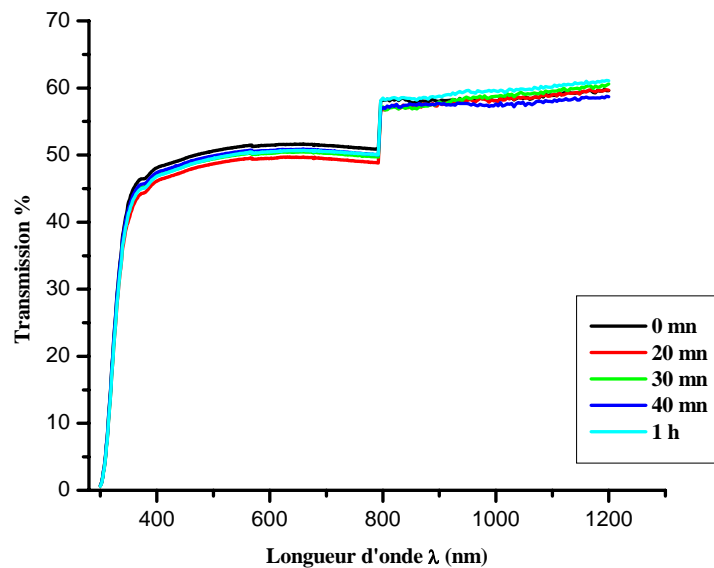


Figure IV-31: Transmission du film d'épaisseur (0.02 mm) de la laine traité par H₂O₂ déposé sur du verre après recuit de 70 °C.

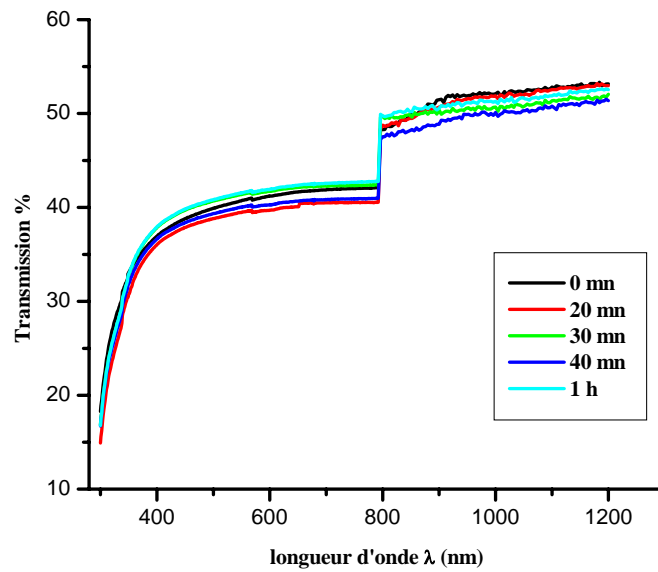


Figure IV-32: Transmission du film de la laine traité avec l'hexane après recuit de 70 °C.

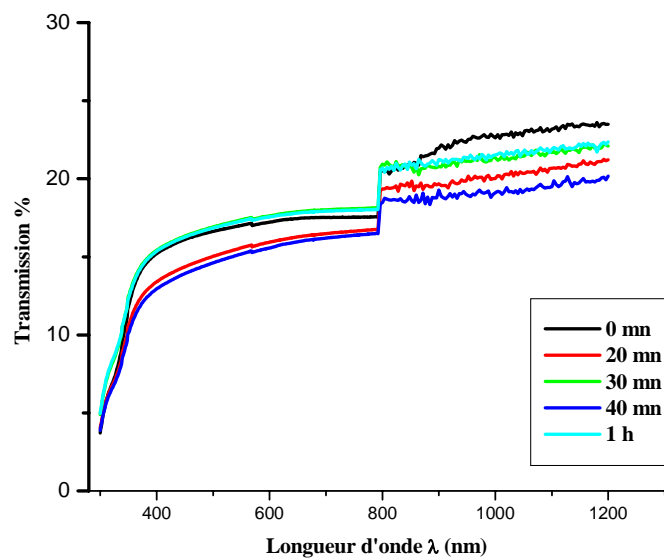


Figure IV-33: Transmission du film de la laine pure après recuit de 70 °C.

IX .4.2 Influence de la température 90 °C sur la transmission optique des films

La température 90 °C est une température de référence utilisée pour le vieillissement des encapsulants photovoltaïques et pour la quelle le polymère d'EVA commence à dégagée de l'acide acétique. Les figures IV-34, 35, 36 et 37, ci-dessous montrent le spectre de transmission des films exposés à 90 °C. D'après les résultats obtenus pour le premier test,

nous avons augmenté la durée d'exposition, elle varie entre 20 mn, 1 h, 2 h, 4 h et 2 jours. Les résultats obtenus sont semblable au premier test; la température de 90 °C n'influe pas sur la transmission des films elle reste la même que le film de référence.

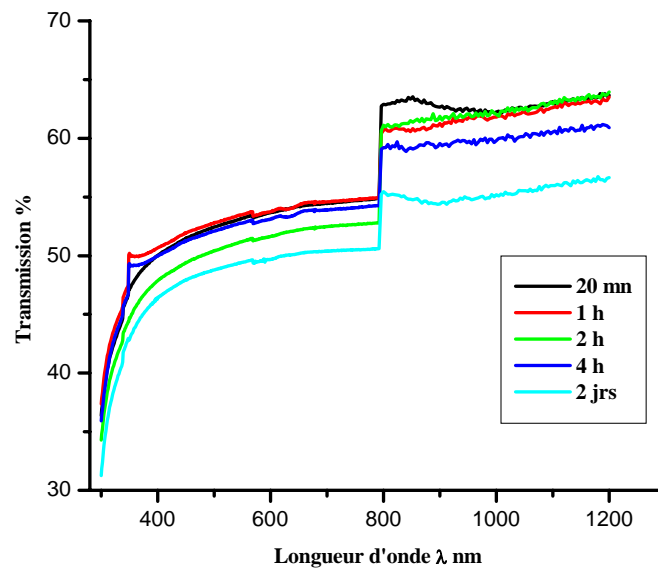


Figure IV-34: Transmission du film de la laine traité par H₂O₂ après recuit de 90 °C.

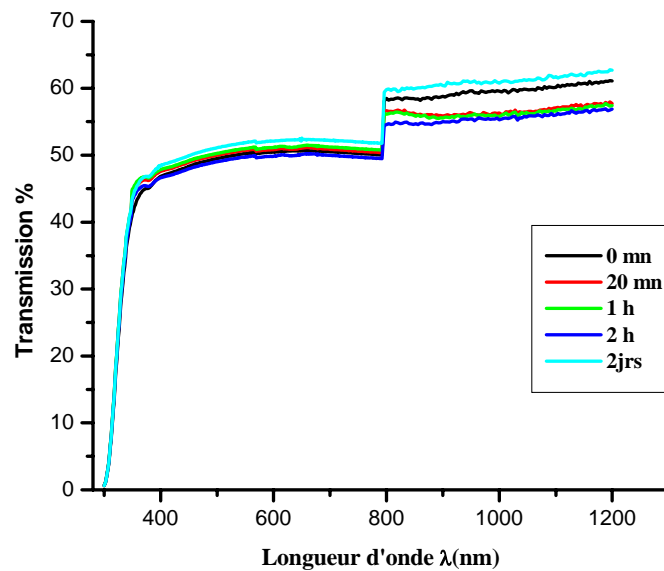


Figure IV-35: Transmission du film de la laine traité par H₂O₂ déposé sur du verre après recuit de 90 °C.

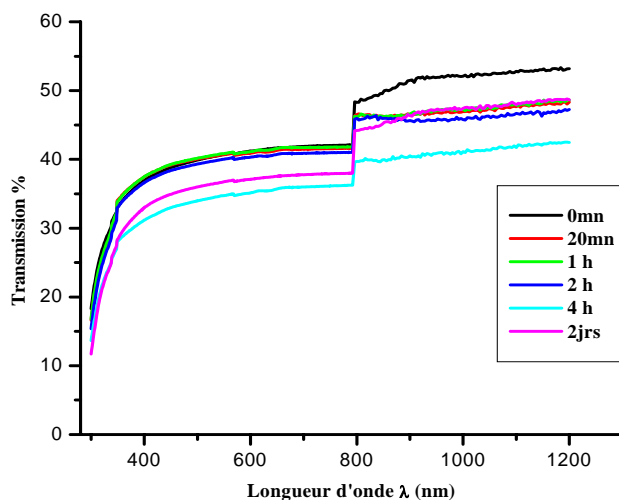


Figure IV-36: Transmission du film de la laine traité par hexane après recuit de 90 °C.

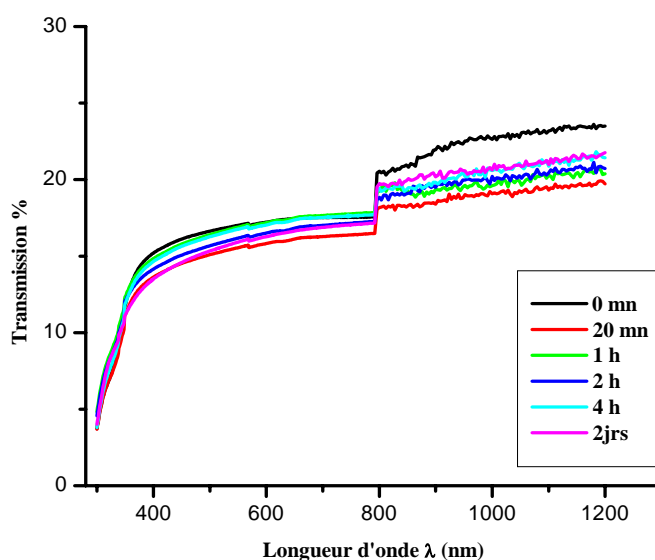


Figure IV-37: Transmission du film de la laine pure après recuit de 90 °C.

IX.5 FTIR des films de laine traité par H₂O₂ avant et après recuit à 90 °C pendant deux jours

La stabilité de la structure chimique est confirmée par l'analyse au FTIR de film traité par H₂O₂ avant et après recuit. Les deux spectres se superposent ce qui affirme que l'intensité des bandes amide I, II et III est la même et que la structure secondaire en hélice α et en feuillet β est conservée, on peut conclure que le recuit à la température 90 °C ne dégrade pas la kératine.

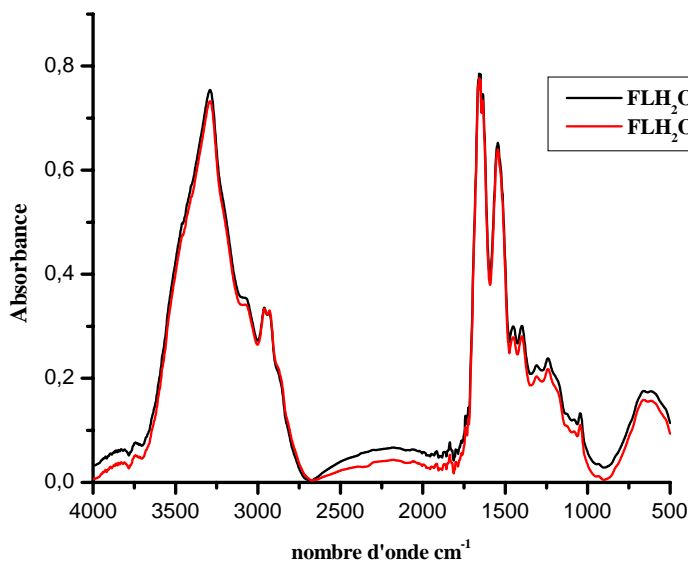


Figure IV-38: FTIR du film de la laine traitée par H_2O_2 avant et après recuit à $90\text{ }^\circ\text{C}$

X Température de dégradation des films

L'analyse de la transmission optique permet de connaître la température de dégradation des différents films. Des échantillons de même épaisseur ont été mis dans le four chauffé à divers température de $150\text{ }^\circ\text{C}$, $170\text{ }^\circ\text{C}$, $200\text{ }^\circ\text{C}$, $220\text{ }^\circ\text{C}$, $230\text{ }^\circ\text{C}$, $240\text{ }^\circ\text{C}$ et $250\text{ }^\circ\text{C}$. Les échantillons sont laissés pendant 20 mn pour chaque température.

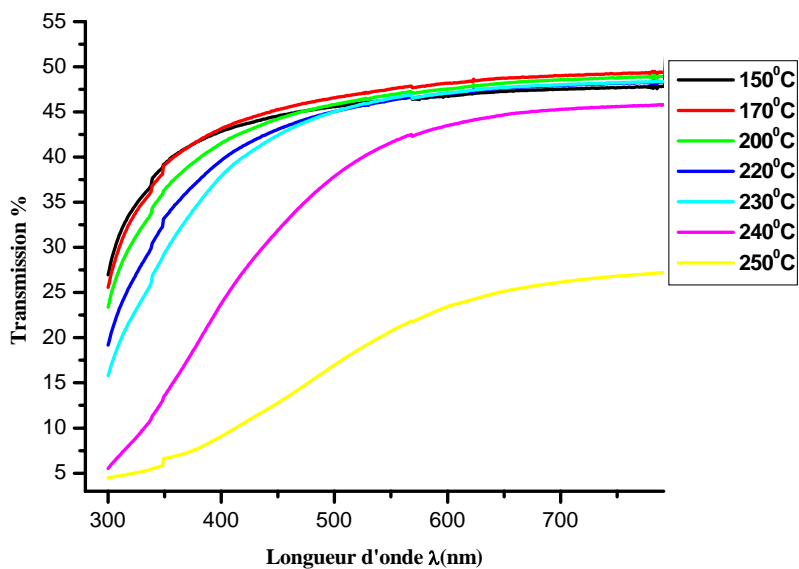


Figure IV-39: Transmission du film de la laine traitée par H_2O_2 après recuit à haute température

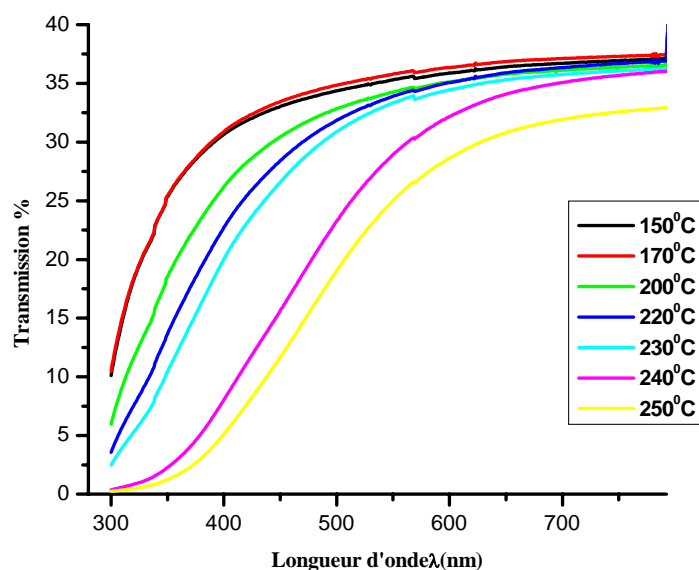


Figure IV-40: Transmission du film de la laine traitée avec l'hexane après recuit à haute température

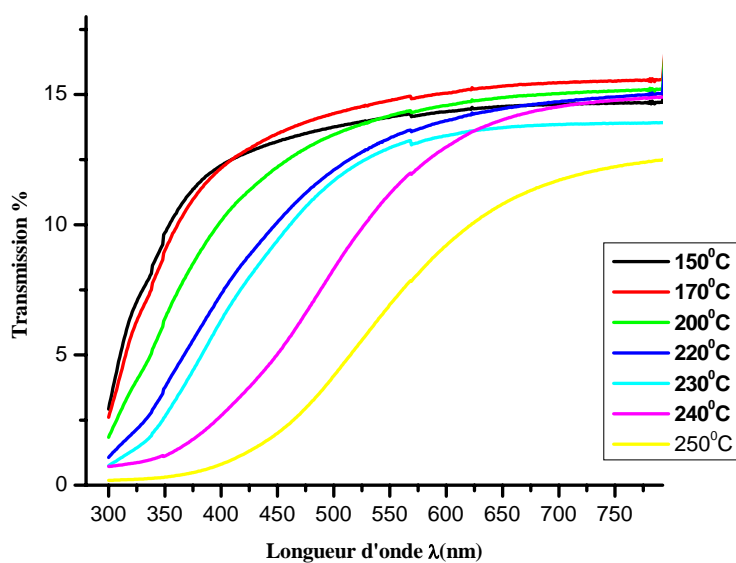


Figure IV-41: Transmission du film de la laine pure après recuit à hautes températures

La recuisson est également un traitement qui joue sur la teneur en hélice α . Plus le temps de recuisson est long, plus cela affecte cette teneur. Ce comportement est opposé à celui des polymères synthétiques. En effet, lorsqu'un tel polymère est recuit, son taux de cristallinité augmente, alors que dans le cas de la laine, celui-ci diminue.

De même, plus la température de cuisson est élevée, plus la dégradation est importante. En effet la température de 200 °C correspond à la décomposition de la cystine (de ce fait l'hydrolyse de la laine avec NaOH n'était pas complète) donc les ponts disulfures seront moins présents ce qui diminue la structure en hélice α , par conséquent cela facilite le déploiement irréversible des hélices (transition α - β) à la température de 240 °C. Cette transformation est une dénaturation de la protéine que la fusion de la partie cristalline. Des temps de cuisson plus long conduisent à la décomposition de nombreux acides aminés, notamment de l'arginine qui, par décomposition forme de l'ornithine. L'ordre de la réaction de décomposition augmente avec le temps de cuisson, du fait des réactions secondaires de décomposition [51].

XI Influence des rayons UV sur la transmission optique des films en kératine

La lampe UV à filtre est proposée pour les longueurs d'onde suivantes 254, 312, 365 nm ou combinées. La puissance s'étend de 4 Watts jusqu'au tube de 100 Watts. La lampe a une longue durée illimitée pour 312 et 365 nm et 3000 heures pour 254 nm. Ces lampes émettent un rayonnement UV de 254 nm, bien connu pour leur efficacité dans la destruction des bactéries, des levures et des virus.

Comme le montre la figure IV-42, des échantillons des films de la laine pure, de la laine traité avec l'hexane et de la laine traité avec H₂O₂ ont été mis sous une lampe UV pendant 4 h de temps à la longueur d'onde 254 nm et à l'intensité de 400 μ W/cm². Cette lampe est éloignée des échantillons à une distance de 15 cm. En effet les courbes présentées dans les figures IV-43, 44 et 45 montrent la diminution de la transmission à partir de 500 ou 550 nm cela est dû à la dégradation de la matière sous l'effet de la longueur d'onde.

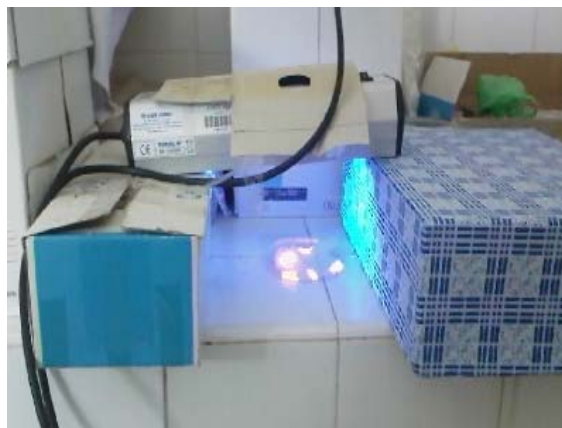


Figure IV-42: Lampe UV model VL-6.LC de VILBER LOURMAT à l'UDTS

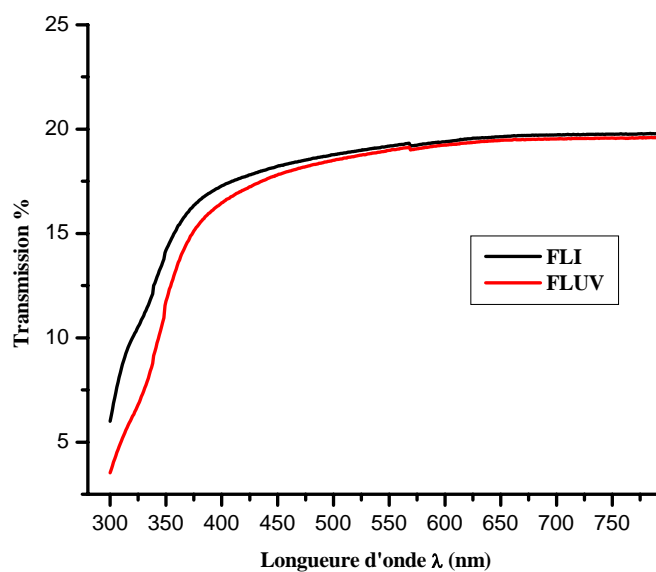


Figure IV-43: Effet du rayonnement UV sur la transmission de la laine pure.

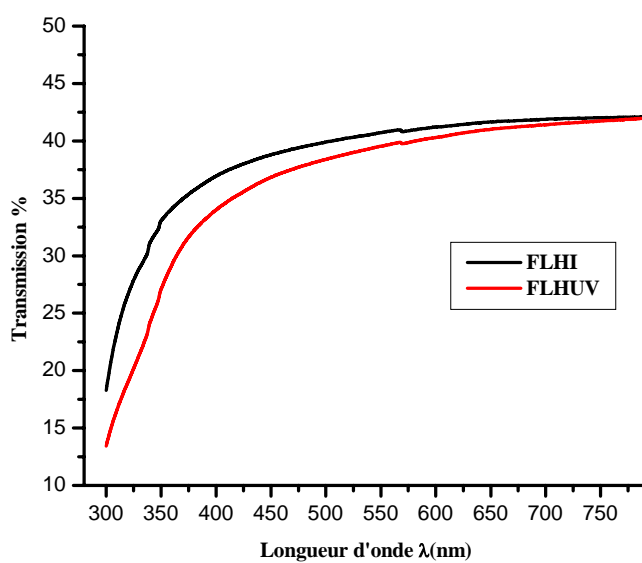


Figure IV-44: Effet du rayonnement UV sur la transmission de la laine traitée par l'hexane.

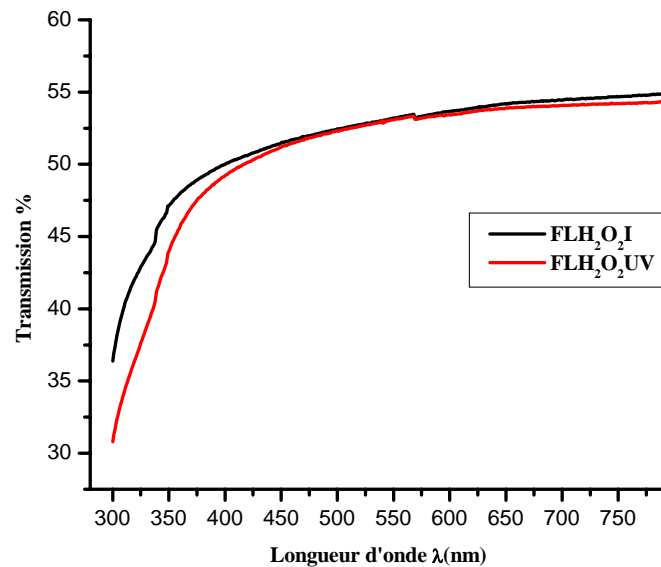


Figure IV-45: Effet du rayonnement UV sur la transmission de la laine traité par H₂O₂.

XII Mesure de la Résistivité Electrique

La méthode utilisée pour la mesure de la résistivité électrique des couches minces est la méthode de quatre pointes représentée sur la figure IV-46.

Le principe de cette méthode est simple, quatre pointes sont déposées soit en ligne soit en carré sur la surface de l'échantillon. On applique un courant I entre les deux points les plus éloignés l'un de l'autre et on mesure la tension U entre les deux autres points.

Cette technique permet d'accéder au rapport $\frac{U}{I}$, la résistivité est ensuite déterminée par la relation suivante :

$$\rho = e \times R_{\square} \quad (\text{IV-1})$$

Avec :

$$R_{\square} = K \frac{U}{I} \quad (\text{IV-2})$$

où : I est l'intensité du courant appliqué (A), U la tension mesurée (V), e l'épaisseur de la couche mince (cm), K un coefficient sans dimension. Dans le cas des pointes alignées équidistantes $K = \frac{\log 2}{\pi} = 0.095$ et R_{\square} la résistance par carrée de l'échantillon.

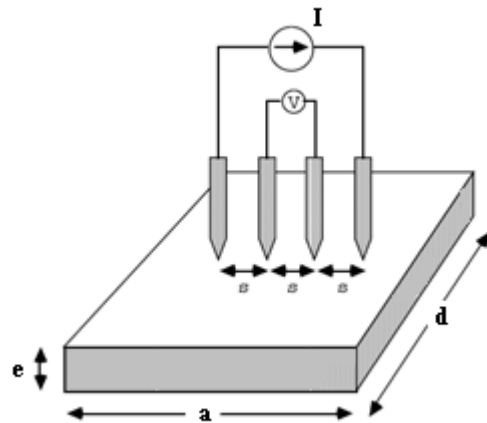


Figure IV-46: Quatre pointes série CMT CHANG MIN CO LTD à l'UDTS

Un échantillon d'épaisseur 0.07 mm est mis en contact des quatre pointes et révèle que sa résistance carrée est de $R_{\square} = 257,4 \text{ M}\Omega$ et sa résistivité est de $\rho = 1,8018 \text{ M}\Omega/\text{cm}$. Pour un échantillon d'épaisseur 0.1 mm sa résistance carrée est égale à $R_{\square} = 289,2 \text{ M}\Omega$ et sa résistivité est de $2,892 \text{ M}\Omega/\text{cm}$. Cette grande résistivité mesurée pour les films de kératine (laine) prouve que ces films ont la propriété d'isolation électrique qui est une propriété de la matière première (laine) et que cette propriété est conservée après traitement chimique.

XIII Conclusion

Notre objective dans cette partie est de transformer la matière kératinique (laine) en poudre dont le but été de faire un dépôt sol-gel sur du verre et sur du silicium pour des applications photovoltaïque. Au niveau de notre laboratoire on dispose d'une centrifugeuse de 7000 tr/mn qui nous a pas permit de récupérer la poudre de kératine formée après

solubilisation de la laine. Donc nous avons orienté la transformation de la laine en films minces d'aspect plastique ou des couches déposées sur du verre.

Le produit chimique utilisé pour solubiliser la laine est le NaOH, la laine passe par plusieurs étapes sous l'effet du NaOH :

1. La pénétration de la solution, et le gonflement de la fibre.
2. La solubilisation de cortex, et la transformation de la laine en gel.

Ces échantillons ont été caractérisés par le MEB et la FTIR. La microstructure des films montre leur aspect plastique et que le NaOH n'a pas dégradé la cuticule des fibres en parallèle le spectre IR révèle que la structure secondaire en hélice α et feuillet β est conservée. Ces films ont la couleur jaune à cause de la présence de lanoline ce qui est un obstacle devant la transparence et la transmission; pour éliminer cette couleur on a procédé par extraction et oxydation.

Les films obtenus après traitement à l'hexane et le peroxyde d'hydrogène ont été caractérisés par le MEB et FTIR. La morphologie des films montre que le film obtenu après solubilisation de laine traitée par H_2O_2 présente des fibres poreuses due à l'effet de H_2O_2 sur la cuticule, alors que les autres films présentent des fibres avec leurs cuticules.

Les spectres FTIR de ces films sont le même que ce lui de film de laine non traitée, les pics d'absorption de l'hélice α et feuillet β pour les trois amides I, II et III sont dans les même régions, ce que peut conclure que et l'hexane et l' H_2O_2 ont eu une attaque surfacique et qui n'ont pas altérés la kératine de laine.

La transparence et la transmission optique des films ont été améliorées. Le film de laine pure transmet 30 % par contre le film obtenus après traitement de la laine à l'hexane transmet 15 % de plus, et ce lui de la laine traitée à H_2O_2 transmet 25 % de plus.

Le recuit à 70 °C et 90 °C n'influence pas ni sur la transmission ni sur la structure chimique de la kératine est ce pour les différents films. Le recuit à des hautes températures révèle que ces films ne présentent pas de température de fusion par contre une température de dénaturation de réseau cristallin (hélice α) à 200 °C suivie par la température de dégradation à 240 °C.

L'exposition des films à la longueur d'onde 254 nm révèle que cette dernière influe sur la transmission optique qui diminue à cause de la dégradation de la kératine.

La résistivité électrique mesurée par la méthode de quatre pointes pour les films de kératine (laine) prouve que ces films ont la propriété d'isolation électrique qui est une propriété de la matière première (laine) et que cette propriété est conservée après le traitement chimique.

Il faut noter que ces films absorbent de l'eau sous forme de liquide et de vapeur alors ils ne sont plus hydrophobes que la laine à cause de l'élimination des acides gras dans la cuticule et la création des liaisons OH dans la structure de la kératine. Des couches déposées sur du verre s'adhèrent mais elles se décollent une fois exposées à l'eau et elles se recollent une fois séchées.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Le rendement d'un module photovoltaïque, pendant une période donnée, est le rapport entre l'énergie électrique produite et l'énergie solaire reçue. Les rendements annuels moyens des modules photovoltaïques peuvent varier de façon considérable suivant la technologie du module, de moins de 5 % à plus de 15 %. On constate que ce rendement est une fonction linéaire de la température moyenne diurne du module photovoltaïque et des rayons UV.

Dans un premier temps, une étude bibliographique sur ce phénomène nous a permis de constater que la dégradation des modules PVs est le résultat de différents facteurs comme:

- La dégradation du dispositif de semi-conducteur,
- La dégradation des matériaux encapsulant.

Dans le cas des modules PV en silicium cristallin, la dégradation du semi-conducteur n'est pas importante en raison de la stabilité du matériel semi-conducteur mais la tension en circuit ouvert est influencée négativement par l'augmentation de la température, ce qui influe négativement sur la caractéristique $I = f(V)$ et par conséquent une diminution du rendement.

Dans le cas de matériaux encapsulant EVA, la dégradation après exposition à la chaleur et/ou au rayonnement UV implique beaucoup de mécanismes et de réactions chimiques telles que:

- L'élimination des groupes d'acétate de poly (vinyl acétate).
- la formation de double-liaisons éthyléniques.

La dégradation de l'EVA est un sérieux problème et mérite la considération parce que la dégradation est habituellement accompagnée d'un changement de couleur du film du polymère vers le jaune et/ou marron. L'effet de coloration d'EVA influe sur le rendement de conversion et la puissance de la pile solaire diminue. En conséquence, la durée de vie du module est réduite.

Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'étude bibliographique d'un biopolymère (la kératine) possédant des propriétés (mécaniques, thermiques, diélectriques ou optiques...) surprenantes. Des fibres kératiniques (laine, cheveux, plumes de volailles ou autres...) font actuellement l'objet d'un intérêt croissant par les scientifiques en raison de leur

Conclusion générale

légèreté, de leur faible prix de revient, de leurs intéressantes propriétés et surtout de leur abondance dans la nature. Au lieu de les considérer comme un déchet sans valeur ajoutée, leur valorisation en exploitant leurs propriétés et leur réutilisation dans d'autres secteurs industriels constitue à l'heure actuelle un vrai challenge pour les scientifiques.

Faire des déchets kératiniques une matière première pour la réalisation de produits innovants est une stratégie très recherchée à l'heure où l'environnement et l'innovation sont des priorités vitales pour le présent et le futur de l'humanité. Beaucoup de recherches ont été réalisées pour mieux adapter et appliquer la kératine dans notre vie quotidienne.

Cette étude nous a permis de constater que la kératine, comme tous les polymères, peut être:

- Broyée sous forme de poudre (extrusion bi-vis, broyeur,...).
- Transformée en film plastique (solubilisé ou non solubilisé) avec ou sans ajout de plastifiant (extrusion bi-vis, thermo-compression,...).
- Déposée en couche mince par Ablation Laser,
- Introduite dans des films composites pour renforcer d'autres polymères.

Cette étude a permis de mieux positionner le projet et d'appréhender le comportement de la matière de référence sélectionnée, à savoir la laine.

Dans un troisième temps, nous nous sommes intéressés à la solubilisation de la fibre kératinique (laine) par une méthode moins drastique sur la fibre et moins coûteuse avec un produit chimique non toxique, utilisé déjà par bon nombre de scientifiques.

Des tests de solubilisation de la laine avec NaOH ont été menés pour l'extraction de la kératine et la transformation de la laine en films d'aspect plastique semi transparent avec une couleur jaune pâle due à la présence de lanoline. L'analyse par la transformée de Fourier à l'Infrarouge (FTIR) de ces films montre que la structure chimique de la kératine est restée intacte. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par les travaux antérieurs retrouvés dans la littérature spécialisée. Ceci nous a encouragés à continuer et à améliorer ces films.

L'amélioration recherchée consiste à éliminer la couleur jaune par deux méthodes: l'extraction de lanoline par l'hexane, et par oxydation au peroxyde d'hydrogène.

Après solubilisation de la laine traitée et après transformation en films, nous avons procédé à la caractérisation de ces films par:

- l'analyse au MEB permet de voir la morphologie et la microstructure des films.
- l'analyse FTIR montre que la structure secondaire des films est conservée, ce qui signifie que ni l'hexane ni le peroxyde d'hydrogène n'altèrent la kératine de la laine.

Conclusion générale

- l'analyse à la spectrophotométrie montre que: i) la transmission des films obtenus par oxydation de la laine transmettent plus que les films obtenus après extraction de lanoline et elle est importante quand les films sont très minces. Ces films transmettent dans le visible et l'infrarouge plus de 60%. Dans l'UV la transmission diminue et s'annule à 280 nm; ii) la réflexion de ces films est maximale dans le domaine des UV et diminue progressivement dans le visible et l'infrarouge.
- le recuit de ces films à 70 °C et à 90 °C n'influence ni sur leur transmission, ni sur leur structure chimique; l'analyse au FTIR montre que les spectres avant et après recuit se superposent et prouvent que la structure secondaire de la kératine de laine est conservée.
- la température de dégradation est observée à 200 °C, due à la dégradation des ponts disulfure qui provoquera la transformation de la kératine, de la structure en hélice α vers les feuillets β .
- l'exposition des films à la longueur d'onde 254 nm révèle que cette dernière influence sur la transmission optique qui diminue due à la dégradation de la kératine.
- La résistivité électrique des films en kératine (laine), mesurée par la méthode des quatre pointes, prouve que ces films sont de bons isolants électriques. Ceci est une propriété de la laine qui est conservée même après traitement chimique.

Ce travail a montré la possibilité de préparer des films d'aspect plastique avec une méthode simple sans dégradation de la kératine qui conserve ses propriétés, ouvre de larges perspectives.

La poursuite de cette étude de transformation de la kératine en film plastique pour la protection des cellules photovoltaïques devrait s'effectuer d'abord sur la transmission optique en améliorant la transparence des films par d'autres traitements chimiques, par l'étude de la résistivité thermique, par l'ajout d'un plastifiant pour améliorer ces propriétés mécaniques et enfin par l'ajout d'additifs pour une meilleure adhérence au verre.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographies

- [1] B. Mohammed: « *Modélisation D'un Système De Captage Photovoltaïque Autonome, Mémoire de Magister* », Centre Universitaire De Bechar Institut des Sciences Exactes (2008).
- [2] B. Equer, C. de Novion et M. Leduc: « *Dossier photovoltaïque* », Dossier de la Société Française de Physique - décembre (2007).
- [3] D. Jousset, « *Les progrès des thermo-plastiques contribuent à améliorer les panneaux solaires et à mieux les intégrer aux bâtiments* » (2008).
- [4] MA. Quintana, DL.King, TJ. McMahon, RC. Osterwald: « *Commonly observed degradation in field-aged photovoltaic modules* », 29th Photovoltaic Specialists Conference, (2002).
- [5] F.Z. Zerhouni: « *Adaptation optimal d'une charge à un générateur photovoltaïque* » Mémoire de Magister, Institut d'électronique, USTMBO (1996).
- [6] E. F.M Kheswa et al: « *Model of a photovoltaic fuel cell generator* » IEEE AFRICON (2004).
- [7] A. Norris, N. Powell, B. Ketola, J. N. Cotsell, K. R.McIntosh; « *Advanced Silicone Photovoltaic Encapsulants*» Module & Panel Construction (2010).
- [8] K. R. McIntosh, J. N. Cotsell, J. S. Cumpston, A. W. Norris, N. E. Powell et B. M. Ketola: « *The Effect Of Accelerated Aging Tests On The Optical Properties Of Silicone And Eva Encapsulants*», Dow Corning Corporation (2009).
- [9] Ph. Roux : cours sur les SEMI-CONDUCTEURS: « *Théorie Générale Simplifiée des Semi-conducteurs* ».
- [10] B. Flèche, D. Delagnes: « *Production d'énergie électrique ENERGIE SOLAIRE PHOTOVOLTAÏQUE* », (2007).
- [11] A. Labouret, M. Viloz: « *ENERGIE SOLAIRE PHOTOVOLTAÏQUE* », 4^{ème} édition technique et ingénierie, série environnement et sécurité (2009).
- [12] L. Protin, S. Astier: « *Convertisseurs photovoltaïques* », Techniques de l'Ingénieur, traité Génie électrique.
- [13] S. M. Petibon: « *Nouvelles architectures distribuées de gestion et de conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques* », thèse de doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, (2009).

Bibliographies

- [14] P. Papet: « *nouveaux concepts pour la réalisation de cellules photovoltaïques à contacts interdigités sur substrats minces en silicium cristallin* », thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2007).
- [15] J. Damon-Lacoste: « *Vers une ingénierie de bandes des cellules solaires à hétérojonctions a-Si:H/c-Si. Rôle prépondérant de l'hydrogène* », École polytechnique (2007).
- [16] B. Berkovski, B. Equer, Energie Solaire Photovoltaïque: « *Physique et technologie de la conversion photovoltaïque* » (1991).
- [17] H. Mathieu: « *physique des semiconducteur et des composants électroniques* » 3^{ème} édition. Enseignement de la physique (1996).
- [18] Dj. Hatem: « *Etude des structures à base de matériaux organiques pour application photovoltaïque* » Mémoire de Magister ; Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou. (2008)
- [19] N. Benahmed Benabdallah: « *Propriétés physiques des semi-conducteurs (Si monocristallin et Ge) et Simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe* » Mémoire de Magister, Université Abou-Bakr Belkaid de Tlemcen. (2006)
- [20] Y. Panakow: « *Etude de l'intégration de la production décentralisée dans un réseau basse tension Application au générateur photovoltaïque* », thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (2004).
- [21] M. Madani : « *Réalisation des couches antireflets dans les cellules solaires a couches minces* », Mémoire de Magister, Université Abou-Bakr Belkaid De Tlemcen. (2006).
- [22] Ph. Leturcq : « *Physique des semi-conducteurs de puissance* », Techniques de l'Ingénieur, traité Génie électrique.
- [23] K. Agroui, A. BELGHACHI et S. KADRI : « *Caractérisations Electriques et Thermiques d'un Module PV au Silicium Multicristallin en Milieu Contrôlé et sur Site Saharien* », Rev. Energ. Ren.: ICPWE (2003).
- [24] F. Z Zerhouni : « *Etude de l'influence de différents agents sur les caractéristiques d'un générateur photovoltaïque* » Communication science & Technologie. (2006).
- [25] J-J. Pireaux : « *Physique et énergie Physique et énergie, Travail sur les panneaux photovoltaïques* », Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, Namur. (2007).
- [26] K. Agroui: « *Etude du Comportement Thermique de Modules Photovoltaïques de Technologie Monoverre et Biverre au Silicium Cristallin* », Rev. Energ. Ren. : Valorisation (1999).
- [27] A. El Amrani, A.Mahrane, F. Y.Moussa, and Y. Boukennous : « *Solar Module Fabrication* », International Journal of Photoenergy Volume (2007).

Bibliographies

- [28] S. Isarankura Na Ayutthaya, J. Wootthikanokkhan: «*Investigation of the Photodegradation Behaviors of an Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer Solar Cell Encapsulant and Effects of Antioxidants on the Photostability of the Material*». Wiley InterScience. (2007).
- [29] A. Gupta, J. D. Ingham, A. H. Yavrouian. (to California Institute of Technology). U.S. Pat. 4,383,129 (1983).
- [30] A. Gupta, J. D. Ingham, A. H. Yavrouian, (to California Institute of Technology). U.S. Pat. 4,374,955 (1983).
- [31] R. Traver, F. Kennesaw: «*Insulation plays a critical role in solar panel manufacturing*». Global Solar Technology. (2010).
- [32] K. Agroui, B. Koll, G. Collins, M.A. Hadj Arabe, A. Belghachi, N. Douliche M. W Khemici: «*Characterization of Encapsulant Materials for Photovoltaic Solar Energy Conversion*». (2008).
- [33] M.D. Kempe, G.J. Jorgensen, K.M. Terwilliger, T.J. McMahon, et C.E. Kennedy T.T: «*Borek Ethylene-Vinyl Acetate Potential Problems for Photovoltaic Packaging*». National Renewable Energy Laboratory, (2006).
- [34] A. El Amrani, A. Mahrane, F.Y. Moussa et Y. Boukennous: «*Procédé d'encapsulation des modules photovoltaïques type mono-verre* », Rev. Energ. Ren. Vol. 9 (2006).
- [35] M. Ezrin, G. Lavigne, P. Klemchuk, W.Holley, S.Agro, J.Galica, L.Thomas et R.Yorgensen: «*Discoloration of EVA encapsulants in photovoltaic cells*». (1995).
- [36] M. Ezrin, G. Lavigne, P. Klemchuk, J. Pikerling, W.Holley, S.Agro, J.Galica, W. Nelson, Q.Wu: «*Further studies of discoloration of EVA encapsulants in photovoltaic modules* ». (1996).
- [37] K. Agroui, A. Belghachi, G. Collins, J. Farenc: «*Quality control of EVA encapsulant in photovoltaic module process and outdoor exposure*». ELSEVIER. (2007).
- [38] Peter Klemchuk, Myer Ezrin, Gary Lavigne, J. Pikerling, W.Holley, S.Agro, et, J.Galica: «*Investigation of the degradation and stabilization of EVA-based encapsulants in field-aged solar energy modules*». (1996).
- [39] M. Kempe, M. Reese, A. Dameron, T. Moricone: «*Types of Encapsulant Materials and Physical Differences Between Them*», National Laboratory Renewable Energy (NREL).
- [40] International Patent n° WO00/00537, BP AMOCO CORPORATION, 1999
- [41] International Patent n° WO 99/25464, LG CHEMICAL, LTD, (1998).
- [42] Brevet n° 2 593 511, Kureha Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, (1986).

Bibliographies

- [43] N. Blanchard, D. Dhima, M. Bonhomme, S. Duplantier, D. Calogine, B. Weinberger, C. Malvaux, J.P. Bertrand: «*Prévention des Risques associés à l'implantation de cellules photovoltaïques sur des bâtiments industriels ou destinés à des particuliers*». (2010).
- [44] F.J. Pern and S.H. Glick, «*Improved Photostability of NREL-Developed EVA Pottant Formulations for PV Module Encapsulation*». (1997).
- [45] M. Jaroslav BLAŽEK: «*Etude des Schémas Réactionnels de Dégradation Thermique des Polymères*», thèse de Doctorat Institut National Polytechnique de Toulouse. (2005).
- [46] E. Kaplani, «*Detection of Degradation Effects in Field-Aged c-Si Solar Cells through IR Thermography and Digital Image Processing*», Hindawi Publishing Corporation International Journal of Photoenergy. (2012).
- [47] J.M Frada: «*Contribution à l'étude des multimatériaux acier-polymère-acier caractérisation chimique et structurale des interphases dans des systèmes métal-oxyde-polymère* ». Thèse de doctorat Université de NANCY 1, (1992).
- [48] K.A Weiss, J. Ph. Huelsmann, T. Kaltenbach, D. Philipp, T. Schuhmacher, J. Wirth, M. Koehl: «*Accelerated degradation studies of encapsulation polymers*». (2008).
- [49] SHIMADZU: «*Evaluation of UV Deterioration of Solar Cell Encapsulation Material (EVA Film) by FTIR*»
- [50] El Y. Chachoua-Harmim, A. Harmim et A. Mammeri: «*Expérimentation d'un système de pompage photovoltaïque avec un générateur refroidi par ruissellement d'eau et équipé d'un réflecteur plan*». Revue des Energies Renouvelables, (2009).
- [51] C. Jacques: «*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, Institut National Polytechnique de Toulouse. (2003).
- [52] J.H. Bradbury: «*The structure and chemistry of keratin fibers*» Adv. Protein Chem.; Vol.27; pp.111-211(1973).
- [53] R.D.B. Fraser; T.P. MacRae, et G.E. Rogers: «*Keratins, their composition, structure and biosynthesis*»; Charles C. Thomas publisher- Springfield. (1972)
- [54] L. NOLIN: «*Outils d'aide à l'étude des protéines: modélisation surfacique et visualisation sémantique des feuilletts β* », thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne (2010).
- [55] G. Fatiha: «*Synthèse, caractérisation par diffraction des rayons x et liaisons hydrogène de nouveaux composés hybrides à base de perchlorate*». Mémoire de Magister Université Mentouri-Constantine (2008).
- [56] L. Boudesocque: «*Nouvelles Méthodologies de Purification de Peptides par Chromatographie de Partage Centrifuge: Application à L'isolement et à La Purification de*

Bibliographies

Peptides Bioactifs». Thèse de Doctorat, Université de REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE, (2010).

[57] S. BERRADA, Biochimie Appliquée dans les Filières SBSSA, Les Proteines : «*Structure, Propriétés Et Applications Technologiques*», (2009).

[58] B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, P. Walter: «*Molecular Biology of The Cell*». 4. ed., Garland Science (Taylor & Francis Group), New York (2002)

[59] T. E. Creighton, Proteins: «*Structures and molecular properties*». 2nd Ed., W. H. Freeman and Company, New York (1993).

[60] T. Daubenfeld: «*Etude de complexes protéiques non covalents par spectrométrie de masse FT-ICR*». These de Doctorat, Ecole Polytechnique (2006).

[61] C. Chevalier: «*Biochimie Structurale, Les PROTIDES, Cours biochimie Protides*» IFTAB (2006).

[62] I.Soury-Laverne Navizet : «*Modélisation et analyse des propriétés mécanique des protéines* », thèse de Doctorat, Université Paris 6. (2004).

[63] F. Salpin, «*Laine et Colorants : fixation, quantification et vieillissement. Etude par spectrométrie Raman*», thèse de Doctorat, Université Pierre Et Marie Curie. (2008).

[64] H. Zahn, F.J. Wortmann, G. Wortmann, R. Hoffmann, Wool. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition - Electronic release, Wiley-VCH. (1999)

[65] F. Périneau, «*Etude de l'absorption de surfactants sur la laine et la matière végétale carbonisées - Application à la valorisation du déchet de carbonisage*»- Thèse de doctorat; INPT; Toulouse. (1981)

[66] S. Berrada, «*Chimie appliquée en CAP Coiffure Les Principaux Produits Capillaires : Composition et Propriétés*», Académie de Montpellier, (2007).

[67] A. Mihaela Mitu, «*damage assessment of human hair by electrophoretical analysis of hair proteins*», these de Doctorat, (2004).

[68] Jeffrey W. Kock, «*Physical And Mechanical Properties Of Chicken Feather Materials*», Memoire de Master, (2006).

[69] T. Fujii; D. Li, «*Preparation and properties of protein films and particles from chicken feathe*», J. Biol. Macromol., (2008).

[70] N.H. LEON: «*Structural aspects of keratin fibre*», J. Soc. Cosmet. Chem. (1972).

[71] J.H. Bradbury: «*The structure and chemistry of keratin fibers*» Adv. Protein Chem (1973).

Bibliographies

- [72] R.D.B. Fraser; T.P. MacRae, G.E. Rogers,: «*Keratins, their composition, structure and biosynthesis*»; Charles C. Thomas publisher- Springfield. (1972)
- [73] F. Périneau, : «*Etude de l'absorption de surfactants sur la laine et la matière végétale carbonisées - Application à la valorisation du déchet de carbonisage*» Thèse de doctorat; INPT; Toulouse. (1981)
- [74] M. Feughelman,: «*Natural protein fibers* » J. Appl. Pol. Sci.; Vol.83; pp.489-507(2002).
- [75] P. Sommerville: «*Fundamental Principles of Fineness Measurement*», Part 4, The Projection Microscope, Australian Wool Testing Authority LTD, (2002).
- [76] M.D. Naresh, V. Subramanian, V. Arumugam, et R. Sanjeevi: «*A Study on the mechanism of failure in keratin*», Colloid & Polymer Science, (1991).
- [77] J.J. Kure; A.P. Pierlot, I.M Russel,: «*The glass transition of wool : an improved determination using DSC*» Text. Res. J.; Vol.67; (1) pp.18-22(1997).
- [78] G.K. Verma, N.P Gupta: «*Sorption and swelling of wool fibres*» Ind. Text. J.; Vol.87; (6) pp.109-112. (1977).
- [79] R.L. D'Arcy, I.C Watt: «*Analysis of sorption isotherms of non-homogeneous Sorbents*» - Trans. Faraday Soc.; Vol.66; pp.1236-1245(1970).
- [80] I.C. Watt, R.L. D'Arcy,: «*Water-vapour adsorption isotherms of wool*» J.Text. Inst; Vol.70; pp.298-307. (1979).
- [81] J.B.. Speakman, C.A. Cooper,: «*The adsorption of water by wool. I.Adsorption hysteresis*» J. Text. Inst; Vol.27; pp.T183-T196 (1936).
- [82] BY J. E. A. BERTRAM et J. M. GOSLINE, «*Functional Design Of Horse Hoof Keratin: The Modulation Of Mechanical Properties Through Hydration Effects*», (1987).
- [83] M. V. Robles Velasco, T. C de SáDias, A. Z de Freitas, N. D. Vieira Júnior, C. A. S de Oliveira Pinto, T. M. Kaneko, A. Rolim Baby: «*Hair fiber characteristics and methods to evaluate hair physical and mechanical properties*», Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences vol. 45, n. 1, (2009).
- [84] J.Menkart, L.Wolfram, D. Irene Mao: «*Caucasian Hair, Negro Hair, and Wool: Similarities and Differences*». (1966).
- [85] B. Alberts, D. Bray, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts, J.D Watson: «*Molecular Biology of the Cell*», 3rd Edition. Garland Press. New York, NY. (1994).
- [86] W.F. Schmidt, S. Jayasundera: «*Microcrystalline Keratin Fiber. Natural Fibers, Plastics, and Composites*» Recent Advances. Kluwer Academic Publishers, p51-66(2003)
- [87] R.H.C. Bonser, P.P Purslow,: «*The Young's modulus of feather keratin*». Journal of Experimental Biology, 198: 1029-1033. (1995).

Bibliographies

- [88] M. Feughelman, I.C Watt,: «*The physical properties of wool fibers at various regains. Part IV ; Mechanical changes due to "incorporated" water*» Text. Res. J.; Vol.31;(11) pp.962-966. (1961).
- [89] M. Feughelman, S.M Robinson,: «*The relationship between some mechanical properties of single wool fibers and relative humidity*»Text. Res. J.; Vol.37; (6) pp.441-446. (1967).
- [90] R.D.B. Fraser, T.P. MacRae,: «*Molecular Structure and Mechanical Properties of Keratins*». Proceedings of the Symposia of the Society for Experimental Biology Number 34. p211-246. (1980).
- [91] K. Bal; V. K. Kothari: «*measurement of dielectric properties of textile materials and their applications*». Indian Journal of fabre & textile research. (2008).
- [92] J.H. Christie, I.M. Woodhead, S.H. Krenek J.R. Sedcole: «*A New Model of the DC Conductivity of Hygroscopic Solids Part II Wool and Silk*».
- [93] H. Maeda: «*Water in keratin Piezoelectric, dielectric, and elastic experiments*». Research Institute for Polymers and Textiles, Biophysical Journal Volume 56, (1989).
- [94] j. E. Algie: «*The effect of annealing on the dielectric properties of horn keratin in the β form*», Colloid And Polymer Science Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift For Polymere. (1979).
- [95] P. Indira, B.E Seshadri,: «*In-Situ Tensile Deformation and Surface Charging Characterization of Human Hair with Atomic Force Microscopy*». Mémoire Master. (2008).
- [96] T. Hammi : «*Etude De Méthodes De Mesures Et Réalisations D'un Banc De Test Pour L'évaluation Des Propriétés Electrostatiques Des Textiles*». These de Doctorat. (2005).
- [97] E. Marzec: «*Analysis of the dielectric properties of keratin in the α -dispersion electric field region*», (2001).
- [98] P. L. Grady and S. P. Hersh: «*The effect of internal additives on the electrical conductivity and activation energy of nylon fibers*», IEEE Trans. Indus. Appl. 1A-13, 379-385 (1977).
- [99] S. P. Hersh, P. L. Grady and G. R. Bhat, «*Effect of internal and external tensides on the electrical properties of polymeric surface*» Pure and Appl. Chem. 53, 2123-2134 (1981).
- [100] A. Feughelman, D. Lymanb, E. Menefee , B. Willis, «*The orientation of the α -helices in α -keratin fibres*» Intl. J. of Biol. Macromol. 33, 149-152 (2003).
- [101] E. Fukada: «*Bio-electrets and Bio-piezoelectricity*» IEEE Trans. On Elec. Insul. 27 813-819 (1992).
- [102] J. Jachowicz, G. Wis-Surel and L.J. Wolfram; «*Directional triboelectric effect in keratin fibers*»,» Text. Res. J. 54 492-495 (1984).

Bibliographies

- [103] S. Mascarenhas: «*Bioelectrets: Electrets in biomaterials and biopolymers*», in *Electrets*, G. M. Sessler (ed.), Topics in Applied Physics 33, Springer-Verlag, Heidelberg, 1980.
- [104] M. Laberge: «*Intrinsic protein electric fields: basic non covalent interactions and relationship to protein-induced Stark effects*» *Biochim. Biophys. Acta*, 1386, 305-330 (1998).
- [105] T. E. Creighton, *Proteins: «Structures and molecular properties»*. 2nd Ed., W. H. Freeman and Company, New York (1993).
- [106] F. Elie: «*La laine de mouton : notions rudimentaires*», (2008).
- [107] Internet (1997) DSC; www.psrc.usm.edu/french/dsc.htm.
- [108] J. Cao¹, F. Leroy: «*Depression of the Melting Temperature by Moisture for α -Form Crystallites in Human Hair Keratin*», Wiley InterScience. (2004).
- [109] C. Geneau : «*Procède D'élaboration d'Agromateriau Composite Naturel Par Extrusion Bivis et Injection Moulage de Tourteau de Tournesol*», Thèse de Doctorat Institut National Polytechnique de Toulouse, (2006).
- [110] Internet (1997) La transition vitreuse; www.psrc.usm.edu/french/tg.htm.
- [111] D.G. Phillips: «*Detecting a glass transition in wool by differential scanning calorimetry*» *Text. Res. J.*; Vol.55; pp.171-174. (1985).
- [112] A.P. Pierlot: «*Influence of glass transition on the felting shrinkage of wool fabric*» - *Text. Res. J.*; Vol.67; (8) pp.616-618. (1997)
- [113] F.J. Wortmann, B.J. Rigby, D.G Phillips: «*Glass transition temperature of wool as a function of regain*» *Text. Res. J.*; Vol.54; pp.6-8. (1984).
- [114] W.T. Astbury, A .Street: «*X-ray studies of the structure of Hair, Wool and related fibres*». I- General. - *Phil. Trans. Roy. Soc.*; Vol.A230; pp.75-101. (1931).
- [115] Spei, M. et Holzem, R: «*Thermoanalytical determination of the relative helix content of keratins*» - *Coll. Pol. Sci.*; Vol.267; pp.549-551. (1989).
- [116] M. Spei, R. Holzem,: «*The helix content of α -keratin - Colloid and Polymer*» *Science*; Vol.267; pp.648-650. (1989).
- [117] Astbury, W.T. et Marwick, T.C: «*X-Ray interpretation of the molecular structure of feather keratin*» - *Nature*; Vol.130; pp.309-310. (1932).
- [118] C. Tonin, A. Aluigi, A. Varesano, C. Vineis: «*Keratin-based Nanofibres*», (2010).
- [119] I.J. O'Donnell, E.F Woods,: «*The preparation of wool protein solutions*» *International Wool Textile Research Conference- Australia*, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization; Vol.B; pp.49-55. (1955).

Bibliographies

- [120] K. Yamauchi, A. Yamauchi, T. Kusunoki, A. Kohda, Konishi Y: «*Preparation of stable aqueous solution of keratins and physicochemical and biodegradational properties of films*». Journal of Biomedical Material Research, (1996).
- [121] R.H. Garret, C.M Grisham,,: «*Biochemistry 2nd Edition, Higher Education Press*», Beijing, China(2002).
- [122] A. Aluigi, R. Innocenti, C. Tonin, C. Vineis: «*Studies on keratin/cellulose films from cuprammonium solution*». Autex Research Journal (2004).
- [123] S. Berrada : «*Chimie Appliquée En Cap Coiffure, Technologie Des Produits, Deuxième partie : Les Principaux Produits Capillaires Composition et Propriétés*», ACADEMIE de MONTPELLIER, (2007).
- [124] R. F. Stamm, M. L. Garcia, J. J. Fuchs: «*The optical properties of human hair I. Fundamental considerations and goniophotometer curve*», J. Soc. Cosmet. Chem,(1977).
- [125] T. V. Kampen: «*Optical properties of hair*».
- [126] G.B. Altshuler, I.K. Ilyasov and C.V. Prikhodko: «*Optical properties of human hair*» Technical physics letters, vol 21 no. 3 pp 216-218 (1995).
- [127] S. M. Doucet, M. D. Shawkey, G. E. Hill, R. Montgomerie: «*Iridescent plumage in satin bowerbirds: structure, mechanisms and nanostructural predictors of individual variation in colour*», The Journal of Experimental Biology, The Company of Biologists (2006).
- [128] R. Maia, J. V. O Caetano, S. N. Báo, R. H. Macedo: «*Iridescent structural colour production in male blue-black grassquit feather barbules: the role of keratin and melanin*», Journal of The Royal Society Interface (2009).
- [129] M. F. Land: «*The physics and biology of animal reflectors. Prog. Biophys* (1972).
- [130] K. P. Nielsen, L. Zhao, J. J. Stamnes, K. Stamnes, J. Moan: «*The optics of human skin*»: Aspects important for human health, Solar Radiation and Human Health (2008).
- [131] F. Davis, S.P.J. Higson: «*Structured thin films as functional components within biosensors, Biosensors and bioelectronics*» (2005)
- [132] T.M. Harrell, B. Hosticka, M.E. Power, L. Cemke, R. Hull, P.M. Norris: «*Selective deposition of biocompatible sol-gel materials*», J. Sol-gel Sci. Technol. (2004).
- [133] D. Osterhelt, C. Brauche, N. Hampp: «*Bacteriorhodopsin: A biological material for information processing*» Quaterly Reviews of Biophysics 24; 425-478. (1991)
- [134] W.W. Wang, G.K. Knopf, A.S. Bassi: «*Light-addressable bacteriorhodopsin photocell*», Proc. of SPIE - The International Society for Optical Engineering 5602 41-50 (2004).

Bibliographies

- [135] Maria de los Angeles Hernandez-Perez: «*Propriétés structurales et optiques de films minces élaborés par dépôt par ablation laser de molécules organiques de type acides aminés, calix-arènes et protéines*» thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1 (2005).
- [136] F. Chabert: «*Elaboration Par Extrusion de Membranes Polymères Pour Piles à Combustible*», thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (2004).
- [137] A. Tara: «*Modification Chimique de l'Amidon Par Extrusion Réactive, thèse de Doctorat, l'Ecole Supérieure d'Ingénieurs en Emballage et Conditionnement*». Reims, (2005).
- [138] J. Humbert: «*Conception, élaboration et production d'agrocomposite à partir de tourteau de tournesol : étude du procédé d'extrusion-formulation-granulation et d'injection-moulage*», thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2008).
- [139] S. A. choulak: «*Modélisation et Commande d'un Procédé d'Extrusion Réactive* », thèse de Doctorat, Université Claude bernard-Lyon1, (2002).
- [140] J.F. Agassant, P. Avenas, J.P. Sergent, B. Vergnes, M. Vincent, «*La mise en forme des matières plastique*». London, Paris, New-York, Lavoisier. (1996).
- [141] Y. F. Cheng, C. W. M. Yuen, Y. Li, S. K. A. Ku, C. W. Kan, J. Y. Hu: «*Characterization of Nanoscale Wool Particles*», Wiley InterScience, (2006).
- [142] C. J.R. Verbeek, L. E. van den Berg: «*Recent Developments in Thermo-Mechanical Processing of Proteinous Bioplastics*», Recent Patents on Materials Science (2009).
- [143] B. Cuq, N. Gontard, S. Guilbert: «*Proteins as Agricultural Polymers for Packaging Production*», the American Association of Cereal Chemists, Inc, (1998).
- [144] N. S. Hettiarachchy, S. Eswaranandam: «*Edible Films and Coatings from Soybean and Other Protein Sources*», John Wiley & Sons, Inc (2005).
- [145] A. Rouilly: «*Nouveaux agro-matériaux composites à matrice protéique ou polysaccharidique : Etude du Fractionnement, de la Transformation et de la Mise en Forme par Extrusion et par Injection-moulage de la Pulpe de Betterave et du Tourteau de Tournesol* », Thèse de doctorat; Toulouse (2002).
- [146] L. Di Gioia : «*Obtention et étude de biomatériaux à base de protéines de maïs* », Thèse de doctorat; Ecole nationale supérieure agronomique de Montpellier; Montpellier (1998).
- [147] A. Ullah, T. Vasanthan, D. Bressler, A. L. Elias, d Jianping Wu, «*Bioplastics from Feather Quill*», American Chemical Society (2011).
- [148] J.J. Kure, A.P. Pierlot, I.M Russel: «*The glass transition of wool : an improved determination using DSC*» -Text. Res. J.; Vol.67; (1) pp.18-22. (1997).
- [149] D.G. Phillips: «*Detecting a glass transition in wool dy differential scanning calorimetry*» Text. Res. J.; Vol.55; pp.171-174. (1985).

Bibliographies

[150] Pierlot, A.P: «*Influence of glass transition on the felting shrinkage of wool fabric*» - Text. Res. J.; Vol.67; (8) pp.616-618. (1997).

[151] J. R. Barone, W. F. Schmidt, C. F. E. Liebner: «*Thermally Processed Keratin Films*», Wiley InterScience, (2004).

[152] Internet (2002) Glycerol - Markets and applications;

http://www.solvaypolyglycerol.com/docroot/glycerol/static_files/attachements/glycerol_markets_and_applications.pdf.

[153] X. Wang, W. Xu, W. Li, X. Wang: «*Thermoplastic Film from Superfine Wool Powder*», FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe (2009).

[154] J. R. Barone, W. F. Schmidt, N. T. Gregoire: «*Extrusion of Feather Keratin*», Wiley InterScience, Taylor & Francis (2005).

[155] I.J. O'Donnell, E.F. Woods,: «*The preparation of wool protein solutions*» International Wool Textile Research Conference- Australia (1955).

[156] P. Sobral, J. de D. Alvarado, N.E. Zaritzky, J.B. Laurindo: «*Films Based on Biopolymer from Conventional and Non-Conventional Sources*».

[157] H.P Lundgren: «*Synthetic protein fibers from protein-detergent complexes*» Text. Res. J (1945).

[158] Jiang Yuan, Zhi-Cai Xing, Suk-Woo Park, Jia Geng, and Inn-Kyu Kang: «*Fabrication of PHBV/Keratin Composite Nanofibrous Mats for Biomedical Applications*», Macromolecular Research, (2009).

[159] C. Tonin, A. Aluigi, C. Vineis, A. Varesano, A. Montarsolo F. Ferrero: «*Thermal and Structural Characterization of Poly(Ethylene-Oxide)/Keratin Blend Films*», Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, (2007).

[160] Kazunori Katoha,b, Mikio Shibayamac, Toshizumi Tanabe, Kiyoshi Yamauchi: «*Preparation and physicochemical properties of compression-molded keratin films*», Elsevier biomaterials”, (2003).

[161] C.R. Robbins,: «*Chemical and physical behaviour of human hair*» Second edition; Springer-Verlag- New York Berlin. (1988).

[162] R.D.B. Fraser, T.P. MacRae, Rogers, G.E: «*Keratins, their composition, structure and biosynthesis*»; Charles C. Thomas publisher- Springfield. (1972).

[163] D.R. Goddard, L. Michaelis,: «*A study on keratin*» J. Biol. Chem.; Vol.106; pp.605-614. (1934).

[164] J.M. Gillespie, F.G Lennox,: «*Keratin derivatives extracted from wool with alkaline thioglycollate solutions*» Aust. J. Biol. Sci.; Vol.8; pp.97-113. (1955).

Bibliographies

- [165] J.M. Gillespie, F.G. Lennox: «*Preparation of an electrophoretically homogeneous keratin derivative from wool*» -Biochim. Biophys. Acta; Vol.12; pp.481-482. (1953).
- [166] C.B. Jones, D.K. Mecham,: «*The dispersion of keratins - 2. Studies on the dispersion of keratins by reduction in neutral solutions of protein denaturants* » Arch. Biochem.; Vol.3; pp.193-207. (1943).
- [167] E.O.P. Thompson, I.J. O'Donnell,: « *Studies on oxidized wool - 1. A comparison of the completeness of oxidation with peracetic and performic acids*» Aust. J. Biol. Sci.; Vol.12; pp.282-293. (1959).
- [168] J.M. Gillespie, I.J. O'Donnell, E.O.P. Thompson, E.F. Woods,: « *Preparation and properties of wool proteins*» J. Text. Inst.; Vol.51; pp.T 703-T716. (1960).
- [169] I.J. O'Donnell, E.O.P. Thompson: «*Studies on oxidized wool - 2. Extraction of soluble proteins from wool oxidized with performic acid*» Aust. J. Biol. Sci.; Vol.12; pp.294-302. (1959).
- [170] W.G. Crewther, R.D.B. Fraser, F.G. Lennox, H Lindley: «*The chemistry of keratins*» - Adv. Protein Chem.; Vol.20; pp.191-346. (1965)
- [171] Bradbury, J.H: «*The structure and chemistry of keratin fibers*» Adv. Protein Chem.; Vol.27; pp.111-211. (1973)
- [172] P. Alexander, C Earland,: «*A process for the treatment of keratinous materials and production of articles from the treated materials* »; GB 692478. (1950)
- [173] P. Alexander, L.F. Smith: «*Macromolecular structure of wool : the terminal amino acids of the fractions obtained after oxidation with peracetic acid - International Wool Textile Research Conference*» Australia, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization; Vol.B; pp.56-70. (1955).
- [174] K. Uehara, A. Matsunaga, K. Arai, H. Toyoda,: «*Solubilization of cattle and pig hair keratins by reduction with sodium thioglycolate or oxidation with performic acid*» - Journal of American Leather Chemist Assoc.; Vol.81; pp.331-337. (1986).
- [175] I.J. O'Donnell, E.F. Woods,: «*A physico-chemical study of the soluble protein from peracetic acid-oxidized wool* » International Wool Textile Research Conference- Australia, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization; Vol.B; pp.71-85. (1955).
- [176] S. M. Martelli, J. B. Laurindo: «*Chicken Feather Keratin Films Plasticized with Polyethylene Glycol*», (2012).
- [177] J. Barone: «*New Uses for Animal Bi-Products* » Agricultural Outlook Forum (2006).
- [178] Torben Lenau, «*Material Biopolymers*»; Design inSite.

Bibliographies

- [179] J. R. Barone, W. F. Schmidt, C. F.E. Liebner: «*Compounding and molding of polyethylene composites reinforced with keratin feather fiber*»; Composites Science and Technology, (2005).
- [180] J. R. Barone , W. F. Schmidt: «*Polyethylene reinforced with keratin fibers obtained from chicken feathers*»; Composites Science and Technology (2004).
- [181] CG2 NanoCoatings Inc. «Polymer Reinforcement»; (2007).
- [182] A. Aluigi, C. Vineis, A. Ceria , C. Tonin: «*Composite biomaterials from fibre wastes: Characterization of wool–cellulose acetate blends*»; Composites: Part A (2008).
- [183] E. Jin, N. Reddy, Z. Zhu, Y. Yang: «*Graft Polymerization of Native Chicken Feathers for Thermoplastic Applications*»; Journal of Agricultural and Food Chemistry (2011).
- [184] A. A. Gharehghajji, A. Rajabimehr, A Zadhoush: «*Fabrication of Composite Nanofiber Yarn Produced from PA and Wool Nanoparticles*»; 7th International Conference - TEXSCI (2010).
- [185] J. G. Rouse, M. E. Van Dyke; «*A Review of Keratin-Based Biomaterials for Biomedical Applications*; Materials (2010).
- [186] D. B. Chrisey, A. Piqué, R. A. McGill, J. S. Horwitz, B. R. Ringeisen, Chem. Rev. 103 (2003).
- [187] «Organic light emitting devices: a survey, Ed: J. Shinar Springer, Berlin, (2004).
- [188] Y. Tsuboi, M. Goto, A. Itaya, «*Thin film formation of a protein by laser ablation deposition technique*», Chem. Lett. 6 pp521-522(1998).
- [189] J.E. Andrew, P.E. Dyer, D. Foster, P.H. Key, «*Direct etching of polymeric materials using an xenon monochloride laser*, Appl. Phys. Lett. 43 pp717-719 (1983).
- [190] H.H.G. Jellinek, R.J. Srinivarsan, «*Theory of etching of polymers by far-ultraviolet high intensity pulsed laser and long term irradiation*», J. Phys. Chem. 88 pp3048-3051(1984).
- [191] Y. Tsuboi, N. Kimoto, M. Kabeshita, A. Itaya, «*Pulsed laser deposition of collagen and keratin*», J. Photochem. Photobiol. A 145 pp209-214 (2001).
- [192] J. M. Cardamone: «*Investigating the microstructure of keratin extracted from wool: Peptide sequence (MALDI-TOF/TOF) and protein conformation (FTIR)*». Journal of Molecular Structure 969 pp 97–105 (2010).
- [193] J. M. Cardamone, A. Nuñez, R. A. Garcia, M. Aldema-Ramos: «*Characterizing Wool Keratin*» Research Letters in Materials Science Volume, Article ID 147175, pp5 (2009).
- [194] K. El-Nagar, S. M. Saleh, A. R. Ramadan: «*Utilization of feather to improve the properties of the Egyptian cotton fabrics*» journal of textile and apparel, technology and management volume 5 pp 12 (2006).

Bibliographies

- [195] E. Wojciechowska, A. Włochowicza, M. Wysocki, A. Pielesza, A. Weselucha-Birczynska: «*The application of Fourier-transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy (FTR) to the evaluation of structural changes in wool fibre keratin after deuterium exchange and modification by the orthosilicic acid*» *Journal of Molecular Structure* 614, pp355–363(2002).
- [196] M. MURILLO MURILLO, « *Caractérisation de l'Effet d'un Traitement au Peroxyde d'Hydrogène sur une Boue Application à la Réduction de la Production de Boue* », Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, (2004).
- [197] J.D. Leeder: «*The cell membrane complex and its influence on the properties of the wool fibre*» *Wool Science Review* 63, 3-35(1986).
- [198] P.B. Brady: «*Diffusion of dyes in natural fibres*», *Review of Progress in Coloration and Related Topics* 22, 58-78(1992).
- [199] K. Schafer: «*Microscopical investigation of the diffusion of dyestuffs into keratin fibres*», *Wool Technology and Sheep Breeding* 42, 59-82(1994).
- [200] M.L. Anson, K. Bailey, J.T. Edsall: «*Advances in protein chemistry*» Volume 10 Academic press Inc., New York, (1954).
- [201] C. PARIS: «*Méthodologies spectroscopiques pour l'étude de matériaux: objets du patrimoine de la fin du 19^{ème} au début du 20^{ème} siècle*» Thèse de Doctorat, Université PARIS 6 (2004).
- [202] J. Grdadolnik, Y. Maréchal: «*Bovine serum albumin observed by infrared spectrometry. I. Methodology, structural investigations and water uptake*», *Biopolymers* 40-53 (2001).
- [203] J. Grdadolnik, Y. Maréchal: «*Bovine serum albumin observed by infrared spectrometry. II. Hydratation mechanisms and interaction configurations of embedded H₂O molecules*», *Biopolymers* 54-67(2001).
- [204] L. S. Bernner, M. Garry, C. S. Tomosa : «*A measurement of human hair oxidation by fourier transformation infrared spectroscopy*», *journal of forensic sciences* , 13, pp 420-426. (1985).
- [205] M. Joy, O.M. Lewis: «*the use of fourier transform infrared spectroscopy in the study of the surface chemistry of keratin fibers*», *J. Soc. Cosmet. Chem* 13 pp 249-261. (1991).
- [206] A. Vasconcelos, G. Freddi, A. Cavaco-Paulo: «*Biodegradable Materials Based on Silk Fibroin and Keratin*», *Biomacromolecules* ,pp 1299-1305 (2008).
- [207] B.M. Smith, S. Franzen, «*Single-pass attenuated total reflection Fourier transform infrared spectroscopy for the analysis of proteins in H₂O*», *Anal. Chem.* 4076-4080. (2002).
- [208] B.R. Singh: «*Infrared analysis of peptides and proteins. Principles and applications*», ACS symposium series Washington (2000).

Bibliographies

- [209] F. Boulmedais, P. Schwinté, C. Gergely, J.C. Voegel, P. Schaaf, “*Secondary structure of polypeptide multilayer films: An example of locally ordered polyelectrolyte multilayers*”, J. Mol. Struct. 416 pp 133-143. (1997)
- [210] P. Schwinté, J.C. Voegel, C. Picard, Y. Haikel, P. Schaaf, B. Szalontai: «*Stabilizing effects of various polyelectrolyte multilayer films on the structure of adsorbed/embedded fibrinogen molecules: An ATR-FTIR study*», J. Phys. Chem. B 105 pp11906-11916. (2001)
- [211] K. Kaiden, T. Matsui, S. Tanaka: «*A study of the amide III band by FTIR spectrometry of the secondary structure of albumin, myoglobin and γ -globulin*», Appl. Spectrosc. 41 pp180-184. (1987)
- [212] Z. Huang and G. Zhang: «*dentification and Secondary Structure Analysis of a KeratinLike Fibrous Protein Discovered in Ligament of the Bivalve *Siliva radiata**» Biochemistry (Moscow), Vol. 76, No. 11, pp. 12271232 (2011).
- [213] J.L. Bantignies, G. L. Carr, D. Lutz, S. Marull, G. P. Williams, G. Fuchs: «*Chemical imaging of hair by infrared microspectroscopy using synchrotron radiation*». Cosmet. Sci. 51, 73-90 (2000).
- [214] David C, L. D. Chapman: «*Infrared Spectroscopic Studies of Biomembranes and Model Membranes*» Bioscience Reports, Vol. 6, No. pp 22, (1986).
- [215] Y. Ci, T. Gao, J. Dong, X. Kan, Z. Guo: «*FTIR assessment of the secondary structure of proteins in human breast benign and malignant tissues*», Chinese Science Bulletin Vol .44 No (1999).
- [216] R. Huot, G.Y. Roy: «*chimie organique notion fondamentales*», Fiche Education (2011).

ANNEXE

I La Spectrophotométrie

I.1 Principe générale

Un spectrophotomètre est constitué de 4 parties essentielles à savoir:

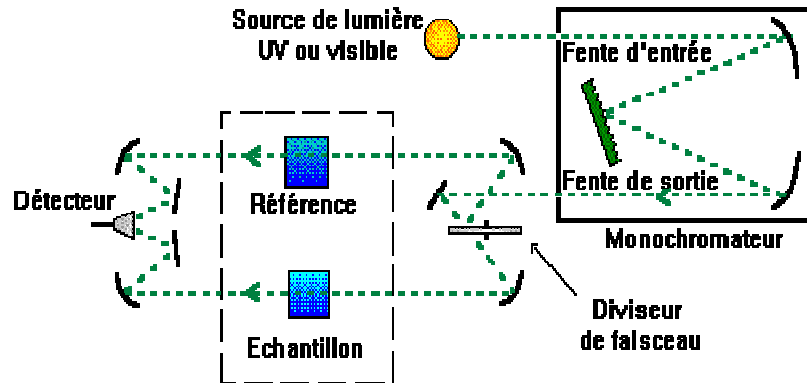


Figure A-1: Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau.

1. source lumineuse

Constituée de:

- Une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine UV (190 à 400 nm avec un maximum d'émission à 652,1nm).
- Une lampe à filament de tungstène pour la région allant de 350 à 800 nm (Visible).
- Une lampe à décharge au xénon utilisée dans le domaine UV et visible. Ce type de lampe est très énergétique. Elle fonctionne sous forme de flash, juste au moment de faire une mesure.

2. Monochromateur

L'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.

3. Compartiment échantillon

Contient l'échantillon, la référence et les accessoires.

4. Détecteur

- **Photodiode**

Lorsqu'un photon rencontre un semi-conducteur, il peut transférer un électron de la bande de valence (niveau énergétique bas) vers la bande de conduction (niveau énergétique haut) en créant une paire électron-trou. Le nombre de paires électrons - trous est fonction de la quantité de lumière reçue par le semi-conducteur qui peut donc être utilisé en tant que détecteur optique.

- **Photomultiplicateur**

Une radiation incidente arrache un électron de la cathode par effet photoélectrique. Cet électron est alors accéléré vers une seconde électrode appelée dynode portée à un potentiel supérieur. L'énergie de l'électron incident est suffisante pour arracher plusieurs autres électrons et ainsi de suite, d'où l'effet multiplicatif. Pour un électron arraché sur la cathode on peut récupérer jusqu'à 10^6 électrons sur l'anode.

Le faisceau issu de la source est envoyé vers un monochromateur puis vers un rupteur qui envoie alternativement le faisceau vers la référence puis vers l'échantillon.

Un système de miroir permet d'envoyer ces deux faisceaux vers le même capteur qui reçoit donc alternativement le faisceau de puissance de référence et le faisceau de puissance P transmis par l'échantillon.

Le signal du capteur est alors traité par un microprocesseur qui permet d'afficher la transmittance, l'absorbance et la réflectance.

II Spectrophotomètre UV-VIS-PIR modèle CARY 500 DE VARIAN

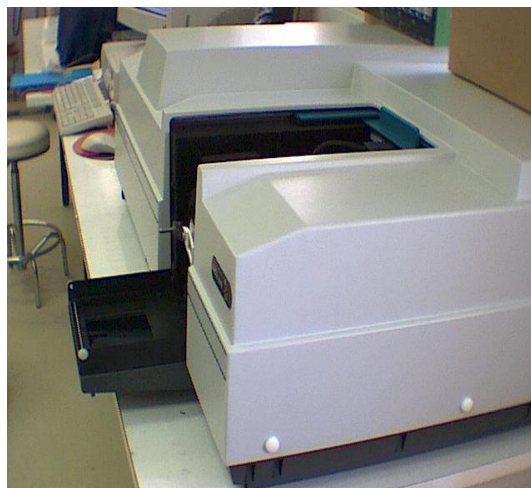


Figure A-2: Spectrophotomètre UV-VIS-PIR modèle CARY 500 DE VARIAN.

Annexe

Le Cary 500 est doté d'un double monochromateur en double faisceaux dont la forme spectrale s'étend de 175 nm à 3300 nm.

Le montage lithrow des monochromateurs réduit le bruit de fond photométrique de la lumière parasite et procure une excellente résolution. Les bandes passantes sont finement contrôlées et varient de 0.01 à 5 nm dans l'UV-Visible et de 0.04 à 20 nm dans le PIR. Cette optique permet aussi des mesures très précises aux faibles niveaux de transmission (signaux de faible intensité).

Le spectrophotomètre Cary 500 est doté de deux détecteurs; l'un est un photomultiplicateur R298 et l'autre est au sulfure de plomb (PbS) de 95 mm² de surface. Il est équipé de deux sources lumineuses; une lampe à arc au deutérium pour les UV et une lampe halogène de tungstène (Visible – PIR).

Le spectrophotomètre est porté par un châssis flottant en aluminium coulé qui isole tous les éléments optiques des vibrations externes.

Le compartiment échantillon de dimension 160 x 433 x 215 mm peut recevoir de grands échantillons notamment des plaquettes de silicium 100 x 100 mm, il y a une purge de l'azote dans toutes les enceintes optiques, ce balayage permet d'éliminer le bruit dans les faibles longueurs d'ondes (< 190 nm).

L'appareil est piloté par un ordinateur équipé du logiciel Cary win UV comprenant les applications suivantes :

- **Scan** : permet la mesure de spectre (Abs/T/R), comme il permet de convertir un spectre: (convert to % T, convert to Abs, convert to % R, convert to Log 1/R), voir exemple Fig. A-2)

- **Advanced Reads** : permet la mesure de la concentration de plusieurs échantillons

- **Concentration** : permet la mesure de la concentration d'un échantillon en solution

- **Simple Reads** : mesure une seule une longueur d'onde

- **Cary Help** : fichier d'aide

- **ADL Shell** : programmation en basic.

Annexe

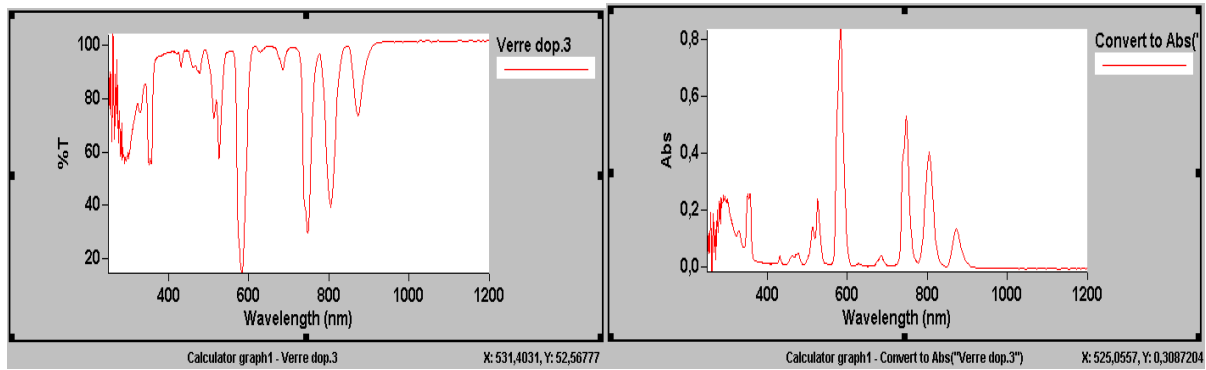


Figure A-3 : Exemple de conversion de spectre de transmission en absorption

Les mesures peuvent être effectuées en mode balayage (spectre) ou monolongueur d'onde. Les fonctions principales sont la transmission, l'absorption et la réflexion. Pour la réflexion deux accessoires importants sont disponibles à savoir:

1. **Une sphère d'intégration** : fonctionne dans la gamme de 250 nm à 2500 nm. C'est un accessoire indispensable aux mesures des propriétés optiques des matériaux (Fig. A-3). Il permet en effet de prendre en compte la totalité de la lumière transmise (ou réfléchi) de façon spéculaire ou diffuse: Les deux sont souvent présentes lorsqu'on a à faire à des matériaux semi-transparents ou opaques.

Cet accessoire se place au niveau du compartiment échantillon; Il est constitué de deux demi sphères jointes (115 mm de diamètre) recouvertes intérieurement d'une couche très réfléchissante. Les détecteurs sont positionnés à l'intérieure de la sphère

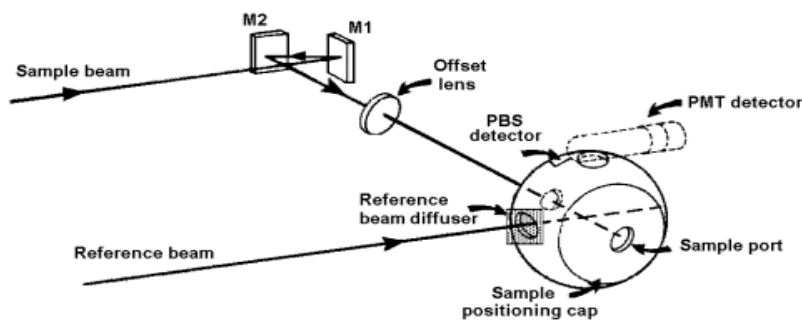


Figure : A-3 Schéma Optique de la sphère intégrante