

Étude et caractérisation des fibres kératinique obtenues par hydrolyse alcaline de la laine du mouton

Hayat HAMOUCHE¹, Said MAKHLOUF², Mourad LAGHROUCHE¹

1. Université Mouloud Mammeri, Laboratoire d'Analyse et de Modélisation des Phénomènes Aléatoires (LAMPA). Faculté du Génie Electrique et Informatique, Département d'Electronique, BP no 17 RP 15000 Tizi-Ouzou Algérie.
2. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Laboratoire de Mécanique, Structures et Énergétique (L.M.S.E). Faculté du Génie de la Construction, Département de Génie Mécanique Po Box 17 RP 15000, Tizi-Ouzou, Algérie.

Résumé- Les polymères d'origine naturelle présentent des caractéristiques chimiques et physiques qui en font d'eux des partenaires très présents dans de nombreux domaines industriels tels que l'agro-alimentaire, l'industrie pharmaceutique, la médecine ou le cosmétique... Les fibres de laine, constituées principalement de matière kératinique, possèdent des propriétés intéressantes et sont utilisées depuis des décennies comme fil textile. La mise au point du film présente un intérêt dans le domaine biomédical (tissus antibactériens), biotechnologique (couche mince), ainsi que dans le développement de nouveaux biocomposites. Les films de kératine sont obtenus par hydrolyse alcaline de laine de mouton. Les films obtenus sont hydrophiles, capables d'adsorber des molécules d'eau sans se dissoudre. Les images MEB réalisées sur ces films de kératine montrent que ces derniers présentent un aspect plastique. Les spectres FT-IR montrent l'existence de trois bandes (amide I, amide II, amide III) indiquant que les films sont constitués de protéine qui est la kératine. Les résultats obtenus dans ce travail confirment l'intérêt des films obtenus par hydrolyse alcaline de laine de mouton pour des applications dans le domaine industriel comme par exemple la détection de l'humidité, avec le souci de préserver l'environnement.

Mots clés: kératine, laine, protéine fibreuse, biopolymère.

I. Introduction

La nature est si bien faite et elle a créé des matériaux avec des propriétés mécaniques, thermiques, diélectriques ou phoniques surprenantes qui n'ont pas souvent été exploitées dans toutes leurs potentialités. De nos jours, les chercheurs en sciences des matériaux s'intéressent à de nouvelles sources de fibres comme alternative aux fibres minérales ou synthétique traditionnellement utilisées pour renforcer les matrices de matériaux composites.

Le choix de ce renforcement par des fibres naturelles ne rentre pas uniquement dans le souci d'écologie environnementale mais surtout en raison des propriétés tant physicochimique que mécaniques intéressantes que certains matériaux présentent.

C'est pour toutes ces raisons qu'un effort important est de nos jours consenti par les scientifiques pour essayer de trouver un nouveau matériau à partir des protéines qui serait hydrophile et capable d'absorber de l'eau sans se dissoudre. Ce sont des matériaux à base de kératine, protéine fibreuse contenue dans la laine, les plumes, les cheveux, les cornes et les sabots [1,2]. La kératine est une protéine fibreuse très particulière et parmi les polymères semi cristallins [2], possédant de nombreux ponts disulfures, impliquant une grande quantité de

Corresponding author: Hayat HAMOUCHE,
Research field: Laboratoire de technologies avancées en génie électrique
BP no 17 RP 15000 Tizi-Ouzou Algérie.
E-mail: hayat.hamouche15@gmail.com

liaisons covalentes entre les chaînes peptidiques, qui est à l'origine de sa stabilité et sa résistance aux agressions chimiques [3]. Une des propriétés très importante est que la kératine est un matériau hydrophile capable d'absorber des molécules d'eau sans se dissoudre dans l'eau ainsi cette matière est biodégradable et biocompatible [4]. C'est la raison pour laquelle on lui trouve un grand nombre d'applications. La kératine est plus utilisée dans le domaine biomédical [5] et pour la biotechnologie industrielle [6]. Ce matériau peut être une couche active pour la réalisation des biocapteurs, et les capteurs d'humidité ou pour le renforcement des matériaux composites [7,8]. En ajoutant à cela, que la kératine est un matériau isolant et possède la capacité de fixation des particules volatiles pour la filtration de l'air [9] ainsi la possibilité de transformer la laine en éponge [10]. Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la laine comme une matière kératinique de base, la laine fait partie de la famille des fibres protéiques. Elle est composée d'environ 95% de kératine [11].

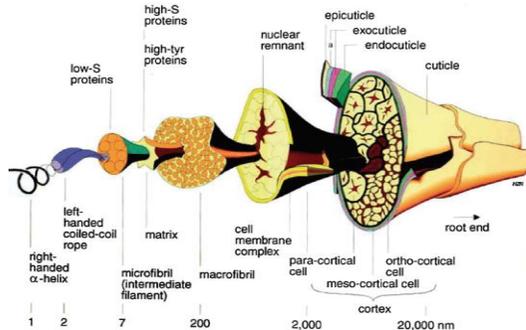
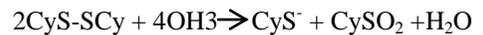


Fig. 1 Structure d'une fibre de laine [10]

La figure (1) présente une fibre de laine. Cette fibre se compose de trois éléments: la cuticule, le cortex et la médulle). La laine pure est très fortement hygroscopique. Elle possède un caractère hydrophobe prononcé en surface, elle absorbe l'eau sous forme vapeur alors que l'eau liquide est repoussée vers l'extérieur de la fibre grâce à la cuticule [12]. Pour extraire la kératine de laine il faut donc appliquer une transformation chimique de celle-ci. Cette transformation a pour but de modifier la structure de la laine et consiste à casser les liaisons intramoléculaires à l'origine de cette stabilité, à savoir les ponts disulfures et les liaisons de moindre énergie comme les

liaisons hydrogènes ou de Van der Waals, sans toucher aux liaisons peptidiques. L'hydrolyse alcaline, comme toute méthode d'hydrolyse, conduit à la rupture de toutes les liaisons peptidiques d'une protéine si la base est forte. L'extraction de la kératine par plusieurs chercheurs s'est faite par des bases de NaOH à faible concentration (0,5 N, 0,1N) [12-13-14]. Cette solution permet la rupture des ponts de cystines.



II. Expérimental

II.1 préparation de la solution de la kératine

La matière kératinique est obtenue par hydrolyse alcaline de laine du mouton après le nettoyage et le découpage de celle-ci en courte fibres.



Fig. 2 a-Solution de NaOH après la filtration, b-solution de la kératine obtenue

L'étape qui suit c'est la solubilisation une masse de 2g de laine est introduite dans 100 ml de solution de NaOH à 2%, à une température de 60°C pendant 3h.

Après filtration avec des filtrats de 200 µm, le produit obtenu (figure2) est rincé abondamment à l'eau distillée pour éliminer les cellules de la cuticule qui ont été détruites dans la solution de NaOH

II.2 Formation des films kératiniques

Nous nous intéressons dans cette partie à la fabrication des films de kératine par la méthode drop casting.

Des gouttes de solution ont été déposées sur des lames de verre nettoyées préalablement avec de l'acétone et du méthanol. Le séchage de la

solution déposée est effectuée dans un four à une température de 50 °C pendant 20 minutes.



Fig.3 Représentation des films de kératine obtenus par hydrolyse alcaline. (a) films de kératine obtenus sur les lames de verres, (b) films de kératine obtenus dans les boîtes pétri, (c) des films détachés de lames de verre après immersion dans l'eau.

II. Résultats et discussions

Premièrement, nous avons constaté l'apparition de la couleur jaune indiquant que la solution NaOH a attaqué les fibres de laine et cette couleur provient des acides aminés gras existants à la surface de la cuticule. Après filtration des solutions les gels obtenus se présentent sous forme gélatineuse avec

l'existence de quelques fibres gonflées non éclatées (figure 2). Après le séchage, les films de kératine obtenus sont opaques, fragiles et cassants (figure 3), les films de kératine adhèrent sur les lames de verre (figure 2-a), par contre les films déposés dans les boîtes de Pétri figure 2-b) se détachent facilement

III.1 Caractérisation de laine et des films

Les clichés MEB renseignent sur quelques détails de l'état de surface des fibres de laine. Celle-ci présente des écailles sur la cuticule, l'image MEB (figure 4) montre l'existence des fibrilles dans les zones cassées sous l'action du découpage.

L'analyse au MEB des films préparés (figure 5) montre que la surface des films obtenus ne ressemble pas à celle des fibres initiales de laine. Les images montrent une surface poreuse et des fibres lisses ne comportent pas d'écailles en surface. L'agrandissement montre l'apparition des cristaux dans la partie interne des microfibrilles.

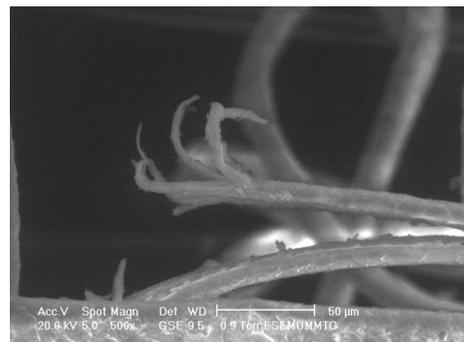


Fig. 4 Image MEB des fibres de laine découpées

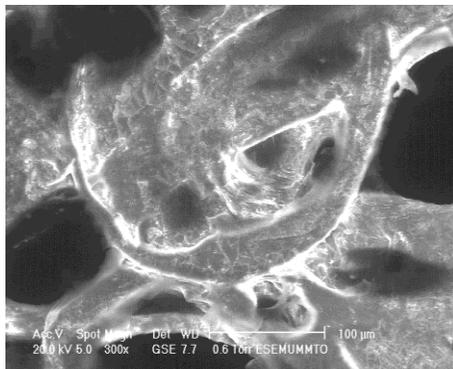
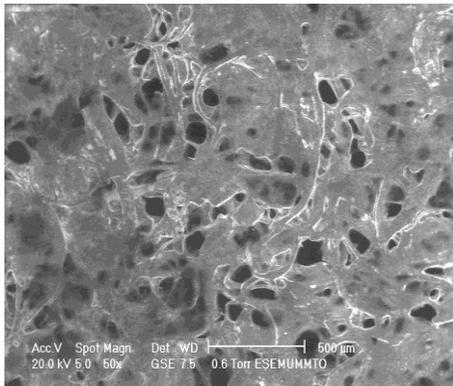


Fig 5 Image MEB d'un film kératinique obtenu par hydrolyse NaOH 2%.

III.2. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La poudre de laine et les films élaborés ont été également caractérisés par la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR). Les spectres en mode absorbance sont représentés sur la figure 8. Il existe trois bandes d'absorption d'amides [14] :

Amide I (1600 cm^{-1} - 1700 cm^{-1}), on observe deux pics à 1654 cm^{-1} et à 1639 cm^{-1} et un autre pic de faible intensité environ à 1620 cm^{-1} pour la laine non traitée. Le spectre du film obtenu par hydrolyse alcaline de la laine, on observe un pic autour de 1650 cm^{-1} et un pic autour de 1631 cm^{-1} . L'apparition de deux pics à 1654 cm^{-1} dans la laine non traitée désigne l'hélice α .

Ce qui explique que le film conserve cette structure à 1950 cm^{-1} . L'apparition de deux pics entre 1620 et 1639 cm^{-1} pour la laine non traitée indique la présence de la structure secondaire en feuillet β , le film conserve cette structure à 1631 cm^{-1} avec une faible intensité [15].

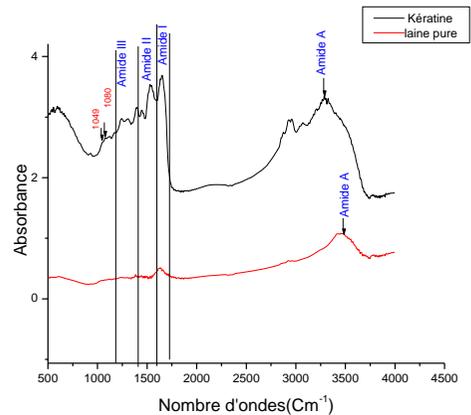


Fig.5 FTIR de la poudre et du film kératinique

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

Une bande à 1442 cm^{-1} apparaît avec la même intensité dans les deux courbes caractéristiques de CH_2CH indique que le squelette carboné du polypeptide n'est pas dégradé lors de l'extraction de kératine. La bande de l'Amide III à $[1200\text{ cm}^{-1}$ - $1300\text{ cm}^{-1}]$ est de très faible intensité. Elle est attribuée principalement aux vibrations de C-N couplées aux vibrations dans le plan N-H

IV. Conclusion

La préparation des films de kératine a été effectuée à partir de la laine pure par un traitement alcalin. Les films obtenus sont opaques et cassants. Pendant l'extraction de la kératine de laine par hydrolyse alcaline, les ions Na^+ et OH^- pénètrent dans les fibres de laine par les interstices entre les écailles de la cuticule et les détruisent puis les diffusent dans le complexe cellulaire membranaire qui fait libérer les cellules du cortex et de la matrice.

Les images MEB montrent que les films minces présentent des surfaces poreuses, lisses, d'aspect plastique et les fibres ne comportent pas d'écailles en surface. L'agrandissement

montre l'apparition des cristaux dans la partie interne des microfibrilles.

L'analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) montre l'existence de trois bandes (amide I, amide II, amide III) indiquant que les films sont composés de protéine qui n'est autre que de la kératine

Reference

- [1] Jie Fan, Tang-Da Lei, Jia Li, Pie.-Yu Zhai, Yong.-Heng Wang, Fu.-Yuan Cao, Yong Liu, High protein content keratin/poly (ethylene oxide) nanofibers crosslinked in oxygen atmosphere and its cell culture, *Mater. Des.*, vol. 104, p. 60-67, Août (2016).
- [2] JACQUES Christophe, Étude de la valorisation des déchets d'origines kératiniques par voie thermomécano-chimique en vue de l'obtention de filament continu : cas spécifique de la laine, *Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (2003)*.
- [3] T. Kornilowicz owalska, J. Bohacz, Biodegradation of keratin waste: Theory and practical aspects, *Waste Management 31 (2011) 1689-1701*.
- [4] A. Shaabani, Z. Hezarkhani, E. Badali, Wool supported manganese dioxide nano-scale dispersion: a biopolymer based catalyst for the aerobic oxidation of organic compounds, *RSC Advances 5 (2015)*.
- [5] Jie Fan, Tong-Da Lei, Jia Li, Pei-Yu Zhai, Yong-Heng Wang, Fu-Yuan Cao, Yong Liu, High protein content keratin/poly (ethylene oxide) nanofibers crosslinked in oxygen atmosphere and its cell culture, *Materials and Design 104 (2016) 60-67*
- [6] M. Mahbul Hassan, J. Robert McLaughlin, Formation of Poly(methyl methacrylate) Thin Films onto Wool Fiber Surfaces by Vapor Deposition Polymerization, *ACS Applied Material and interface (2013)*
- [7] Jiang Yuan, Zhi-Cai Xing, Suk-Woo Park, Jia Geng, Inn-Kyu Kang, *Fabrication of PHBV/Keratin Composite Nanofibrous Mats for Biomedical Applications*, *Macromolecular Research*, Vol. 17, No.11, pp580-855 (2009).
- [8] A. Aluigi, C. Vineis, A. Ceria, C. Tonin, Composite biomaterials from fibre wastes: Characterization of wool-cellulose acetate blends, *Composites: parts A39 (2008) 126-132*
- [9] Xiuling Fan, Value, added products from chicken feather fibers and protein, *Thèse de Doctorat, université de Auburn, (2008)*.
- [10] Akira Tachibana, Yasunari Furuta, Hideyuki Takeshima, Toshizumi Tanabe, Kiyoshi Yamauchi, Fabrication of wool keratin sponge scaffolds for long-term cell cultivation, *Journal of Biotechnology 93 (2002)*.
- [11] M. C Jeanette, Alberto Nu nez, A. G. Rafael, Mila Aldema-Ramos, Characterizing Wool Keratin, *Research Letters in Materials Science (2009)*.
- [12] J. McKittrick, P.-Y. Chen, S. G. Bodde, W. Yang, E. E. Novitskaya, M. A. Meyers, The Structure, Functions, and Mechanical Properties of Keratin, *JOM*, vol. 64, no 4, p. 449-468, April (2012).
- [13] M. M. Jeanette, Investigating the microstructure of keratin extracted from wool: Peptide sequence (MALDI-TOF/TOF) and protein conformation (FTIR), *Journal of Molecular Structure 969, USA (2010)*.
- [14] A. Patrucco, M. Zoccola, R Consonni, C. Tonin, Wool cortical cell-based porous films, *Textile Research Journal*, 18 September (2013).
- [15] Elżbieta Wojciechowska, Andrzej Włochowicz, Marian Wysocki, Anna Pielasza, Aleksandra Weselucha Birczyńska, The application of Fourier-transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy (FTR) to the evaluation of structural changes in wool fiber keratin after deuterium exchange and modification by the orthosilicic acid, *Journal of Molecular Structure, September (2002)*.