

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences
Département de physique

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : Physique Appliquée

Thème :

**Etude de l'encapsulation des Matériaux à Changement
de phase (MCP) et leur application dans le stockage
thermique**

Présenté par :

Ouriachi
Sara

Soutenu le 23 / 10 / 2019 devant le jury composé de :

H.BOUTOUMI	Grade Professeur	Président
M.MZIANE	Grade MAA	Encadreur
Z.BENMAAMER	Grade Professeur	Examineur

Blida 1-2018/2019-

Remerciement

Avant de présenter ce travail, je tiens à exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance envers mes parents respectifs pour m'avoir offert l'opportunité de ces études mais aussi pour tout le soutien qu'ils m'ont apporté depuis toujours, et c'est bien grâce à eux que je suis là aujourd'hui.

En commençant par remercier tout d'abord Monsieur Z. BENMAMMER de m'avoir encadré dans ce travail avec une grande rigueur scientifique.

J'adresse mes sincères remerciements au (Responsable du Master et groupe Physique Appliquée) pour son aide, ses conseils, aide tout au long de mon parcours et qui accepte d'examiner ce travail.

Je tiens ensuite à remercier les membres de mon jury

Temps à lire et à agrémenter ce manuscrit de commentaires fort pertinents et Merci pour Monsieur M. MELJANE. Merci également à Monsieur BOUJOURJOUR pour avoir accepté la présidence de ce jury. Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis, qui m'ont accompagné, aidé, soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de ce mémoire.

تتميز مواد تغيير الطور بتخزين كمية كبيرة من الطاقة الحرارية بينما تتغير من مرحلة إلى مرحلة أخرى مثلا (من الحالة الصلبة إلى السائلة) عند درجة حرارة معينة. نستخدم هذه المواد، لرفع الجهود العالمية للحفاظ على الطاقة فيما يتعلق بالوقود الأحفوري المستنفذ بسرعة. إختيار المواد الداعمة وتقنيات التغليف له تأثير حاسم على إستخدام الطاقة الحرارية الصادرة تعد مواد تغيير الطور واحدة من أكثر التقنيات شعبية لتعزيز الكفاء في إستخدام الموارد لتخزين الطاقة الحرارية. MCP عن ذلك بهدف تصميم وإدراك وإختيار مادة تغيير الطور التي لديها قدرة على الحفاظ على البيئة الداخلية المستقرة في المنزل. وتخزين الطاقة أثناء النهار وإعادتها ليلا.

RESUME

un matériau à changement de phase est caractérisé par le stockage d'une grande quantité d'énergie thermique pendant le changement d'une étape à une autre Scène , par exemple, (de solide à liquide) à une certaine température .nstkhaddm ces matériaux, pour augmenter les efforts mondiaux pour économiser l'énergie par rapport aux combustibles fossiles épuisent rapidement. Le choix des matériaux de support et des techniques d'emballage a un impact décisif sur l'utilisation de l'énergie thermique Sortant à proposont MCP. Les matériaux à changement de phase sont l'une des techniques les plus populaires pour améliorer l'efficacité dans l'utilisation des ressources. Cela a été fait dans le but de concevoir, réaliser et choisir le matériau à changement de phase, duquel sa la capacité de garder son environnement interne stable à la maison.

Abstract

A phase change material is characterized by storing a large amount of thermal energy during the change from one stage to another stage, for example (from solid to liquid) at a certain temperature. Nstkhaddm these materials, to increase global efforts to save energy compared to fossil fuels will deplete rapidly. The choice of support materials and packaging techniques has a decisive impact on the use of outgoing thermal energy on MCP. Phase change materials are one of the most popular techniques to improve the efficiency in the use of resources. This was done in order to design, realize and choose the phase change material, which has the ability to keep its internal environment stable at home.

TABLE DES MATIÈRE

Chapitre I

Remerciement

RESUME

ملخص

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
Introduction	3
1.1. Stockage de l'énergie thermique.....	3
1.1.1 Stockage par chaleur latente	5
1.1.2 Stockage par chaleur sensible	7
1.1.2.1. Stockage par un fluide.....	8
1.1.2.2. Stockage par un solide	8
1.2. Classification des différents types de MCP.....	9
1.3. Conditionnement des MCP dans les systèmes de stockage thermique.....	10
1.3.1. Macroencapsulation.....	11
1.3.2. Microencapsulation	13
1.4. Les problèmes affectant l'efficacité des stockages dans MCP.....	14
1.5. Techniques de mesure des propriétés thermo-physique.....	14
1.6. Application des MCP dans le bâtiment.....	14
1.6.1. Les parois à MCP.....	15
1.7. Les différents types de murs solaires.....	16

1.7.1. Mur Capture.....	16
1.7.2. Mur trombe	17
1.7.5. Mur trombe intégrant des MCP macrocapsules.....	20
1.7.6. Mur trombe incorporant des MCP microencapsulés.....	21
1.7.3. Mur trombe isolé.....	19
1.7.4. Mur solaire composite.....	19
1.8. Préparation du MCP.....	22
1.8.1. Méthode physique « Séchage par pulvérisation ».....	22
1.8.2. Méthode physique-chimique.....	26
1.8.2.1. Coacervation.....	26
1.8.2.2. La technique Sol-gel.....	26
1.8.3. Méthode chimique « Polymérisation ».....	26

Chapitre II

Chapitre II : Etude expérimentale.....	29
Introduction.....	29
2.1. Principe d'alginate de sodium.....	29
2.2. Gélification.....	30
2.3 Présentation de la molécule d'éthanol.....	31
2.3.1. Avantage.....	32
2.3.2. Inconvénient.....	33
2.4. Définition de glycérine.....	33
2.5. La transition sol-gel.....	33
2.6. Principe choisir la technique d'encapsulation.....	34
2.7. Méthode d'encapsulation des MCP par l'alginate.....	34
2.7.1. Préparation de la solution d'alginate de sodium.....	35
2.7.2. Dissolution du MCP (huile de paraffine ou de glycérine) dans l'éthanol.....	35
2.7.3. Préparation du gel.....	35
2.7.4. Préparation de la solution de chlorure de calcium.....	36
2.7.5. Préparation des billes d'alginate de sodium avec cœur de Paraffine ou de glycérine.....	37

Chapitre III

Chapitre III : Résultat et Discussions.....	41
3.1. Commentaires sur les images des capsules résultant de l'expérience.....	41
3.2. Comparaison entre les capsules de la glycérine et de la paraffine.....	43
A-Comparaisant les grandeurs géométrique.....	43
B- Comparaison morphologique.....	44
3.3. Explication sur les images.....	44
3.4. L'influence des paramètres de l'élaboration sur la production de MCP en capsule..._	45
Conclusion générale.....	47
Table de Références.....	49

LISTE DES FIGURES

Figure1.1 : Diagramme de température de changement d'état d'un corps pur.....	4
Figure 1.2 : Variation de l'enthalpie A) pour corps pur B) pour un mélange.....	6
Figure1.3 : Stockage de chaleur dans les matériaux.....	6
Figure1.4 : Volumes nécessaires au stockage d'une même quantité d'énergie.....	8
Figure1.5 : Classification des matériaux à changement de phase.....	9
Figure 1.6 : Stockage d'énergie par chaleur latente et sensible.....	10
Figure1.7 : Système de stockage et conditionnement de MCP en nodules.....	11
Figure1.8 : Exemple d'encapsulation de MCP.....	12
Figure1.9 : Profil de la paraffine microencapsulés différents instants de cycles thermiques.....	13
Figure 1.10 : Ségrégation d'un sel hydraté.....	14
Figure1.11 : Intégration des MCP dans l'habitat.....	15
Figure 1.12 : Mur capture.....	17
Figure1.13 : Mur trombe.....	18
Figure1.14 : Mur trombe isolé.....	19
Figure 1.15 : Mur trombe composite.....	20
Figure 1.16 : Tour d'atomisation industriel.....	21
Figure1.17 : Schéma de principe d'un sécheur atomiseur.....	23
Figure1.18 : Tour d'atomisation industriel.....	24
Figure1.19 : Schéma de principe d'un Sécheur –atomiseur.....	25
Figure1.20 : Principales étapes de synthèse d'un matériau pour la voie sol-gel.....	27

Figure 2.1 : Solution d'alginate de sodium.....	30
Figure 2.2 : Solution de (paraffine +l'éthanol).....	31
Figure 2.3 : l'alginate avec les paraffines.....	32
Figure 2.4 : Solution de chlorure de calcium.....	33
Figure 2.5 : bille d'alginate.....	35
Figure 2.6 : pompe péristaltique.....	35
Figure 2.7 : les billes dans la solution.....	36
Figure 2.8 : rinssage des billes.....	37
Figure 2.9 : avant le Séchage à l'air libre.....	37
Figure 2.10 : la structure d'alginate de sodium.....	38
Figure 2.11 : Gélification de l'alginate par des ions calcium, selon de modelé "boite d'oeufs".Les blocs G de deux chaines sont d'abord diverses par une liaison électrostatique avec un cation Ca^{2+} , puis ensuite polymérisés afin de former un gel dur.....	39
Figure 2.12 : Molécule d'alcool éthylique.....	39
Figure 3.1 : Capsule de la Glycérine.....	41
Figure3.2 : Les diamètres des capsules de glycérine.....	41
Figure 3.3 : Capsule des paraffines.....	42
Figure 3.4 : Diamètre capsules avec cœur paraffinique.....	42
Figure3.5 : Capsules de glycérine à Creusées à l'intérieur.....	43
Figure 3.6 : Diamètre de capsules Creuses.....	43
Figure 3.7 : Clichés de microscope électronique à balayage : taille des pores dans la paroi de coquille de paraffine.....	44
Tableau3.1 : comparaison géométrique des capsules.....	44

Liste des acronymes et abréviations

MCP : matériau à changement de phase.

Q : La chaleur latent /sensible.

h_i : L'enthalpie massique initiale.

h_f : L'enthalpie massique finale.

m : La masse du matériau.

Δh_f : L'enthalpie spécifique de fusion.

A : Corps pur.

B : Corps mélange.

C_p : Capacité thermique du matériau.

T_i : La température initiale.

T_f : La température finale.

T_F : La température de fusion du matériau à changement de phase.

CC : Conventionnelles de calorimétrie.

DSC : Calorimétrie à balayage différentiel.

DTA : analyse thermique.

PA : molécule délicate (sensible) dégradable.

A : Pompe d'alimentation de la solution

B : atomiseur (turbine ou pulvérisation)

C : Ventilateur d'entrée d'air

D : réchauffeur d'air

V : Vanne à ailettes

E : Conduite d'air chaud

F : diffuseur d'air

G : chambre de séchage

H : Prise d'extraction de l'air humide

I : cyclone

L : Cheminée d'évacuation des gaz

NB-1 : dans notre situation, la totalité de poudre formée sort par le bas du cyclone.

NB-2 : l'air qui fait tourner la turbine ne rentre pas dans la chambre.

Introduction générale

Introduction générale

Un des défis majeurs auquel est confrontée notre société est la gestion de nos ressources naturelles sans provoquer leur épuisement et sans modifier l'environnement de la planète. Le problème est de produire des gaz à effet de serre auxquels on effectue le réchauffement actuel de la planète, il s'agit de trouver une solution pour produire, consommer et contrôler nos ressources naturelles sans craindre leur épuisement et sans influencer l'équilibre thermique à la surface de la terre. L'intégration de l'énergie renouvelable, la consommation de l'énergie et le contrôle de la qualité de l'air intérieur représente le moyen le plus efficace afin de réduire la pollution et économiser l'énergie.

Les bâtiments consomment environ 33% de l'énergie mondiale pour les pays développés et pour réduire cette consommation. [1], il est essentiel de construire des maisons en tenant compte le principe d'une conception fortement passive basée sur l'utilisation de l'énergie solaire. Afin d'obtenir ce type de bâtiment, les méthodes et les outils de la construction des systèmes énergétiques et thermiques associées ont évolué rapidement. Aussi nous nous sommes orienté vers l'étude du comportement des faces extérieures et intérieures de ces locaux, et de mettre en œuvre des procédés solaires afin de profiter au maximum du gain solaire en hiver et d'assurer le confort d'été [2].

Dans 1940, les nouveaux matériaux apparaissent sur le marché industriel appelé les matériaux à changement de phase (MCP) dont le but est de réduire la consommation énergétique et d'augmenter l'inertie thermique des bâtiments. Ces matériaux, utilisés dans divers domaines scientifique et secteurs technologiques (bâtiment, biomatériaux, agroalimentaire, ainsi que dans les systèmes passifs de refroidissement de composants électroniques), permettent de profiter d'un gain et représentent une technologie favorable aussi bien sur le plan écologique et économique [3].

Cette énergie est emmagasinée sous forme de chaleur latente grâce à la fusion des MCP, ensuite elle est restituée au milieu ambiant à leur solidification. Ce stockage par chaleur latent représente un processus très intéressant par rapport à celle par chaleur sensible. Il permet de stocker une grande quantité d'énergie avec un bon rapport masse/volume et d'amortir les fluctuations de la température extérieure grâce à une forte quantité de chaleur échangée au cours des transferts thermiques des MCP, incorporées dans les parois des bâtiments. Les matériaux à changement de phase doivent être caractérisés par une température de fusion proche de la

température de confort des occupants, afin de réduire les pertes thermiques pendant la période de stockage. Leur utilisation sert à diminuer l'épaisseur des parois dans le but de baisser les couts tout en respectant les normes pour limiter les pertes thermiques [4].

La conception des bâtiments en incorporant des MCP dans leur structure est freinée par la complexité des phénomènes de transfert thermiques qui se déroulent en leur sein. La première application d'un MCP décrite dans la littérature était leur utilisation pour le chauffage et la climatisation dans les bâtiments, par Telkes (1975), et Lane (1983). une étude plus globale sur l'encapsulation des MCP au raison de l'intégration dans l'enveloppe de bâtiment, dans notre travail nous avons choisi la paraffine et la glycérine comme des matériaux à changement de phase et l'alginate de sodium comme un matériaux utilisé pour l'encapsulation, la méthode expérimentale choisi pour l'encapsulation est la méthode sol-gel.

Les résultats obtenus sont des capsules de paraffine et de glycérine caractérisés par des photos de Microscope Electronique à Balayage MEB, on remarque que l'épaisseurs des parois des coquilles sont épaisse ces résultats elles né pas bon en raison des couses suivants :

- Quand l'épaisseur est grand freine le transfert de chaleur entre l'intérieur MCP et l'extérieur de coquille.
- Quand le rapport volume de cœur de coquille et l'enveloppe est petit dans ce cas en minimise la quantité des MCP stocké donc moin d'énergie thermique stocké donc le système passive né pas efficace.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction :

Il y a longtemps, les êtres humains ont cherché à améliorer l'efficacité de l'utilisation des bâtiments, malgré la difficulté, sachant que l'utilisation des matériaux de construction n'est toujours pas assez pour réduire la consommation d'énergie dans ce secteur. Pour obtenir nouveaux matériaux caractérisés par une forte inertie capacité de stockage d'énergie, pour atteindre l'isolation idéale des murs extérieurs et d'améliorer le confort thermique des utilisateurs.

Parmi les solutions proposées, les matériaux encapsulés permettent le stockage d'une grande quantité d'énergie par la chaleur latente, où nous devons rechercher des techniques permettant d'intégrer ces matériaux dans l'enveloppe du bâtiment [6].

Ce chapitre a pour but de présenter une étude bibliographique des mécanismes de stockage de l'énergie thermique ainsi que des différents types de matériaux à changement de phase et leur encapsulation. Nous terminerons par la présentation du fonctionnement des murs solaires [6].

1.1. Stockage de l'énergie thermique

Le stockage de chaleur peut être réalisé à travers deux phénomènes différents associés aux matériaux qui assurent le stockage. On parle alors de stockage par chaleur sensible et de stockage par chaleur latente (Figure1.1). Le stockage d'énergie est essentiel à chaque fois qu'il y a une disparité entre l'approvisionnement et la Consommation d'énergie [7].

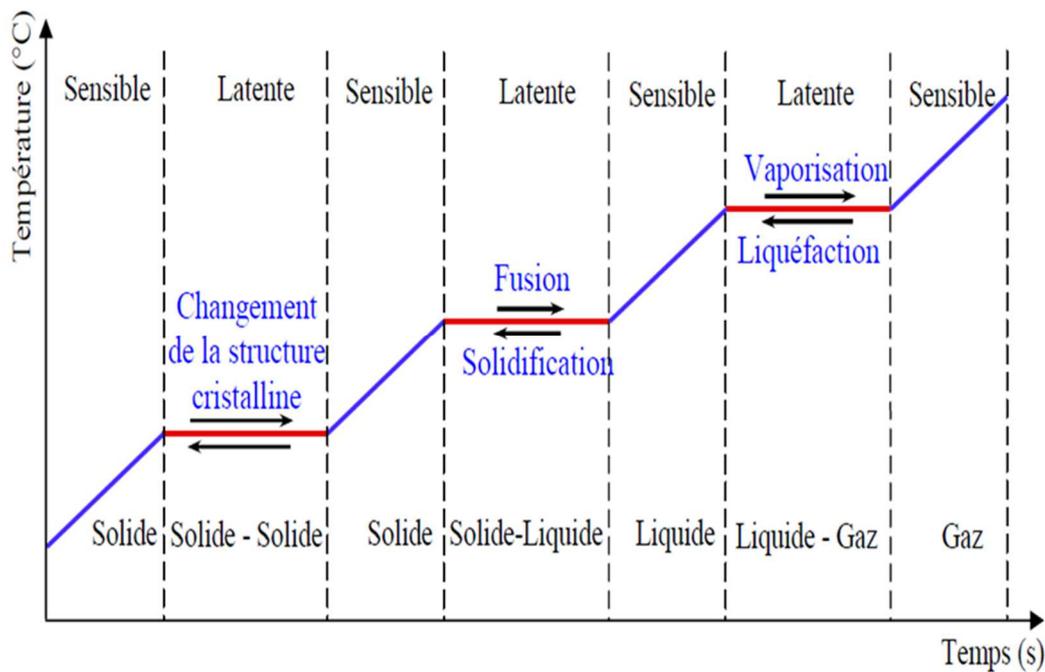


Figure 1.1 : Diagramme de température de changement d'état d'un corps pur [7].

La capacité de stockage d'un matériau dépend de ses chaleurs spécifiques et de sa chaleur latente. Il est évidemment souhaitable d'avoir des chaleurs spécifiques et latentes élevées. Le stockage par chaleur latente peut être classifié selon le processus de changement de phase mis en jeu : solide-solide, solide-liquide, solide-gaz. Les transformations de types « solide-gaz » et « liquide-gaz » ne sont généralement pas utilisées pour le stockage d'énergie thermique malgré des chaleurs latentes élevées, car les gaz occupent de grands volumes. Ceci impose des volumes variables, ou des variations de pressions qui rendent les systèmes complexes et posent des problèmes de fiabilité ou de sécurité. Lors des transitions « solide-solide », la chaleur stockée est utilisée pour modifier la forme cristalline dans le matériau. Ces transitions ont généralement de faibles chaleurs latentes et ont donc un intérêt limité pour les applications que nous envisageons. Le stockage de la chaleur latente par changement de phase solide-liquide est une technique particulièrement attrayante, puisqu'elle permet de disposer d'une densité de stockage d'énergie élevée. La capacité de stocker l'énergie sous forme de chaleur latente de fusion se fait à une température constante [8]. Cette température de fusion est variable selon les matériaux et doit être recherchée ou adaptée en fonction du domaine d'application. Dans la suite de ce travail, nous allons intéresser uniquement aux changements d'état « solide/liquide ».

1.1.1 Stockage par chaleur latente

Dans le cas du stockage par chaleur latente, l'énergie est stockée sous la forme d'un changement d'état du matériau de stockage (fusion ou vaporisation). L'énergie stockée dépend alors de la chaleur latente, propriété intrinsèque du matériau, et de la quantité de matériau utilisée. Contrairement au stockage « sensible », ce type de stockage peut être efficace pour des différences de températures très faibles. Dans le cas du changement de phase solide/liquide, à quantités égales d'énergies stockées, le stockage latent nécessite normalement beaucoup moins de volume que le stockage par chaleur sensible du fait que la chaleur latente est généralement beaucoup plus élevée que la capacité calorifique. On peut trouver différents matériaux en fonction de la température de fusion souhaitée. Ces matériaux sont les Matériaux à Changement de Phase (MCP). La chaleur latente de fusion de l'eau est de 335 kJ/kg. Pour faire fondre un kilogramme de glace à 0°C, il faut fournir 335 kJ. Si on fournit cette même quantité de chaleur à un kilogramme d'eau liquide, sa température s'élève de 80°C.

Tous les corps purs peuvent changer d'état. Les solides peuvent devenir liquides et les liquides peuvent devenir des gaz. Mais, ces transformations nécessitent l'ajout ou le retrait de chaleur. La chaleur qui provoque ces transformations est appelée chaleur latente. Cependant, la chaleur latente n'affecte pas la température d'une substance pure (par exemple, l'eau reste à 100°C quand elle bout). La chaleur ajoutée pour maintenir l'eau en ébullition est la chaleur latente. Dans le cas de la fusion, cette chaleur latente peut être calculée de la manière suivante :

$$Q = (h_f - h_i) = m\Delta h_f \quad [\text{J}] \quad (1.1)$$

Où Δh_f est l'enthalpie spécifique de fusion (chaleur latente de fusion).

Sur la Figure 1.2 est représentée l'enthalpie spécifique en fonction de la température pour un corps pur A et pour un mélange B [9]. On peut remarquer l'existence d'une discontinuité lors du changement de phase dans le cas d'un corps pur (le changement de phase se fait à température constante).

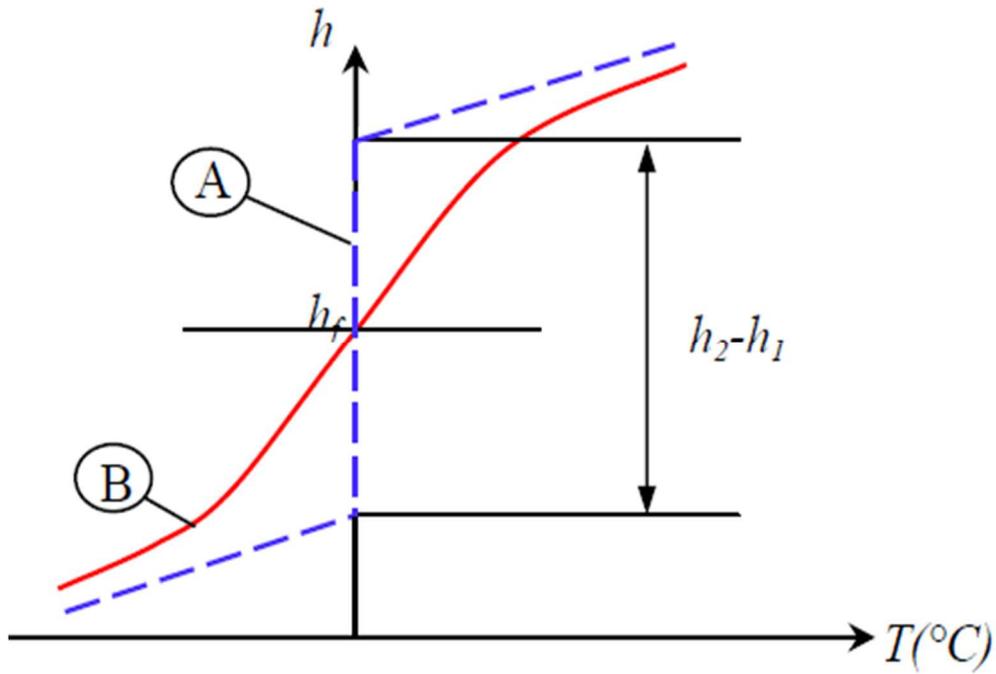


Figure 1.2 : Variation de l'enthalpie : A) pour un corps pur, B) pour un mélange.

On peut voir sur la Figure 1.3 la capacité de stockage d'une quantité de 5700 kJ (intervalle de température de 10°C et une surface de 1m^2) par différents matériaux :

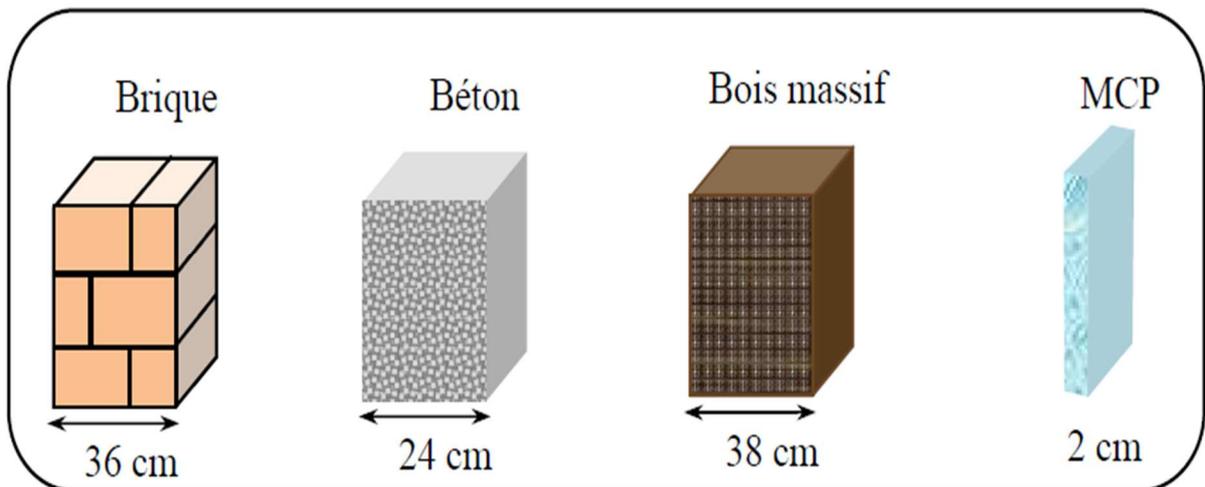


Figure1.3 : Stockage de chaleur dans les matériaux [10].

Les principaux avantages du stockage par chaleur latente par rapport au stockage par chaleur sensible sont :

- On peut trouver une large gamme de matériaux avec différentes températures de fusion. De plus, les matériaux, dont la température de fusion est dans la gamme des températures de confort thermique du bâtiment (20 à 30°C), peuvent stocker de 5 à 14 fois plus de chaleur que les matériaux de stockage à chaleur sensible.
- Quand le déstockage d'énergie a lieu, la température de surface de MCP reste proche de la valeur de la température de changement d'état. On a donc un contrôle passif de la température de surface.
- L'utilisation des MCP pour le stockage par chaleur latente évite les problèmes de surchauffe saisonnière.

1.1.2. Stockage par chaleur sensible

Dans le cas du stockage par chaleur sensible, l'énergie est stockée sous la forme d'une élévation de température du matériau. La quantité d'énergie stockée est alors directement proportionnelle à la masse, à l'élévation de température et à la capacité calorifique du matériau de stockage. La variation de quantité d'énergie Q échangée par le matériau entre deux états est exprimée par l'équation suivante :

$$Q = m(h_f - h_i)[J] \quad (1.2)$$

Où : m est la masse du matériau [kg].

h_i : Est l'enthalpie massique initiale [J/kg].

h_f : Est l'enthalpie massique finale [J/kg].

Si la capacité thermique du matériau C_p est constante, l'équation 1.2 peut être écrite :

$$Q = mC_p(T_f - T_i)[J] \quad (1.3)$$

Où : T_i est la température initiale [K] et T_f est la température finale [K].

Ce type de stockage n'est limité que par la différence de température disponible, déperditions thermiques du stockage (liées à leurs isolations thermiques). On peut classer les stockages de chaleur sensible en deux catégories : stockage par un fluide (eau, huile, sel fondus, ...) et stockage par un solide (pierre, métaux, ...). Dans ces systèmes, on a toujours besoin d'un réservoir et d'une surface d'échange suffisante pour optimiser les transferts de chaleur. En plus

du matériau, le prix de revient de ces éléments est généralement le facteur qui limite leurs applications.

1.1.2.1 Stockage par un fluide

L'eau est l'un des fluides les plus utilisés pour le stockage de la chaleur sensible à faibles températures (25 à 90°C). Ce fluide a une très grande capacité thermique massique (4185 J kg⁻¹ à 20°C). Elle peut stocker 11 Wh/kg pour une variation de 10°C.

Ce fluide n'est pas cher et facilement disponible. Par contre, l'inconvénient de son utilisation est sa grande pression de vapeur pour les applications à haute température et nécessite de prévoir un grand réservoir de stockage résistant aux fortes pressions. On peut trouver d'autres types de fluide pour le stockage de chaleur sensible ; les plus usuels sont les sels fondus sans changement de phase ou les huiles organiques.

1.1.2.2. Stockage par un solide

On peut stocker de la chaleur sensible aux faibles et hautes températures sans se soucier des problèmes d'évaporation ou de congélation en utilisant un solide comme les pierres, la céramique, le béton, le sable, la brique et les métaux... Pour stocker de l'énergie solaire, le béton ou la pierre sont les mieux adaptés à l'utilisation dans le bâtiment. Par exemple, pour une variation de la température de 10°C, le béton stocke une quantité d'énergie de l'ordre de 3 Wh/kg. En général, pour la même quantité de chaleur sensible stockée, le stockage par un solide nécessite un plus grand volume qu'un stockage par un fluide. Sur la Figure I.6, est illustré un exemple de comparaison de volumes nécessaires au stockage d'une même quantité d'énergie (143,4.108J) [10].

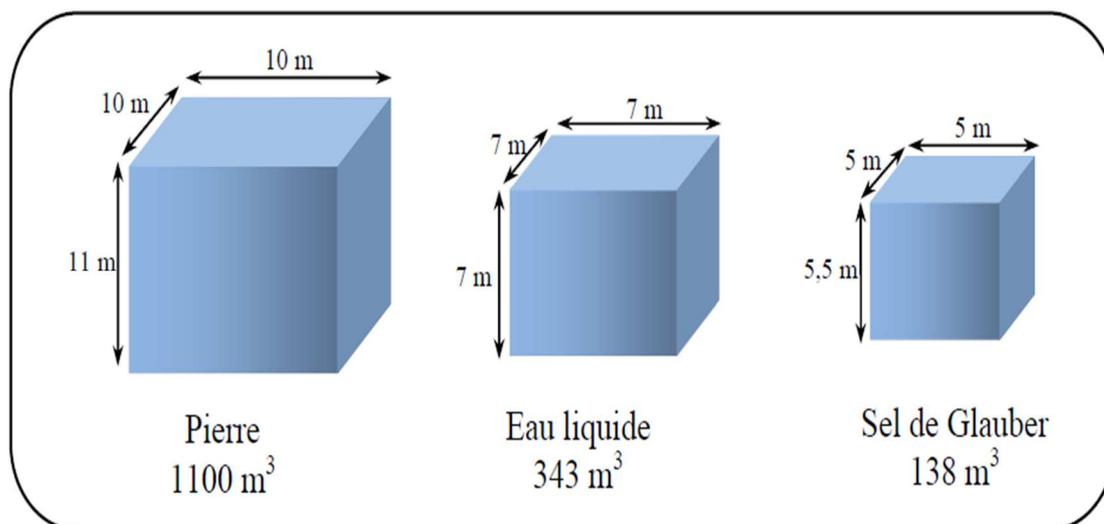


Figure 1.4 : Volumes nécessaires au stockage d'une même quantité d'énergie [10].

1.2. Classification des différents types de MCP

Il définit aussi bon matériel pour une utilisation dans les bâtiments car elle permet de réduire la consommation d'énergie et d'améliorer le confort thermique, en été lors de la sélection MCP doit tenir compte de leurs différents Types des éléments suivants par classement :

- ✓ Les matériaux organiques : paraffines, polyalcools, matériaux no paraffiniques.
- ✓ Les matériaux inorganiques : hydrates salins, sels, métaux.
- ✓ Mélange eutectique de corps organiques /ou inorganiques.

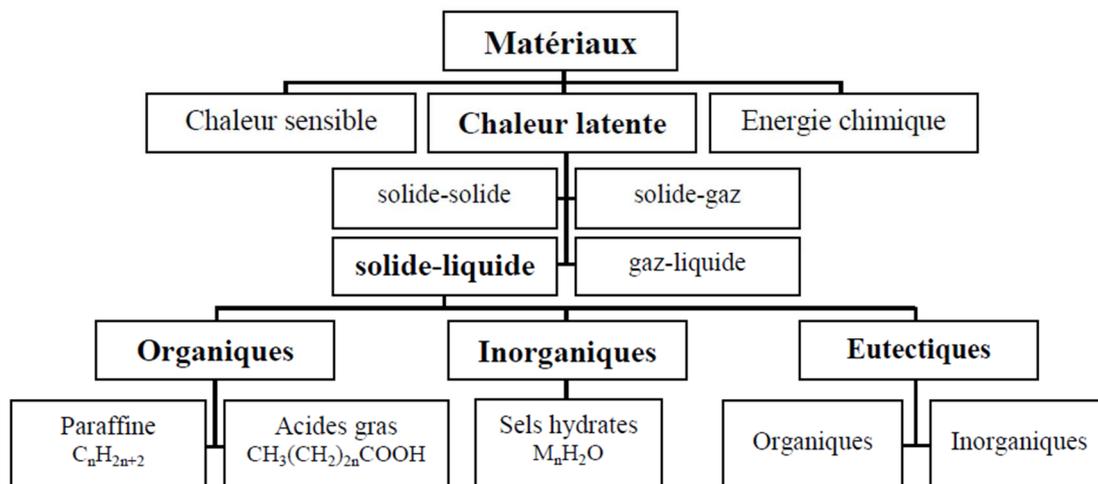


Figure1.5 : Classification des matériaux à changement de phase [8], [11], [12].

Un matériau à changement de phase MCP accumule l'énergie sous forme de chaleur sensible et lorsque la température extérieure atteint sa température de fusion, le matériau change d'état provoquant une rupture des liaisons entre les chaînes moléculaires constituant le matériau.

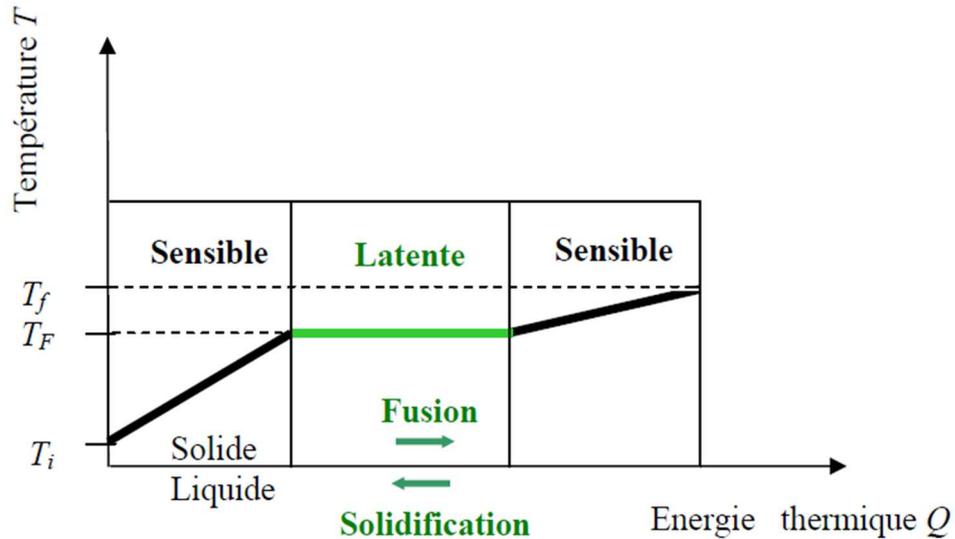


Figure 1.6 : Stockage d'énergie par chaleur latente et sensible.

T_f , T_i : représentent respectivement la température initiale / finale du stockage.

T_F : La température de fusion du matériau à changement de phase.

Les principaux avantages du stockage par chaleur latente par rapport au stockage par chaleur sensible peuvent être cités comme suite :

- ✓ Grâce à la faible masse des MCP, le stockage par chaleur latente ne pose pas de problème de surchauffe saisonnière.
- ✓ l'utilisation des MCP ayant une température de fusion appartenant à la gamme des températures de confort thermique des bâtiments (20°C), permettent de stocker de 5 à 15 fois plus d'énergie par rapport aux autres matériaux de stockage sensible.

1.3. Conditionnement des MCP dans les systèmes de stockage thermiques

Le système de conditionnement des MCP doit répondre à certaines exigences

Parmi lesquelles :

- ✓ Répondre aux exigences de rigidité, de flexibilité, de résistance à la corrosion et de stabilité thermique.
- ✓ Disposer de suffisamment de surface pour un bon transfert thermique.
- ✓ Prendre en compte le changement de volume lors du changement de phase.

Il existe plusieurs techniques de conditionnement des MCP, parmi lesquelles :

1.3.1. Macroencapsulation

La macroencapsulation se distingue lors de l'adaptation de matériaux à changement de phase dans les récipients de taille supérieure ou égale à 1m.

-La plupart du temps, on utilise des modules en plastique chimiquement neutres par rapport au MCP et au fluide caloporteur utilisé, mais on peut aussi utiliser des nodules ou des briques plastiques. Ces modules ont typiquement un diamètre de quelques centimètres, dont ils sont manufacturés dans trois diamètres (77-78 et 98mm) pour des usages respectivement aux faibles températures de changements d'état (-3 à -15 c), aux températures intermédiaires (-3 à 15) et à la température de stockage de la glace (0c). La figure 1.7 présente deux différentes formes des macrocapsules du MCP Parallélépipèdes :

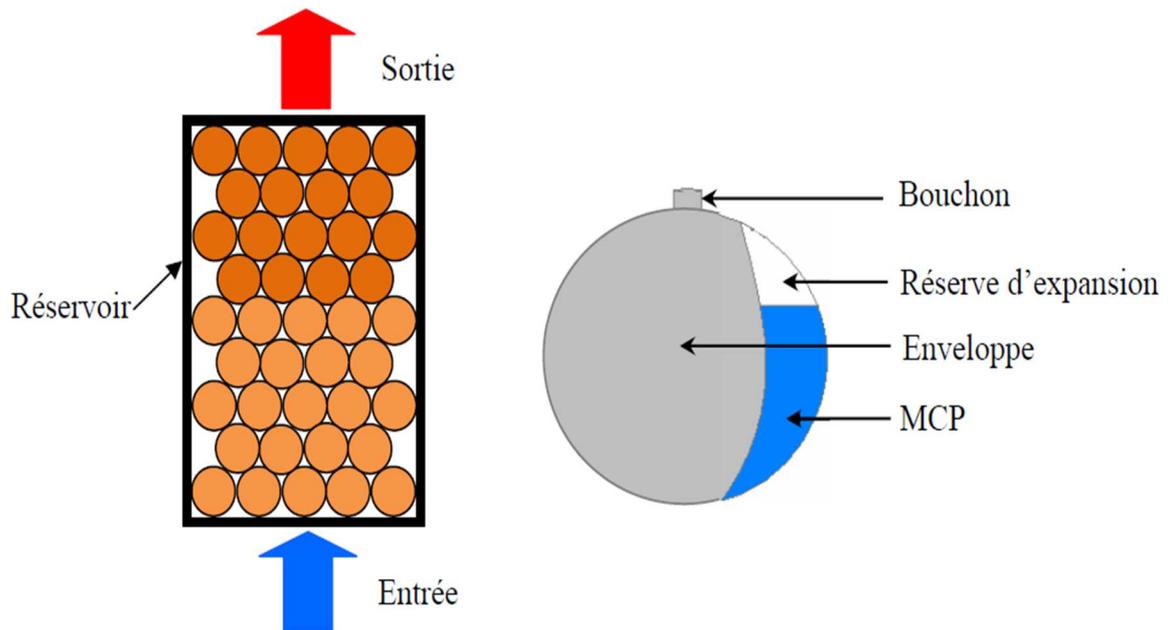
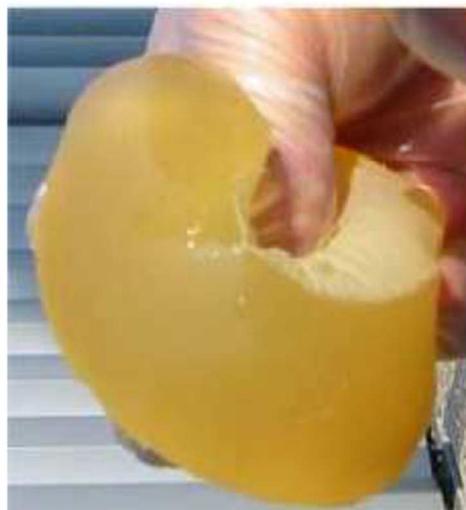
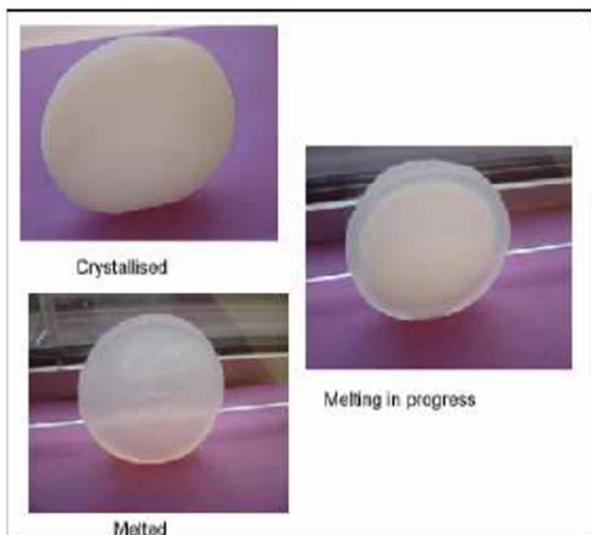
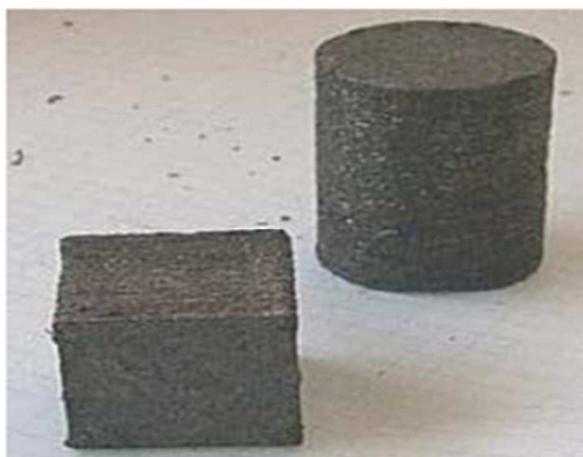


Figure1.7 : Système de stockage et conditionnement de MCP en nodules [13].



MCP+gel polymérique.



PCM (Paraffine, sel...) + graphite.

Figure 1.8 : Exemples d'encapsulation de MCP [14].

1.3.2. Microencapsulation

Une microcapsule est une technologie moderne et efficace qui nous permet d'encapsuler les éléments actifs dans des enveloppes, avec des tailles de particules allant de 1 à 1000 microns (pour la paraffine).

L'encapsulation est faite de polymères, où ils sont scellés pour empêcher les fuites. Les polymères peuvent avoir une origine naturelle, semi-industrielle ou industrielle dans l'industrie des microencapsulés. L'architecture de stockage interne de ces groupes MCP se caractérise par une grande surface d'échange.

Des expériences avec des cycles thermiques conduits sur de la paraffine ont prouvé qu'elles pouvaient conserver leur apparence géométrique et leur capacité de stockage d'énergie même après 1000 cycles, comme indiqué sur la figure (1.9).

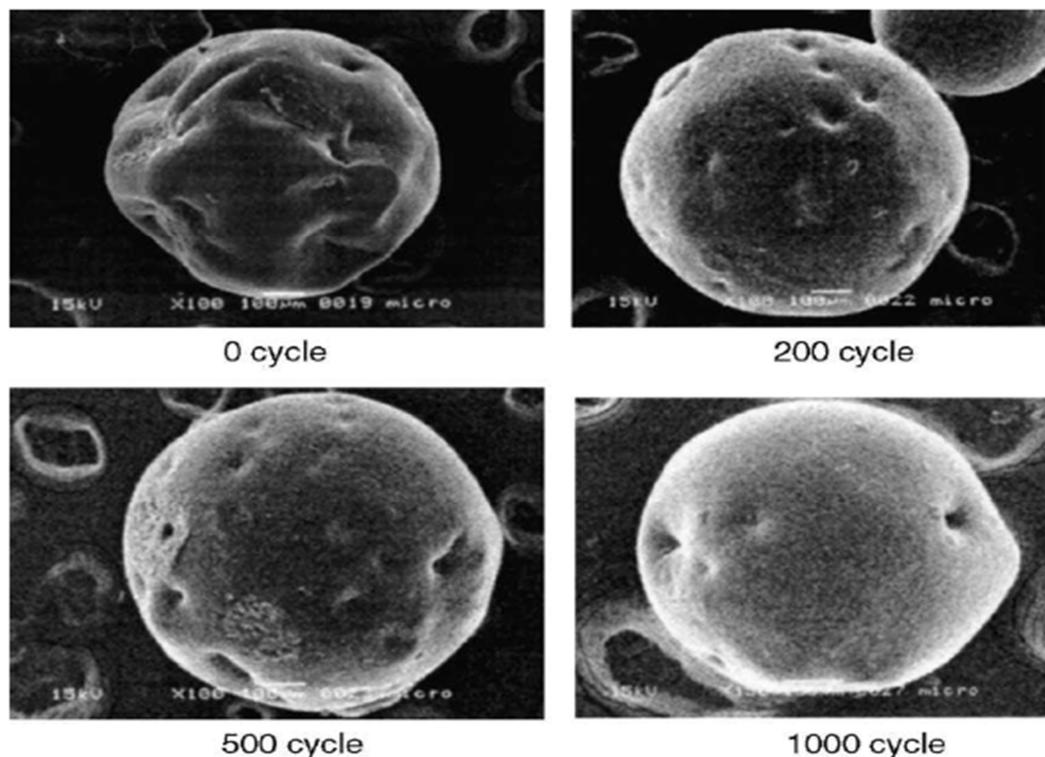


Figure1.9 : Profil de la paraffine microencapsulés à différents instants de cycles Thermiques [15].

1.4. Les problèmes affectant l'efficacité du stockage dans MCP sont

➤ La dilatation :

Un autre problème pour certains MCP est l'augmentation de leur volume pendant le changement de phase solide/liquide. Ceci pose un problème de conditionnement dans quelques applications en particulier lorsqu'on utilise un conteneur fermé qui doit supporter l'augmentation de pression [16].

➤ La ségrégation :

La densité élevée de stockage de matériaux comme les sels hydratés est difficile à maintenir. Elle diminue habituellement avec le nombre de cycles fusion/solidification. Ceci est dû à fait que la plupart des sels hydratés sont sujets à une fusion congruente qui induit la formation d'un sel hydraté « inférieur ». Comme on peut le voir sur la Figure I.13, ce processus irréversible mène à une diminution de la densité de stockage [17].



Figure 1.10 : Ségrégation d'un sel hydraté [17].

➤ La surchauffe :

La surchauffe d'un corps est le réchauffement de ce corps après son changement d'état (réchauffement de la phase liquide après la fusion du corps, de la phase vapeur après la vaporisation du corps). Si cette surchauffe s'effectue pendant une courte durée, elle n'est considérée que comme une chaleur sensible supplémentaire stockée dans le système. Si elle s'effectue pendant une longue durée, le stockage par chaleur latente perd l'essentiel de ses avantages par rapport au stockage par chaleur sensible [18].

1.5. Techniques de mesure des propriétés thermo-physiques

Les méthodes disponibles pour déterminer la chaleur latente de fusion, la chaleur spécifique et la température de fusion des MCP peuvent être classifiées en trois groupes, à savoir : des méthodes conventionnelles de calorimétrie (CC), des méthodes de calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et des méthodes d'analyse thermique (DTA). La méthode de (CC) a besoin d'un temps plus long et les résultats sont pas très précis [11]. Lors de l'utilisation des techniques de DSC et DTA l'échantillon et le matériau de référence sont chauffés à un taux de variation de température constant.

En général, les méthodes ci-dessus, sont considérées comme des moyens précis pour la mesure de la chaleur latente de fusion. Un certain nombre de chercheurs ont employé la DSC pour la mesure des propriétés thermo-physiques des MCP. Speyer a donné une bonne vue d'ensemble sur les méthodes d'analyse thermique. Gibbs a mentionné qu'il y a une incertitude considérable sur les valeurs des propriétés des MCP fournies par les fabricants et donc a recommandé d'employer la DSC pour obtenir des valeurs plus précises [19,20-21,22].

1.6. APPLICATIONS DES MCP DANS LE BATIMENT

Le rôle primaire des bâtiments est de protéger les humains contre les variations extrêmes du climat. Une manière efficace pour réaliser des économies d'énergie dans le bâtiment est de mettre en oeuvre des systèmes solaires passifs ou actifs (Figure 1.11). Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser aux systèmes solaires passifs.

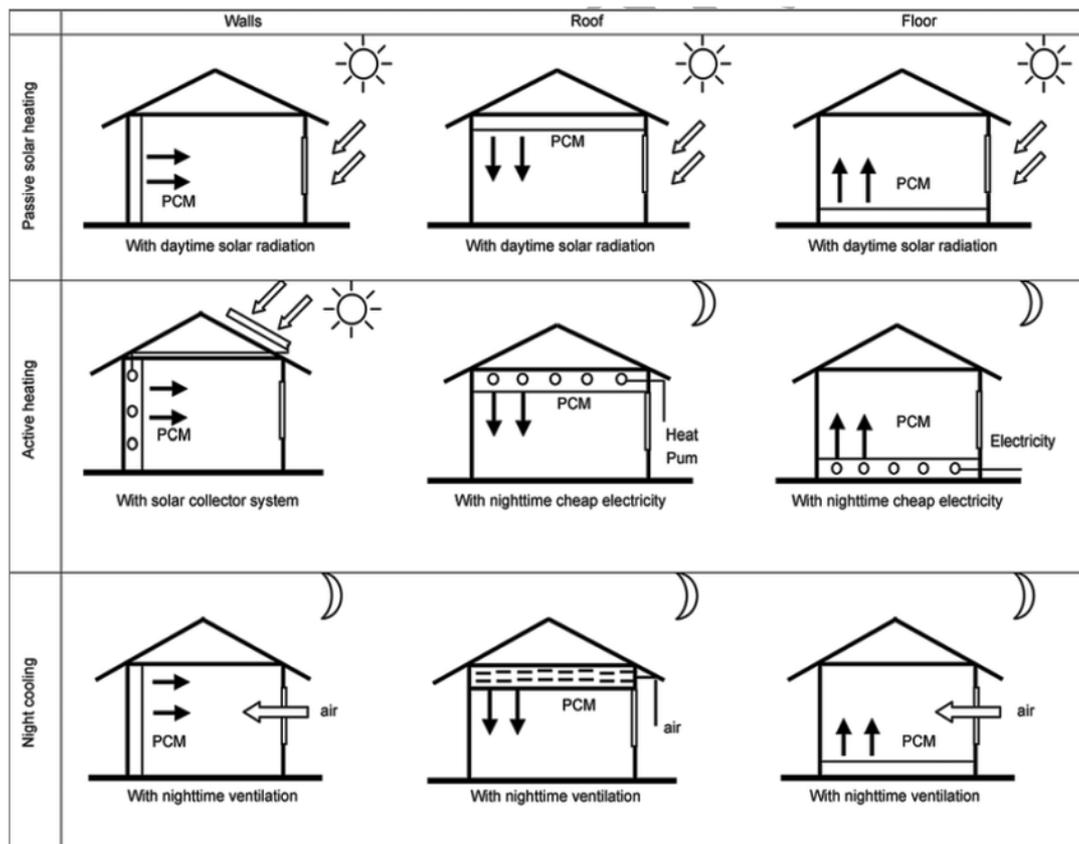


Figure1.11 : Intégration des MCP dans l'habitat [23].

Il y a certaines limitations à l'intégration d'un système de chauffage solaire passif dans un bâtiment résidentiel classique. Puisque le rayonnement solaire est intermittent, variable et imprévisible, le concept de construction solaire passif implique normalement le besoin d'une grande masse structurale pour le stockage thermique [8]. Cette structure volumineuse limite la flexibilité dans la disposition et l'adaptation ultérieure du bâtiment [9]. En outre, parce que l'énergie est stockée en tant que chaleur sensible, la surchauffe se produit de temps en temps pendant des périodes de rayonnement solaire élevé. Cette surchauffe dégrade les conditions de confort. Le stockage thermique latent peut être utilisé pour réduire de manière significative les problèmes induits par la conception solaire passive conventionnelle. Dans les systèmes de stockage par chaleur latente [7], les MCP sont employés pour absorber (ou dégager) une quantité significative d'énergie thermique pendant le changement de phase solideliquide tout en subissant de petites variations de température. L'avantage essentiel du système de stockage thermique utilisant les MCP est qu'il peut être sensiblement plus léger et moins volumineux pour une même quantité d'énergie stockée.

L'intégration des MCP dans la construction d'un bâtiment, peut se faire à travers le plancher chauffant, le plafond, les fenêtres ou les parois [24].

1.6.1. Les parois à MCP

- 1) La nature du MCP : le matériau devra avoir une température de fusion/solidification inférieure et proche de celle du confort thermique (dans le cadre d'un mur solaire une température plus élevée est souhaitable), des conductivités thermiques et capacités calorifiques les plus grandes possible, une chaleur latente de fusion élevée et un prix faible.
- 2) La répartition du MCP dans la paroi : Si on désire éviter la surchauffe de la surface extérieure des murs, on placera le MCP proche de la surface extérieure. Si on désire réguler la température intérieure, on placera le MCP près de la face intérieure.
- 3) Les variations de températures de chaque côté du mur. Rappelons qu'il existe quatre méthodes économiques de conditionnement des MCP dans les matériaux du bâtiment [25].
 - Une incorporation directe de MCP dans le mélange liquide des matériaux du bâtiment.
 - Une incorporation directe par absorption (imprégnation) du MCP liquide dans les matériaux poreux du bâtiment.
 - Une incorporation indirecte par encapsulation.
 - Une incorporation directe de MCP dans les revêtements (plastique ou caoutchouc).

1.7. Les différents types de murs solaires

De façon générale, un mur est un élément capable de stocker, protéger et transporter la chaleur de l'extérieur vers l'intérieur d'un bâtiment .concernant les murs dits solaires, il en existe plusieurs configurations comme le mur trombe classique, le mur isolé, le mur trombe composite et mur solaire composite intégrant des MCP microencapsulés.

Ces différents configurations ont été conçues avec l'objectif de réduire les déperditions thermiques et par conséquent améliorer les performances énergétiques d'une pièce.

1.7.1. Mur Capteur

Les unités de verre sont placées en face d'un mur de béton (Figure1.12) pour recueillir le rayonnement solaire par l'effet de serre. Capturé par conduction à travers la paroi, puis par convection et rayonnement locale.

En supposant que l'épaisseur du mur de béton soit d'environ 40 cm, le transfert d'énergie atteindra 11 heures, ce qui indique que la pièce est chauffée en l'absence de soleil, afin de réduire les pertes et d'améliorer l'absorption de chaleur capturée pendant la journée. Assombrissez la surface du mur de stockage ou placez un double vitrage [26].

Le mur du capteur est moins couramment utilisé dans les régions françaises en dépit de ses avantages, en raison de l'impossibilité d'une gestion rapide et efficace de l'entrée ou que vous devez éviter l'isolement afin de maintenir la performance du mur.

La paroi non ventilée absorbe le rayonnement solaire, la résistance locale et la capacité calorifique.

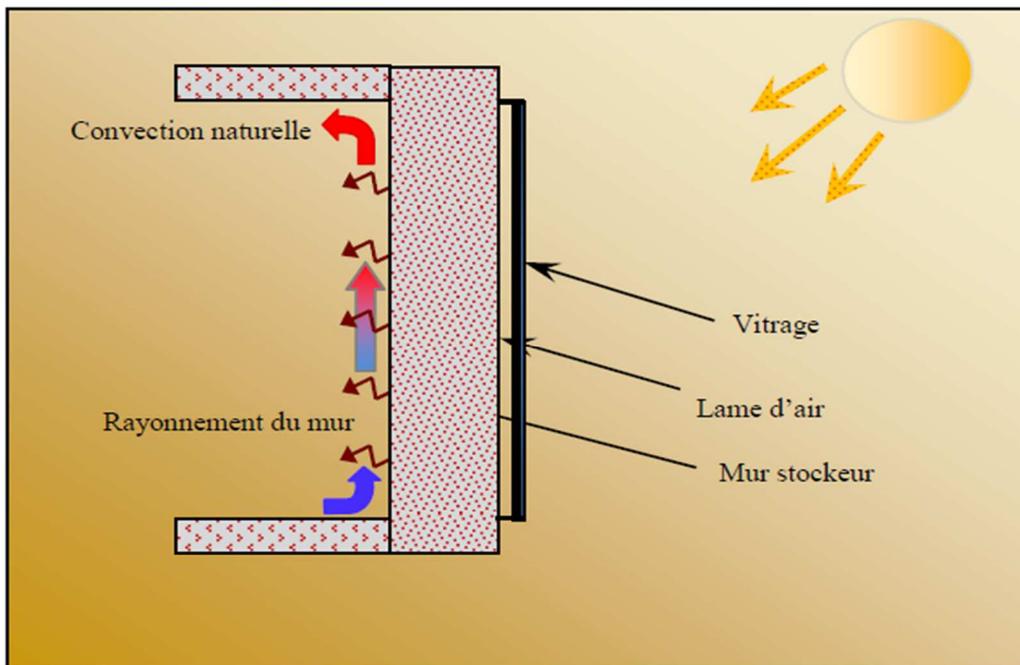


Figure1.12 : Mur Capteur.

1.7.2. Mur trombe

Le mur trombe (figure1.13) est une solution qui permet de réduire les besoins de chauffage. Il est constitué d'un vitrage suivi d'une lame d'air et d'un mur en béton. Il existe des ouvertures hautes et basses, qui sont réalisées dans le mur afin de créer une circulation d'air entre la lame d'air et l'air du local à chauffer. L'air chauffé dans la lame d'air pénètre par les ouvertures supérieures dans la pièce. Ce dernier se refroidit au contact de l'air du local. Une fois l'air rafraîchi, il revient par les ouïes basses dans la lame d'air. En l'absence de rayonnement solaire, le flux convectif s'inverse pouvant provoquer un refroidissement accéléré de la pièce. Pour éviter ce phénomène, il est conseillé de placer des clapets à fermeture manuelle ou automatique devant les ouvertures du mur, Ces clapets sont refermés lorsqu'il n'y a pas de soleil.

Pour les murs trombes, le chauffage est réalisé par deux manières distinctes : par rayonnement, grâce au déphasage du mur, et par convection grâce à la circulation du mur. La surface totale des ouvertures supérieures et inférieures doit représenter 3% de la surface totale du mur trombe.

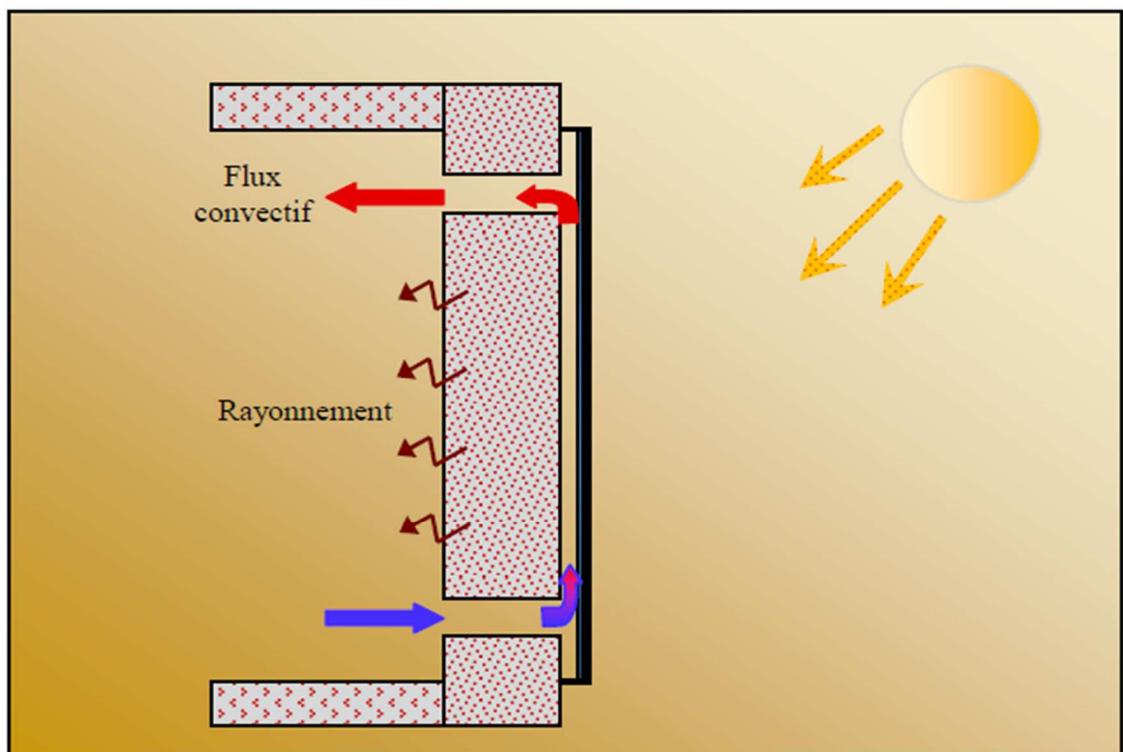


Figure1.13 : Mur Trombe.

1.7.3. Mur trombe isolé

Le mur isolé est caractérisé par une couche d'isolation sur le mur intérieur pour atténuer les pertes. Permet le contrôle de la circulation de l'air dans l'espace d'air ventilée pour arrêter toute intervention rapide en cas de besoin, fonctionne (figure 1.14) dessine une paroi isolée d'une épaisseur et d'autre part, pour maintenir les performances de la paroi, il ne faut pas utiliser l'isolation dans le cas des parois de tombes.

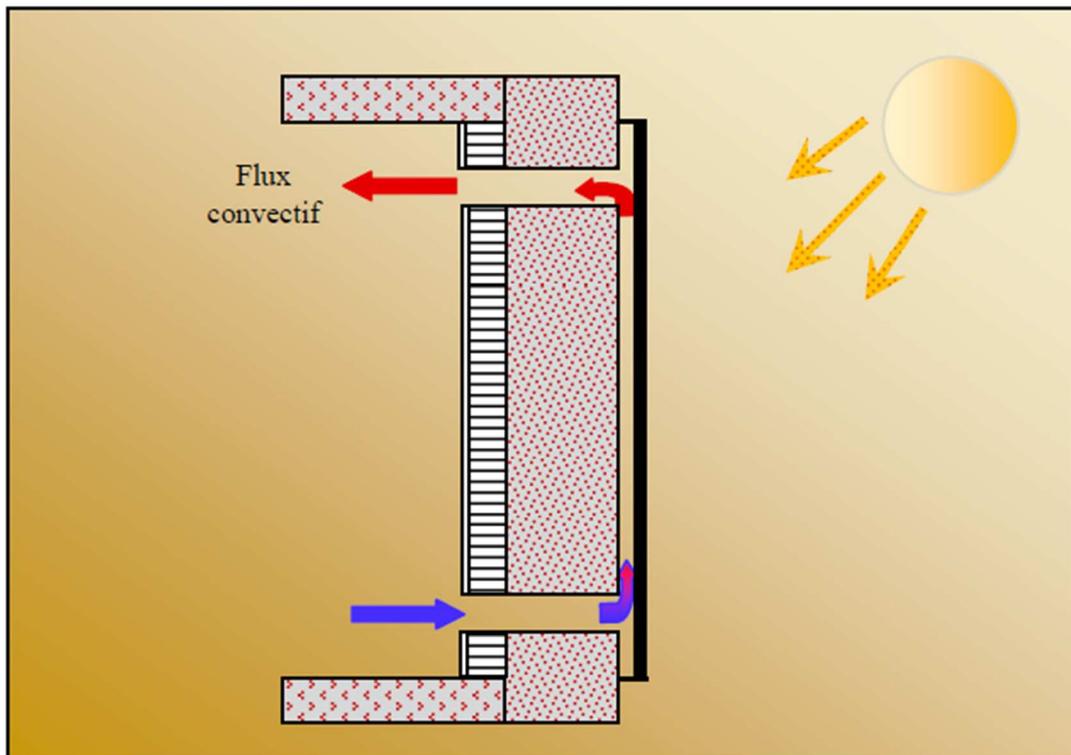


Figure 1.14 : Mur trombe isolé.

1.7.4. Mur solaire Composite

Mur Trompe composite les mêmes avantages d'une forme isolée de Tromp de paroi qui crée un espace d'air fermé à l'étranger. Ce type de parois augmente la résistance thermique, et diminue les fuites d'air froid à partir de la coque extérieure, profité du stockage de paroi isolée et la récupération de l'énergie solaire qui dépendent de divers facteurs, Telles que l'exposition au soleil sur le site et la formation du système [26].

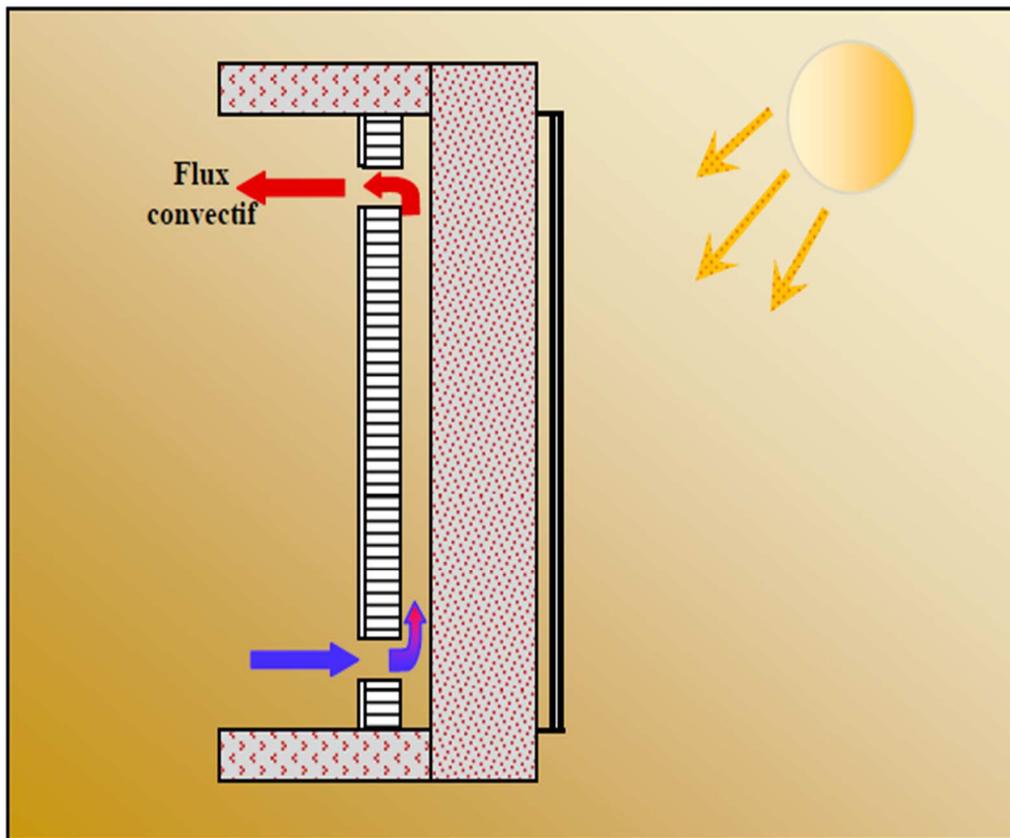


Figure1.15 : Mur trombe composite.

1.7.5. Mur trombe intégrant des MCP microencapsulés

Le mur trombe à base de MCP est constitué d'un mur en béton intégrant des matériaux à changements de phase macro encapsulés (Figure 1.16). Ces matériaux de construction permettent un phénomène de production de changement de phase, assurent une gestion active de la température, et maintiennent la température de l'air dans les locaux à une valeur constante pendant la durée de changement de phase (point de fusion).

L'avantage de ces produits consiste dans le fait qu'une faible quantité (volume et poids) est suffisante pour conférer aux matériaux un pouvoir de stockage / déstockage de la chaleur élevé.

L'objectif de cette intégration des MCP est d'augmenter l'inertie et d'avoir le meilleur rendement thermique de ce type des murs. Différents MC Pont été expérimentés, Askew(1978) a utilisé de la cire paraffine [27]. Ces travaux ont affiné que les mur trombe intégrant des matériaux à changements de phase nécessitent moins d'espace entre le sont plus légers que les murs trombe traditionnels. Des différents essais sur des blocs de béton-MCP fabriqués de manière ordinaire et en utilisant le paraffine comme MCP, ont montré que le rendement thermique de ces dernières a la capacité de stockage d'énergie plus importantes que les autres MCP expérimentés.

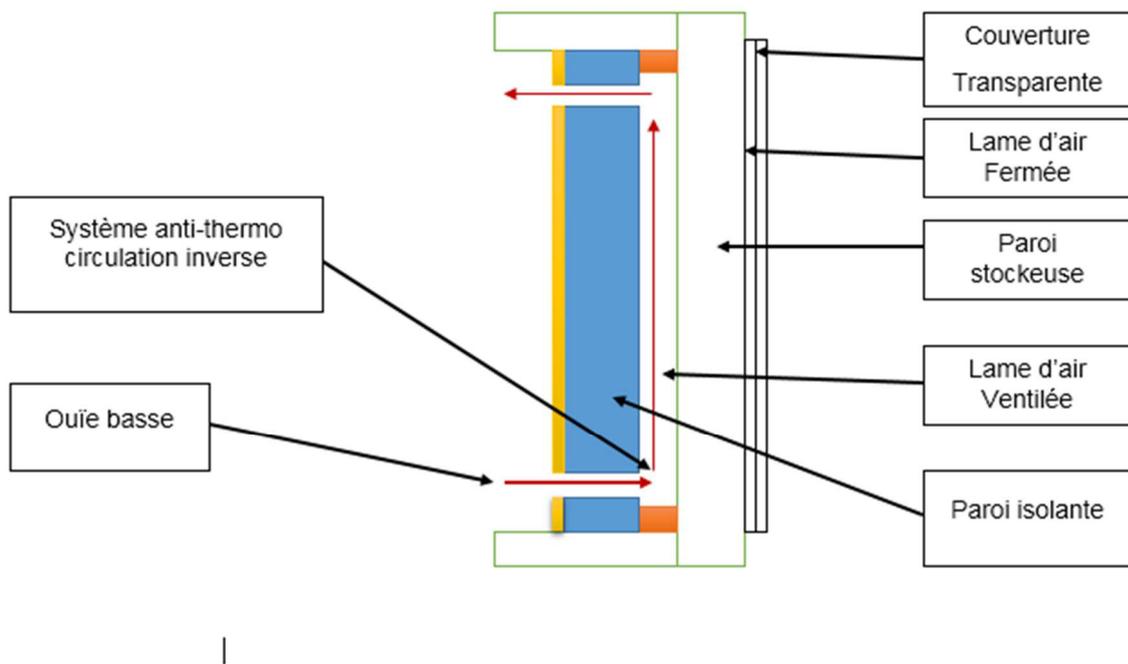


Figure1.16 : Mur trombe incorporant mes MCP macro encapsulés [28].

1.7.6. Mur trombe intégrant des MCP microencapsulés

Dans notre travail, nous sommes intéressées par le mur trombe composite intégrant des matériaux à changement de phase microencapsulés (Figure 1.17). Le but était de trouver un moyen pour comprendre le comportement de ce type de murs dans la construction des bâtiments.

Les matériaux intégrant ce mur sont sous forme de billes microscopiques de polymère, contiennent dans leur cœur de la paraffine. Sous l'effet de la chaleur ou du froid, la paraffine se fond ou se solidifie dans les microencapsulés. La paraffine restitue la chaleur lorsque la température diminue et l'absorbe lorsque la température augmente. La chaleur accumulée ou dissimulée dans le changement de phase est nommée la chaleur latente.

Le phénomène existant ici, est un processus réversible dans la phase de fusion de la paraffine. Lorsque la température de fusion est dépassée, la chaleur excédentaire diffuse dans le mur et s'accumule. Ce qui a pour effet de neutraliser les pics de température et d'assurer une température plus régulière dans la pièce. Ces matériaux sont utilisés pour protéger les bâtiments contre la chaleur en été [29].

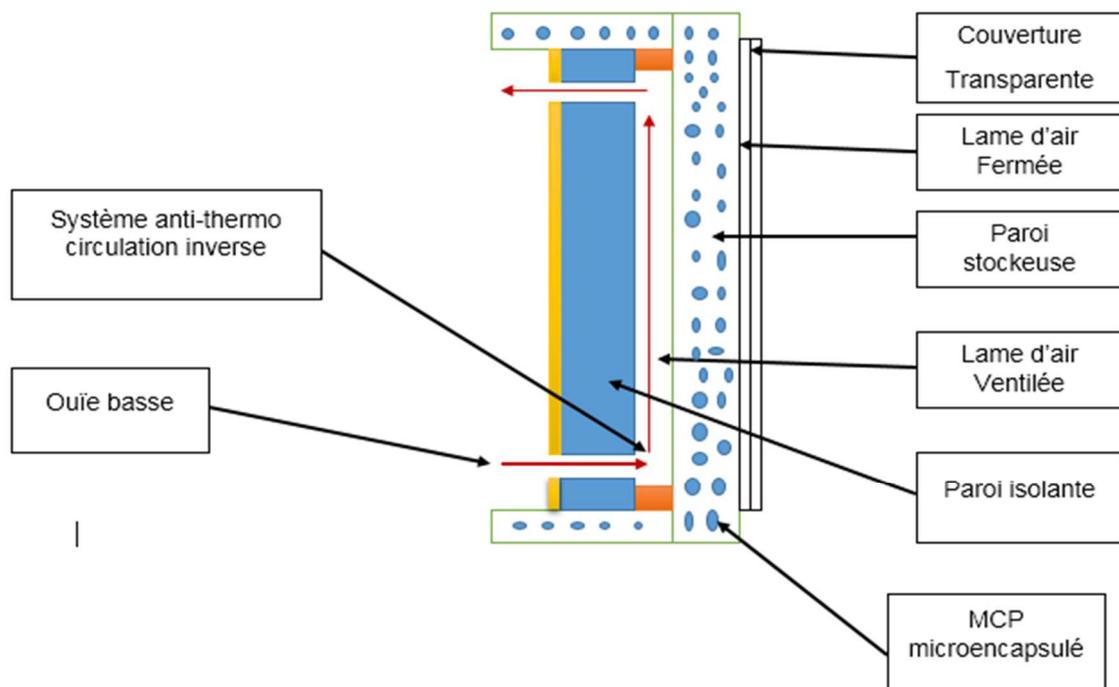


Figure 1.17 : Mur trombe incorporant des MCP microencapsulés.

1.8. Méthode de l'encapsulation des MCP (paraffine, Glycérine)

1.8.1. Méthodes physiques

1.8.1.1. Le principe du séchage par pulvérisation

Le séchage par pulvérisation utilise le principe d'agrandissement de la surface de manière efficace. L'atomiseur fait partie des séchoirs à convection, où l'énergie nécessaire pour évaporer le liquide de solution (souvent de l'eau) est transmise par conduction de chaleur du gaz de séchage vers la matière à sécher. Le séchage par pulvérisation est une suite de quatre processus et se déroule en quelques secondes [30].

1.8.1.1.1. L'atomisation

Le procédé de séchage par atomisation comprend donc trois étapes :

1. Atomisation de la phase liquide : par passage à travers une turbine centrifuge tournant à très grande vitesse ou une buse (figure 2).
2. Évaporation du brouillard et apparition de la phase solide : dans le cas d'une solution, le liquide s'évapore et le solide cristallise.
3. Séparation poudre sèche et air humide : la poudre formée est entraînée par l'air humide, puis séparée de celui-ci au moyen d'un cyclone.
4. La forme et la taille des particules solides obtenues dépendent du produit atomisé et des conditions de séchage (pression, température, humidité résiduelle). La figure 1.18 illustre de façon simple la multitude de formes de particules obtenues. La photo 1 montre une tour d'atomisation industriel. Le faible temps de séjour du produit dans la chambre d'atomisation permet de sécher des produits thermosensibles [31].



Figure1.18 : Tour d'atomisation industriel.

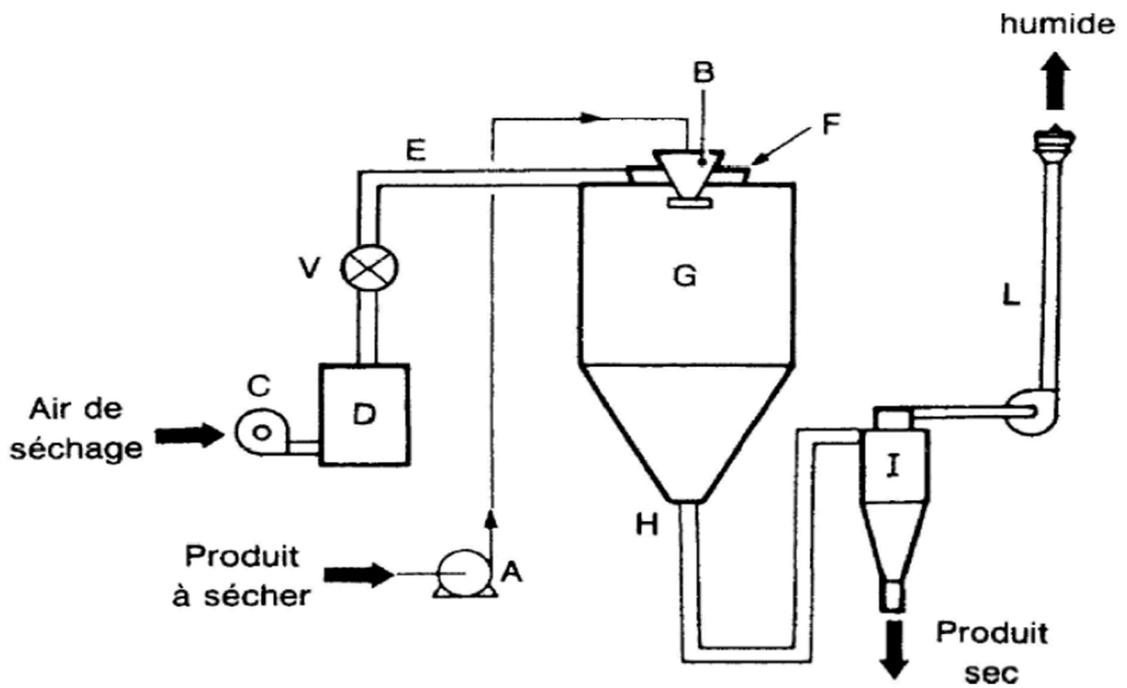


Figure1.19 : Schéma de principe d'un Sécheur -atomiseur.

A : Pompe d'alimentation de la solution

B : atomiseur (turbine ou pulvérisation)

C : Ventilateur d'entrée d'air

D : réchauffeur d'air

V : Vanne à ailettes

E : Conduite d'air chaud

F : diffuseur d'air

G : chambre de séchage

H : Prise d'extraction de l'air humide

I : cyclone

L : Cheminée d'évacuation des gaz

NB-1 : dans notre situation, la totalité de poudre formée sort par le bas du cyclone.

NB-2 : l'air qui fait tourner la turbine ne rentre pas dans la chambre.

1.8.1.1.2. Description du sécheur atomiseur :

- ✓ **La chambre d'atomisation** : chambre de forme cylindro-conique dans laquelle le produit est pulvérisé et séché, de volume 0,43 m³.
- ✓ **L'élément dispersif** : dans notre cas une turbine à air comprimé 0-6 bars, qui peut tourner jusqu'à 31000 tours par minute (figure 2). L'annexe 1 donne la relation entre la vitesse de rotation et la pression d'air.
- ✓ **Le cyclone** : élément également cylindro-conique dans lequel les particules solides sont séparées de l'air humide par inertie et gravité.

-Les alimentations d'air comprimé pour la turbine, de liquide et d'air chaud pour le séchage des gouttelettes se font par le dessus de la chambre d'atomisation.

-Le liquide à sécher est envoyé dans la turbine d'atomisation qui pulvérise un fin brouillard à l'intérieur de la chambre. De l'air chaud, de température de 150 à 220°C, est également envoyé dans la chambre.

-Le solvant, l'eau le plus souvent et ici dans notre cas, est alors évaporé et entraîné par l'air. L'air chaud transforme donc les gouttelettes en poudre fine en quelques secondes. La phase liquide s'échappe sous forme de vapeur. Les particules formées et l'air humide sont ensuite dirigés vers le cyclone pour y être séparés. Dans le cyclone, les particules sont mises en rotation et tombent par gravité dans un pot de réception. L'air humide est parfois aspiré par un ventilateur puis dépoussiéré [31].

1.8.2. Méthodes physico-chimiques :

1.8.2.1. Coacervation :

La coacervation est basée sur la séparation d'une solution de polymère (s) hydrophile (s) en deux phases, qui sont de petites gouttelettes d'une phase riche en polymère et d'une phase liquide diluée [32].

- Coacervation simple.
- Coacervation complexe.

1.8.2.1.1. Coacervation simple :

- N'implique qu'un seul polymère et la séparation de phases peut être induite par des conditions entraînant le dé-solvation (ou la déshydratation) de la phase polymère [32].

1.8.2.1.2. Coacervation complexe :

-Il s'agit de deux polymères hydrophiles de charges opposées.

- Lorsqu'une charge est neutralisée par la charge opposée, le polymère se sépare et se dépose sur la gouttelette.

-une fois les coacervats formés, ces complexes de polymères sont stabilisés par réticulation à l'aide de glutaldéhyde [32].

La technique Sol-gel :

Le procédé sol-gel est l'une des voies chimiques de préparation des matériaux de type oxyde métallique tels que les céramiques et les verres. Il consiste tout d'abord en la mise au point d'une suspension stable (SOL) à partir de précurseurs chimiques en solution. Ces " sols " vont évoluer au cours de l'étape de gélification par suite d'interactions entre les espèces en suspension et le solvant, pour donner naissance à un réseau solide tridimensionnel expansé au travers du milieu liquide. Le système est alors dans l'état "

GEL ". Ces gels dits " humides " sont ensuite transformés en matière sèche amorphe par évacuation des solvants (on obtient alors un aérogel) les étapes principales sont présentées sur la figure (1.20).

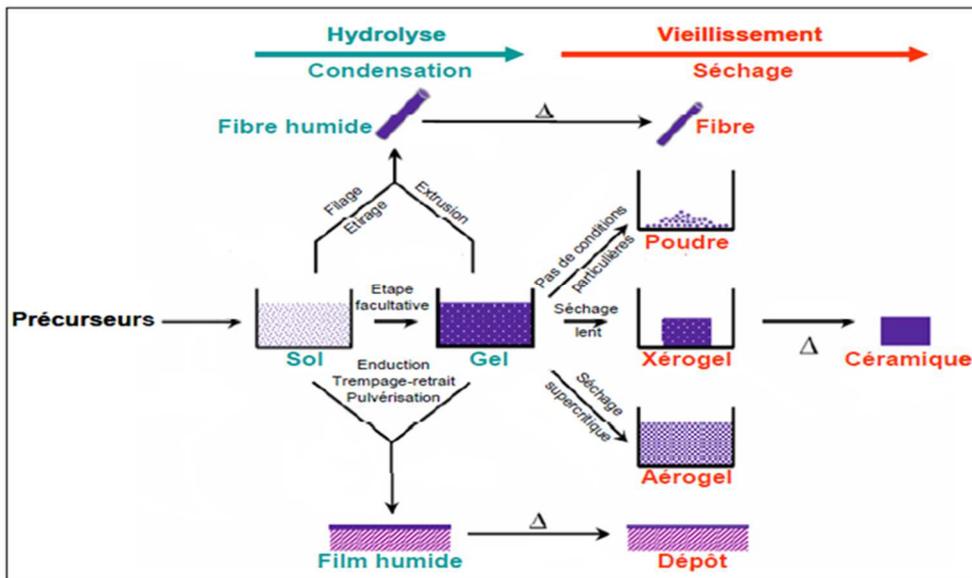


Figure1.20 : Principales étapes de synthèse d'un matériau pour la voie sol-gel [33].

1.8.3. Méthodes chimiques :

1.8.3.1. Polymérisation :

La polymérisation désigne la réaction chimique ou le procédé par lesquels des petites molécules (par exemple des hydrocarbures de deux à dix atomes de carbone) réagissent entre elles pour former des molécules de masses molaires plus élevées. Les molécules initiales peuvent être des monomères ou des pré-polymères ; la synthèse conduit à des polymères.

En général, en présence de réactifs et de catalyseurs, et sous l'action de la chaleur et de la pression, il se forme des chaînes macromoléculaires constituées de motifs de répétition identiques (homopolymère synthétisé) ou différents (copolymère obtenu), liés de façon covalente.

On obtient des polymères, de masses molaires éventuellement plus élevées :

- ✓ ou tridimensionnels, issus de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux, ou de la réticulation de polymères monodimensionnels.
- ✓ On distingue les polymères synthétiques comme le polyéthylène, par opposition aux polymères d'origine naturelle tels la cellulose et les artificiels (comme l'acétate de cellulose) qui sont préparés par modification chimique de polymères d'origine naturelle[34].

Etude expérimentale

Introduction

Dans ce chapitre, nous expliquons comment nous avons fabriqué capsulassions d'alginate de sodium.

2.1. Principe d'alginate de sodium

L'alginate de sodium(ou polymannuronate sodique), est un polymère, c'est-à-dire, une longue molécule extraite d'algues brunes séchées (*Laminaria Macrocyctis*), constituée par la répétition régulière d'unités appelées monomères (de formule brute $\text{NaC}_6\text{H}_7\text{O}_6$) reliées entre elles pour former une chaîne. Ces monomères étant des sucres, l'alginate est donc un polysaccharide (M # 240 000 g/mol) composé d'acide Dmannuroniques et L-glucuroniques. Il est utilisé comme additif alimentaire (E401) dans les boissons (Il améliore la texture de la boisson en éliminant les protéines indésirables et est utilisé comme émulsifiant et gélifiant [35].

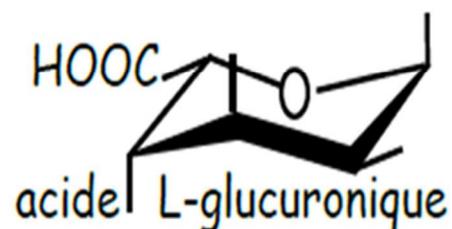
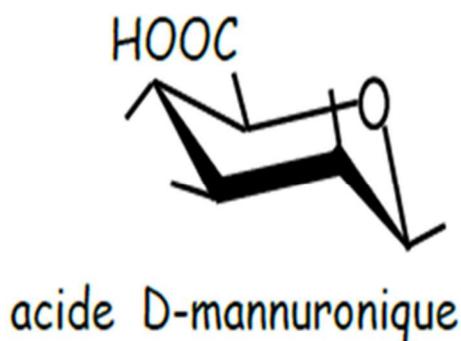
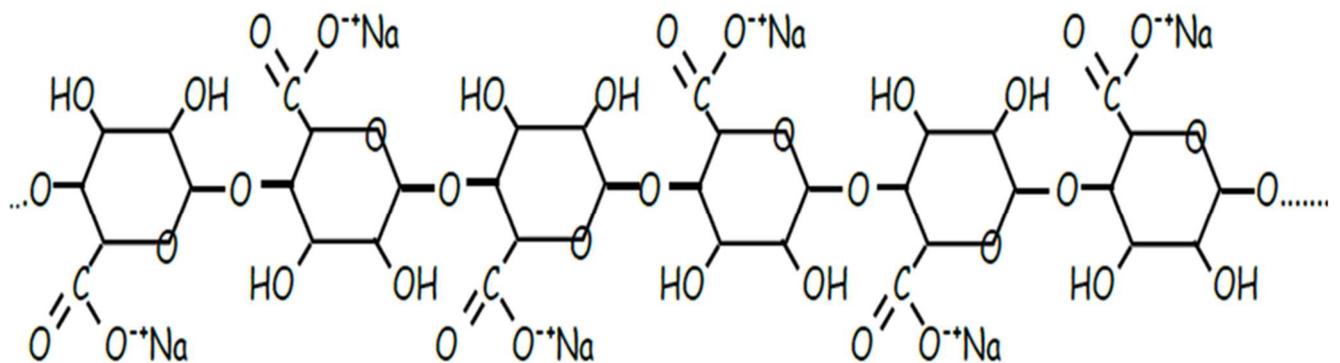


Figure 2. 1 : la structure d'alginate de sodium.

2.2. Gélification

Les propriétés physiques de l'alginate ont été principalement découvertes dans les années 1960 et 1970. A la différence des autres polysaccharides gélifiants, la principale caractéristique de l'alginate est sa gélification avec des cations bivalents. De plus, sa transition sol-gel n'est pas influencée par un changement de température.

Deux blocs G de deux chaînes de polymères adjacentes peuvent être réticulés par un cation bivalent (par exemple Ca^{2+} ou Ba^{2+}), par une interaction électrostatique entre les deux groupes carboxyliques COO^- du polysaccharide. Cette complexation non covalente donne lieu à la formation d'un réseau à trois dimensions, et donc d'un hydrogel physique [36]. Lorsque deux brins de polymère sont face à face, la conformation des blocs G forment des cavités dans lesquelles viennent se loger les ions Ca^{2+} . Cette désertisation des blocs G est communément appelée structure type "boîte d'oeufs". Un schéma représentatif de la gélification des chaînes d'alginate est représenté dans la Figure 3.2. La rigidité du gel obtenu dépend du ratio entre les blocs G et les blocs M contenus dans le polymère (ratio G/M)[36]. De façon générale, les alginates composés d'un faible ratio G/M forment des gels plus mous et élastiques, alors que les alginates avec ratio G/M élevé donnent plutôt des gels durs et cassants [Dragée et al. 1994].

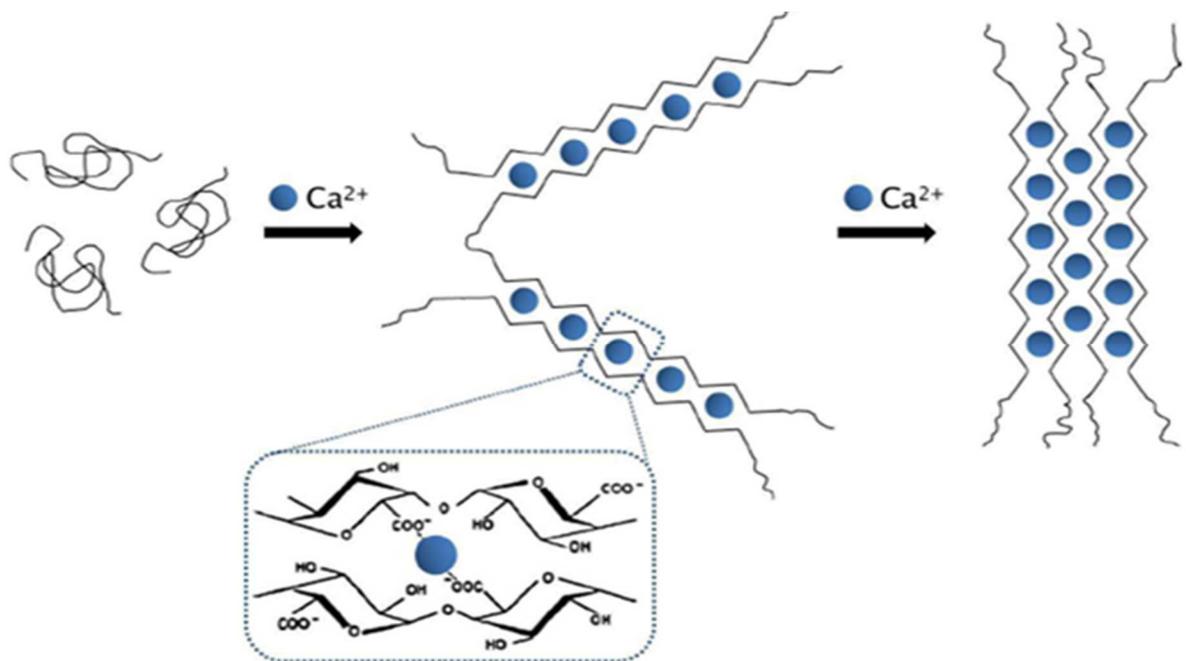


Figure 2.2 : Gélification de l'alginate par des ions calcium, selon de modelé "boîte d'oeufs". Les blocs G de deux chaînes sont d'abord diversés par une liaison électrostatique avec un cation Ca^{2+} , puis ensuite polymérisés afin de former un gel dur.

-La gélification instantanée par des cations bivalents est une caractéristique typique de l'alginate. Le mélange direct de ces deux composés produits rarement un hydrogel homogène. Il existe deux méthodes fondamentales de gélification de l'alginate : une technique de diffusion externe et une technique de gélification interne (voir Figure 2.2). La méthode de gélification interne consiste à reléguer des ions calcium de manière contrôlée (par réaction chimique, changement de pH, changement de solubilité...) à partir d'une source de calcium initialement présente à l'intérieur de l'alginate (mélange de CaCO_3 dans la solution d'alginate, qui libère des ions Ca^{2+} par réaction chimique). La technique de diffusion externe consiste quant à elle à faire diffuser dans la solution d'alginate des ions calcium à partir d'un réservoir infini (une goutte d'alginate est plongée dans un bain contenant un sel de calcium). Cette méthode, caractérisée par une cinétique très rapide de gélification, est largement utilisée pour l'immobilisation d'actifs biologiques dans une bille de gel [37].

2.3. Présentation de la molécule d'éthanol

L'éthanol, l'alcool ou encore l'alcool éthylique sont toutes les trois des appellations qui désignent la même molécule qui est composée de deux atomes de carbone (C), six atomes d'hydrogène (H) et d'un atome d'oxygène (O). Les formules brutes et semi-développées de la molécule d'éthanol sont respectivement le $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, le $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et le $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (Figure 2.3).

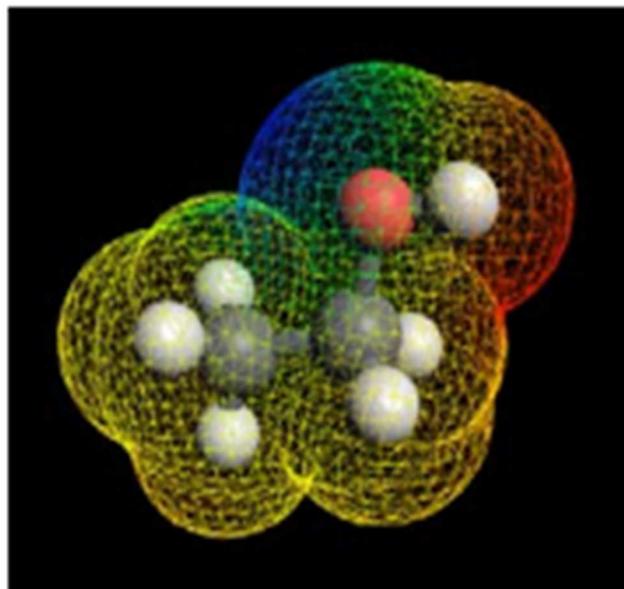


Figure 2.3 : Molécule d'alcool éthylique [38].

En ce qui concerne ses propriétés physiques, l'alcool éthylique est un composé incolore, volatil, hygroscopique, miscible à l'eau et à l'alcool (INRS, 1997). Reconnu pour ses qualités de solvant pour les graisses et les matières plastiques (INRS, 1997), son odeur est détectable à des concentrations variant entre 10 et 350 ppm. L'éthanol est un composé qui est chimiquement stable. Il possède toutes les propriétés qui caractérisent les alcools notamment une réaction d'oxydation lorsqu'il est maintenu à l'air libre pour former de l'acide acétique. Par contre, dans des conditions d'oxydation extrême, il se transforme en dioxyde de carbone (CO₂) et en eau (H₂O) [38].

2.3.1. Avantage :

- L'éthanol est produit à partir de la biomasse, une source d'énergie qui émet peu de gaz à effet de serre.
- La production d'éthanol coûte moins cher que celle d'essence ou de diesel. A la pompe, le litre d'E10 coûte entre 1 et 3 centimes de moins que celui de SP 95, qui vaut aujourd'hui en moyenne 1,16 euro.
- L'exploitation de l'éthanol permet de restreindre la dépendance énergétique en pétrole des Etats et de promouvoir les énergies renouvelables [39].
- De nouveaux marchés vecteurs d'emplois sont actuellement créés grâce au développement de l'éthanol notamment dans les pays émergents comme le Brésil, l'Indonésie et la Malaisie.

2.3.2. Inconvénient :

- la production de l'éthanol implique un travail physique éprouvant dans les champs de canne à sucre, dénoncé par Amnesty international.
- la production d'éthanol contribue à la déforestation et nécessite l'utilisation massive d'eau, de pesticides, d'herbicides et de fertilisants [39].

2.4. Définition de la glycérine :

Le glycérol, ou glycérine, est un composé chimique de formule HOH₂C-CHOH-CH₂OH. C'est un liquide incolore, visqueux et inodore au goût sucré, utilisé dans de nombreuses compositions pharmaceutiques. Sa molécule possède trois hydroxyles correspondant à trois fonctions alcool responsables de sa solubilité dans l'eau et de sa nature hygroscopique. Un résidu glycérol constitue l'articulation centrale de tous les lipides de la classe des triglycérides et des phosphoglycérides voire la (figure 2.4) [40].

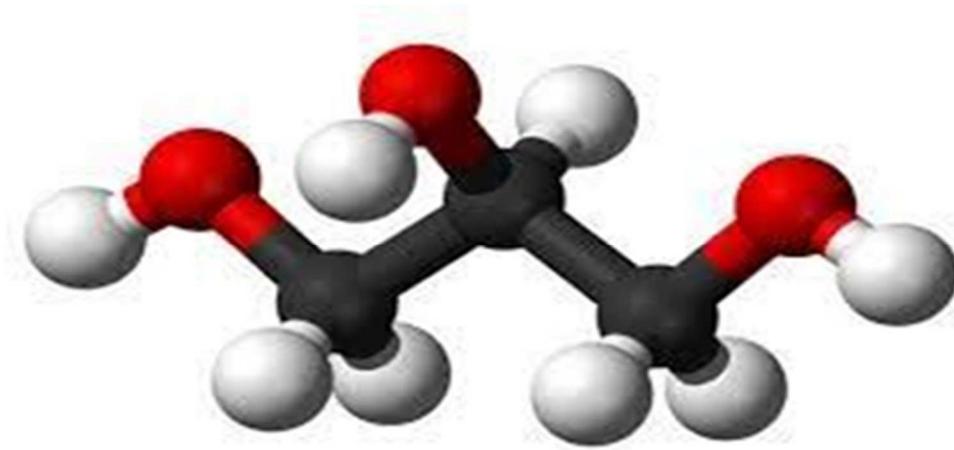


Figure 2.4 : La molécule de glycérine [40].

2.5. La transition sol-gel :

Un gel est un solide mou qui peut se déformer facilement sous l'action d'une faible pression. Pour obtenir un gel, il faut partir de deux constituants distincts : un solvant et un soluté. La phase initiale est constituée par un liquide (de l'eau dans le cas d'un hydrogel) dans laquelle est dissout un composé moléculaire qui est le plus souvent un polymère. Cet état fluide est appelé sol. Dans certaines conditions (température, pH, réticulant) le sol subit une transition de phase et passe à l'état gel. C'est ce qu'on appelle la transition sol-gel ou gélification. Dans l'état gel, le solvant et le soluté forment un réseau tridimensionnel. On peut caractériser un gel de la façon suivante [40].

-Un gel constitue une phase homogène à deux composants : un soluté dissout dans une phase liquide.

-Le constituant dissout ou dispersé et le solvant occupent tout le volume de la phase gel : ils sont interconnectés sous forme d'un réseau tridimensionnel.

2.6. Principe choisir la technique d'encapsulation

- Technologie à faible coût.
- Disponible dans nos laboratoires et facile à utiliser.
- Masquage du goût, des odeurs.
- Conversion huiles ou liquides en solide (manutention).
- Aide la dispersion dans l'eau de composés insolubles.

- Manipulation facilitée des PA toxiques.
- Protection de l'environnement.

2.7. Méthode d'encapsulation des MCP par l'alginate :

Dans le but d'intégrer les MCP (huile de paraffine, glycérine) dans les murs solaires, on les a encapsulés par l'alginate de sodium. Pour obtenir l'alginate de sodium avec cœur de paraffine ou de glycérine on doit passer par les étapes suivantes :

- Préparation de la solution d'alginate.
- Dissolution du MCP (huile de paraffine ou de glycérine) dans l'éthanol.
- Préparation du gel.
- Préparation de la solution de chlorure de sodium.
- Préparation des billes d'alginate de sodium avec cœur de paraffine ou de glycérine.

2.8. Préparation de la solution d'alginate :

On dissout 2 g d'alginate de sodium dans 100 ml d'eau distillée.



Figure 2.5 : Solution d'alginate de sodium.

2.8.1. Dissolution du MCP (huile de paraffine ou de glycérine) dans l'éthanol :

On ajoute progressivement 20 ml d'éthanol 20 ml d'huile de paraffine liquide, sous agitation magnétique à 60 ° C et pendant 2h, jusqu'à dissolution complète de ce dernier.

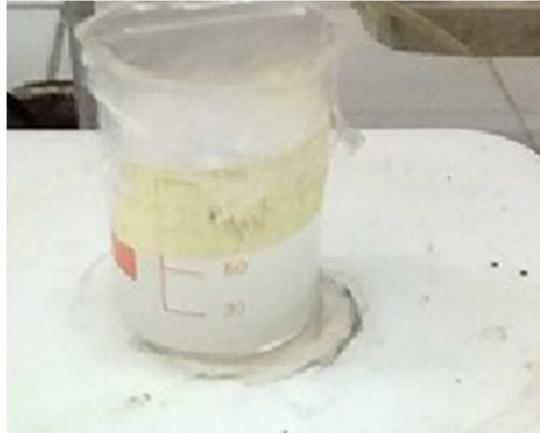


Figure 2.6 : solution de (paraffine +l'éthanol)

2.8.2. Préparation du gel :

On ajoute progressivement à la solution d'alginate (préparer en 2.1), la solution de paraffine-éthanol (préparer en 2.2), sous agitation magnétique à 60 ° C et pendant 2h, jusqu'à l'obtention d'un gel.



Figure 2.7 : l'alginate avec les paraffines.

2.8.3. Préparation de la solution de chlorure de calcium :

3 g de poudre de chlorure de calcium sont dissout dans 300 ml d'eau distillée, sous agitation, jusqu'à dissolution totale.



Figure 2.8 : solution de chlorure de calcium.

2.8.4. Préparation des billes d'alginate de sodium avec cœur de paraffine ou de glycérine :

À l'aide d'une pompe péristaltique, on introduire goutte à goutte la solution de gel dans la solution de chlorure de calcium (préparer en 2.3).

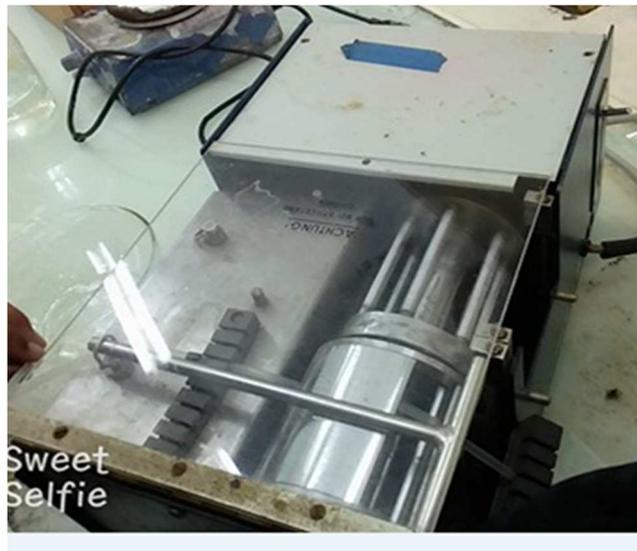


Figure 2.9 : pompe péristaltique.

- ✓ On constate une formation de billes.



Figure 2.10 : les billes dans la solution.

- ✓ Les billes ainsi formes sont laisser pendant 48h dès cette solution, puis ont procédé à un rinçage à l'eau distillée ensuite ils sont séché à l'air libre.



Figure 2.11 : rinssage des billes.



Figure 2.12: avant le Séchage à l'air libre.



Figure 2.13 : les billes après le séchage.

RESULTAT ET DISCUSSIONS

3.1. Commentaires sur les images des capsules résultant de l'expérience :

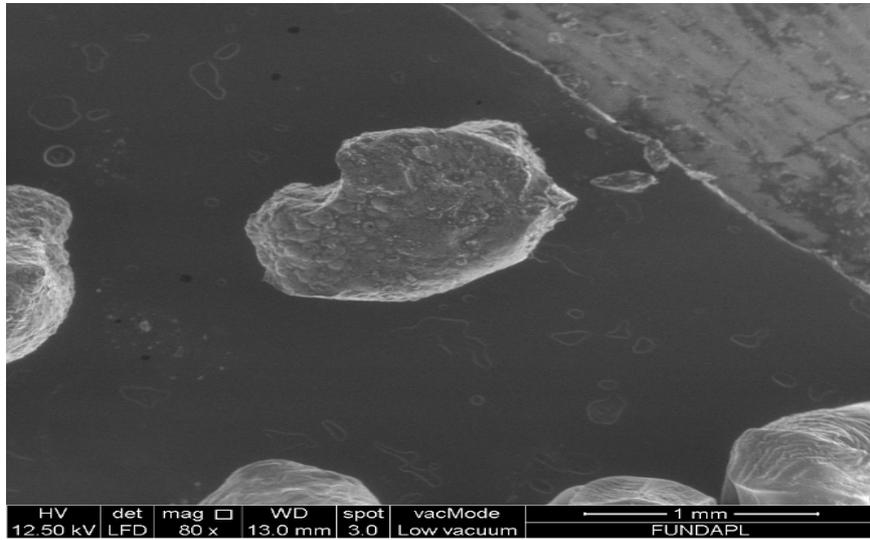


Figure3.1 : Image MEB de capsule de la Glycérine.

- ✓ A partir de ces images, on remarque qu'il y a eu une agglomération de gélules, qui n'ont pas pris la forme sphérique.

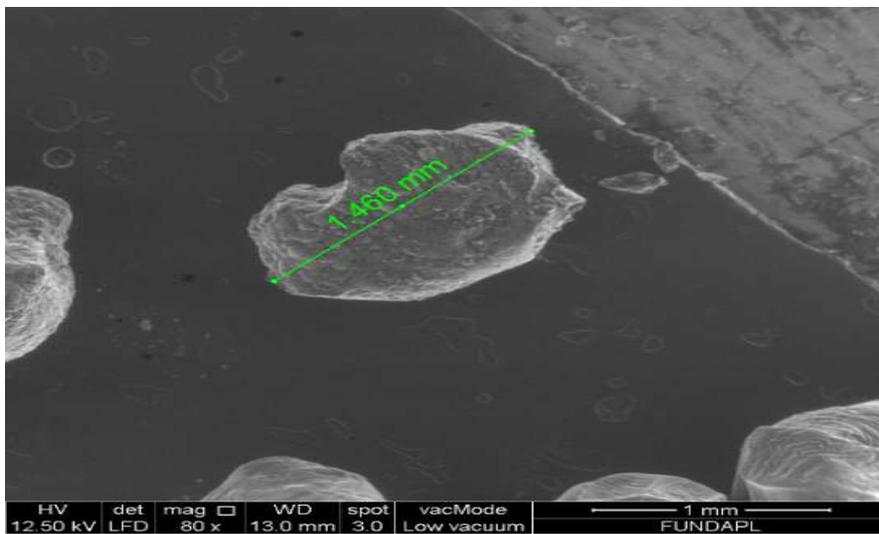


Figure 3.2 : Image MEB de capsule de glycérine avec leurs diamètres.

- ✓ Différentes diagonales sont observées, avec une capsule de 1 474 mm de diamètre, 802,6 mm et 1 325 mm de diamètre.

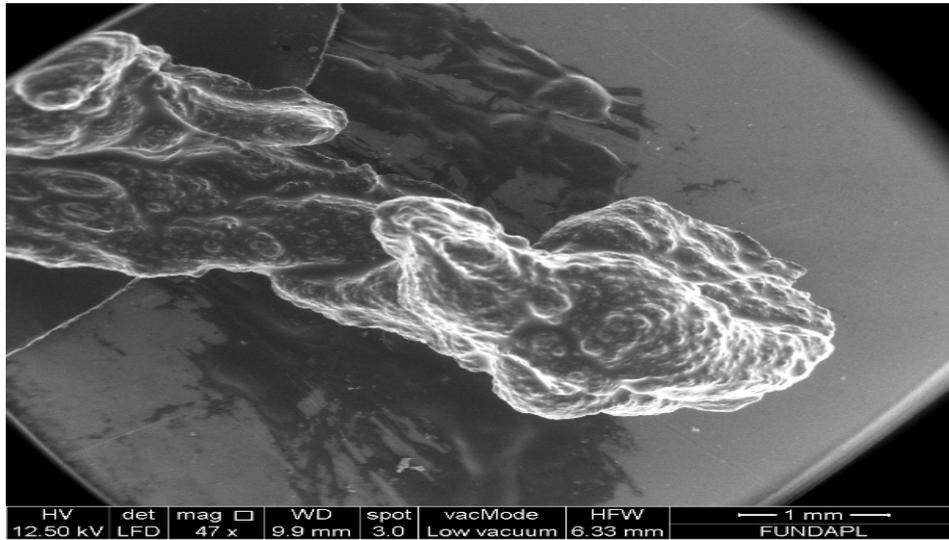


Figure 3.3 : image MEB de Capsule des paraffines.

- ✓ Il y a de grandes agglomérations dans cette image.

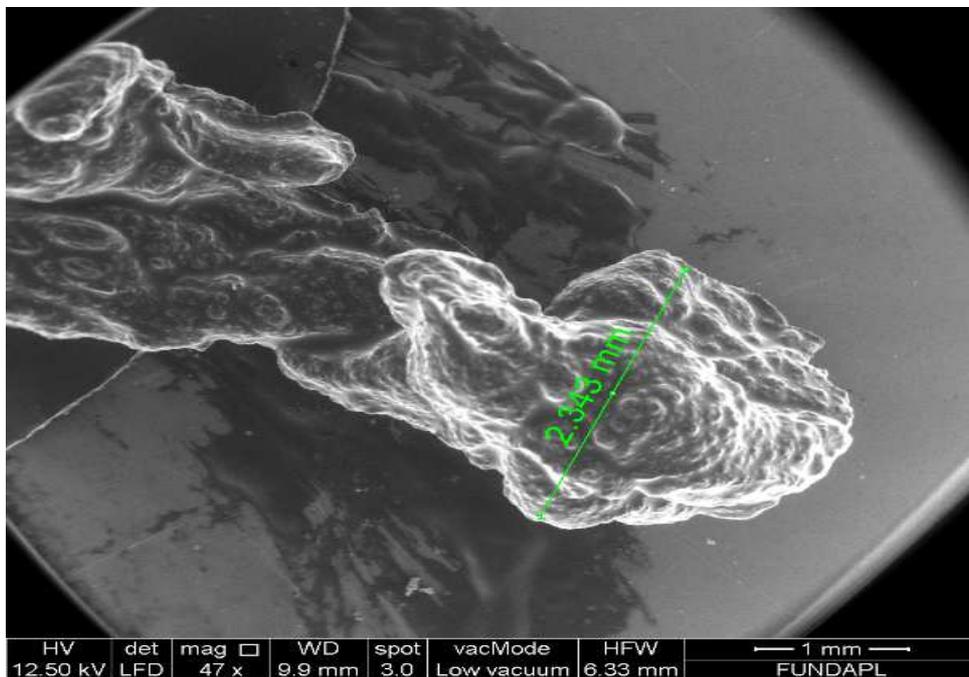


Figure 3.4 : image MEB Capsules de la paraffine et leur de diamètre.

-Ces diamètres des capsules varient entre 1,112 à 2, 343 mm.

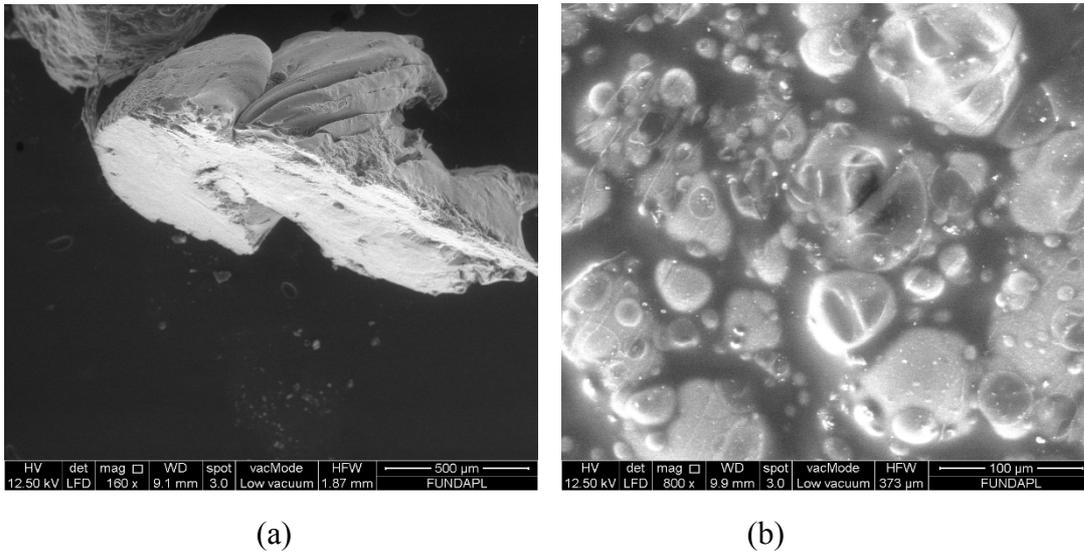


Figure 3.5 : image MEB (a) Capsules de glycérine à creusées à l'intérieur (b) paroi extérieure de capsule de glycérine.

✓ Ces capsules ont des espaces d'air à l'intérieur, mais elles n'ont pas de porosité.

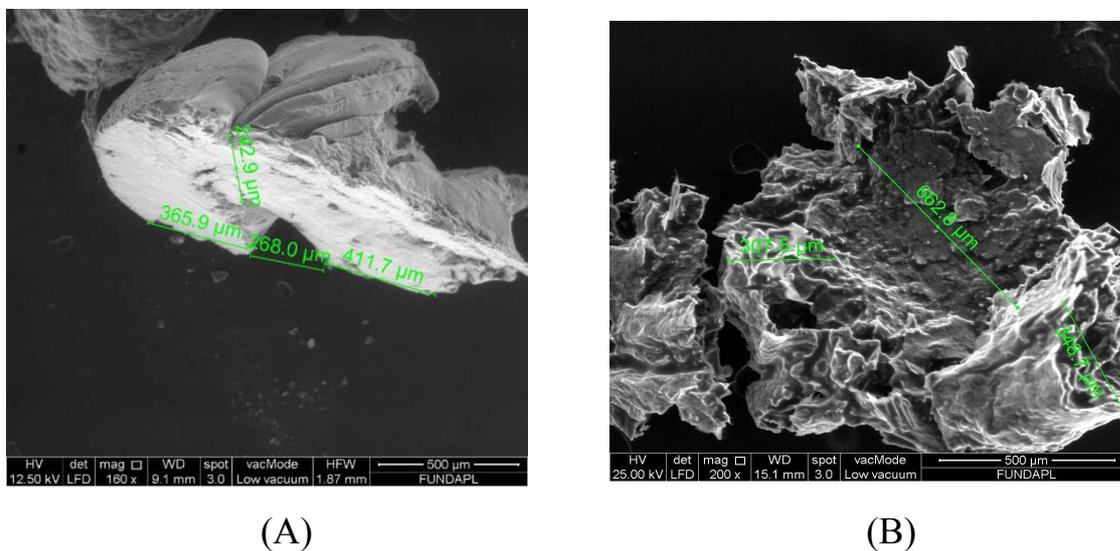


Figure 3.6 : Image MEB de profil de coquille : (A) capsule de glycérine (B) Capsule de paraffine.

- ✓ Cette image est coupée en segments longitudinaux, montrant que l'épaisseur des gènes de sodium est beaucoup plus grande que l'épaisseur du cœur de la glycérine.

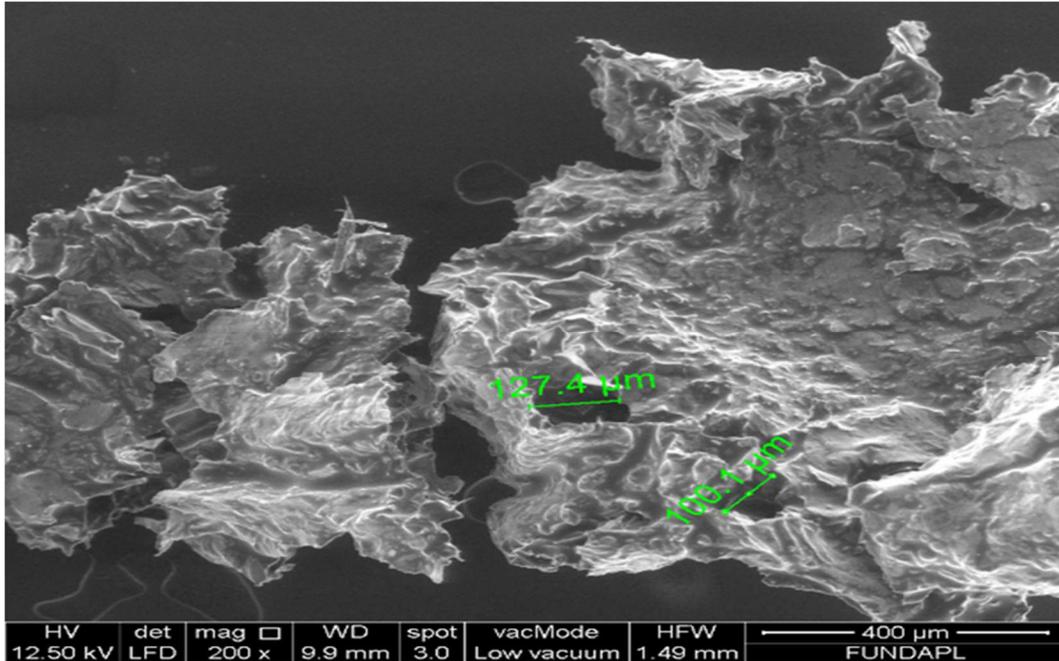


Figure 3.7 : Clichés de microscope électronique à balayage :taille des pores dans le paroi de coquille de paraffine.

3.2. Comparaison entre les capsules de la glycérine et de la paraffine :

A-Comparaisant les grandeurs géométriques :

Ona comparé ses résultats avec des, les comparaisons sont représentées dans le tableau suivant :

Dimensions MCP	Diamètre de capsule	Epaisseur de coquille de capsule
Glycérine	1.460mm	411,7 μm
Paraffine	2.343mm	346 μm

Tableau 3.1 comparaison géométrique des capsules.

On remarque que les diamètres des capsules de paraffine elles sont grandes par rapport les diamètres des capsules de glycérine par contre l'épaisseur des parois des coquilles de paraffine sont plus petits que de glycérine.

B- Comparaison morphologique :

On remarque que les parois des coquilles pour la paraffine elles sont poreuses par contre les parois des coquilles de glycérine elles compactes.

Les résultats obtenus sont des capsules de paraffine et de glycérine caractérisés par des photos de Microscope Electronique à Balayage MEB, on remarque que l'épaisseurs des parois des coquilles sont épaisse ces résultats elles né pas bon en raison des causes suivants :

- Quand l'épaisseur est grand freine le transfert de chaleur entre l'intérieur MCP et l'extérieur de coquille.
- Quand le rapport volume de cœur de coquille et l'enveloppe est petit dans ce cas en minimise la quantité des MCP stocké donc moins d'énergie thermique stocké donc le système passive né pas efficace.

3.3. Explication sur les images :

-On Remarque à travers les images MEB les formes Ovale des capsules, ainsi que la présence des pores dans ce en raison de plusieurs facteurs, no le contrôle des capsules sphériques régulièrement, sachant que les capsules que nous les acquises ne correspondent pas à l'application que nous voulons réaliser, car nous avons besoin d'une taille plus petite et de dimension en micromètre.

-Un hydrogel est un réseau polymérique hydrophile qui peut absorber en eau jusqu'à plusieurs milliers de fois sa masse sèche. Les hydrogels peuvent être stables chimiquement ou peuvent se dégrader et se dissoudre [41].

-Les hydrogels sont dits "réversibles" ou "physiques" lorsque le réseau est un enchevêtrement de polymère tenu par des forces secondaires de type liaisons hydrogènes, ioniques ou hydrophobes. Les domaines de réticulation des gels physiques créent des inhomogénéités. Les chaînes de polymères libres représentent un réseau transitoire dans les gels physiques puisque les sites de réticulation ne sont pas permanents. Lorsqu'un poly électrolyte est combiné à un

ion multivalent de charge opposée, cela peut conduire à la formation d'un hydrogel physique dit "ion tropique". L'alginate de calcium, que nous serons amenés à décrire plus spécifiquement par la suite, est un exemple de ce type d'hydrogel. D'autre part, lorsque deux poly électrolytes de charges opposées sont mélangés, ils peuvent gélifier ou précipiter en fonction de leur concentration, de la force ionique et du pH de la solution [42].

-Les interactions dans les hydrogels physiques étant réversibles, il est possible de les défaire en jouant sur les conditions physiques telles que la force ionique, le pH, la température, en appliquant une contrainte mécanique ou encore en ajoutant un soluté spécifique qui entre en compétition avec l'agent réticulant.

-Nous utilisons la technique d'analyse DSC pour déterminer les propriétés physiques des solutions utilisées :

3.4. L'influence des paramètres de l'élaboration sur la production de MCP en capsule

Afin de produire des capsules sphériques, nous utilisons une seringue de morphine, en évitant les agitations magnétiques au fond du bécher. L'aiguille utilisée doit être coupée car la forme en diagonale ne permet pas d'obtenir des billes sphériques [43] [44]. Les autres facteurs d'influence incluent :

- ✓ Force ionique
- ✓ Le pH.
- ✓ La température.
- ✓ En appliquant une contrainte mécanique. Ou encore en ajoutant un soluté spécifique qui entre en compétition avec l'agent réticulant [45].

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le travail effectué dans cette étude comprend trois parties principales. La première partie a été consacrée à la recherche bibliographique sur le stockage thermique et sur les matériaux à Changement de phase (MCP) et leurs utilisations dans l'habitat. Cette partie a mis en évidence l'importance et l'intérêt de l'utilisation des MCP pour le stockage et l'utilisation optimale de l'énergie thermique. Elle a permis de faire le point sur les différents travaux effectués dans la construction en utilisant ces MCP et leur conditionnement dans les capsules, ainsi une étude bibliographique sur les méthodes d'encapsulation des MCP.

La deuxième partie a consisté à concevoir et réaliser des capsules de paraffine et de glycérine par la méthode expérimental d'encapsulation chimique sol-gel avec l'utilisation de l'alginate de sodium dans ce chapitre on a l'expliqué le principe de fonctionnement de la méthode sol-gel ainsi que les conditions du succès de la capsule.

La troisième partie de cette mémoire a été consacrée au traitement des images des capsules de paraffine et de glycérine réalisées par le microscope électronique à balayage MEB, ont conclu que les épaisseurs des parois de coquilles de paraffine sont plus petites que celle de glycérine, il existe aussi des pores dans les parois des coquilles de paraffine par contre on remarque que les parois de coquille de capsule de glycérine sont compact.

Les résultats obtenus né pas bons en raison des couses suivants :

- Quand l'épaisseur est grand freine le transfert de chaleur entre l'intérieur MCP et l'extérieur de coquille.
- Quand le rapport volume de cœur de coquille et l'enveloppe totale de coquille est petit dans ce cas en minimise la quantité des MCP stocké donc moins d'énergie thermique stocké donc le système passive né pas efficace.

Ces travaux constituent les perspectives suivantes à envisager.

- L'amélioration de la qualité des capsules et leurs propriétés géométriques par l'augmentation de rapport volume de cœur de coquille et le volume totale de coquille donc obtiens des parois de coquille mince pour stocké plus de quantités des MCP et

facilite le transfert de chaleur de l'extérieur à l'intérieur de capsule et vis-versa, cette amélioration dépend de la méthode d'élaboration et les propriétés des produits chimique utilisé comme le PH de gel (alginate de sodium+MCP) et la température de la réaction chimique et aussi la vitesse d'agitation.

- Minimisé ou éliminé les pores dans le cas des capsules de paraffine pour obtient des capsules rigides pour éviter les écrasements des capsules et les fuites.

Tables de Références

[1] : Jinx, Media M.A,Zhang X»On the placement of a phase change material thermal shield Within the cavity of buildings walls for heat transfer rate reduction ,Energy 73(2014)780-786.

[2] : SHARMA, A, TYAGI, V.V., CHEN, C.R., BOUDDHI, V,"Review on thermal energy storage with phase change materials and applications», Renewable and Sustainable Energy Reviews, In Press, Corrected Proof, Available online 17 December (2007).

[3] :A.Benmansour et M.A.Hamdan, « Simulation du Stockage de l’Energie thermique dans un Lit Fixe de Sphères Contenant un Matériau à Changement de phase », Article, Rev.Energ.Ren.Vol.4 (2001) 125-134.

[4] : TelKes, M., « Thermal Stockage for Solar heating and cooling.Proceedings of the Workshop on solar energy stockage subsystems for the heating and cooling of buildings», Charlottesville, Virginia, USA, 1975.

[5] : Lane, «Solar Heat Storage: Latent Heat Material», Volume 1: Background and Scientific Principles.USA: CRC, 1983.

[6] : Bouyer, J. «Modélisation et Simulation des microclimats urbains, étude de l’impact de l’aménagement urbain sur les consommations énergétiques des batiments», Thèse de doctorat, 2009.Université de Nantes, France.

[7] : Khudhair A.M., Farid M.M, “Part Application With thermal Storage by Latent

Heat Using Phase Change Materials”, Energy Conservation and Management, Vol. 45, pp. 263-275, 2004.

[8] : Husnain S.M., “Part I: Heat Storage Material and Technique”, Review on Sustainable Thermal Energy Storage Technologies, Energy Research, Vol. 39, pp. 1127-1138, 1998.

[9] : Zalba B., Marin J.M., Cabeza L.F., Melhing H., “Heat Transfer Analysis and Applications”, Review on Thermal Energy Storage Technologies, Applied Thermal Engineering, Vol. 23, pp. 251-283, 2003.

[10] : Echhoff S., Okos M., “Solar Energy Heat Storage for Home, Farm and Small Business: Suggestions on Selecting and Using Thermal Storage Materials and Facilities”, <http://persephone.agcom.purdue.edu>.

[11] : Lane, G. A., “Solar Heat Storage: Latent Heat Materials”, Vol. I. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1983.

[12] : Feldman D., Banu D., Hawes D., Athienithis A., Liu C., “Energy Storage Building Material with Organic PCM’s”, 28th Intersociety Energy Conversion Engineering Conf, Georgia, Atlanta, Vol. 2, pp. 143-148, 1993.

[13] : Wolfgang Streicher., “Phase Change Material Heat Storage: New Materials and New Solar and Other Applications”, Graz University of Technology, Institut of Thermal Engineering, IEA Task 32 Subtask C leader (PCM), 2004.

[14] : Sharma A., Sharma S.D., Buddhi D., “Accelerated Thermal Cycle Test of Acetamide, Stearic Acid and Paraffin Wax for Solar Thermal Latent Heat Storage Applications”, Energy Conversion and Management 43: 1923-1930, 2002.

[15] : Hawlader M.N., Uddin M.S., Zhu H.J., “Encapsulated Phase Change Materials

For Thermal Energy Storage: Experiments and Simulation”, Int J Energy Res; 26:159–71, 2002.

[16] : Sano I., Maena Y., Fujitani Y., “An Experimental Investigation on Ice-Nucleating Properties of Some Chemical Substances”, J. Met. Soc. Japan, Vol. 34, n°2, 1956.

[17] : Wolfgang Streicher., “Phase Change Material Heat Storage: New Materials and New Solar and Other Applications”, Graz University of

Technology, Institut of Thermal Engineering, IEA Task 32 Subtask C leader (PCM), 2004.

[18]: Sharma A., Sharma S.D., Buddhi D., Sawhney R.L., “Thermal Cycle Test of Urea for Latent Heat Storage Applications”, Int J Energy Research 25: 465-468, 2001.

[19] : Feldman D., Banu D., Hawes D., “Low Chain Esters of Stearic Acid as Phase Change Materials for Thermal Energy Storage in Building”, Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 36, pp. 311-22, 1995.

[20] : Sharma S.D., Buddhi D., Sawhney R.L., “Accelerated Thermal Cycle Tests of Industrial Grade Phase Change Materials”, Proc. National Solar Energy Convention 97: Towards Commercialization of Clean Energy. Chennai. India. Anna University: 73-77, 1998.

[21] : Gibbs B.M., Husnain S.M., “DSC study of technical grade phase change heat Storage materials for solar heating applications”, Proceedings of the 1995 ASME/JSME/JSEJ International Solar Energy. Conference. Part 2, 1995.

[22] : Sharma A., Sharma S.D., Buddhi D., Sawhney R.L., “Thermal Cycle Test of Urea for Latent Heat Storage Applications”, Int J Energy Research 25: 465-468, 2001.

[23] : Wolfgang Streicher., “Phase Change Material Heat Storage: New Materials and New Solar and Other Applications”, Graz University of Technology, Institut of Thermal Engineering, IEA Task 32 Subtask C leader (PCM), 2004.

[24] : Buddhi D., Sawhney R.L., “Proceeding of Thermal Energy Storage and Energy Conversion”, School of Energy and Environmental Studies, Devi Ahilya University, Indore, India. 1994.

[25] : Salyer I.O., Sircar A.K., “Phase Change Material for Heating and Cooling of Residential Buildings and Other Applications”, In: Proceedings of the 25th intersociety energy conservation engineering conference, 1990.

[26] : Zalewski L., “Etude Thermique Expérimentale et Simulation Numérique d’un Mur Solaire Composite Optimisation des Performances Energétiques”, Thèse De Doctorat., Faculté des sciences appliquées de Béthune, Université d’Artois, 1996.

[27] : Serge B.E.A, « Contribution au Stockage d’énergie thermique en bâtiment : développement d’un système actif à matériaux à changement de phase », thèse de doctorat, Paris Tech, Novembre 2011. la maison passive.fr.

- [28] : Stéphane, «Habitat éco-énergétique : Conception et caractérisation de parois innovantes »Journée Habitat Durable, Laboratoire D'Artois mécanique, 2009.
- [29] : Zouhir Y, « Etude expérimentale et numérique du comportement thermique des matériaux à changement de phase .Intégration dans un composant solaire passive pour l'habitat ».Thèse de Doctorat, Université d'Artois, 2008.
- [30] : André Charreau et Roland Cavallé, Séchage II, Appareillage et choix d'un procédé, Les Techniques de l'Ingénieur J2482.
- [31] : Keith Masters, Spray Drying Handbook, 5th ed., Longman Scientific & Technical, 1991.
- [32] : Site internet de la société GEA Niro A/S : @ <http://www.niro.dk>.
- [33] : A. Sari, C. Alkan, A. Karaipekli, Preparation, characterization and thermal properties of PMMA/n-heptadecane microcapsules as novel solid-liquid microPCM for thermal energy storage, Appl. Energy 87 (2010) 1529–1534.
- [34] : Zalewski L., Lassue S., Duthoit B., Butez M., “Study of Solar Walls Validating A Simulation Model”, Building and Environment, Volume 37, Issue 1, Pages 109-121, 2002.
- [35] : Tennessean HH, Karlsen J. Alginate in drug delivery systems. Drug Dev Ind Pharm 2002; 28:621–30.
- [36] : Kopeček, J. and Yang, J. (2007). Hydrogels as smart biomaterials. Polymer International, 56(9):1078– 1098.
- [37] : Wichterle, O. and Lim, D. (1960). Hydrophilic Gels for Biological Use. Nature, 185(4706):117–118.
- [38] : Wichterle, O. (1968). Reshaping a xerogel by mechanical removal and swelling to form a hydrogel contact lens, US Patent 3361858.
- [39] :<http://www.universalis.fr/encyclopedie/glycerine/>
- [40] :[http:// www.Seaweed.ucg.ie](http://www.Seaweed.ucg.ie) (01/2004).
- [41] :<http://www.fmcbiopolymer.Com> (01/2004).
- [42] : Hoffman, A. S. (2002). Hydrogels for biomedical applications. Advanced Drug Delivery Reviews, 54(1):3–12.
- [43] : these <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00346240>. « Fundueanu et al. (1999).
- [44] : Hoffman, A. S. (2002). Hydrogels for biomedical applications. Advanced Drug Delivery Reviews, 54(1):3– 12.

[45] : Wichterle, O. and Lim, D. (1960). Hydrophilic Gels for Biological Use. *Nature*, 185(4706) :117–118.

[46] : Cordeiro Cavalcanti F., “Caractérisation thermique de produits de l'état liquide à l'état”, Thèse de Doctorat., L'institut national des sciences appliquées de Lyon, 2006.