# Caractérisation thermique de la cire d'abeille et des matériaux à changement de phase biosourcés (Bio-MCP)

# Mohamed Salah DJENANE<sup>1,2, \*</sup>, Mourad REBAY<sup>1</sup>, Yacine KABAR<sup>2</sup>, Françoise BERZIN<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Université de Reims Champagne-Ardenne, ITheMM / Faculté des Sciences, 51687 Reims

<sup>2</sup> Ecole Nationale Polytechnique de Constantine, LMSEA/ Ecole Polytechnique de Constantine, BP 75, Nouvelle ville RP, Constantine, Algeria.

<sup>3</sup> Université de Reims Champagne-Ardenne, UMR FARE, 2 Esplanade Roland Garros, 51686 Reims \*(auteur correspondant : moahmed-salah.djenane@etudiant.univ-reims.fr)

Résumé - Cette étude vise à fournir une caractérisation thermophysiques de différents matériaux à changement de phase (MCP) biosourcés en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage, la viscosimétrie, la pycnométrie et les mesures de conductivité. Les matériaux à changement de phase biosourcés (bio-MCP) constituent des alternatives écologiques et durables aux MCP synthétiques traditionnels qui sont souvent dérivés de sources pétrochimiques non renouvelables. Trois échantillons (MCP1, 2 et 3) ont été élaborés à partir de différentes compositions de la cire d'abeille, et d'huiles de ricin, d'olive, d'amende et de soja. Les résultats ont montré que le MCP1, MCP2 et MCP3 ont des points de fusion relativement faibles par rapport à la cire d'abeille. De plus, la température à laquelle la fusion du MCP1 commence est d'environ 27°C, ce qui le rend potentiellement plus adapté à des applications de gestion thermique telles qu'on en trouve dans le bâtiment et les systèmes de conversion de l'énergie solaire. Aux incertitudes de mesures près, la conductivité thermique en phase solide est peu sensible au changement de la composition. Cependant, les viscosités sont fortement dépendantes de la composition, notamment dans la zone pâteuse (entre l'état solide et l'état liquide) et pour les faibles taux de cisaillement. Il a été montré que le modèle de Carreau-Yasuda concorde bien avec les résultats de la mesure de la viscosité (erreur inférieure à 2%). Un nouveau modèle est proposé pour décrire la chaleur spécifique dans les trois phases de nos échantillons, y compris la phase pâteuse.

#### Nomenclature

$C_p$	Chaleur spécifique, J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	$\rho$ masse volumique, kg.m <sup>-3</sup>					
$\Delta y$	différence de chaleur, mW	κ conductivité thermique, W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>					
$H_r$	vitesse de chauffe, K.min <sup>-1</sup>	Abréviations					
т	masse de l'échantillon, mg	MCP matériau à changement de phase					
$L_{f}$	chaleur latente de fusion, J/g	DSC Differential Scanning Calorimetry					
Т	température, °C	TPS Transient Plane Source					
Symł	poles grecs	ASTM American Society for Testing	and				
μ	Viscosité dynamique, Pa.s	Materials					

# 1. Introduction

Les matériaux à changement de phase (MCP) ont fait l'objet d'une attention croissante ces dernières années en raison de leur potentiel de stockage d'énergie et de régulation thermique. Les MCP biosourcés élaborés à partir de matériaux naturels tels que la cire d'abeille ou les huiles végétales sont particulièrement intéressants car ils sont renouvelables, biodégradables et ont une faible toxicité, ce qui en fait des alternatives intéressantes aux MCP synthétiques.

La caractérisation thermophysique de ces nouveaux matériaux à changement de phase est très importante pour comprendre comment le matériau se comporte lorsqu'il sera soumis à différentes conditions de température et de flux de chaleur. Les lois et modèles qui en découlent seront implémentés dans les modèles numériques afin de décrire de façon fine les quantités d'énergie mises en jeu lors du stockage/déstockage thermique, ainsi que les phénomènes de convection qui apparaissent dans la zone liquide.

Différentes études se sont intéressées à la mesure de la température et la chaleur latente de fusion, la viscosité, la chaleur spécifique ainsi que la masse volumique des MCP biosourcés. Les études décrites dans [1], [2], [3] et [4] ont utilisé la DSC pour étudier la propriétés de la cire d'abeille, y compris son point de fusion, sa chaleur spécifique, sa chaleur latente de fusion, et son potentiel en tant que MCP. Elles ont permis de démontrer la pertinence de la cire d'abeille en tant que MCP et ont fourni des informations importantes sur son comportement thermique. Elles ont notamment mis en évidence l'étendue de la zone de fusion (entre 30 et 65°C). Fazina et al. [5] et L. Boussaba et al. [6] ont utilisé la viscosimétrie pour étudier le comportement rhéologique des huiles végétales, telles que leur viscosité, leur taux de cisaillement, leur dépendance à la température, ainsi que l'impact de divers additifs sur leur viscosité. R. Andrzejczyk et al. [7] ont étudié la viscosité de l'huile de coco. Cependant, A. Bucio et al. [1] ont étudié la viscosité des cires d'abeille, de Candelilla et de paraffine. S. Wi et al. [2], ont étudié la viscosité de la cire de palme et la cire de soja. Ils ont tous montré la difficulté de la détermination précise de la viscosité dans la zone pâteuse et n'ont effectué cette mesure qu'à une seule valeur du taux de cisaillement. En ce qui concerne la mesure de la densité des MCP biosourcés, de nombreux auteurs, comme [1] et [8], ont utilisé la pycnométrie. Dans ces études, les auteurs ont également utilisé une source plane transitoire ou TPS pour mesurer la conductivité thermique.

Les études antérieures se sont intéressées aux MCP naturels bruts, qui dépendent par conséquent de la géologie et du climat de la région où ils sont cultivés. Aussi elles donnent souvent des résultats incomplets par rapport à la dépendance de la température, au taux de cisaillement ou aux changements d'aspects des différents matériaux testés. Outre la caractérisation thermophysique des matériaux MCP naturels de base, nous proposons ici les résultats de la caractérisation à différentes températures de trois compositions élaborées à partir de la cire d'abeille, et d'huiles de ricin, d'olive, d'amende et de soja à différentes proportions, Nous avons choisi ces matériaux de base en raison de leur abondance en Algérie. Les MCP pourront être utilisés pour le refroidissement de différents systèmes tels que les capteurs photovoltaïques, les murs de bâtiment ou encore les batteries Li-ion..

# 2. Matériaux, Matériels et Méthodes

# 2.1. Matériaux

Dans cette étude, cinq matériaux de base ont été utilisés pour créer le matériau à changement de phase biosourcé : l'huile d'olive, l'huile de ricin, l'huile d'amande, l'huile de soja et la cire d'abeille. La cire d'abeille et toutes les huiles utilisées dans cette étude provenaient de la même ferme à Constantine, en Algérie. Cela garantissait que les matériaux avaient des caractéristiques constantes et aidait à minimiser la dispersion des échantillons. L'utilisation de matériaux d'origine locale offre également la possibilité d'augmenter la production du MCP biosourcé à l'avenir.

Trois MCP biosourcés ont été choisis, parmi une dizaine, pour leur stabilité et facilité de mélangeage. Leurs compositions sont détaillées dans le tableau 1. Ces proportions ont été atteintes après de nombreux tests de mélangeage afin de garantir une homogénéité et d'éviter la sédimentation.

Composition	MCP1	MCP2	MCP3
Huile d'olive [%V]	40	35	15
Huile de ricin [%V]	30	20	20
Huile de soja [%V]	0	20	40
Huile d'amande [%V]	10	0	0
Cire d'abeille [%V]	20	25	25

Tableau 1. Composition volumétrique de MCP1, MCP2 et MCP3.

# 2.2. Méthodes

# 2.2.1. DSC

Nous avons utilisé le calorimètre différentiel à balayage (Maia F3-200) afin de mesurer la température et l'enthalpie de fusion ainsi que la capacité thermique spécifique. Un échantillon d'environ 12 mg a été scellé dans un creuset en aluminium qui a été placé dans le « four » de la DSC avec un creuset vide comme référence. La température a varié de 5 à 100 °C à une vitesse de 10 K/min comme suggéré par la norme ASTM D4419-90. Nous avons maintenu la température à 100°C pendant 5 minutes, puis le processus de refroidissement a été lancé à la même vitesse pour évaluer les températures de fusion et de cristallisation. Les températures de fusion et chaleurs latentes sont données dans la Figure 1.

#### 2.2.2. Viscosité apparente

La viscosimétrie rotationnelle est la méthode la plus courante pour mesurer la viscosité dynamique d'un matériau à changement de phase. Elle a été employée dans les papiers [1], [5], [7] pour la mesure de la viscosité en phase liquide. De nombreux autres travaux, comme [3], ne faisaient varier que le taux de cisaillement et fixaient la température à une valeur supérieure à la température de fusion.

Dans la présente étude, nous avons utilisé le viscosimètre HAAKE à cylindres tournants. Le taux de cisaillement a été varié de 0,1 à 1000 s<sup>-1</sup> et la température de -10 à 100°C.

### 2.2.3. Conductivité thermique

Nous avons utilisé la méthode de source plane transitoire décrite par Gustavsson et al. [9] (TPS, C-Therm) pour mesurer la conductivité thermique de nos échantillons à la température ambiante en phase solide (20-22°C). Il a été démontré dans [6] et [8] que la conductivité thermique des MCP est peu dépendante de la température sur une plage spécifique autour de la température de fusion. Des mesures en phase liquide seront entreprises afin de vérifier ce résultat.

# 3. Résultats et discussion

#### 3.1 Température de fusion et chaleur latente de fusion

Les résultats de l'analyse thermique sont présentés dans le tableau 2, ils montrent que les MCP à base de cire d'abeille et d'huiles végétales ont des points de fusion et des besoins en énergie thermique inférieurs à ceux de la cire d'abeille naturelle. Le matériau MCP1 a la

température de début de fusion la plus basse  $(24^{\circ}C)$ , ce qui en fait un matériau potentiellement approprié pour les applications dans le bâtiment ou la gestion de capteurs solaire PV...). Le MCP3 admet le point de fusion et la chaleur latente de fusion les plus élevés parmi les MCP étudiés. Sa courbe DCS est la plus étendue (Figure 1). Il apparait clairement sur cette figure que les matériaux organiques composés ont une plage relativement étendue pour le changement de phase (qui peut atteindre une trentaine de degrés). En l'occurrence ici, les MCP sont composés de différents mélanges d'huiles (avec les points de fusion compris entre 18 et 28°C) mais également de la cire d'abeille, qui présente une zone de fusion, elle même étendue entre 43 et 68°C. Le pic de fusion de la cire d'abeille testée est égal à 61,8 °C, il est très proche de celui donné par Muhammad Amin et al. [3] (62°C) et celle de A. Dinker et al. [4], qui donne 60°C.



Figure 1. Courbes DSC de	: (a) la cire d'abeille,	(b) MCP1, (c) I	MCP2 et (d) MCP3
--------------------------	--------------------------	-----------------	------------------

		Chauf	fage		Refroidissement			
Matériaux	T_onset	T_peak	T_off	L_f	T_onset	T_peak	T_off	L_f
	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]	[°C]	[°C]	[°C]	[J/g]
MCP1	43,1	50,97	62,3	19,97	27,57	43,23	53,43	-18,88
MCP2	37,25	51,35	61,2	29,06	25,25	44,05	53,9	-25,77
MCP3	38,3	52,7	63,1	33,51	31,2	45,95	55,55	-29,99
Cire d'abeille	46,6	61,8	68	181,6	35,6	49,9	58,2	-165,9

Tableau 2. Températures de début (Onset), de pointe max (Peak), de la fin de fusion (Offset ou End) et les chaleurs latentes de fusion pour le processus de chauffage et de refroidissement

5 à 6 mesures ont été effectuées sur chaque échantillon, elles donnent un écart qui ne dépasse pas 1.1°C sur la température pic de fusion et une incertitude relative sur l'enthalpie de changement de phase inférieure à 2.6%. Ceci montre une stabilité de ces matériaux après différents cycles de chauffage/refroidissement, ainsi qu'une répétabilité acceptable des mesures. Aux incertitudes de mesures près, ces mêmes résultats ont été également obtenus avec une vitesse de chauffe de 5K/min. Des essais avec des vitesses plus faibles sont en cours. Ils devraient permettre d'ajuster les résultats de la mesure en fonction de la vitesse de chauffe.

#### 3.2 Chaleur spécifique apparente

La chaleur spécifique apparente a été évaluée à différentes températures à partir des courbes DSC en utilisant l'expression suivante ([3], [4]; [8]) :

$$c_p = \frac{\Delta y}{H_r \cdot m} \tag{1}$$

où  $H_r$ : Vitesse de chauffe, m : masse de l'échantillon,  $\Delta y$  : la différence entre l'ordonnée à l'origine de la courbe de référence H-T et la courbe de mesure de l'échantillon. Le tableau 3 donne les valeurs de Cp apparent des phases solides et liquides des MCP. Il est à noter que pour chaque matériau, la valeur de la chaleur spécifique apparente dans la région solide est supérieure d'environ 15 à 20% à celle de la phase liquide. La cire d'abeille a une chaleur spécifique apparente relativement élevée car c'est une substance naturelle dense, elle contient de nombreuses liaisons chimiques qui doivent être rompues pour que la température augmente.



Figure 2. Cp apparent de la cire d'abeille, MCP1, MCP2 et MCP3 Vs. la température

La Figure 2 représente l'évolution de la chaleur massique avec la température. Nous avons cherché la meilleure régression pour approcher les résultats expérimentaux. Le modèle (2-3) est un nouveau modèle, que nous proposons sur toute la plage de température (de 15 à 100°C). Il couvre aussi bien les phases solide, liquide et pâteuse, sans discontinuité sur la zone de fusion. Il est issu de ceux qui sont généralement utilisés dans les logiciels de CFD [11], et qui permettent une évolution continue de la fonction Cp (T) afin d'éviter les discontinuités qui engendrent les divergences du calcul numérique. Le modèle est décrit par les expressions suivantes :

$$C_{p}(T) = c_{p,l} + \frac{S(T) + \frac{c_{p,s} - S(T)}{1 + e^{T - 20}} - c_{p,l}}{1 + e^{T - 100}}$$
(2)

$$S(T) = S_0 + \sum_{k=0}^{d} s_k \sin\left(q_k + \frac{T + 273.15}{p_k}\right)$$
(3)

Où

 $C_{p,l}$  est la chaleur spécifique apparente de la phase liquide,  $C_{p,s}$  est celle de la phase solide. S<sub>0</sub>, s<sub>k</sub>, p<sub>k</sub> et q<sub>k</sub> sont des coefficients d'interpolation pour l'ajustement du modèle. Le tableau 3 résume les paramètres du modèle, et le tableau 4 représente les écarts maximums et écarts relatifs avec les résultats de la mesure. Les coefficients d'interpolation sont donnés pour le MCP1 dans le tableau 5. Les écarts relatifs varient de 0,25 % pour le MCP1, à 3% pour la cire. Ils montrent que le modèle permet de décrire avec une bonne approximation l'évolution de Cp(T).

	C <sub>p, s</sub>	C <sub>p,1</sub>	$S_0$
Cire	1602	1549	1549
MCP1	2454	2380	2500
MCP2	2461	2071	2500
MCP3	2576	2412	2500

		MCP1	
k	Sk	$q_k$	$p_k$
0	963	206.9	22.1
1	456.9	90	7.4
2	188.8	43.62	4.2
3	61.8	19.18	2.8
4	16.5	6.95	2.1
5	4.9	4.26	1.7

Tableau 5. Les coefficients de S(T) du modèle du Cp(T)

Tableau 3. Les paramètres du modèle Cp (T)

	Ecart	Ecart
	max.	relatif
	[J/kg K]	[%]
Cire	166	3
MCP1	7	0.25
MCP2	34	1.2
MCP3	18	0.5

Tableau 4.	Les	écarts	maximums	et relatifs	du	modèle	Cp	(T)	avec
			les résu	iltats					



# Figure 3. Viscosité dynamique de différentes huiles et cire d'abeille en fonction de la température



Figure 4. Viscosité dynamique du MCP1, MCP2 et MCP3 en fonction de la température

Les figures 3 et 4 montrent qu'à mesure que la température augmente, la viscosité dynamique du matériau à changement de phase devient de moins en moins dépendante du taux de cisaillement. Cette tendance suggère que lorsque la température du matériau augmente au-dessus de sa température de fusion, le matériau devient moins affecté par les changements de taux de cisaillement. Cela pourrait être dû au fait qu'à mesure que le matériau devient fluide, la structure moléculaire du matériau se décompose, le rendant moins résistant à

#### 3.3 Viscosité

la déformation. Le comportement global de ces matériaux est l'amincissement par cisaillement; d'après la figure 4, les 3 échantillons ont des viscosités très proches et le même comportement pour les températures supérieures à 60°C. La température inférieure à 60°C des trois matériaux à changement de phase correspond à la zone pâteuse, où la viscosité est fortement dépendante du taux de cisaillement. L'étude de répétabilité/reproductibilité dans cette zone a montré un écart type qui peut atteindre 30% pour les taux les plus faibles. La viscosité des MCP dans la zone dite pâteuse s'est avérée affectée par le degré d'adhérence aux parois du cylindre, qui peut être influencé par des facteurs tels que la rugosité de surface des cylindres. Le modèle de Carreau-Yasuda donne la meilleure régression pour les mesures. Il reflète la dépendance aux deux paramètres, la température et le taux de cisaillement.

$$\mu(T,\dot{\gamma}) = aT^{b} \cdot \left( m_{1} + (m_{0} - m_{1}) \left[ 1 + \lambda (\dot{\gamma} + E)^{A} \right]^{B} \right)$$

$$\tag{4}$$

Les paramètres a, b, A, B, m0, m1 et  $\lambda$  ont été déterminés pour chaque matériau. A titre d'exemple, les coefficients pour le MCP1 sont donnés dans le tableau suivant :

	a	b	А	В	$m_0$	$m_1$	λ	
MCP1	6.614	-1.5	-0.35	25	1.1	0.1	0.09	

Tableau 6. Les coefficients du modèle de la viscosité dynamique du MCP1

### 3.4 Masse volumique

La masse volumique a été mesurée selon la norme ASTM D854, décrite par D. Kumar et al. [10]. Comme le montre la figure 5, MCP1 semble être plus dense que les deux autres, et le MCP2 et MCP3 ont approximativement la même densité. Dans la zone pâteuse, la densité de tous les MCP diminue linéairement avec l'augmentation de la température.



MCP1 MCP2 MCP3 ρ ρ ρ Т°С T°C T°C [kg/m<sup>3</sup>]  $[kg/m^3]$  $[kg/m^3]$ 60 888 110 857 880 65 902 45 65 884 50 891 50 45 894 30 918 893 23 924 21 913 40 899 26 908

*Figure 5. Masse volumique en fonction de la température et ses régressions linéaires* 

# Tableau 7. Masse volumique de MCP1, MCP2 et MCP3 à différentes températures.

#### 3.5 Conductivité thermique

D'après le tableau 8, les conductivités thermiques des trois MCP sont sensiblement identiques en phase solide à la température ambiante. Des mesures dans les phases liquide et pâteuse, à différentes températures seront réalisées et devraient permettre d'affiner le modèle.

к (W/mK) 0.171 0.163		IVICFZ	IVICF5
K(W/IIIK) 0,1/1 0,103	к (W/mK) 0,171	0,163	0,173

Tableau 8. Conductivité thermique de MCP1, MCP2 et MCP3 à 20°C

# 4 Conclusion

Les résultats de la caractérisation thermophysique des MCP ont montré que MCP1, 2 et 3 ont des points de fusion inférieurs à celui de la cire d'abeille (d'environ 60 °C) ainsi que des enthalpies de fusion bien plus basses que celle de cire d'abeille. La température « Onset » relativement basse, d'environ 25°C, rend ces MCP potentiellement plus adapté à certaines applications de gestion thermique. Les viscosités en phase liquide sont très proches avec un comportement de rhéofluidification. Cependant, ils montrent un épaississement important en phase pâteuse et sont dépendants de l'adhérence au mobile tournant à faible taux de cisaillement.

# **5** Références

- [1] A. Bucio, R. Moreno-Tovar, L. Bucio, J. Espinosa-Dávila, and F. Anguebes-Franceschi, 'Characterization of Beeswax, Candelilla Wax and Paraffin Wax for Coating Cheeses', *Coatings*, vol. 11, no. 3, p. 261, Feb. 2021, doi: 10.3390/coatings11030261.
- [2] S. Wi, S.-G. Jeong, S. J. Chang, J. Lee, and S. Kim, 'Performance evaluation of macro-packed fatty acid ester composites using energy-efficient thermal storage systems', *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 55, pp. 215–223, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.jiec.2017.06.052.
- [3] M. Amin, N. Putra, E. A. Kosasih, E. Prawiro, R. A. Luanto, and T. M. I. Mahlia, 'Thermal properties of beeswax/graphene phase change material as energy storage for building applications', *Appl. Therm. Eng.*, vol. 112, pp. 273–280, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2016.10.085.
- [4] A. Dinker, M. Agarwal, and G. D. Agarwal, 'Experimental assessment on thermal storage performance of beeswax in a helical tube embedded storage unit', *Appl. Therm. Eng.*, vol. 111, pp. 358–368, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2016.09.128.
- [5] O. O. Fasina, H. Hallman, M. Craig-Schmidt, and C. Clements, 'Predicting temperature-dependence viscosity of vegetable oils from fatty acid composition', J. Am. Oil Chem. Soc., vol. 83, no. 10, pp. 899–903, Oct. 2006, doi: 10.1007/s11746-006-5044-8.
- [6] L. Boussaba, G. Lefebvre, S. Makhlouf, A. Grados, and L. Royon, 'Investigation and properties of a novel composite bio-PCM to reduce summer energy consumptions in buildings of hot and dry climates', *Sol. Energy*, vol. 214, pp. 119–130, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.solener.2020.11.060.
- [7] R. Andrzejczyk, T. Kowalczyk, P. Kozak, and T. Muszyński, 'Experimental and theoretical study of a vertical tube in shell storage unit with biodegradable PCM for low temperature thermal energy storage applications', *Appl. Therm. Eng.*, vol. 183, p. 116216, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2020.116216.
- [8] C. Mankel, A. Caggiano, and E. Koenders, 'Thermal energy storage characterization of cementitious composites made with recycled brick aggregates containing PCM', *Energy Build.*, vol. 202, p. 109395, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.enbuild.2019.109395.
- [9] M. Gustavsson, K. Ernest, and E. G. Silas, 'Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat of thin samples from transient measurements with hot disk sensors', Rev. Scien. Instrum., vol. 65 (12) 1994. doi/10.1063/1.1145178?ver=pdfcov
- [10] D. Kumar, M. Alam, and J. Sanjayan, 'An energy-efficient form-stable phase change materials synthesis method to enhance thermal storage and prevent acidification of cementitious composite', *Constr. Build. Mater.*, vol. 348, p. 128697, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.128697.
- [11] A. Kheirabadi and D. Groulx, The effect of the mushy-zone constant on simulated phase change heat transfer, Proceedings of CHT-15, An Int. Symp. on Computational Heat Transfer, 2015, DOI: 10.1615/ICHMT.2015.IntSympAdvComputHeatTransf.460