

PROPRIETES THERMIQUES D'UN BIOCOMPOSITE PARAFFINE / FARINE DE GRIGNON D'OLIVES COMME NOUVEAU MATERIAU A CHANGEMENT DE PHASE

Dihia DJEFEL^{1*}, Said MAKHLOUF¹, Souad KHEDACHE¹, Gilles LEFEBVRE², Laurent ROYON³

¹L.M.S.E. Laboratory, Mouloud Mammeri University Po Box 17 RP 15000 , Tizi Ouzou, Algeria .
dihia.dj@gmail.com

²CERTES –IUT Laboratory, Paris Est Créteil University, 61 Av. Général de Gaulle, 94010 Paris Créteil, France.

³Matière Système Complexe Laboratory, Paris Denis Diderot University, UMR 7057 CNRS 75013 Paris, France

Résumé - Un biocomposite MCP de forme stable en tant que matériau à changement de phase pour le stockage de l'énergie thermique est préparé par la méthode d'imprégnation suivie d'une compression uni-axiale. La paraffine est utilisée en tant que matériau à changement de phase pour le stockage d'énergie thermique et la farine de grignon d'olives agit en tant que matériau de support. La microstructure de la farine de grignon d'olives et celle du composite Paraffine/Farine de Grignon d'Olives (comp P/FGO) est observée par un microscope électronique à balayage environnementale (MEBE). L'analyse chimique du composite MCP comp P/FGO est réalisée en utilisant un spectroscope infrarouge à transformation de Fourier (FT-IR). Les propriétés thermiques et la stabilité thermique sont étudiées, respectivement par un calorimètre à balayage différentiel (DSC) et un dispositif d'analyse thermogravimétrique (ATG). Afin d'améliorer le transfert thermique du composite 8 % en poids de graphite est ajouté.

1. Introduction

Le stockage d'énergie thermique par chaleur latente, en utilisant les matériaux à changement de phase (MCPs), a suscité un intérêt croissant dans la recherche en énergétique, en raison de la densité de stockage thermique élevée dans des conditions presque constantes et du rôle important dans la réalisation des économies d'énergie dans diverses applications, tant dans le secteur industriel que celui du bâtiment [1-3]. Parmi l'important nombre de MCPs étudiés dans la littérature, les paraffines sont considérées comme prometteuses pour le stockage par chaleur latente en raison de leurs propriétés thermiques appropriées, de leur stabilité chimique et thermique, de l'absence de surfusion, de leur comportement non corrosif, et de leur non toxicité [4]. Néanmoins, le problème des MCPs reste la recherche des méthodes appropriées pour leur incorporation dans des structures fonctionnelles afin d'éviter le problème de fuite lors de la transition de phase solide-liquide [5]. Par conséquent, des éléments spéciaux de forme sphérique ou des échangeurs de chaleur contenant des MCPs sont nécessaires pour encapsuler le MCP, opération qui ne peut se réaliser sans coût supplémentaire. Récemment encore, ce problème a été résolu en utilisant la forme stabilisée, ou composites MCPs de forme stable, qui peuvent être préparés par imprégnation du MCP dans une structure poreuse de divers matériaux de support.

Dans cette présente étude, un nouveau composite chargé de MCP, à base de farine de grignon d'olive (comme matrice) et de la paraffine a été mis au point. La technique d'élaboration retenue est celle par dispersion de la farine de grignon dans la paraffine fondue, suivie d'une compression uni-axiale à froid. Il s'agit alors d'une étude de faisabilité et de mise au point d'un nouveau composite MCP/farine de grignon d'olive. Le choix du support (farine

de grignon d'olive) est justifié par d'une part, il s'agit d'une valorisation d'un déchet industriel qui existe en abondance dans la nature, avec une surface spécifique élevée (utile pour l'imprégnation du MCP) et d'autre part, il s'agit d'un matériau dont les caractéristiques physico-chimiques sont favorables pour son utilisation comme matrice (faible masse volumique et reste inerte chimiquement avec le MCP utilisé).

2 Etude expérimentale

2.1 Matériel

La paraffine utilisée, dont la température de fusion se situe entre 56 et 60 °C, Figure 1, est utilisée comme MCP pour le stockage par chaleur latente. La farine de grignon d'olive, obtenue après broyage et mouture des noyaux d'olives extraits du grignon, est utilisée comme matériau de support adsorbant.

Le grignon d'olive utilisé est récupéré d'une huilerie moderne fonctionnant avec un système à deux phases, située dans une région à vocation oléicole (Tizi-Ouzou, Nord Algérie). La coque a été séparée de la pulpe par le procédé de tamisage et les granulats de coque sont par la suite lavés à l'eau chaude et séchés à l'étuve à une température de 105 °C, pendant 24 heures. Les granulats solides sont broyés à moyen d'un broyeur électrique pour céréales et la taille de la farine de grignon est déterminée par Granulométrie Laser (Matersizer 2000, Malvern Instruments, Scirocco 2000 A). La distribution des particules est réalisée par voie sèche, Figure 2. La farine de grignon présente une répartition granulométrique centrée et de type monomodale. Les diamètres caractéristiques d_{10} , d_{50} et d_{90} , calculés à partir de la courbe des fréquences cumulées sont respectivement de 45,8 μm , 112,7 μm et 202,6 μm .

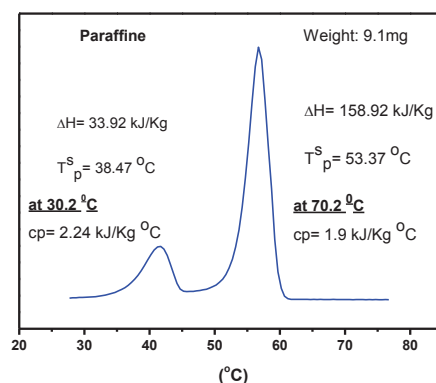


Figure 1. Courbe de C_p de la paraffine pure.

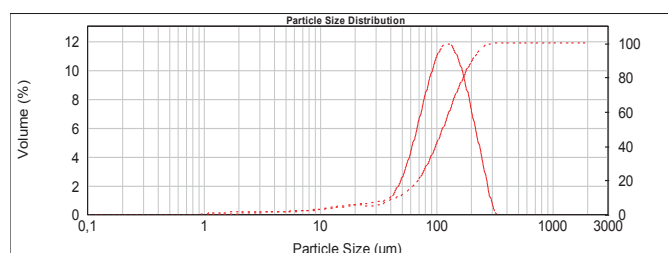


Figure 2. Distribution granulométrique de la farine de grignon

2.2 Préparation du composite MCP

Le MCP, à l'état solide, est introduit dans un bécher plongé dans un bain marie maintenu à la température de 70 °C (supérieure à la température la fusion de la paraffine). Après fusion complète du MCP, une quantité connue de farine de grignon est ajoutée. Le mélange est malaxé pendant 2 h puis versé dans le moule pour subir une compression uniaxiale. Des plaques de composites de forme parallépipédique plate sont ainsi obtenues. Afin

de déterminer la capacité maximale d'adsorption de paraffine, l'opération a été répétée plusieurs fois avec différents rapports en poids paraffine/farine de grignon. Une composition massique de 50 % de la paraffine est ainsi retenue. Afin d'améliorer les propriétés thermiques et notamment la conductivité thermique du composite préparé, du graphite est ajouté à la composition initiale. La Figure 4 montre la nature de la farine de grignon utilisée et la géométrie des plaques composites MCPs Paraffine/Farine de grignon : P/FG) désigné par Comp1, et Paraffine/Farine de Grignon/Graphite : P/FG/Gr désigné par Comp2.

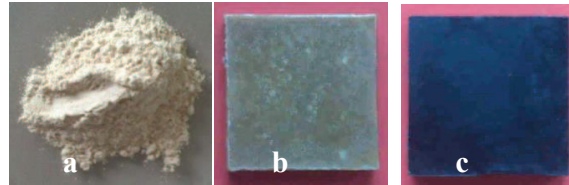


Figure 4. Images a) Farine de grignon : FG ; b) Comp1 : P/PG c); Comp2 : P/FG/Gr.

2.3 Caractérisation des poudres et des composites MCPs

Le Microscope Electronique à Balayage Environnemental, de type PHILLIPS ESEM XL 30, avec une tension d'accélération de 20 kV, est utilisé pour examiner la microstructure de la farine de grignon d'olive ainsi que la surface fracturée des composite MCPs. L'analyse chimique de la structure des composites est réalisée par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier. Les spectres FT-IR sont enregistrés par un spectromètre, modèle 8001M, dans la gamme de 400 à 4000 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} en utilisant des pastilles de KBr. Les propriétés thermiques (température de changement de phase et chaleur latente de transition solide-liquide) sont déterminées à l'aide de la méthode DSC avec un instrument de marque Mettler Toledo Co, grâce à un cycle thermique de chauffage et refroidissement. Les balayages sont enregistrés à une vitesse de chauffage et de refroidissement de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les analyses thermiques DSC sont effectuées dans un intervalle de température de 25 $^{\circ}\text{C}$ à 100 $^{\circ}\text{C}$, puis un refroidissement de 100 $^{\circ}\text{C}$ à 25 $^{\circ}\text{C}$. Les températures sont enregistrées en général avec une faible erreur de 0,2 $^{\circ}\text{C}$ et les chaleurs latentes avec une erreur de 10%. La stabilité thermique des composites MCPs sont mesurées en utilisant un appareil couplant la calorimétrie à balayage différentiel et l'analyse thermogravimétrique TGA de type STA 409 PC LUXX, NETZSCH, programmé avec une vitesse de chauffe de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'air.

2.4. Mesure de la conductivité thermique

La conductivité thermique et la diffusivité thermique sont deux des plus importantes propriétés physiques et ce sont des paramètres critiques dans la conception technique de tous les processus thermiques [9]. Il existe deux grandes approches de base pour mesurer la conductivité thermique du matériau en fonction du type de régime thermique, du type de mesure et de la géométrie de l'appareillage et des éprouvettes, à savoir l'approche à l'état d'équilibre (régime permanent) et l'approche en régime transitoire. Les méthodes en régime permanent se basent sur la loi de Fourier, par exemple la méthode de la plaque chaude gardée, nécessitent souvent un temps long pour atteindre l'équilibre. Par conséquent, Les méthodes transitoires, couramment utilisées pour mesurer la conductivité thermique, sont principalement la méthode de hot disc, le fil chaud et la méthode flash en raison du temps de mesure de la conductivité thermique relativement court [10, 11].

2.4.1 Mesure de la conductivité thermique en régime permanent

Le banc d'essai utilisé pour la mesure de la conductivité thermique en régime permanent est représenté dans la Figure 5 ci-dessus. Ce banc d'essai est développé au sein du laboratoire du CERTES (Université Paris Est Créteil, France) et il a fait l'objet de plusieurs études, notamment sur les composites MCPs [12, 13].

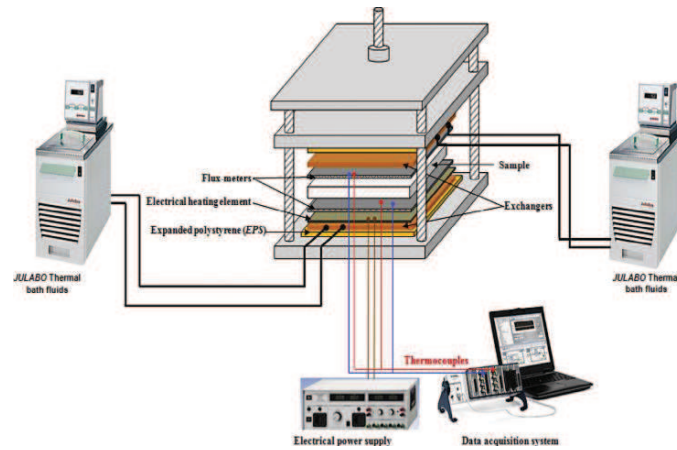


Figure 5. *Dispositif expérimental*

Le principe du banc d'essai pour déterminer la conductivité thermique consiste à imposer une différence de température entre les faces du composite en contact avec les fluxmètres jusqu'à observation d'un flux de chaleur à zéro (état d'équilibre). Les conductivités thermiques sont alors calculées par l'expression suivante [14] :

$$\lambda = \frac{e \cdot \sum \Phi}{2 \cdot \Delta T}$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon testé, $\sum \Phi$ est la somme des flux de chaleur mesurés.

2.4.2 Méthode de mesure de la conductivité thermique en régime transitoire (le Hot Disk)

La conductivité thermique des échantillons MCPs est mesurée par la technique du Hot Disk en utilisant l'appareil de mesure « Hot Disk Thermal Constants Analyser (TPS 500, Hot Disk AB, Göteborg, Suède) ». Cette méthode est régie par la Norme Internationale ISO 2007-2:2008. La technique du Hot Disk a été soigneusement décrite dans les références [15] et [9].

La gamme de l'applicabilité et autres spécifications principales de la TPS 500 sont donnés dans le Tableau 1.

Matériels	Conductivité thermique (W/m.K)	diffusivité thermique (mm ² /s)	Spécifique chaleur (MJ/m ³ .K)	de Temps de mesure (s)
Solides, pour liquides à haute viscosité, et les petites particules/poudres	0,03 à 100	0,02 à 40	0,1 à 4,5	2,5 à 640

Tableau 1. Spécifications et la plage de l'applicabilité de l'instrument TPS 500.

3. Résultats et discussion

3.1 Caractérisation de la morphologie des composites MCPs

La Figure 6a représente l'image MEBE de la farine utilisée dans cette étude. La farine de grignon présente une distribution de taille variable et une surface non lisse. Pour étudier la dispersion des particules de farine de grignon dans le MCP, le composite MCP préparé par dispersion et compression uni-axiale à froid est fracturé. La Figure 6b présente l'image MEBE du composite Comp1 : P/FG. Elle montre que la paraffine est absorbée dans les pores et en surface des particules de farine. La structure poreuse des particules de farine assure la tenue mécanique de l'ensemble composite et empêche la fuite du MCP fondu.

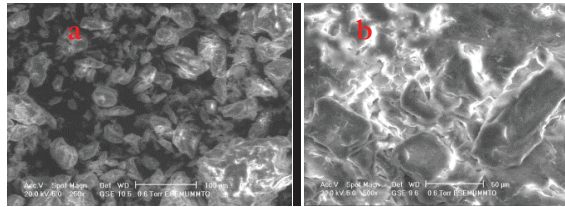


Figure 6. Images MEBE de : a) Farine de grignon ; b) Comp1 : P/FG.

3.2 Analyse FT-IR des composites MCPs

Les composites MCP sont caractérisés par spectroscopie FT-IR pour enquêter sur la compatibilité chimique entre la paraffine et la farine de grignon. La Figure 7a montre le spectre FT-IR de la farine de grignon. Le large pic à 3409 cm^{-1} peut être attribué à la vibration d'étirement O-H. Les pics à 2915 et 2847 cm^{-1} sont dus aux vibrations de C-H dans les groupes CH, CH₂ et CH₃. Le pic à 1707 cm^{-1} peut être affecté à la vibration d'élongation C=O des groupements carboxyliques. Les deux pics à 1628 et 1414 cm^{-1} sont attribués respectivement à l'asymétrie et symétrie d'élongation de carboxylate. Le pic intense à 1053 cm^{-1} avec le faible pic à 1211 cm^{-1} et l'épaule à 1131 cm^{-1} sont les vibrations de C-O d'éthers et d'alcools [6, 7]. Dans le spectre de la paraffine solide pure de la Figure 7b, les pics à 2950 , 2922 et 2845 cm^{-1} sont les pics d'étirement de C-H et le pic à 1459 cm^{-1} est le pic de déformation de -CH₂. Le pic à 1378 cm^{-1} représente les déformations dans le plan de C-H et C-C. Le pic à 724 cm^{-1} correspond à la vibration de basculement et de déformation en dehors du plan des composés de la paraffine [8]. Comparant les trois spectres de la Figure 7, il est clair que le spectre FT-IR du composite P/FG est constitué par l'ensemble des pics de la paraffine et de la farine de grignon. Il n'y a pas d'apparition de nouveaux pics, ce qui confirme ainsi l'absence de réaction chimique entre la paraffine et la farine de grignon.

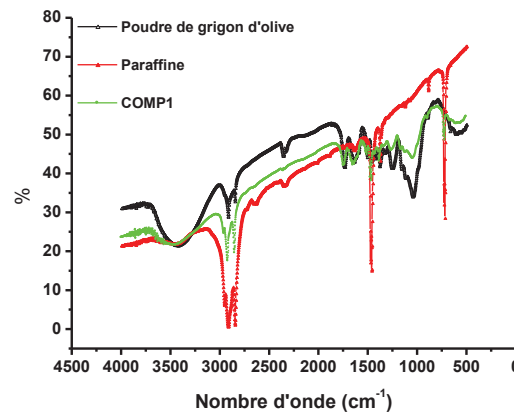


Figure 7. Spectres FT-IR : a) FG ; b) Pr ; c) Composite P/FG/Gr.

3.4 Propriétés thermiques des composites MCPs

Les propriétés thermiques des composites MCPs, telles que la température de transition, la température de fusion et la chaleur latente, sont déterminées par analyse DSC. Le thermogramme de la paraffine pure est représenté sur la Figure 1. Cette courbe sert de référence pour évaluer les changements dans les propriétés thermiques des composites MCPs. Le pic principal présente le changement de phase solide-liquide et le pic mineur correspond à la transition de phase solide-solide de la paraffine. La Figure 8 représente les courbes DSC des composites MCPs Comp1 : P/FG et Comp2 : P/FG/Gr. Il peut être vu à partir du Tableau 1 et de la Figure 8 que les températures de transition solide-solide et températures de changement de phase solide-liquide (température de fusion) des composites MCPs sont proches de celles de la paraffine pure et une amélioration est apportée avec l'ajout

du graphite. Cela veut dire qu'il n'y a pas de réaction chimique entre les poudres et le MCP. Ce qui est confirmé d'ailleurs par les résultats de l'analyse FT-IR. Par contre, les valeurs de la chaleur latente des composites sont inférieures à celle de la paraffine pure. Ce qui est probablement dû à au pourcentage massique de la paraffine absorbée par la poudre de grignon.

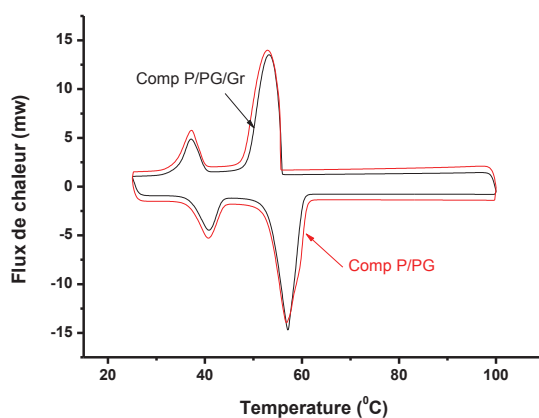


Figure 8. Courbes DSC des composites P/FG et P/FG/Gr.

Nom de l'échantillon	Cycle endothermique (fusion)							
	Transition solide-solide				Transition solide-liquide			
	T_S °C	T_P / °C Pic	T_E °C	Chaleur latente $J.g^{-1}$	T_S /°C	T_P °C Pic	T_E /°C	Chaleur latente $J.g^{-1}$
Paraffine	35.85	41.33	44.45	36.04	52.68	57.03	59.69	154.87
Comp1	37.30	41.13	43.80	18.25	53.30	57.45	60.72	76.33
Comp2	37.09	40.99	43.85	19.98	52.89	57.57	61.12	83.70

Tableau 2. DSC de la paraffine, Comp1 : P/FG et Comp2 : P/FG/Gr pendant le cycle de fusion.

Nom de l'échantillon	Cycle exothermique (solidification)							
	Transition solide-solide				Transition solide-liquide			
	T_S °C	T_P °C Pic	T_E °C	Chaleur latente $J.g^{-1}$	T_S /°C	T_P °C Pic	T_E °C	Chaleur latente $J.g^{-1}$
Paraffine	41.32	38.45	33.63	33.92	55.51	53.37	49.03	158.92
Comp1	40.15	37.10	37.36	17.92	55.95	54.47	48.82	85.36
Comp2	40.01	37.18	33.72	19.62	55.68	52.93	47.94	87.18

Tableau 3. DSC de la paraffine, Comp1 : P/FG et Comp2 : P/FG/Gr pendant le cycle de solidification.

3.4 Durabilité thermique des composites MCPs

Pour Comp2, la première phase de perte de masse se situe entre 210 °C et 389 °C et la deuxième est entre 389 °C et 483 °C. La propriété de stabilité thermique est l'un des paramètres les plus importants pour un composite MCP utilisé dans des applications de stockage thermique, car il doit être stable sur ses températures de fonctionnement. Les limites de stabilité thermique des composites MCPs préparés ont été étudiées par analyse gravimétrique. Les courbes TG et DTG de la paraffine, Farine de Grignon et le composite MCP (Comp1: P/PG) sont montrées dans la Figure 9. Il peut être vu que la paraffine se dégrade en une seule étape, la farine de grignon en trois étapes, le composite MCP se dégrade en deux étapes. La dégradation de la paraffine se situe plus exactement entre 168 et 284 °C.

Sur la Figure 9b, la première étape de dégradation de la farine de grignon est entre 62 et 110 °C, elle correspond alors à une perte massique d'eau qui est de 5,45%. La deuxième étape de dégradation est de l'ordre de 52.51% et se situe entre 187 et 372 °C. La troisième étape correspond à la carbonisation de la farine de grignon. Pour le composite MCP, la première étape de perte de masse correspond à environ 46,14%, comprise entre 180 °C et 259 °C, la seconde correspondant à une perte de masse de 21,14 % et est située entre 259 °C et 329 °C. La troisième étape est de 25 % et se situe entre 329 et 500 °C. Une amélioration de la stabilité est apportée.

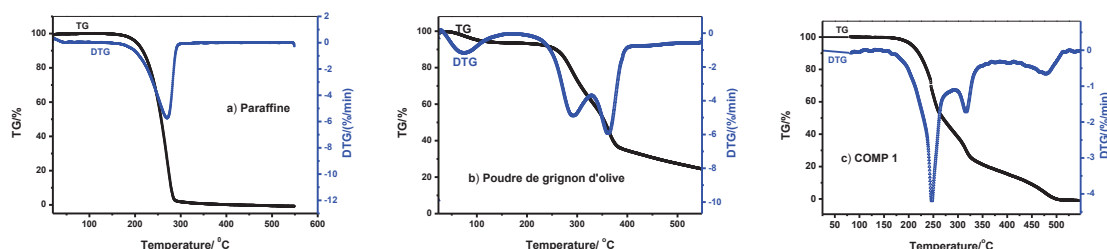


Figure 9. Courbes TG et DTG de : a) Paraffine ; b) Farine de Grignon ; c) Comp1 : P/PG

3.5. Conductivité thermique

a) Mesure de la conductivité thermique par PCG et Hot Disk

Dans cette étude, PCG et Hot Disk ont été utilisés comme méthode de détermination de la conductivité thermique, respectivement, en régime permanent et transitoire. La conductivité thermique des différents composites a été mesurée à température ambiante (23 °C). Le tableau 4 résume les résultats expérimentaux des conductivités pour les composites Comp1 : P/FG et le Comp2 : P/FG/Gr.

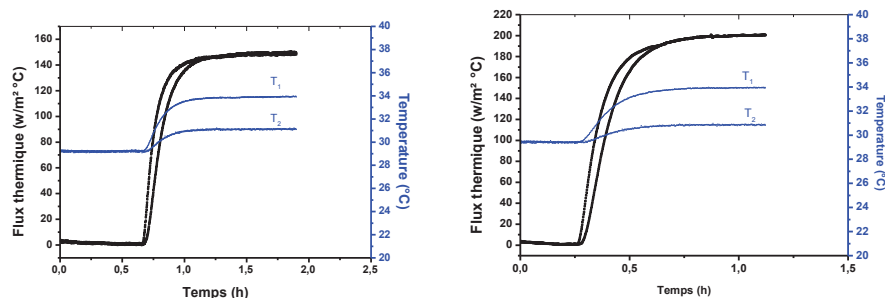


Figure 10. Mesure du flux thermique PCG

	La fraction massique de graphite %	Conductivité thermique PCG W/m.K	Conductivité thermique Hot Disk W/m.K
Comp1	0	0,305	0,306
Comp2	8.33	0,342	0,421

Tableau 4. Conductivités thermiques des composites MCPs.

Conclusion

Les résultats MEBE révèlent que la paraffine est distribuée de façon homogène dans la structure réseau de la farine de grignon. Les résultats FT-IR montrent qu'il n'y a pas d'interaction chimique entre la paraffine et la poudre utilisée. Ces résultats combinés à ceux du MEBE confirment la bonne compatibilité entre la paraffine et la farine de grignon.

Les résultats de la DSC montrent que les températures de fusion et les chaleurs latentes du Comp1 et Comp2 varient respectivement de 3,6 °C à 4,2 °C et de 105,84 J/g à 87,83 J/g par rapport à la paraffine seule.

Les résultats de l'analyse TG montrent que les composites MCPs ont une bonne durabilité thermique au-dessus de leur gamme de température de fonctionnement.

Une amélioration de la conductivité thermique est apportée par l'ajout de graphite même si une différence entre les résultats des deux méthodes employées dans cette étude est observée.

References

- [1] C. Alkan, A. Sari, Fatty acid/poly(methyl methacrylate) (PMMA) blends as form-stable phase change materials for latent heat thermal energy storage, *Sol. Energy* 82 (2008) 118–124
- [2] Francis Agyenim, Neil Hewitt, Philip Eames, Mervyn Smyth. A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS). *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 615–628
- [3] D. Zhou, C. Y. Zhao, Y. Tian. Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications. *Applied Energy* 92 (2012) 593–605
- [4] A. Sharma, V. V. Tyagi, C. R. Chen, D. Buddhi, Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 13 (2009) 318–345
- [5] A. Sari, A. Karaipekli, Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material, *Appl. Therm. Eng.* 27 (2007) 1271–1277
- [6] Pagnanelli Francesca, Mainelli Sara, Toro Luigi, New biosorbent materials for heavy metal removal: development guided by active site characterization. *WATER RESEARCH* 42 (2008) 2953 – 2962.
- [7] M.A. Martín-Lara, F. Pagnanelli, S. Mainelli, M. Calero, L. Toro, Chemical treatment of olive pomace: Effect on acid-basic properties and metal biosorption capacity. *Journal of Hazardous Materials* 156 (2008) 448–457
- [8] Yi Wang, Huan Shi, Tian Dong Xia, Ting Zhang, Hui Xia Feng. Fabrication and performances of microencapsulated paraffin composites with polymethylmethacrylate shell based on ultraviolet irradiation-initiated. *Materials Chemistry and Physics* 135 (2012) 181-187
- [9] Lihan Huang, Lin-Shu Liu. Simultaneous determination of thermal conductivity and thermal diffusivity of food and agricultural materials using a transient plane-source method. *Journal of Food Engineering* 95 (2009) 179-185.
- [10] F. D. PONTE and S. KLARSFELD, Conductivité thermique des isolants, *Techniques de l'Ingénieur*, vol. R 2 930, pp. 1-21.
- [11] Mahdi Nabil, J.M. Khodadadi. Experimental determination of temperature-dependent thermal conductivity of solid eicosane-based nanostructure-enhanced phase change materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 67 (2013) 301–310.
- [12] Abdelwaheb Trigui a,†, Mustapha Karkri a, Igor Krupa. Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage properties of LDPE/wax as a shape-stabilized composite phase change material. *Energy Conversion and Management* 77 (2014) 586–596
- [13] Abdelwaheb Trigui, Mustapha Karkri, Chokri Boudaya, Yves Candau, Laurent Ibos. Development and characterization of composite phase change material: Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage. *Composites: Part B* 49 (2013) 22–35
- [14] Trigui A., Karkri M., Boudaya Ch., Candau Y., Ibos L., Fois M. Experimental investigation of a composite phase change material: thermal-energy storage and release. *J Compos Mater* 2012 [reference: JCM-12-0304].
- [15] Saleh A. Al-Ajlan. Measurements of thermal properties of insulation materials by using transient plane source technique. *Applied Thermal Engineering* 26 (2006) 2184–2191.