

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة باجي مختار - عنابة

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR- ANNABA

FACULTÉ DES SCIENCES

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE MAGNÉTISME ET SPECTROSCOPIE DES SOLIDES



## THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **Doctorat en Sciences**

# Elaboration et caractérisation d'un composite à base de diatomite

Option : SCIENCE DES MATÉRIAUX

par : *Sihem BENAYACHE*

**Directrice de thèse**    Safia ALLEG    Professeure    UBM Annaba

### Devant le jury

**Président :**    Abdelmalek DJEKOUN    Professeur    UBM Annaba

**Examineurs :**    Amara OTMANI    Professeur    U Skikda

                                 Sonia AZZAZA    M.C.A    U Skikda

ANNÉE 2020

## **Remerciements**

*Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Magnétisme et de Spectroscopie des Solides (LM2S), Département de physique de l'université Badji Mokhtar - Annaba- sous la direction du Professeure **Safia Alleg**. Je tiens à la remercier de m'avoir accueilli dans son laboratoire, avoir accepté de diriger cette thèse et de réaliser mon travail dans les meilleurs conditions. Je lui adresse ma profonde gratitude pour sa disponibilité, ses conseils, son encouragement et sa patience. Du fond du cœur, un grand merci.*

*J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur **Abdelmalik DJEKOUN**, Professeur à l'université de Annaba pour l'honneur qu'il me fait de présider ce jury de thèse.*

*Je remercie Monsieur **Amara OTMANI**, Professeur à l'université de Skikda et Madame **Sonia AZZAZA**, M.C.A à l'université de Skikda, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant d'être les examinateurs de cette thèse.*

*Je suis reconnaissante à Monsieur le professeur **Abdelhafid DJEROUROU**, directeur de Laboratoire de Synthèse et Biocatalyse Organique (LSBO) de l'université de Annaba de m'avoir ouvert leurs portes pour la réalisation des composites. Je remercie plus particulièrement **Zahra** et **Sofiane** qui m'ont accompagné pour élaborer ces matériaux. Je tiens aussi à remercier le Professeur **Ali BOULTIF** de l'université de Constantine 1 pour les mesures de diffraction de rayon X et les mesures de spectroscopie FTIR.*

*Mes remerciements vont également à **Kamilia** et **Saida** de l'Unité de Recherche Appliquée en Sidérurgie et Métallurgie (URASM-CRTI) pour les analyses chimiques et les mesures thermiques.*

*Je remercie chaleureusement le Professeur **Noureddine ARABI** de l'université de Annaba pour m'apporter ses connaissances scientifiques chaque fois que je l'ai sollicité, ainsi que pour toutes les idées qu'il n'a pas manqué de me soumettre concernant le domaine du génie civil. Je remercie également **Kamel** et **Khair-Eddine** de laboratoire des matériaux de construction (LMDC) de l'université de Annaba pour leur aide.*

*Je remercie, pour leurs aide tous les membres de laboratoire de la cimenterie de Hadjr-soud et en particulier **Hanane**, **Ahmed** et **Adel**.*

*Je remercie de tout cœur tout le personnel de l'Unité de Recherche en Matériaux Avancés (URMA-CRTI) et en particulier mes amies **Khouka**, **Alima**, **Wafia**, **Afef** et **Hadda***

*pour leurs aides, leurs encouragements et pour les bons moments partagés. Je remercie également **Thaounza, Oussama et Karima** thésard du laboratoire de magnétisme et de Spectroscopie des solides (LM2S) pour leur aide.*

*Enfin, je tiens, du fond du cœur, à remercier **mon mari**, qui a su m'épauler et me remonter le moral. Merci aussi pour son aide scientifique.*

## *Dédicace*

*Je dédie cette thèse*

*A :*

*Mes chers parents.*

*Mon mari et mes enfants.*

*Mes frères et mes sœurs.*

*Tous ceux qui m'aiment et qui m'estiment.*

*Mon très cher pays l'Algérie.*

***Résumé***

Des composites à base de matériau à changement de phase ont été élaborés par la méthode d'imprégnation de la paraffine à la diatomite brute, la diatomite calcinée, le kaolin, et le mélange kaolin/diatomite brute pour le stockage de l'énergie thermique dans les bâtiments. Le matériau à changement de phase a été optimisé à partir de la cire de paraffine (CP) et l'huile de paraffine (PL). Un ciment a été élaboré avec différents dosages de la diatomite brute. Les propriétés structurales, microstructurales et thermiques ont été étudiées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), calorimétrie différentielle à balayage et analyse thermogravimétrique (DSC-ATG).

La diatomite brute est formée de trois phases : le quartz, la calcite, et la silice amorphe. Après calcination, les phases formées sont le quartz  $\alpha$ , le quartz  $\beta$ , la cristobalite et le silicate bicalcique. Le kaolin est constitué essentiellement de kaolinite. Les micrographies MEB montrent que le MCP est bien imprégné dans les pores de la diatomite. Les résultats FT-IR révèlent l'absence d'interaction chimique entre la paraffine et la diatomite. Le composite paraffine/diatomite calcinée présente une température de fusion de 28,44°C et une chaleur latente d'environ 56,40 J/g. La température de transition de phase et la chaleur latente du composite paraffine/diatomite brute sont de l'ordre de 28,78°C et 41,26 J/g, respectivement. Les composites PC-PL/diatomite sont de bons matériaux pour le stockage de l'énergie thermique dans les bâtiments en raison de leur fiabilité thermique. L'ajout de 5% de diatomite brute pour la fabrication du ciment conduit à l'amélioration de sa résistance mécanique en compression.

***Mots clés :*** Diatomite ; Matériau à changement de phase ; Stockage de l'énergie thermique ; DRX ; MEB ; DSC.

***Abstract***

Composites based on phase change material were developed by impregnating paraffin with raw diatomite, calcined diatomite, kaolin, and kaolin/raw diatomite mixture for the thermal energy storage in the buildings. The phase change material has been optimized from paraffin wax (PW) and paraffin oil (PO). Cement was fabricated with different amounts of raw diatomite. Structural, microstructural and thermal properties have been studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR), differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis (DSC-TGA).

Raw diatomite structure consists of three phases: quartz, calcite and amorphous silica. After calcination, the formed phases are  $\alpha$  quartz,  $\beta$  quartz, cristobalite and bicalcium silicate. Kaolin is essentially constituted of kaolinite. SEM micrographs show that PCM is well impregnated in the pores of diatomite. FT-IR results reveal the absence of chemical interaction between paraffin and diatomite. The paraffin/calcined diatomite composite has a melting temperature of 28.44°C and a latent heat of about 56.40 J/g. The phase transition temperature and latent heat of the paraffin/raw diatomite composite are 28.78°C and 41.26 J/g, respectively. PW-PO/diatomite composites are good materials for thermal energy storage in buildings because of their thermal reliability. The addition of 5% of raw diatomite to the cement improves its compressive strength.

***Keywords:*** Diatomite; Phase change material; Thermal energy storage; XRD; SEM; DSC.

## ملخص

تم تحضير مركبات بناء على مواد تحول الطور بطريقة تشريب البرافين بالدياتوميت الخام، الدياتوميت المكلسنة، الكولان وخليط الدياتوميت الخام/الكولان بهدف تخزين الطاقة الحرارية في المباني. مواد تحول الطور تم تحضيرها بمزج شمع البرافين (CP) و زيت البرافين (PL). كما تم تحضير الإسمنت بإضافة نسب مختلفة من الدياتوميت. تمت دراسة الخصائص البلورية و البنية المجهرية و الخصائص الحرارية بواسطة تحليل إنعراج الأشعة السينية (DRX)، المجهر الإلكتروني المسحي (MEB)، تحويل فورييه للطيف بالأشعة الحمراء (FT-IR)، المسح الحراري التفاضلي و التحليل الحراري الوزني (DSC-ATG).

تتكون الدياتوميت من ثلاثة أطوار و هي الكوارتز، كاربونات الكالسيوم والسيليكا الغير متبلورة. الأطوار الرئيسية المتشكلة بعد عملية الكلسنة هي الكوارتز  $\alpha$ ، الكوارتز  $\beta$ ، الكريستوباليت وسيليكات الكالسيوم. فيما يخص الكولان فإن المكون الأساسي هو الكولنيت. حسب الصور المجهرية للمكروسكوب الإلكتروني فإن MCP متشرب بشكل جيد في مسامات الدياتوميت. كشفت نتائج تحليل FT-IR عن عدم وجود تفاعل كيميائي بين البرافين و الدياتوميت. درجة إنصهار المركب برافين/دياتوميت مكلسنة هي  $28,44^{\circ}\text{C}$  و الطاقة الحرارية الكامنة هي  $56,40\text{J/g}$ ، بينما درجة تغير الطور و الطاقة الحرارية الكامنة للمركب برافين/دياتوميت خام هي  $28,78^{\circ}\text{C}$  و  $41,26\text{J/g}$  على التوالي. تعتبر المركبات البرافين/الدياتوميت مواد جيدة لتخزين الطاقة الحرارية في المباني بسبب موثوقيتها الحرارية. أدت إضافة 5% من الدياتوميت إلى تحسين مقاومته الميكانيكية.

**كلمات مفتاحية:** Stockage de l'énergie thermique; Matériau à changement de phase ;Diatomite

.DRX ;MEB ; DSC

# Table de matières

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b>	
<b>I.1 Stockage de l'énergie</b> .....	3
I.1.1 Stockage sous forme cinétique .....	4
I.1.2 Stockage sous forme électrochimique.....	4
I.1.3 Stockage de l'énergie solaire.....	5
I.1.4 Stockage d'hydrogène .....	5
<b>I.2 Stockage de l'énergie thermique</b> .....	6
I.2.1 Stockage thermochimique .....	6
I.2.2 Stockage par chaleur sensible .....	6
I.2.3 Stockage par chaleur latente .....	7
I.2.4 Matériaux à changement de phases .....	8
<b>I.3.1 Phénomènes ayant un impact sur l'efficacité du stockage</b> .....	9
I.3.1.1 La surfusion .....	9
I.3.1.2 La surchauffe .....	9
I.3.1.3 La dilatation .....	10
<b>I.3.2 Classification des matériaux à changement de phases</b> .....	10
I.3.2.1 MCP organiques .....	10
I.3.2.1.1 Les acides gras .....	12
I.3.2.1.2 Les esters .....	12
I.3.2.1.3 Les alcools .....	13
I.3.2.2 MCP inorganiques .....	14
I.3.2.2.1 Les hydrates de sels .....	14
I.3.2.2.2 Les sels .....	14
I.3.2.2.3 Les métaux .....	15
I.3.2.3 MCP eutectiques .....	15
<b>I.3.3 Critères de choix d'un MCP</b> .....	16
<b>I.3.4 Techniques de conditionnement des MCP</b> .....	17
I.3.4.1 L'encapsulation .....	18

I.3.4.1.1 Micro-encapsulation .....	18
I.3.4.1.2 Macro-encapsulation .....	19
I.3.4.2 MCP à forme stabilisée .....	21
I.3.4.3 L'imprégnation du MCP .....	21
<b>I.4 La diatomite .....</b>	<b>22</b>
I.4.1 Utilisation de la diatomite .....	23
<b>I.5 Le kaolin .....</b>	<b>24</b>

## ***Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales***

<b>II.1 Elaboration des composites .....</b>	<b>27</b>
II.1.1 Matériaux de départ .....	27
II.1.1.1 Diatomite .....	27
II.1.1.2 Kaolin .....	29
II.1.1.3 Paraffine .....	29
II.1.1.4 Matériaux pour la fabrication du ciment .....	30
II.1.2 Optimisation du MCP .....	30
II.1.3 Elaboration des composites .....	31
II.1.4 Préparation du ciment .....	32
<b>II.2 Techniques de caractérisation .....</b>	<b>34</b>
II.2.1 Analyse thermique .....	34
II.2.1.1 Calorimétrie différentielle à balayage .....	34
II.2.1.2 Analyse Thermo-Gravimétrique .....	35
II.2.2 Microscope électronique à balayage .....	36
II.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	36
II.2.4 Diffraction des rayons X .....	37
II.2.4.1 Méthode de Rietveld .....	38
II.2.5 Fluorescence des rayons X .....	39
II.2.6 Méthode Brunauer-Emmet-Teller .....	39

## ***Chapitre III : Résultats et discussions***

<b>III.1.1 La diatomite .....</b>	<b>41</b>
-----------------------------------	-----------

III.1.1.1	Caractérisation de la diatomite .....	46
III.1.1.1.1	Structure de la diatomite .....	47
III.1.1.1.2	Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	54
III.1.1.1.3	Analyse thermique .....	58
III.1.1.1.4	Analyse morphologique .....	58
<b>III.1.2</b>	<b>Le kaolin</b> .....	62
III.1.2.1	Analyse par diffraction des rayons X .....	62
<b>III.1.3</b>	<b>Le matériau à changement de phase : paraffine</b> .....	65
III.1.3.1	Analyse thermique .....	65
III.1.3.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	67
<b>III.2.1</b>	<b>Composites diatomite/paraffine</b> .....	70
III.2.1.1	Morphologie des composites .....	74
III.2.1.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	74
III.2.1.3	Stabilité thermique des composites.....	75
<b>III.2.2</b>	<b>Composites à base de la cire de paraffine</b> .....	80
<b>III.3.1</b>	<b>Le ciment</b> .....	82
III.3.2	Le clinker .....	83
III.3.3	Le gypse .....	84
III.3.4	Le sable .....	84
III.3.5	La consistance .....	84
III.3.6	La résistance à la compression .....	85
<b>III.4</b>	<b>Conclusion</b> .....	87
	<i>Conclusion générale</i> .....	88
	<i>Références bibliographiques</i> .....	90
	<b>Annexe</b> .....	101

## *Listes des figures*

<i>Figure</i>	<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<b>Figure I.1</b>	Formes de stockage de l'énergie.	4
<b>Figure I.2</b>	Energie stockée dans les systèmes de stockage latent et sensible.	7
<b>Figure I.3</b>	Phénomène de surfusion.	9
<b>Figure I.4</b>	Classification des MCP.	10
<b>Figure I.5</b>	Structure chimique des paraffines.	11
<b>Figure I.6</b>	Structure chimique des acides gras.	13
<b>Figure I.7</b>	Microcapsules de paraffine.	18
<b>Figure I.8</b>	Technique de micro-encapsulation via la méthode sol-gel.	19
<b>Figure I.9</b>	Différentes géométries utilisées pour la macro-encapsulation.	20
<b>Figure I.10</b>	(a) Pains (48x48x4,8 mm <sup>3</sup> ) d'HDPE, (b) et (c) : pains d'un mélange d'HDPE et de paraffine.	21
<b>Figure I.11</b>	Système d'imprégnation sous vide pour préparer un composite à changement de phase.	22
<b>Figure I.12</b>	La diatomite brute.	22
<b>Figure I.13</b>	Quelques espèces de diatomées.	23
<b>Figure I.14</b>	Représentation d'un feuillet de kaolinite.	25
<b>Figure I.15</b>	Morphologie d'une kaolinite.	25
<b>Figure II.1</b>	Diatomite brute.	28
<b>Figure II.2</b>	Four à moufle.	28
<b>Figure II.3</b>	Cycle thermique de calcination.	28
<b>Figure II.4</b>	Diatomite calcinée.	28
<b>Figure II.5</b>	a) Roche de kaolin ; b) Poudre du kaolin et c) Mélange de poudre de diatomite/kaolin.	29
<b>Figure II.6</b>	a) Cire de paraffine et b) L'huile de paraffine.	30
<b>Figure II.7</b>	a) Mélange CP-PL, b) composite CP-PL /diatomite brute, c) composite CP-PL /diatomite calcinée, d) composite CP/diatomite brute, e) composite CP /kaolin, f) composite CP/DK.	31
<b>Figure II.8</b>	Dispositif de préparation des composites.	33
<b>Figure II.9</b>	Schéma du principe de la DSC par flux de chaleur.	35
<b>Figure II.10</b>	Modes de vibration moléculaire : a) Mouvement d'élongation des molécules ; b) Mouvement de déformation des molécules.	37
<b>Figure III.1</b>	Micrographie MEB montrant la structure poreuse de la diatomite.	42
<b>Figure III.2</b>	Structure de la surface de la diatomite.	42
<b>Figure III.3</b>	(a) Représentation schématique d'un tétraèdre SiO <sub>2</sub> , et (b) couche tétraédrique.	43
<b>Figure III.4</b>	Diagramme de phases (P-T) de la silice.	44
<b>Figure III.5</b>	Structure cristalline du quartz.	44
<b>Figure III.6</b>	Structure cristalline de la tridymite.	45
<b>Figure III.7</b>	Structure cristalline de la cristobalite.	46
<b>Figure III.8</b>	Micrographies optiques montrant les différentes espèces de	48

	diatomées.	
<b>Figure III.9</b>	Diffractionnogrammes de rayons X de la diatomite brute.	50
<b>Figure III.10</b>	Affinement Rietveld du diffractionnogramme de rayons X de la diatomite brute.	51
<b>Figure III.11</b>	Affinement Rietveld du diffractionnogramme de rayons X de la diatomite calcinée à 1000°C pendant 2 h.	53
<b>Figure III.12</b>	Spectres FT-IR de la diatomite brute et la diatomite calcinée.	57
<b>Figure III.13</b>	Thermogrammes ATG/DSC de la diatomite brute.	59
<b>Figure III.14</b>	Micrographies MEB et spectres EDS de la diatomite brute.	60
<b>Figure III.15</b>	Micrographies MEB de la diatomite calcinée ( <b>a</b> ), montrant la structure poreuse des frustules ( <b>b – d</b> ).	61
<b>Figure III.16</b>	Affinement Rietveld du diffractionnogramme de rayons X du kaolin.	63
<b>Figure III.17</b>	Structure cristalline de la kaolinite.	63
<b>Figure III.18</b>	Structure cristalline de la muscovite.	64
<b>Figure III.19</b>	Structure cristalline de la todorokite.	64
<b>Figure III.20</b>	Courbes DSC des paraffines solide (CP) et liquide (PL).	66
<b>Figure III.21</b>	Courbes DSC des différents mélanges de paraffines CP : PL.	68
<b>Figure III.22</b>	Evolution de la température de changement de phase et de la chaleur latente en fonction de la proportion de la cire de paraffine.	69
<b>Figure III.23</b>	Spectre FT-IR du mélange de paraffine 50% PL–50% CP.	69
<b>Figure III.24</b>	Courbes DSC des composites PC-PL/diatomite brute et PC-PL/diatomite calcinée.	71
<b>Figure III.25</b>	Micrographies MEB du composite CP-PL/diatomite brute ( <b>a</b> ), du composite CP-PL/diatomite calcinée ( <b>b</b> ), du disque de diatomite calcinée ( <b>c</b> ), du disque de diatomite après imprégnation du CP-PL ( <b>d</b> ), et des pores remplis de paraffine ( <b>e</b> ).	76
<b>Figure III.26</b>	Spectres FT-IR de la diatomite brute (DB), de la diatomite calcinée (DC), de la paraffine (CP-PL), du composite CP-PL/DB et du composite CP-PL/DC.	77
<b>Figure III.27</b>	Courbes ATG du mélange paraffine CP-PL et des composites.	78
<b>Figure III.28</b>	Courbes DSC du composites CP-PL/diatomite calcinée avant et après le cycle thermique. <b>a</b> ) le premier test, et <b>b</b> ) le deuxième test de cycle thermique.	79
<b>Figure III.29</b>	Courbes DSC des composites CP/diatomite brute, CP/kaolin et CP/DK.	81
<b>Figure III.30</b>	Résistance en compression des ciments 5D, D10 et 15D.	86

## *Liste des tableaux*

<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Tableau I.1</b>	Points de fusion et chaleurs latentes des paraffines	12
<b>Tableau I.2</b>	Température de fusion et chaleur latente des MCP non-paraffines	14
<b>Tableau I.3</b>	Températures de fusion et chaleur latente des MCP inorganiques	15
<b>Tableau I.4</b>	Températures de fusion et chaleur latente des MCP eutectiques	16
<b>Tableau I.5</b>	Températures et chaleurs latentes de fusion des composites MCP	24
<b>Tableau II.1</b>	Compositions du mélange de ciment en poids	34
<b>Tableau III.1</b>	Composition chimique de la diatomite brute et calcinée	47
<b>Tableau III.2</b>	Composition chimique et paramètres de la texture des diatomites de différents gisements.	49
<b>Tableau III.3</b>	Paramètres cristallins (a, b, c), taille moyenne des cristallites $\langle L \rangle$ , taux moyen de microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , positions (x, y, z) des atomes et fractions volumiques des différentes phases de la diatomite brute. * Valeurs de la fiche ICSD.	52
<b>Tableau III.4</b>	Paramètres cristallins (a, b, c), taille des cristallites $\langle L \rangle$ , taux de microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , positions (x, y, z) des atomes et fraction volumique du quartz $\alpha$ de la diatomite calcinée.	55
<b>Tableau III.5</b>	Paramètres cristallins (a, b, c), taille des cristallites $\langle L \rangle$ , taux de microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , positions (x, y, z) des atomes et fraction volumique de la phase cristobalite de la diatomite calcinée.	55
<b>Tableau III.6</b>	Paramètres cristallins (a, b, c), taille des cristallites $\langle L \rangle$ , taux de microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , positions (x, y, z) des atomes et fraction volumique du quartz $\beta$ de la diatomite calcinée.	56
<b>Tableau III.7</b>	Paramètres cristallins (a, b, c), taille des cristallites $\langle L \rangle$ , taux de microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , positions (x, y, z) des atomes et fraction volumique de la phase $\text{Ca}_2\text{SO}_4$ de la diatomite calcinée.	56
<b>Tableau III.8</b>	Analyse élémentaire de la diatomite brute.	58
<b>Tableau III.9</b>	Composition chimique du kaolin DD3 (% en poids).	62
<b>Tableau III.10</b>	Paramètres cristallins (a, c), taille des cristallites $\langle L \rangle$ , taux de microdéformations $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ et proportions relatives des phases du kaolin DD3.	65
<b>Tableau III.11</b>	Propriétés thermiques des composites (température et enthalpie).	70
<b>Tableau III.12</b>	Température de changement de phase et chaleur latente de certains composites.	72
<b>Tableau III.13</b>	Capacité d'absorption du MCP par la diatomite.	74
<b>Tableau III.14</b>	Propriétés thermiques du composite CP-PL/diatomite calcinée avant et après le cycle thermique.	80
<b>Tableau III.15</b>	Composition chimique du clinker.	84

<b>Tableau III.16</b>	Composition minéralogique du clinker (% masse).	84
<b>Tableau III.17</b>	Composition chimique du gypse.	84
<b>Tableau III.18</b>	Composition chimiques du sable normalisé.	85
<b>Tableau III.19</b>	Consistance des échantillons de ciment et leur surface spécifique Blaine (SSB).	85

## *Liste des symboles*

Q	Quantité d'énergie
C <sub>p</sub>	Chaleur spécifique
m	Masse
ΔT	Différence de température
T <sub>i</sub>	Température initial
T <sub>f</sub>	Température final
ΔH	Enthalpie de changement de phase
MCP	Matériau à changement de phases
°C	Degré Celsius
Sol-gel	Solution-gélification
i	Indice d'activité pouzzolanique
R <sub>p</sub>	Résistance à la compression
R <sub>0</sub>	Résistance à 28 jours
T	Transmittance
A	Absorbance
I	Intensité de la lumière
I <sub>0</sub>	Intensité de la lumière initiale
d	Distance réticulaire
θ	Angle de diffraction
λ	Longueur d'onde des rayons X
h, k, l	Indices de Miller
y <sub>i</sub>	Intensité mesurée au point i
y <sub>ci</sub>	Intensité calculée au point i
F <sub>hkl</sub>	Facteur de structure
χ	goodness of fit
R <sub>wp</sub>	Facteur de profil pondéré
w <sub>i</sub>	Poids associé à l'intensité mesurée au point i
N	Nombre de points mesurés
P	Nombre de paramètres affinés
S	Surface spécifique
V <sub>m</sub>	Volume de gaz adsorbé
V <sub>v</sub>	Volume occupé par une mole de gaz
a, b, c	Paramètres cristallins
L	Taille moyenne des cristallites
$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$	Taux de microdéformation
Δa, Δb, Δc	Déviations relatives des paramètres cristallins
Q <sub>f</sub>	Quantité d'énergie de fusion
Q <sub>c</sub>	Quantité d'énergie de cristallisation
ΔH <sub>f</sub>	Enthalpie mesurée de fusion
ΔH <sub>c</sub>	Enthalpie mesurée de cristallisation
ΔH <sub>T</sub>	Enthalpie théorique
T <sub>f</sub>	Température de fusion
T <sub>c</sub>	Température de cristallisation
P <sub>mcp</sub>	Pression du MCP
γ	Tension superficielle
P <sub>air</sub>	Pression d'air

# **INTRODUCTION GENERALE**

## ***Introduction générale***

La demande en énergie a augmenté dans le monde entier dans le but d'assurer le confort thermique (chauffage/climatisation) des bâtiments. En effet, la consommation d'énergie dans les bâtiments est supérieure à celle des autres domaines tels que le transport et l'industrie. Les consommations d'énergie sont couvertes en grande partie par les combustibles fossiles qui sont disponibles en quantités limitées et leur utilisation induit des émissions de gaz à effet de serre qui conduisent au réchauffement climatique. Ceci nous incite à trouver des sources d'énergie renouvelables, et des moyens efficaces pour stocker l'énergie.

De nouveaux matériaux synthétiques de dimensions nanométriques et propriétés uniques ont été largement explorés pour trouver de nouvelles solutions de production et de stockage de l'énergie [Zhang et al., 2015 ; Hwan et al., 2019 ; Sun et al., 2019 ; Norouzi et al., 2019 ; Zhang et al., 2017]. Des nanomatériaux poreux avec différentes morphologies, ont été fabriqués à partir du carbone, du silicium et les polymères [Fong et al 2017; Shi et al., 2015; He et al., 2019 ; Gigantino et al., 2019 ; Badenhorst et al., 2019 ; Luo et al., 2019 ]. Cependant, les principaux inconvénients de ces matériaux synthétiques sont le coût de production élevé, l'utilisation de produits chimiques toxiques et la production de déchets dangereux avec un impact environnemental significatif. Pour résoudre ces problèmes, une attention particulière a été accordée au remplacement de ces matières dangereuses par des matériaux naturels ou des biomatériaux, qui offrent un faible coût de traitement et un impact mineur sur l'environnement et la santé. Parmi les biomatériaux naturels on cite la diatomite.

La diatomite est une roche sédimentaire friable, formée par l'accumulation de squelettes de diatomées qui sont des algues unicellulaires à parois de silice. En raison de sa structure poreuse, la diatomite présente une faible densité, une grande surface spécifique, une grande capacité d'absorption et une inertie chimique [Şan et al., 2009 ; Ediz et al., 2010 ; Liu et al., 2013]. Elle est utilisée dans plusieurs domaines notamment l'optique, la catalyse, la séparation moléculaire, la filtration, l'adsorption, les bioencapsulations ainsi que le stockage de l'énergie [Yu et al., 2011, Bao et al., 2011]. Dans le domaine de l'énergie, la diatomite est utilisée dans les batteries de Lithium [Shen et al., 2014 ; Wang et al., 2012], les cellules solaires [Jeffries et al., 2008 ; Chen et al., 2015], le stockage d'hydrogène [Milovanovic et al., 2008] et le stockage thermique [Guo et al., 2018 ; Rao et al. 2018 ; Qian et al., 2015]. Le stockage d'énergie thermique comporte le stockage thermochimique, le stockage sensible et le stockage latent. Ce dernier est basé sur les matériaux à changement de phase (MCP).

Les matériaux à changement de phases (MCP) ont la capacité de stocker de l'énergie solaire durant la journée et la restituer durant la nuit. Ils sont de types organiques, inorganiques et eutectiques. Les matériaux composites intégrant les MCP peuvent être incorporés dans les matériaux de construction en réglant les températures dans les bâtiments et en augmentant leur inertie thermique. Néanmoins, le problème de fuite du liquide au cours du processus de changement de phase solide-liquide limite l'application du MCP [Zhang et al., 2013]. Pour cela, des étuis spéciaux de forme sphérique ou des échangeurs de chaleur sont nécessaires pour encapsuler le MCP. Toutefois, à cause de leur coût élevé, les MCP doivent être imprégnés dans un matériau poreux. De ce fait, la recherche repose sur la fabrication de nouveaux matériaux aux propriétés thermiques intéressantes. Parmi les matériaux poreux qui peuvent être utilisés comme supports pour la stabilisation des MCP, la diatomite et le kaolin.

Les composites utilisés pour le stockage thermique, et qui sont à base de diatomite et du kaolin, ont fait l'objet de nombreux travaux en raison de leur fiabilité thermique dans les constructions [Zhang et al., 2018 ; Xu et al., 2013 ; Li et al., 2015 ; Guo et al., 2018]. Cependant, l'origine des matériaux supports pourrait influencer les résultats obtenus. De ce fait, nous avons imprégné un mélange de cire de paraffine (CP) et de paraffine liquide (PL) dans la diatomite algérienne brute et calcinée. Aussi, nous avons imprégné la diatomite brute, le kaolin et le mélange de diatomite brute et du kaolin à la cire de paraffine. Afin de déterminer l'influence de la diatomite brute sur les performances du ciment, nous avons étudié les propriétés mécaniques en particulier, la résistance mécanique en compression. La structure et la morphologie des matériaux ont été étudiées par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage, respectivement. Les propriétés thermiques, la stabilité et la fiabilité thermique des composites/MCP ont été étudiées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et analyse thermo-gravimétrique (ATG). La stabilité chimique a été évaluée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTI-R).

Ce travail de thèse est composé de trois chapitres, d'une introduction générale et d'une conclusion générale. Le premier chapitre est dédié à une étude bibliographique concernant un état de l'art sur le stockage de l'énergie, ses types et en particulier, le stockage thermique. Les matériaux à changement de phase (MCP), leur classification, leurs propriétés, ainsi que les techniques de conditionnement dans le stockage thermique seront décrites. Le second chapitre est consacré aux conditions d'élaboration des composites/MCP et les différentes techniques de caractérisation. Dans le troisième chapitre, sont exposés les résultats expérimentaux et leurs discussions. Enfin, la conclusion générale résume les principaux résultats obtenus.

# *Chapitre I*

## *Synthèse bibliographique*

# *Chapitre I*

## *Synthèse bibliographique*

---

Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique concernant un état de l'art sur le système de stockage de l'énergie thermique, les différents modes de stockage et les techniques de conditionnement des matériaux à changement de phase (MCP). Les structures de la diatomite et du kaolin et leur utilisation seront également décrites.

---

### **I.1 Stockage de l'énergie**

L'épuisement rapide des énergies fossiles, l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre et le réchauffement climatique nous incite à trouver des solutions nouvelles moins consommatrices d'énergie et moins polluantes pour l'environnement. Ainsi, le besoin de stockage de l'énergie est une réponse à des considérations d'ordre économique, environnemental, géopolitique et technologique. En effet, le stockage de l'énergie présente beaucoup d'intérêt pour parvenir à une gestion optimale des ressources et de la consommation afin de répondre aux problèmes de la demande énergétique croissante dans les différents secteurs commercial, industriel et résidentiel. Le stockage de l'énergie consiste à préserver une quantité d'énergie pour une utilisation ultérieure, ou le stockage de matière contenant l'énergie. Les méthodes de stockage dépendent du type d'énergie. Il existe diverses formes de stockage d'énergie à savoir, cinétique, électrique, solaire, etc. (*Figure I.1*). Par conséquent, le choix de la forme du stockage dépend de plusieurs paramètres notamment la nature de l'énergie qui doit être stockée.

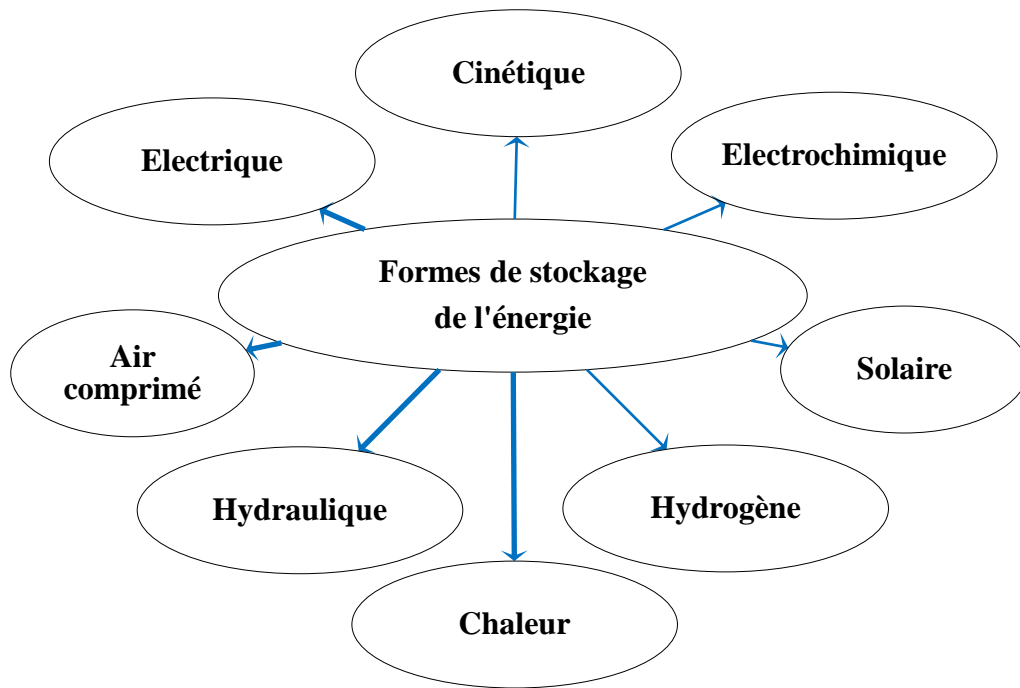


Figure I.1 : Formes de stockage de l'énergie.

### I.1.1 Stockage sous forme cinétique

Le principe du volant d'inertie permet de stocker de l'énergie sous forme cinétique de rotation. Un volant d'inertie est constitué d'une masse (disque, anneau ou tube) entraînée par un moteur électrique qui convertit l'énergie électrique entrante en énergie cinétique. L'énergie stockée est ensuite récupérée en freinant la masse en mouvement lors du déstockage. Les vitesses de rotation élevées entraînent des contraintes importantes sur les masses qui peuvent se rompre, provoquant alors la destruction immédiate du volant. Donc, l'élément primordial du choix du matériau de la masse est sa résistance à la rupture.

Le stockage sous forme cinétique présente plusieurs avantages dont le haut rendement, c'est-à-dire 80% environ de l'énergie absorbée pourra être restituée, la phase de stockage est plus rapide comparée à une batterie électrochimique, le temps de réponse est très court, sa technologie est fiable et nécessite peu d'entretien, et il ne présente aucune pollution. Toutefois, son inconvénient majeur réside dans le temps de stockage qui est limité à 15 minutes environ.

### I.1.2 Stockage sous forme électrochimique

Comme l'électricité ne peut être stockée directement, alors il est nécessaire de convertir l'énergie sous d'autres formes. Ainsi, l'énergie peut être stockée sous forme

électrochimique en utilisant des batteries et des piles. Ce type de stockage est basé sur une réaction chimique à l'interface des électrodes (conducteurs électronique) et d'électrolyte (conducteur ionique) lors du transfert de charge composé d'un ou plusieurs électrons. L'électricité est donc stockée et déstockée directement par l'oxydoréduction pour les batteries, ou l'électrolyse de l'eau dans le cas de la pile à hydrogène [Mahlia., 2014]. L'amélioration des performances des batteries passe par la synthèse de nouveaux matériaux performants, et un meilleur contrôle des interfaces matériau/électrolyte.

### **I.1.3 Stockage de l'énergie solaire**

Le stockage de l'énergie solaire peut se faire sous forme électrique à partir des panneaux solaires photovoltaïques et sous forme thermique. Le principe des cellules solaires est basé sur l'effet photovoltaïque obtenu par l'absorption des photons dans un semi-conducteur qui génère des paires électrons-trous créant ainsi un courant électrique. Les cellules solaires sont principalement produites à partir du silicium, du tellure de cadmium (CdTe) et des alliages cuivre Indium/Gallium sélénium (CuIn/GaSe). Toutefois, Le stockage sous forme thermique nécessite l'utilisation de capteurs solaires qui permettent la conversion du rayonnement électromagnétique émis par le soleil en chaleur, et le transfert de cette énergie calorifique en la cédant à un fluide caloporteur. Les principaux axes de recherche portent sur les matériaux dont il convient de diversifier l'offre, d'augmenter la durée de vie et d'améliorer les propriétés thermophysiques (température, rendement, ...).

### **I.1.4 Stockage d'hydrogène**

L'hydrogène est un vecteur d'énergie propre, renouvelable et hautement énergétique. L'hydrogène peut être stocké à l'état gazeux, liquide ou solide. Le stockage à l'état gazeux consiste à utiliser des microsphères en verre ou des réservoirs métalliques (cuivre, aluminium) ou non métalliques (plastique), sous forme cylindrique pour la tenue mécanique [Mori et al., 2007]. Le stockage à l'état liquide nécessite des réservoirs cryogéniques performants [Sahli., 2015]. Ces réservoirs sont en acier et ont une forme généralement sphérique. Le stockage sous forme solide consiste à conserver l'hydrogène au sein d'un autre matériau *via* de fortes liaisons comme l'alanate de sodium ( $\text{NaAlH}_4$ ) et le borohydrure de lithium ( $\text{LiBH}_4$ ), ou de faibles liaisons où l'hydrogène est physisorbé sur des substrats poreux ou laminaires par des liaisons de type Van der Waals. Parmi ces matériaux, on cite les nanotubes de carbones et les zéolithes.

## I.2 Stockage de l'énergie thermique

### I.2.1 Stockage thermochimique

Le stockage de l'énergie par voie thermochimique repose sur une réaction chimique réversible qui peut être écrite sous la forme :



Où A, B et C sont des composés chimiques différents. La chaleur est stockée pendant la réaction endothermique associée à la décomposition du réactif chimique en deux composants. Cette chaleur peut être libérée au cours de la réaction exothermique. Les produits obtenus sont conservés séparément à température ambiante, permettant ainsi le stockage sur le long terme. Par conséquent, il est possible de stocker l'énergie solaire pendant l'été pour la déstocker en hiver. Les sels hydratés sont les matériaux les plus utilisés. De ce fait, le stockage de l'énergie thermique est réalisé lors de la déshydratation du sel [Trausel et al., 2014]. Les études sur le stockage thermochimique sont encore à l'échelle du laboratoire malgré que l'application de cette technologie pour le chauffage et le refroidissement des bâtiments *via* l'énergie solaire présente un grand potentiel [Michel et al., 2014].

### I.2.2 Stockage par chaleur sensible

Le stockage par chaleur sensible consiste à stocker la chaleur par l'élévation de la température d'un matériau stockeur sans changement d'état. C'est le principe des chauffe-eaux solaires qui stockent la chaleur pendant la journée et la restituent pendant la nuit avec un rendement moyen de l'ordre de 40% environ. L'eau, l'huile de synthèse, la roche et le béton sont des matériaux appropriés pour ce type de stockage. La quantité d'énergie sensible stockée,  $Q_{\text{sensible}}$  (J), dépend de la capacité calorifique thermique  $C_p$  (J.kg.K<sup>-1</sup>), la masse (kg) et la différence de température  $\Delta T$  entre l'état initial et l'état final [sharma et al., 2009]. L'énergie sensible emmagasinée est exprimée par la relation :

$$(\text{I.2}) Q_{\text{sensible}} = \int_{T_i}^{T_f} m \cdot c_p(T) \cdot dT$$

Où  $T_i$  est la température initiale, et  $T_f$  la température finale. En supposant que la capacité calorifique est constante sur toute la plage de température, l'équation (I.2) devient :

$$Q_{\text{sensible}} = m \cdot c_p \cdot (T_f - T_i) \quad (\text{I.3})$$

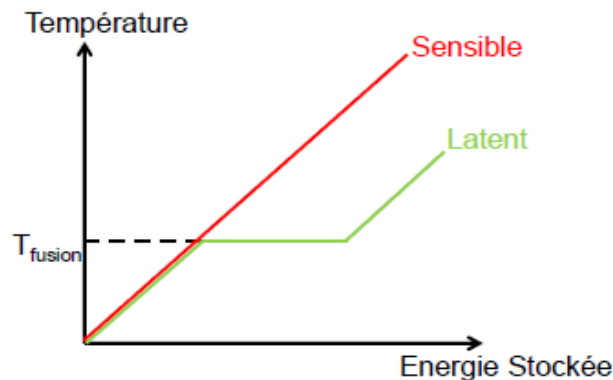
Le stockage thermique sensible à basse température utilise principalement l'eau, dont la capacité calorifique est élevée et moins onéreuse, pour le chauffage des locaux [Okhrimenko, 2018]. Pour les températures élevées, les matériaux généralement utilisés sont les céramiques réfractaires [Wang et al., 2014], le béton [Ayyapan et al., 2016] et les sels fondus. Les principaux avantages de ce système sont sa simplicité à mettre en œuvre et son faible coût. Mais il a une densité énergétique faible qui requiert des volumes importants de matériau pour stocker une grande quantité d'énergie. Pour s'affranchir des dimensions importantes des matériaux, il est possible de stocker l'énergie sur une large gamme de température conformément à la relation (I.3).

### I.2.3 Stockage par chaleur latente

Ce mode consiste à stocker l'énergie thermique lors du changement de l'état physique d'un matériau sous l'effet de la chaleur. Cette dernière est restituée lors de la transition inverse du changement d'état qui se produit, pour les corps purs, à une température constante dite température de transition d'état. Tel est le cas des matériaux à changement de phase (MCP). Le choix du matériau dépend de la température de transition de phase qui doit être comprise dans la plage de température d'utilisation du système. La quantité d'énergie latente stockée pendant le changement de phase d'un matériau de masse  $m$  est donnée par la relation suivante :

$$Q = m. \Delta H \quad (I.4)$$

Avec  $\Delta H$  l'enthalpie massique de changement de phase (J/kg). La quantité d'énergie latente stockée dans un matériau est différente de l'énergie sensible (*Figure I.2*).



**Figure I.2 :** Energie stockée dans les systèmes de stockage latent et sensible [Mehling et al., 2008].

Le chauffage d'un matériau permet l'obtention d'une quantité d'énergie sensible liée à la température de changement de phase (*Figure I.2*). Une fois la transformation est complète, l'augmentation de la température s'effectue de manière progressive en fonction de l'énergie apportée au matériau jusqu'à atteindre la température de la source de chaleur. Afin d'approcher le point de changement de phase, le matériau doit supporter un gradient de température pour stocker une part d'énergie sensible. Donc, le stockage de la chaleur latente est possible.

En termes de densité énergétique, l'enthalpie de changement de phase est plus importante que l'enthalpie du système sensible [Safari et al., 2017]. Par conséquent, le stockage par chaleur latente est beaucoup plus intéressant que le stockage par chaleur sensible pour un écart de température plus faible. Ce système peut être utilisé dans le secteur du bâtiment pour améliorer l'inertie thermique et permettre la régulation de la température en fonction de la chaleur apportée par le soleil.

Les transformations liquide-gaz (évaporation) et solide-gaz (sublimation) possèdent des enthalpies de changement de phase très importantes. Toutefois, elles sont écartées du stockage latent car elles sont complexes à mettre en œuvre, en plus du changement important du volume pendant l'évaporation du matériau, ce qui conduit à la création de contraintes considérables par les pressions mises en jeu [Regin et al., 2008].

La transition solide-solide présente une faible expansion volumique, ce qui limite les risques de fuites et de surpression. Cependant, en termes d'énergie, l'enthalpie de cette transition est faible devant celle de la transition solide-liquide. C'est pourquoi peu de matériaux ont été identifiés. Quant à la transition solide-liquide, l'énergie de fusion est plus faible que celle de l'évaporation. L'expansion volumique inférieure à 10% est limitée pendant le changement de phase et les contraintes de pression sont moins importantes [Sharma et al., 2009].

#### **I.2.4 Matériaux à changement de phases**

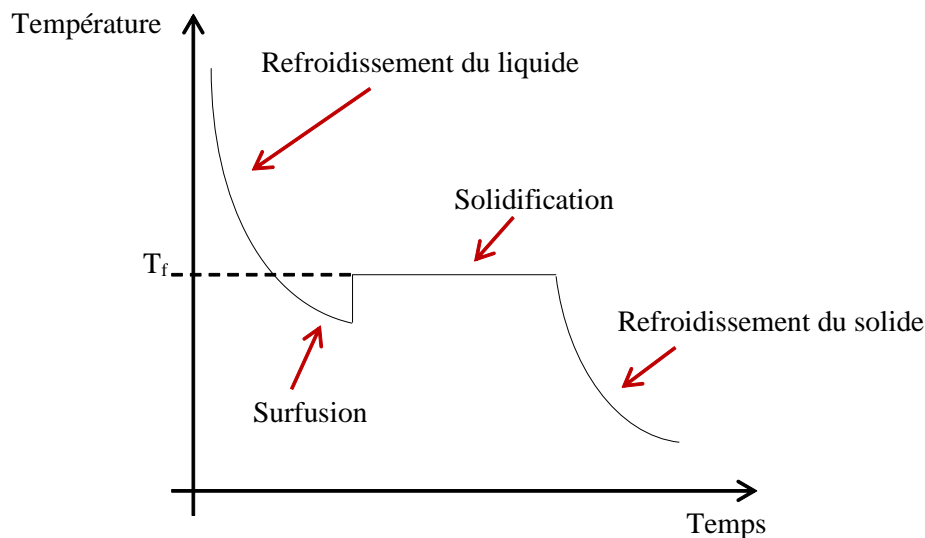
Un matériau à changement de phases (MCP) est un matériau capable de changer d'état physique sans changer de température. Il est défini par : (i) une température de fusion à laquelle s'effectue son changement de phase, et (ii) une chaleur latente de fusion qui représente la quantité d'énergie stockée par le MCP lors de sa transition de phase. Par exemple, la température de transition de phase ciblée dans le domaine du bâtiment est en général proche des températures intérieures soit 19–35°C [Harlé, 2016]. La chaleur latente varie entre 25 J/g et 300 J/g [Sharma et al., 2009]. Pour une transformation solide/liquide, le

MCP fond au fur et à mesure que la température augmente jusqu'à la température de fusion, ce qui génère un changement d'état et le matériau stocke de l'énergie. Lorsque la température baisse, le MCP se solidifie et l'énergie stockée est libérée.

### I.3.1 Phénomènes ayant un impact sur l'efficacité du stockage

#### I.3.1.1 La surfusion

La transformation physique que subit le MCP pendant le stockage latent est parfois perturbé par le phénomène de surfusion, ce qui affecte l'efficacité du stockage. La surfusion se produit lorsqu'un matériau peut rester à l'état liquide en-dessous de la température de fusion (*Figure I.3*). Après le début de la solidification, la chaleur latente libérée fait remonter la température du liquide jusqu'à la température de changement d'état. La restitution de la chaleur se fait à une température inférieure à celle où le stockage de cette chaleur a eu lieu. La différence entre les chaleurs stockée et déstockée pendant le refroidissement, réduit l'efficacité thermique ce qui constitue un obstacle pour les matériaux à changement de phases.



*Figure I.3 : Phénomène de surfusion [Kuznik et al., 2011].*

#### I.3.1.2 La surchauffe

Elle représente le réchauffement d'un matériau après son changement d'état. Dans le cas où elle s'effectue durant une courte durée, elle est considérée comme une chaleur sensible supplémentaire stockée dans le système. Mais si elle s'effectue durant une longue durée, le

stockage par chaleur latente perd l'essentiel de ses avantages par rapport au stockage par chaleur sensible.

### I.3.1.3 La dilatation

Un matériau change de densité, et donc de volume lors du changement de phase solide/liquide. Ceci peut poser des problèmes dans certaines applications, en particulier lors de l'utilisation d'un conteneur fermé qui doit supporter l'augmentation de la pression.

## I.3.2 Classification des matériaux à changement de phases

En 1983, Abhat a donné une classification des MCP pour le stockage thermique latent : les MCP organiques et inorganiques [Abhat., 1983]. Puis, Sharma et al. ont repris et complété cette classification en y ajoutant les eutectiques [Sharma et al., 2009] (Figure I.4).

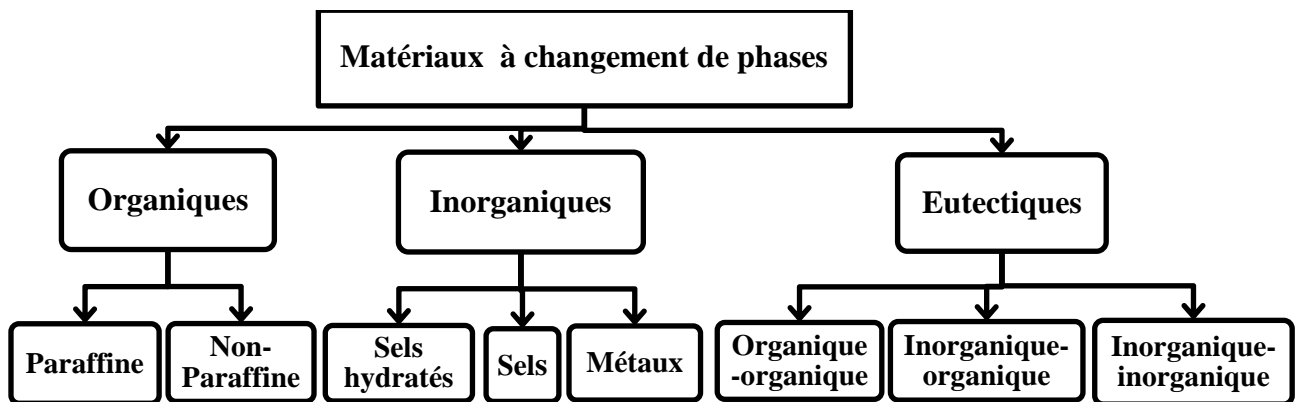


Figure I.4 : Classification des MCP [Sharma et al., 2009].

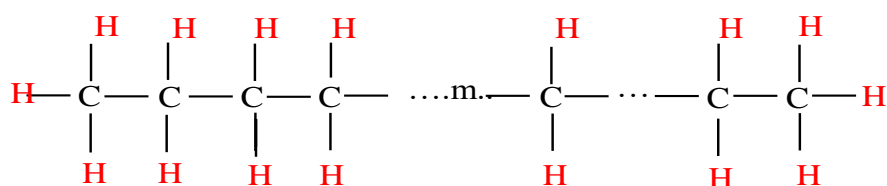
### I.3.2.1 MCP organiques

Dans ce groupe, on trouve les paraffines et les non-paraffines. Les MCP organiques sont non corrosifs, non toxiques et ne sont pas sujets à la surfusion [Sari., 2016]. Avec des plages de températures adaptées au secteur du bâtiment et une capacité de stockage élevée jusqu'à 250J/g, le groupe des MCP organiques s'avère être très intéressant. De plus, ils ont une stabilité importante au cours du temps [Pasupathy et al., 2008].

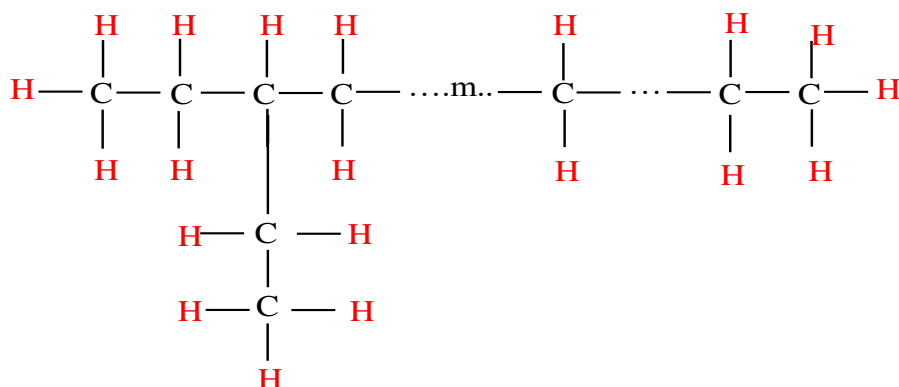
Les paraffines sont des matériaux organiques qui appartiennent à la famille d'hydrocarbures saturés. Elles sont fabriquées à partir du pétrole brut ou par synthèse. Ces matériaux font partie des alcanes qui ont des molécules linéaires à chaîne droite de formule chimique  $C_nH_{2n+2}$ . Ces molécules peuvent se présenter sous la forme de chaînes rectilignes

(hydrocarbures n-paraffiniques) ou présenter plusieurs branches (hydrocarbures iso-paraffiniques) (*Figure I.5*). Plus la longueur de la chaîne hydrocarbonée est élevée, plus la température de fusion et la chaleur latente sont élevées [Himran et al., 1994]. Le *Tableau I.1* présente les températures de fusion et les chaleurs latentes des paraffines en fonction du nombre d'atomes de carbone. Lorsque le nombre d'atomes de carbone est supérieur à 20, les paraffines sont difficilement utilisables en tant que telles dans les constructions en raison de leur température de fusion élevée. Toutefois, les paraffines dont le nombre d'atomes de carbone est inférieur à 16 ne sont pas appropriées en raison de leurs températures de fusion très basses. Les paraffines avec des points de fusion différents peuvent être mélangées selon certaines proportions afin d'obtenir une température de changement de phase adaptée à chaque application [Salaun et al., 2010 ; Kumano et al., 2005].

### Hydrocarbures n-paraffiniques



### Hydrocarbures iso-paraffiniques



*Figure I.5 : Structure chimique des paraffines.*

Les paraffines sont les plus utilisées parmi les MCP solide-liquide à cause de leur densité thermique élevée (120–300 kJ/kg), et température de changement de phase variable. La paraffine absorbe, stocke et restitue de la chaleur à plusieurs reprises pendant les transitions de phases [Sari., 2016]. Il a été rapporté que les propriétés thermiques des paraffines restent stables après 1500 cycles thermiques [Sharma et al., 2009]. De plus, elles ne

présentent pas de ségrégation de phase pendant les cycles de fusion/solidification, et la pression de vapeur de fusion est faible même à des températures élevées. Les paraffines sont chimiquement inertes, non corrosives, inodores, disponibles, inoffensives écologiquement et non toxiques [Sarier et al., 2012]. Ainsi, les paraffines et leurs mélanges sont largement utilisés dans de nombreuses applications commerciales de stockage thermique.

*Tableau I.1 : Points de fusion et chaleurs latentes des paraffines [Sharma et al., 2009].*

Nombre d'atomes de carbone	T <sub>f</sub> (°C)	Chaleur latente de fusion (kJ/kg)
14	05,5	228
15	10,0	205
16	16,7	237
17	21,7	213
18	28,0	244
20	36,7	246
21	40,2	200
24	50,6	255
27	58,8	236
29	63,4	240
31	68,0	242
32	69,5	170
33	73,9	268
34	75,9	269

### **I.3.2.1.1 Les acides gras**

Les acides gras sont des matériaux produits à partir d'huiles animales ou végétales. Leur formule chimique s'écrit sous la forme  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$  (Figure I.6). Ces matériaux sont utilisés comme MCP dans le domaine de température 40-150°C [Soupert-Caron, 2015]. L'éventualité d'obtenir des mélanges eutectiques d'acides gras a permis d'élargir la plage de température des matériaux et leurs applications possibles [Yuan et al., 2014]. De plus, il est facile de les incorporer dans les matériaux de construction. Les acides gras les plus utilisés comme MCP sont l'acide myristique, l'acide stéarique et l'acide palmitique.

### **I.3.2.1.2 Les esters**

Ces matériaux sont produits par une estérification des acides gras où la fonction acide carboxylique peut estérifier une fonction alcool pour former un ester d'acides gras. Ils possèdent une grande chaleur latente et une grande chaleur spécifique (1,9–2,1 kJ/kg.K). Ils

peuvent être utilisés en tant que matériaux de stockage dans les applications de chauffage à cause de leur point de fusion élevé. Parmi les avantages de ces matériaux, le changement de volume est négligeable et ils sont chimiquement stables, non toxiques et non corrosifs. Parmi les esters d'acides gras les plus utilisés comme MCP, on trouve l'isopropyl stéarate et le palmitate d'isopropyl.

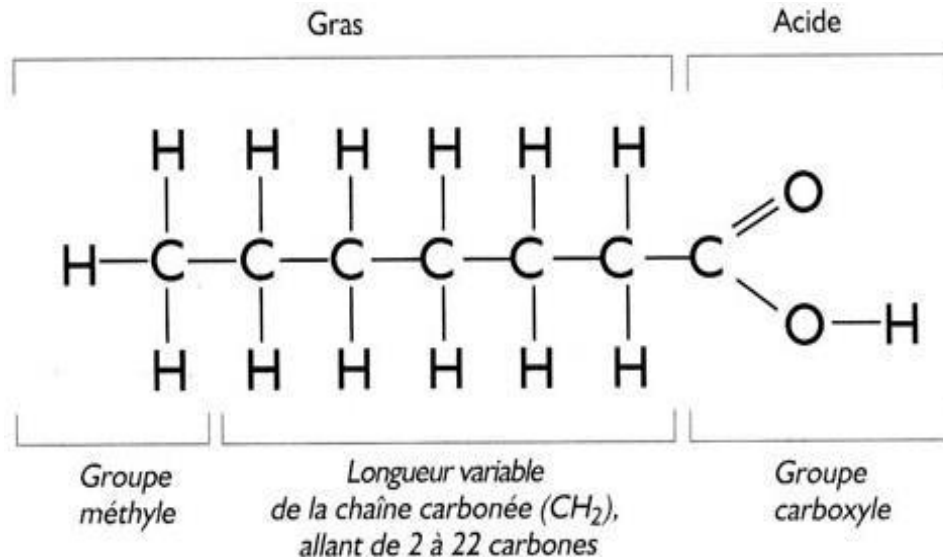


Figure I.6 : Structure chimique des acides gras.

### I.3.2.1.3 Les alcools

Les alcools sont des composés organiques extraits de plantes. Ils appartiennent à la famille des polyols de formule chimique  $C_nH_{2n}O_n$ . Ces matériaux possèdent des enthalpies de changement d'état élevées qui peuvent aller jusqu'à 413 J/g et une masse volumique de l'ordre de 1500 kg/m<sup>3</sup>. Par ailleurs, ces MCP sont non-toxiques et peu coûteux mais présentent un problème de surfusion et d'expansion volumique qui peut atteindre 15% lors de transition d'état [Jankowski et al., 2014]. Cependant, certains alcools s'oxydent [Solé et al., 2014].

Certains composés non-paraffines ont des températures de transition de phase adaptées aux problèmes de construction. En plus, leur transformation solide/liquide s'effectue sans problème de surfusion. L'inconvénient des matériaux non-paraffines est leur coût élevé. Plusieurs matériaux organiques non-paraffines ont des points de fusion compris entre (16-81)°C et une grande chaleur latente (Tableau I.2).

**Tableau I.2 : Température de fusion et chaleur latente des MCP non-paraffines [Sharma et al., 2009].**

Matériaux	T <sub>f</sub> (°C)	Chaleur latente de fusion (kJ/kg)
Acide caprique	16,3	149
Glycérine	17,9	198,7
Palmitate de méthyle	29	205
Caprylone	40	259
Alcool cétylique	49,3	141
Béhénate de méthyle	52	234
Acide heptadécanoïque	60,6	189
Acide acrylique	68	115
Bromobenzoate de méthyle	81	126

### I.3.2.2 MCP inorganiques

#### I.3.2.2.1 Les hydrates de sels

Les hydrates de sels sont des composés obtenus à partir d'un mélange de sel et d'eau. Ils sont caractérisés par la formule générale AB, nH<sub>2</sub>O. Leur déshydratation se produit lors de la charge. Les hydrates de sels présentent une grande chaleur latente (100 – 300 kJ/kg), une température de fusion (8 – 100°C) adaptée aux applications à basse température, et en termes de coût et de rentabilité ils sont largement compétitifs. Ce sont de bons candidats pour des applications dans le domaine du stockage thermique [Li et al., 2016]. Toutefois, leur inconvénient majeur est leur fusion incongruente durant laquelle il ya une ségrégation de phase. Cette dernière est expliquée par la présence d'une phase aqueuse saturée en sel et une phase solide qui se forme au fond du conteneur par différence de masse volumique, empêchant ainsi la reformation du sel hydraté initial. L'autre inconvénient des hydrates de sel est la surfusion qui peut être remédiée par l'ajout d'agents nucléants pour inhiber la cristallisation [Roget, 2012].

#### I.3.2.2.2 Les sels

Les sels sont des composés de structures ioniques formés à partir de cations et d'anions. Ces matériaux possèdent des températures de fusion supérieure à 250°C [Kenisarin, 2010 ], et une chaleur latente élevée qui peut atteindre 1040 kJ/kg, ce qui leur permet d'être utilisés pour le stockage thermique à haute température. En plus, ils présentent une expansion volumique faible de l'ordre de 7% [Kenisarin, 2010]. Cependant, certains sels présentent des

problèmes de stabilité thermique qui altèrent les propriétés thermiques pendant les cycles chauffage/refroidissement [Kenisarin, 2010], et un peu de surfusion. Les sels les plus connus pour leur utilisation comme MCP sont le  $\text{LiNO}_3$  ( $T_{\text{fusion}} = 250^\circ\text{C}$ ), le  $\text{KNO}_3$  ( $T_{\text{fusion}} = 333^\circ\text{C}$ ) et le  $\text{NaNO}_3$  ( $T_{\text{fusion}} = 307^\circ\text{C}$ ) [Mehling et al., 2010]. Ce dernier est utilisé dans les centrales solaires thermodynamiques [Lomonaco, 2015].

### I.3.2.2.3 Les métaux

Les métaux présentent une conductivité thermique plus grande que celles des autres types de MCP, une stabilité à long terme, et une densité énergétique intéressante à cause de leur grande masse volumique. Toutes ces caractéristiques permettent un stockage rapide de la chaleur avec une faible expansion volumique [Soupart-Caron, 2015]. Cependant, ces matériaux n'ont pas fait l'objet d'une investigation poussée à cause des contraintes de masse, de coûts et de conditionnement [Liu et al., 2012]. Par ailleurs, ils sont corrosifs. Des exemples de MCP inorganiques sont présentés dans le *Tableau I.3*.

*Tableau I.3 : Températures de fusion et chaleur latente des MCP inorganiques [Sharma et al., 2009].*

Matériau	Température de fusion ( $^\circ\text{C}$ )	Chaleur latente de fusion (kJ/kg)
$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	14	109
$\text{FeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	21	105
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25,5	148
$\text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	29,8	174
$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	30	189
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	32,4	241
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	48,5	210
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	55	68
$\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	56	90

### I.3.2.3 MCP eutectiques

La température des MCP eutectiques reste constante lors du changement d'état, c'est-à-dire ces matériaux se comportent comme des corps purs. En général, ils ont une température de fusion élevée et une densité de stockage thermique légèrement supérieure à celles des MCP organiques [Memon, 2014]. Le MCP eutectique de composition massique 70% d'acide myristique et 30% d'acide palmitique possède une température de fusion de  $46,73^\circ\text{C}$  et une chaleur latente de  $155,43 \text{ J/g}$  [Fauzi et al., 2013]. Paul et al. ont fabriqué un eutectique à l'aide

d'un mélange de mannitol (70% molaire) et de galactitol (30% molaire) présentant une température de fusion de 153°C et une chaleur latente de 291 J/g [Paul et al., 2015]. Kahwaji et al. ont préparé un eutectique à l'aide de deux acides gras destinés au contrôle de la température des bâtiments. Le mélange d'acide caprique (78% massique) et d'acide myristique (22% massique) a permis d'obtenir une température de fusion de 20,5°C et une chaleur latente de 153 J/g [Kahwaji et al., 2016]. Cependant, la réalisation des MCP eutectiques à l'échelle industrielle est plus difficile. La température de fusion et la chaleur latente de quelques MCP eutectiques sont données dans le *Tableau I.4*.

**Tableau I.4 :** Températures de fusion et chaleur latente des MCP eutectiques [Sharma et al., 2009].

Matériau	T <sub>f</sub> (°C)	Chaleur latente de fusion (kJ/kg)
45% CaCl <sub>2</sub> -6H <sub>2</sub> O + 55% CaBr <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	14,7	140
34% C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> + 66% C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	24	147,7
50% CH <sub>3</sub> CONH <sub>2</sub> + 50% H <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	27	163
47% Ca(NO <sub>3</sub> )-4H <sub>2</sub> O + 53% Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -6H <sub>2</sub> O	30	136
40% CH <sub>3</sub> COONa-3H <sub>2</sub> O + 60% NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	30	200,5
50% Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> -6H <sub>2</sub> O + 50% MgCl <sub>2</sub> -6H <sub>2</sub> O	59	144
53% NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> + 47% NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	46	95
25% LiNO <sub>3</sub> + 65% NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + 10% NaNO <sub>3</sub>	80,5	113

### I.3.3 Critères de choix d'un MCP

Le choix du meilleur MCP pour une application donnée, doit répondre à certains critères qui sont à la fois thermo-physiques, chimiques, cinétiques et écologiques.

#### ✓ Propriétés thermo-physiques

- Une température de changement de phase adéquate pour l'application désirée.
- Une grande chaleur latente de fusion.
- Une chaleur spécifique élevée pour fournir au système de stockage de l'énergie thermique une énergie supplémentaire sous forme de chaleur sensible.
- Une conductivité thermique élevée pour faciliter la charge et la décharge du MCP dans un délai limité.

- Un faible changement de volume pendant la transition de phase, et une faible pression de vapeur à la température de fonctionnement, afin d'éviter le problème de confinement.
- Une fusion congruente lors de la transition de phase pour que les phases solide et liquide soient homogènes.
- Une fiabilité thermique avec une température de changement de phase et une chaleur latente de fusion stables.

✓ **Propriétés cinétiques**

Le MCP doit avoir un taux élevé de nucléation pour éviter la surfusion du MCP en phase liquide, et un taux élevé de croissance des cristaux, de sorte que la récupération du système de stockage soit optimale.

✓ **Propriétés chimiques**

Le MCP doit être chimiquement compatible avec les autres matériaux, thermiquement stable, résistant à la corrosion, non-toxique, ininflammable et non-explosif afin d'assurer la sécurité.

✓ **Propriétés environnementales**

Le MCP doit avoir un faible impact environnemental, non polluant pendant la durée de vie et présente un potentiel de recyclage. De plus, il doit être disponible et abondant dans le commerce avec un coût raisonnable.

### **I.3.4 Techniques de conditionnement des MCP**

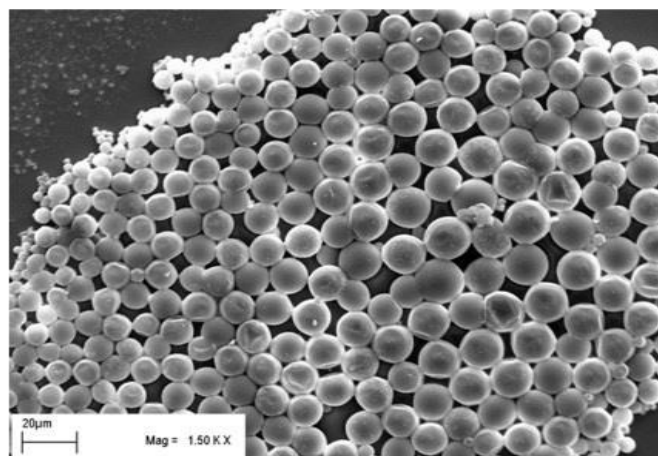
Le conditionnement d'un MCP nécessite, (i) sa compatibilité avec le matériau du conteneur, (ii) une certaine viscosité pour que le taux de fuite soit faible, et (iii) une absorption du changement de volume par le conteneur pour ne pas produire une pression, entraînant un endommagement lors du changement de phase. Parmi les méthodes de conditionnement des MCP qui sont utilisés dans un système de stockage thermique, on peut citer l'encapsulation, les MCP à forme stabilisée, et l'imprégnation.

### I.3.4.1 L'encapsulation

L'encapsulation d'un MCP est un procédé qui consiste à le piéger dans une capsule présentant une géométrie et des propriétés spécifiques. L'encapsulation a pour but d'augmenter le flux de chaleur transféré au MCP [Regin et al., 2008]. Elle doit donc : (i) répondre aux exigences de résistance, durabilité, stabilité thermique et fiabilité, (ii) protéger le MCP, en agissant comme barrière par rapport aux interactions destructives de l'environnement, (iii) avoir une surface suffisante pour le transfert thermique, (iiii) être structurellement stable et fournir une facilité de manipulation. Il ya deux méthodes d'encapsulation du MCP, la micro-encapsulation et la macro-encapsulation [Soares et al., 2013 ; Zhou et al., 2012 ; Baetens et al., 2010 ; Kenisarin et al., 2007].

#### I.3.4.1.1 Micro-encapsulation

Dans la micro-encapsulation, de petites particules micrométriques de MCP allant de 1 à 1000  $\mu\text{m}$  sont enfermées dans une microcapsule (*Figure I.7*) solide et fine en polymère naturel ou synthétique [Hawlder et al., 2003]. Les procédés de cette technique peuvent être chimiques comme la polymérisation inter-faciale ou la méthode sol-gel (*Figure I.8*), physiques comme le séchage en spray, ou physico-chimiques comme la séparation des phases. La micro-encapsulation empêche la fuite du MCP pendant la transition de phase [Memon, 2014 ]. De plus, la microcapsule a une capacité à résister au changement de volume lors de la transition de phase. Parmi les problèmes de la micro-encapsulation, la rigidité de la coque empêche la convection naturelle et diminue le taux de transfert de chaleur [Regin et al., 2008].



*Figure I.7 : Microcapsules de paraffine [Karkri et al., 2015].*

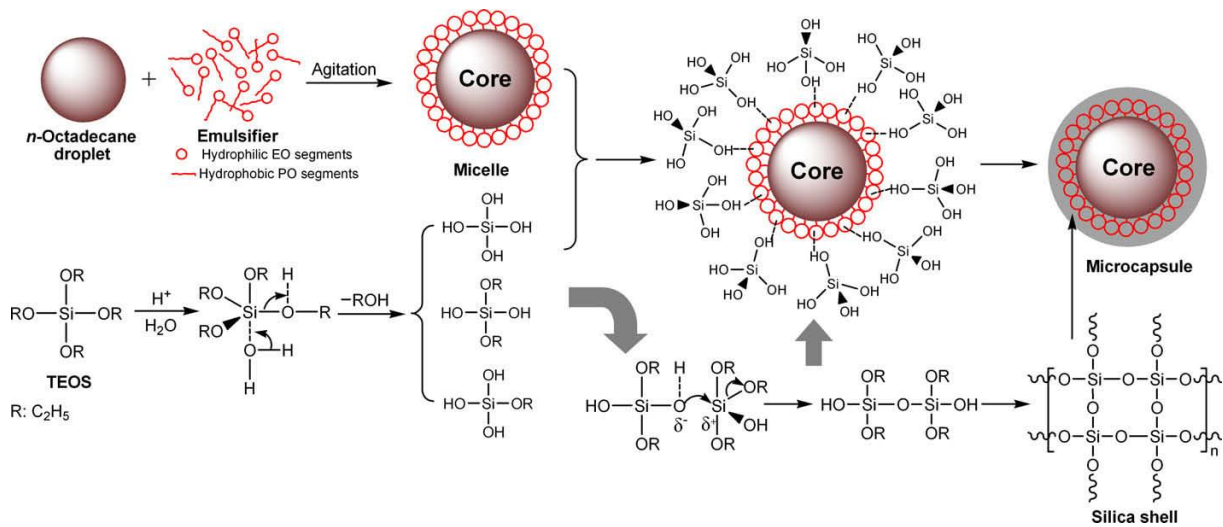


Figure I.8 : Technique de micro-encapsulation via la méthode sol-gel [Zhang et al., 2010].

### I.3.4.1.2 Macro-encapsulation

La macro-encapsulation est une méthode plus facile à manipuler. Cette technique consiste à confiner une quantité significative de MCP dans des capsules de différentes géométries et différents matériaux (Figure I.9). La quantité du MCP peut varier du gramme jusqu'au kilogramme par capsule [Soupart-Caron, 2015].

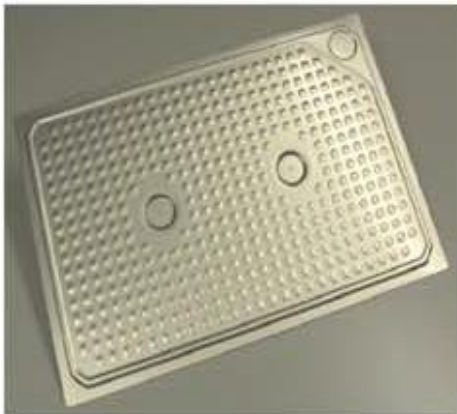
L'encapsulation est aussi un moyen de s'affranchir de l'absence de tenue physique du MCP lorsqu'il est à l'état liquide. Une fois le MCP encapsulé, il peut être incorporé à différents types de matériaux. Cette méthode présente un certain nombre d'inconvénients dont, l'endommagement des capsules au cours de la mise en œuvre ce qui peut entraîner des fuites du MCP, et influence les propriétés mécaniques et physiques du matériau. L'expansion volumique due au changement de phase pendant la fusion, peut mener à la rupture de l'enveloppe de la capsule à cause des contraintes mécaniques exercées sur elle. Il faut donc laisser un vide à l'intérieur de la capsule pour absorber ces contraintes et permettre au MCP de s'accommoder aux variations volumiques, et ceci diminue sa capacité. La technologie d'encapsulation nécessite la fabrication d'une enveloppe résistante mécaniquement et partiellement élastique pour absorber les contraintes afin d'avoir une bonne tenue du produit dans le temps. La conception d'une telle enveloppe complexe demande une technologie coûteuse, en plus du coût élevé du MCP.



**a) Billes de polyoléfine**  
[Raj et al., 2010].



**b) Billes de métal**  
[Raj et al., 2010].



**c) Panneau plat en aluminium**  
[Raj et al., 2010].



**d) Panneau plat en polypropylène**  
[Raj et al., 2010].



**e) Capsules cylindriques**  
[Raj et al., 2010].



**f) Réservoirs rectangulaires**  
[Youssef et al., 2013].

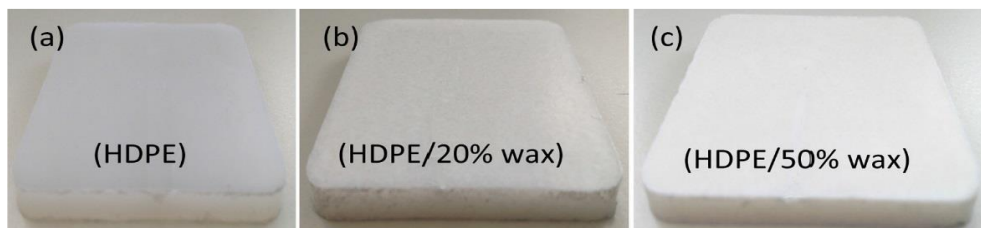
*Figure I.9 : Différentes géométries utilisées pour la macro-encapsulation.*

### I.3.4.2 MCP à forme stabilisée

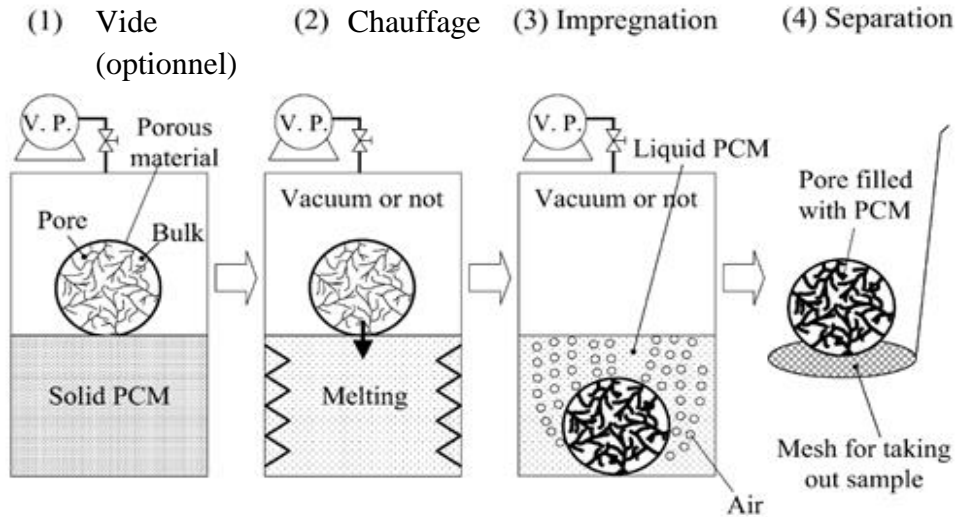
Le MCP à forme stable peut être obtenu à partir d'un mélange de MCP solide/liquide qui joue le rôle d'un matériau de stockage de la chaleur latente, et un matériau qui joue le rôle de matrice solide. Cette dernière va assurer le maintien physique de l'ensemble. Parmi les matériaux à forme stabilisée (form-stabilized ou shape-stabilized) on peut citer, le mélange polyéthylène à haute densité (HDPE) avec une paraffine [Karkri et al., 2015] (*Figure I.10*). Avec 50% en poids de paraffine, les pains d'un mélange de polyéthylène à haute densité et de paraffine gardent leur forme et ce, malgré les changements de phases de la paraffine.

### I.3.4.3 L'imprégnation du MCP

L'imprégnation est une technique simple et facile à mettre en œuvre. Elle consiste à remplir un matériau poreux de MCP liquide jusqu'à la saturation. Le MCP liquide est retenu dans les pores par les forces de capillarité qui lui assurent un maintien physique dans le matériau poreux. La taille des pores influe sur la capacité du granulat à retenir le MCP. En effet, les pores de taille importante retiennent moins de MCP par capillarité que les pores de petites tailles [Harlé, 2016]. Les matériaux poreux utilisés sont généralement des granulats de roches poreuses comme la diatomite, la vermiculite, le kaolin et la perlite. Le composite roche/MCP peut être obtenu par l'imprégnation directe ou sous vide. Le principe du montage des deux méthodes est montré sur la *Figure I.11* [Nomura et al., 2009]. Il a été montré que l'imprégnation sous vide est la plus efficace. En effet, la chaleur latente du composite perlite expansée/erythritol est 30% supérieure à celle obtenue par imprégnation sous pression normale. Un résultat similaire a été obtenu par Jeong et al. [Jeong et al. 2013] avec 20% n-exadécane et de diatomite. La mise sous vide permet d'évacuer l'air qui se trouve dans les pores et le remplacer par le MCP dans le but d'avoir un meilleur remplissage, ce qui conduit à une capacité de stockage élevée. Cependant, pour un matériau comme le béton qui demande de grandes quantités de granulats, l'imprégnation sous vide des tonnes de granulats semble être compliquée et augmente de manière inacceptable le prix du matériau fini [Tyagi et al., 2011].



**Figure I.10 :** (a) Pains ( $48 \times 48 \times 4,8 \text{ mm}^3$ ) d'HDPE, (b) et (c) : pains d'un mélange d'HDPE et de paraffine [Karkri et al., 2015].



**Figure I.11:** Système d'impregnation sous vide pour préparer un composite à changement de phase [Nomura et al., 2009].

#### I.4 La diatomite

La diatomite, ou Kieselguhr, est une roche sédimentaire de couleur claire (*Figure I.12*), formée par l'accumulation de restes fossiles de diatomées qui sont des algues unicellulaires avec des parois de silice. La membrane ou frustule, capte la silice dissoute dans l'eau et s'en imprègne. Une des conditions principales de formation des frustules est la présence d'eau riche en silice solubilisée. Il existe plusieurs espèces de diatomées (*Figure II.13*) qui ont des frustules de formes et de structures variées. Les principaux dépôts datent de 20 millions d'années et se trouvent dans plusieurs régions du monde comme la Chine, l'Allemagne, le Danemark, la Russie, l'Algérie, l'Argentine, la France et le plus important gisement connu est situé en Californie aux Etats Unis.



**Figure II.12 :** La diatomite brute.

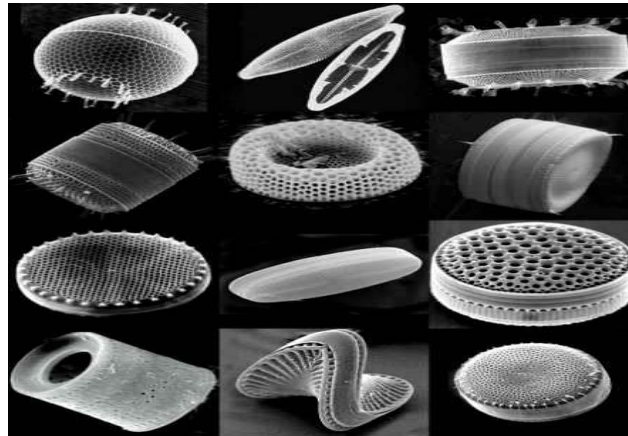


Figure II.13 : Quelques espèces de diatomées [<http://www.mii.org/Minerals/photodiatom.html>].

#### I.4.1 Utilisation de la diatomite

Les caractéristiques naturelles des diatomites telles que la porosité, la faible densité et la forte inertie chimique, font d'elles d'excellents supports de filtration pour toute sorte de liquides des industries chimiques, pharmaceutiques et alimentaires notamment pour la filtration d'eau, et l'huile afin d'enlever les bactéries et les protozoaires. Leur grande surface spécifique, leur rigidité et leur microstructure ont permis le développement de nombreuses applications comme support de catalyseur pour plusieurs réactions, abrasive, isolant acoustique, catalyseur et matériaux de construction légers pour le stockage d'énergie thermique [Inchaurredo et al., 2016 ; Jeong et al., 2013 ; Miao et al., 2012]. Une grande capacité d'absorption et une faible masse volumique sont mises à profit dans le domaine des bétons pour des absorbants industriels, pour le nettoyage des sols, l'absorption des huiles et des graisses, et l'absorption des ions des métaux lourds pour la purification des eaux usées. Elle est utilisée également comme insecticide pour protéger les denrées et les locaux de stockage. Elle est appliquée comme une source de silice réactive, par la présence de la silice opaline ultra fine et amorphe. C'est une source de nanomatériaux naturels à faible coût en raison de sa disponibilité en grandes quantités à partir de minéraux de diatomite fossilisés.

La diatomite est utilisée comme matériau support pour les MCP [Guo et al., 2018]. L'étude de l'imprégnation de la diatomite avec de nombreux MCP pour le stockage de l'énergie thermique dans les constructions a attiré l'attention de plusieurs chercheurs. Karaman et al. [Karaman et al., 2011] ont préparé un composite de polyéthylène glycol/diatomite par la technique d'imprégnation sous vide. Le pourcentage maximum en poids du polyéthylène glycol confiné dans les pores de la diatomite est de 50 %. La température de changement de phase et la chaleur latente sont de l'ordre de 27,7°C et 87,09 J/g, respectivement. Qian et al.

ont réalisé des mélanges de diatomite et de polyéthylène glycol (PEG), nitrate de lithium ( $\text{LiNO}_3$ ) et sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Les températures et les chaleurs latentes de fusion sont montrées dans le *Tableau I.5*. Le pourcentage maximum en poids du PEG,  $\text{LiNO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  imprégnés dans la diatomite sont de 58%, 60% et 65%, respectivement. Rao et al. ont préparé une série de composites NMH/diatomite avec différents rapports massiques de nitrate de magnésium hexahydrate (NMH) (10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40, 70:30) [Rao et al., 2018]. Les résultats obtenus indiquent que le mélange 50:50 est le composite optimal pour que le stockage de l'énergie thermique solaire soit maximal. La température de fusion et la chaleur latente sont de l'ordre de 88,89°C et 69,39J/g, respectivement, et le pourcentage maximum en poids de NMH dans la diatomite est de 46,78%.

*Tableau I.5 : Températures et chaleurs latentes de fusion des composites MCP  
[Qian et al., 2015].*

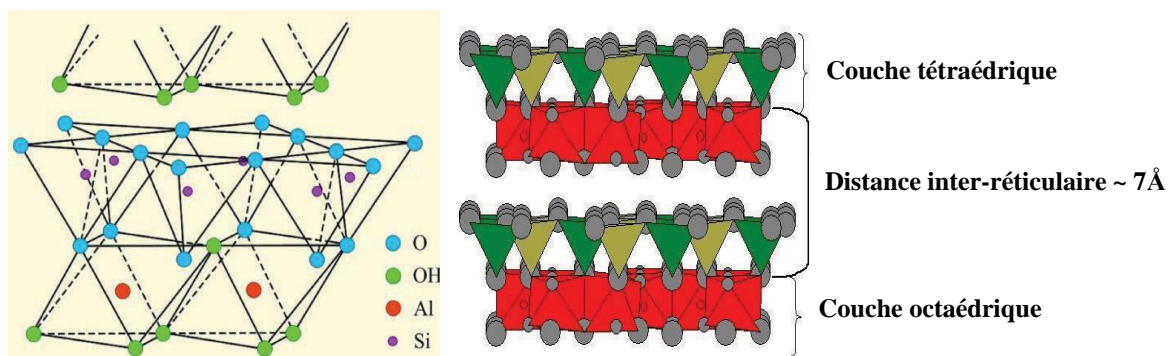
<b>Composites MCP</b>	<b>Température de fusion (°C)</b>	<b>Chaleur latente (J/g)</b>
PEG/diatomite	57,92	248,7
$\text{LiNO}_3$ /diatomite	250,70	172,8
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ /diatomite	887,61	169,6

## **I.5 Le kaolin**

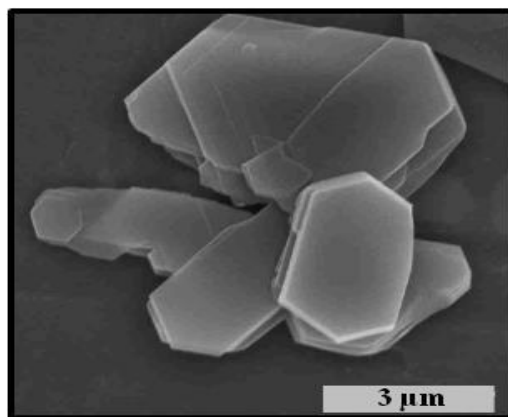
Le kaolin est un minéral argileux de la famille des phyllo-silicates. Il se compose de silicate d'aluminium hydraté de formule chimique  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . Cette argile qui se constitue principalement de kaolinite, est naturellement blanche mais peut être colorée par les oxyhydroxydes de fer en jaune ou orangé. Elle a de faibles conductivités électrique et thermique.

La kaolinite qui est l'élément majoritaire du kaolin, est un aluminosilicate constituée de feuillets, dont le feuillet élémentaire est formé de l'empilement de deux couches : l'une tétraédrique (T) et l'autre octaédrique (O) (*Figure I.14*). La couche tétraédrique est formée de tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  associés en feuillet, avec l'atome de silicium au centre. Les atomes d'oxygènes sont partagés entre les différents tétraèdres qui composent le feuillet. La couche octaédrique est composée de groupements  $\text{Al}(\text{OH})_5\text{O}$  avec l'atome d'aluminium au centre. Les OH<sup>-</sup> et l'oxygène sont partagés entre les différents octaèdres qui composent la couche. Deux tiers des sites de la couche octaédrique sont occupés par deux cations aluminium et le

troisième est lacunaire. Les faces principales sont constituées d'ions oxygène organisés en réseau hexagonal, ou de OH formant un assemblage compact. Les feuillets de la kaolinite sont empilés de sorte que le plan oxygène d'un feuillet se trouve en face des groupements hydroxyle du feuillet voisin. La conséquence de cette disposition est la stabilisation du réseau par liaison hydrogène interfeuillet. Il en résulte un clivage (001), produisant des lamelles inélastiques. Les cristaux de kaolinite se trouvent sous forme de plaquettes hexagonales qui ressemblent à des losanges (*Figure I.15*). Ces plaquettes sont délimitées par les faces basales (001) et latérales (110), ( $1\bar{1}0$ ) et (020). Les cristaux ont un diamètre compris entre 0,04 et 5  $\mu\text{m}$ , et une épaisseur qui varie de 10 à 200 nm.



**Figure I.14 :** Représentation d'un feuillet de kaolinite [Deniel, 2010].



**Figure I.15 :** Morphologie d'une kaolinite [Koumtoudji, 2004].

Le kaolin est formé à partir d'un processus naturel, ce qui lui confère des propriétés très spécifiques, dues à sa teneur importante en minéraux argileux. Les spécificités de la morphologie, la taille, la composition chimique et les propriétés de surface de ces minéraux permettent de nombreuses utilisations, dont certaines sont très anciennes tel est le cas de la poterie. Le kaolin est largement utilisé comme matériau de construction et de granules pour

revêtement de toiture. Il est utilisé comme matière de charge dans les pâtes et papiers, les peintures, les caoutchoucs, les plastiques, et dans la fabrication des céramiques. Il est employé aussi dans le secteur pharmaceutique comme agent de blanchiment et matières filtrantes [Nibambin SS, 2003, Bich C, 2005].

Le kaolin a été également utilisé comme support pour les MCP dans le but de stocker de l'énergie thermique. Memon et al. [Memon et al., 2013] ont préparé un composite de Lauryl alcohol/Kaolin par imprégnation sous vide. La fraction maximale de Lauryl alcohol (LA) retenue dans le kaolin (KO) était de 24% en poids, la température de fusion de l'ordre de 19,14°C, et la chaleur latente du composite est de 48,08 J/g. Le test de cycle thermique a révélé que le composite est thermiquement stable et fiable. Trois types de kaolin ont été utilisés pour préparer les composites kaolin/paraffine [Li et al., 2015]. Les chaleurs latentes et le pourcentage maximum en poids de la paraffine absorbée dans les pores des composites Pkaol/paraffine, Lkaol/paraffine et Rkaol/paraffine sont 107,2 J/g, 94,8 J/g et 84,1 J/g et 50,9%, 44,0% et 43,9%, respectivement.

*Chapitre II*

*Matériaux et techniques  
expérimentales*

# Chapitre II

## Matériaux et techniques expérimentales

---

Dans ce chapitre sont présentés les matériaux utilisés, les conditions d'élaboration des composites, et les différentes techniques de caractérisation employées pour sélectionner le composite le mieux approprié pour des applications en génie civil et en particulier, le bâtiment.

---

### **II.1 Elaboration des composites**

#### **II.1.1 Matériaux de départ**

##### **II.1.1.1 Diatomite**

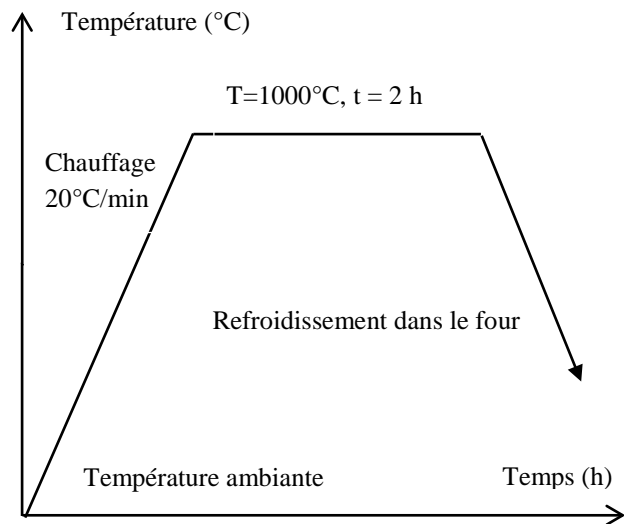
La diatomite brute a été obtenue du gisement de Sig (Wilaya de Mascara), à l'ouest Algérien, d'une réserve estimée à plusieurs millions de tonnes (*Figure II.1*). La diatomite a été séchée dans une étuve à une température de 105°C pendant quelques heures pour éliminer l'humidité. Elle a été ensuite calcinée dans un four à moufle à régulation programmable type Carbolite CWF 1300 (*Figure II.2*) afin de supprimer les impuretés qui bloquent les pores. Le traitement de calcination consiste en trois étapes : une montée en température jusqu'à 1000°C à une vitesse de 20°C/min, sous air, suivie d'un maintien de 2 h puis un refroidissement lent dans le four (*Figure II.3*). La poudre calcinée (*Figure II.4*) a été broyée manuellement dans un mortier en agate pendant quelques minutes pour réduire les gros agglomérats formés pendant la calcination.



*Figure II.1 : Diatomite brute.*



*Figure II.2 : Four à moufle.*



*Figure II.3: Cycle thermique de calcination.*



*Figure II.4 : Diatomite calcinée.*

### II.1.1.2 Kaolin

Le kaolin provient du gisement de djebel debbagh situé au nord-est de l'Algérie dans la wilaya de Guelma. On distingue différents types de kaolin (DD1, DD2 et DD3) selon la nature des impuretés et leurs concentrations. Le kaolin DD3 est une roche friable de couleur grise (*Figure II.5a*) qui a été concassée pour obtenir des granulats. Ces derniers ont été séchés dans une étuve à 120°C pendant 4 h afin d'éliminer l'humidité. Les granulats ont été ensuite broyés à l'aide d'un broyeur type KHD Humbold Wedag AG pendant 30 minutes pour réduire leurs tailles. La poudre obtenue a été criblée avec des tamis en inox de mailles 500 µm, 125 µm et 80 µm (*Figure II.5b*). Le mélange de la diatomite (50% masse) et du kaolin (50% masse) (*Figure II.5c*), nommé DK, a été homogénéisé pendant 1 h dans un broyeur planétaire type pulverisette 7 premium line Fritsh avec une vitesse de rotation de 200 trs/min.



*Figure II.5 : a) Roche du kaolin ; b) Poudre du kaolin, et c) Mélange de poudre diatomite/kaolin.*

### II.1.1.3 Paraffine

Les matériaux à changement de phase sont de natures variées. En effet, leurs températures de transitions couvrent une large gamme et leurs chaleurs latentes peuvent atteindre jusqu'à 300 J/g. Parmi ces matériaux, les paraffines sont économiquement et énergétiquement intéressantes de par leur faible coût et leur capacité de stockage élevée. Leur utilisation est adaptée au monde du bâtiment grâce à leur plage de température de fusion, qui est adéquate pour le confort thermique dans les constructions. La cire de paraffine et l'huile de paraffine (*Figures II.6a et II.6b*) ont été utilisées comme MCP.

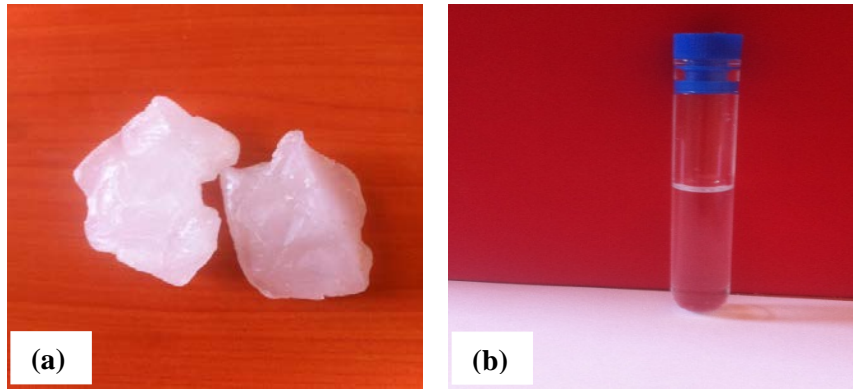


Figure II.6 : a) Cire de paraffine, et b) l'huile de paraffine.

#### II.1.1.4 Matériaux pour la fabrication du ciment

La fabrication du ciment peut être divisée en trois étapes : la préparation du cru, sa cuisson et le traitement du clinker. Un mélange de 20% d'argile et 80% de calcaire a été séché, broyé, homogénéisé et préchauffé à 800°C. Le cru a été calciné à une température de 1450°C dans un four rotatif et refroidi à l'air. Pendant la cuisson, le phénomène de décarbonatation se produit selon la formule suivante :



L'émission du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) est importante dans cette étape. A la fin, on obtient un produit sous forme de boules, d'un diamètre de l'ordre du centimètre, appelé clinker qui est le constituant principal du ciment. Le clinker a été ensuite broyé finement avec des ajouts (gypse, calcaire, cendres, laitiers, etc.) dont les propriétés et les quantités déterminent la qualité du ciment. Le clinker, le gypse naturel et le sable normalisé ont été obtenus de la cimenterie de Hadjr-Soud de la Wilaya de Skikda.

#### II.1.2 Optimisation du MCP

Le matériau à changement de phase a été préparé à partir d'un mélange de cire de paraffine (CP) et d'huile de paraffine (PL) selon différentes proportions à savoir, 90 CP:10 PL, 70 CP:30 PL, 50 CP:50 PL et 30 CP:70 PL. Le mélange a été chauffé dans un bain-marie à 70°C sous agitation magnétique régulière, à une vitesse de 300 trs/min pendant 30 min, jusqu'à sa fusion complète puis refroidi à température ambiante. Le mélange de paraffine utilisé pour la fabrication du composite MCP est dénommé CP-PL (Figure II.7a).

### II.1.3 Elaboration des composites

Les composites CP-PL/diatomite brute (Figure II.7b), CP-PL/diatomite calcinée (Figure II.7c), CP/diatomite brute (Figure II.7d), CP/kaolin et CP/DK (Figure II.7e et II.7f), ont été préparés par la méthode d'imprégnation directe. Les composites CP-PL/diatomite brute et CP-PL/diatomite calcinée ont été réalisés à partir d'un mélange de paraffine CP-PL et de diatomite, sous agitation magnétique (Figure II.8). Le test de fuite de la paraffine CP-PL dans le composite a été effectué comme suit: sur un papier filtre, le composite a été chauffé à 50°C pendant une heure puis refroidi à l'air. La détermination de la quantité maximale de la paraffine absorbée dans les pores de la diatomite, sans fuite du MCP fondu, a permis la préparation de quatre composites CP-PL/diatomite brute et cinq composites CP-PL/diatomite calcinée. Le même protocole a été utilisé pour la préparation des composites CP/diatomite brute, CP/kaolin et CP/DK.



**Figure II.7 :** a) Mélange CP-PL, b) composite CP-PL /diatomite brute, c) composite CP-PL /diatomite calcinée, d) composite CP/diatomite brute, e) composite CP /kaolin, et f) composite CP/DK.

#### **II.1.4 Préparation du ciment**

Le broyage mécanique sert à réduire la taille des particules et augmenter la réactivité des matériaux de départ. Les constituants du ciment peuvent être broyés séparément et homogénéisés ultérieurement, ou mélangés et homogénéisés en même temps. Afin de se rapprocher des conditions industrielles, le clinker et le gypse ont été broyés séparément avec un broyeur type KHD Humbold Wedag AG après un séchage à 80°C pendant 24 h. Le clinker et le gypse ont été broyés pendant 8 et 6 h, respectivement, avec un rapport masse billes/masse poudre de 1:3. Le broyage a été interrompu toutes les 4 h pendant 30 min afin d'éviter l'augmentation excessive de la température à l'intérieur des jarres.

Le ciment de référence appelé ciment portland (CPA) a été fabriqué à partir des poudres de clinker et de gypse selon le rapport 95%:5% en poids. Le mélange a été homogénéisé dans le broyeur pendant 2 h. Les échantillons de ciment ont été élaborés en remplaçant une partie du clinker par la diatomite avec différents taux (5 %, 10 %, 15 % en poids) en plus de 5% de gypse (*Tableau II.1*). Les échantillons sont nommés ciment 5D, 10D et 15D, pour 5%, 10% et 15% de diatomite, respectivement.

Les tests de résistance à la compression des échantillons ont été réalisés sur des éprouvettes en mortier parallélépipédiques de dimensions 4x4x16 cm<sup>3</sup> qui ont été démoulées 24 h après le coulage, et conservées en cure humide pendant 2, 7 et 28 jours à température ambiante. L'essai de compression a été effectué avec une presse hydraulique de type Toni Technik selon la norme **EN-196-1**.

La consistance normale d'une pâte pure de ciment est déterminée par la mesure de la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une pâte de ciment normale. Les essais de consistance des échantillons ont été effectués sur des pâtes de ciment réalisés avec un rapport eau/ciment (E/C) de 0,5. Les essais ont été faits à l'aide de l'appareil Vicat de marque Toni Technik selon la norme **EN-196-3**.

D'après la norme **ASTM C125-07**, une pouzzolane est un matériau siliceux ou silico-alumineux qui ne possède pas de propriétés liantes mais qui est capable de réagir avec la chaux en présence de l'eau et de former à l'issue de cette réaction des produits ayant des propriétés liantes. Selon la norme **ASTM C618**, un matériau est considéré comme pouzzolanique si :

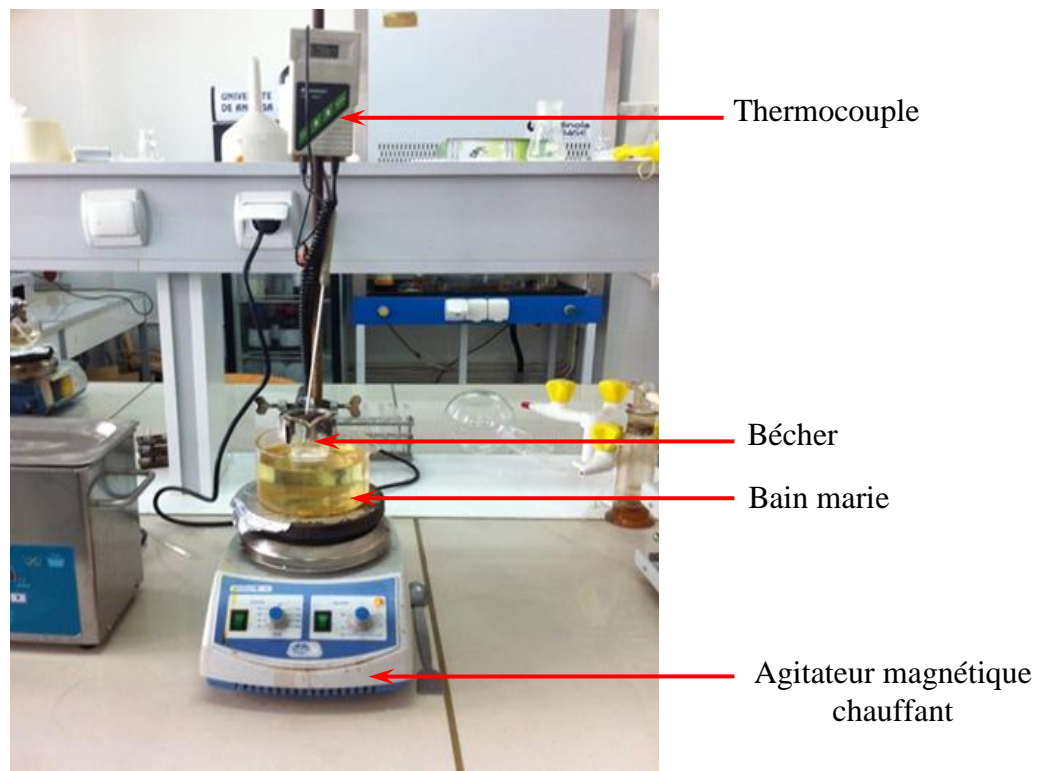
- ✓ sa composition chimique renferme un mélange d'oxydes tel que  $\text{Al}_2\text{O}_3\% + \text{SiO}_2\% + \text{Fe}_2\text{O}_3\% > 70\%$ .
- ✓ son indice d'activité  $i$  est tel que  $0,67 < i < 1$ .

L'indice d'activité pouzzolanique est un paramètre qui décrit quantitativement le taux de réaction dans le temps entre un matériau pouzzolanique et l'hydroxyde de calcium ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) en présence d'eau. Il est déterminé par le rapport entre la résistance à la compression d'un mortier avec un pourcentage en masse d'ajout ( $R_p$ ) et la résistance à la compression d'un mortier témoin avec 100% en masse de ciment ( $R_0$ ) à 28 jours. Donc :

$$i = R_p / R_0 \quad (\text{II.2})$$

L'indice d'activité pouzzolanique de la diatomite brute est déterminé à partir des valeurs de la résistance à la compression du ciment 15D et le ciment CPA.

La surface spécifique Blaine (SSB) permet de mesurer la finesse d'un ciment qui est un paramètre de contrôle important pendant sa production. Elle est caractérisée par la surface développée totale de tous les grains contenus dans un gramme de ciment, exprimée en  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Sa mesure se fait avec le perméabilimètre de Blaine. L'appareil utilisé pour déterminer la surface spécifique Blaine des échantillons est de marque Toni Technik.



*Figure II.8 : Dispositif de préparation des composites.*

*Tableau II.1 : Composition du mélange de ciment en poids.*

	Mélange du ciment (% masse)		
Ciments	Clinker	Gypse	Diatomite
CPA	95	5	-
5D	90	5	5
10D	85	5	10
15D	80	5	15

## II.2 Techniques de caractérisation

### II.2.1 Analyse thermique

L'analyse thermique réunit un ensemble de techniques qui permettent la mesure, en fonction du temps ou de la température, des grandeurs caractéristiques d'une propriété physique d'un échantillon donné. On distingue, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse thermo-gravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD).

#### II.2.1.1 Calorimétrie différentielle à balayage

Communément désignée sous l'acronyme DSC, la calorimétrie différentielle à balayage est une technique employée pour évaluer les transitions physiques telle que la fusion, la cristallisation, la transition vitreuse, etc. Par ailleurs, la DSC mesure plusieurs grandeurs thermodynamiques telles que l'enthalpie de changement de phase et la capacité calorifique. Le principe de la DSC repose sur la mesure de la différence du flux de chaleur entre un échantillon et une référence (inerte), tous deux soumis au même programme de température à une vitesse contrôlée. La différence d'énergie entre l'échantillon et la référence permet de caractériser le comportement thermique du matériau et quantifier ses transitions endothermiques ou exothermiques. Il existe deux familles de DSC. Dans la méthode à flux de chaleur (*Figure II.9*), l'échantillon et la référence sont placés dans le même four et soumis au même programme de température. Quant à la méthode de compensation de puissance, l'échantillon et la référence sont placés dans deux fours séparés et identiques. La puissance injectée dans les fours est variée de façon à ce que les températures de l'échantillon et de la référence soient identiques. L'énergie requise pour cela correspond à la mesure du

changement de l'enthalpie ou de la capacité calorifique de l'échantillon en fonction de la référence.

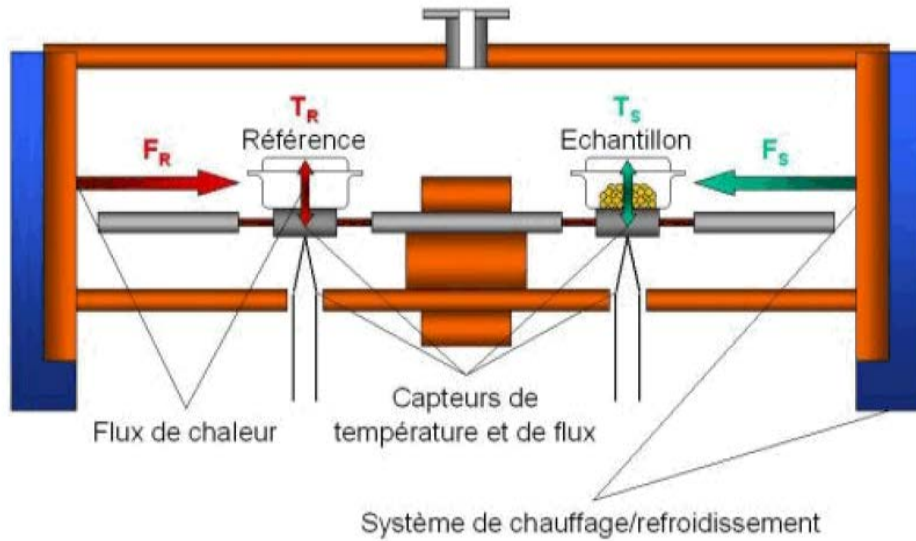


Figure II.9: Schéma du principe de la DSC par flux de chaleur.

Les mesures des propriétés thermiques de la paraffine et des composites MCP ont été faites sur un appareil de type DSC Q2000 de TA instrument avec une vitesse de chauffage/refroidissement de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , dans une gamme de température allant de  $-80^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $100^{\circ}\text{C}$ , sous atmosphère d'azote. Pour la diatomite, les analyses ont été faites sur une DSC type STD Q600 V20.9 Build 20 avec une vitesse de chauffage de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  dans un intervalle de température de 20 à  $1000^{\circ}\text{C}$ , suivi d'un maintien de 2 h puis un refroidissement lent dans le four, sous atmosphère d'argon. Les cycles thermiques des composites ont été réalisés sur une DSC de marque Setaram DSC 131. Les 200 cycles thermiques ont été effectués sous atmosphère d'argon avec une vitesse de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  dans un intervalle de température allant de 25 à  $60^{\circ}\text{C}$ .

### II.2.1.2 Analyse Thermo-Gravimétrique

C'est une technique qui permet la mesure du changement de masse d'un matériau par rapport à une référence. La variation de masse permet de mettre en évidence les phénomènes physico-chimiques qui se déroulent lors du chauffage de l'échantillon (dégradation, déshydratation, volatilisation des composés, etc.) ou de son refroidissement. Cette technique est aussi utilisée pour évaluer la stabilité thermique d'un échantillon. Les analyses ont été faites sur un appareil type STD Q600 V20.9 Build 20 avec une vitesse de chauffage de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , dans une gamme de température de 25 à  $350^{\circ}\text{C}$ , sous atmosphère d'argon.

### **II.2.2 Microscope électronique à balayage**

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'examiner la morphologie d'un matériau. Son principe repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière. Sous l'impact du faisceau des électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires, émis par l'échantillon, sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchrone avec celui du faisceau incident. Ceci permet, en sélectionnant les différents types d'électrons, d'obtenir soit une image de contraste topographique (électrons secondaires), ou de contraste chimique (électrons rétrodiffusés). L'observation morphologique des échantillons a été réalisée sur un microscope électronique à balayage type DSM-960 A Zeiss avec un grossissement qui varie de 4x à 300.000x et une résolution de 25 à 4 nm. Ce microscope est couplé à un analyseur à dispersion d'énergie X (EDS) qui permet de déterminer l'analyse élémentaire.

### **II.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR, de l'anglais Fourier Transformed Infrared spectroscopy) est une méthode d'analyse qui permet d'obtenir des informations sur les liaisons chimiques, les groupements fonctionnels et la structure moléculaire des matériaux. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge (2,5–25 $\mu$ m) par le matériau analysé. Cette absorption permet d'avoir un accroissement de l'amplitude des vibrations moléculaires, représentées sous forme d'un spectre qui résulte de la conversion des données brutes par une opération mathématique appelée transformée de Fourier. Le spectre peut être enregistré soit en transmittance T ou en absorbance A. La transmission T est définie comme étant la fraction d'énergie lumineuse I traversant l'échantillon sur l'intensité de la lumière initiale  $I_0$ , soit :

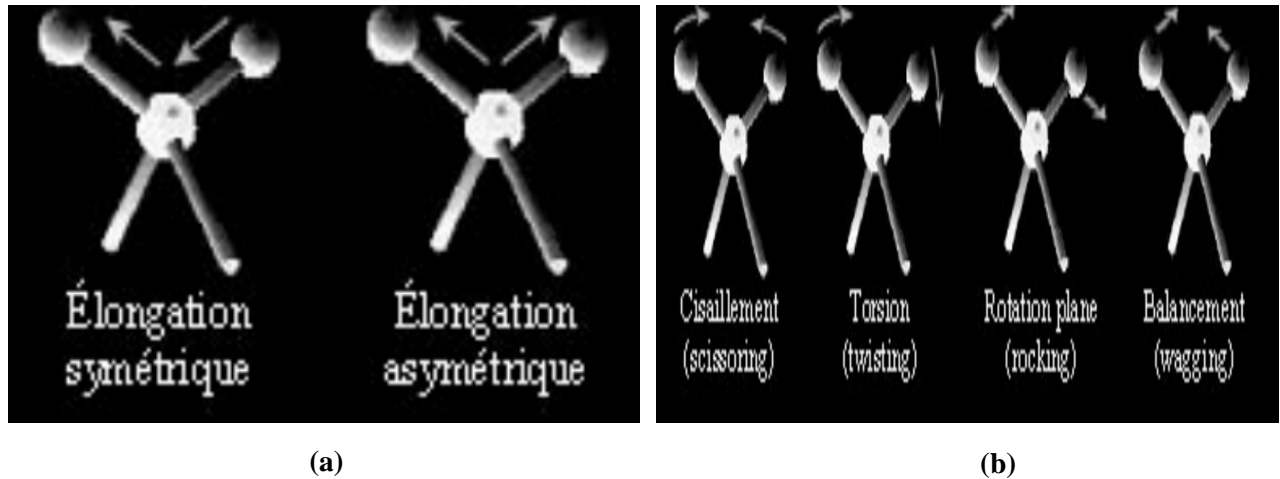
$$T = I/I_0 \quad (\text{II.3})$$

L'absorbance est donnée par :

$$A = \log (I_0/I). \quad (\text{II.4})$$

Le mouvement des molécules peut être décrit par deux types de vibrations : l'élongation (stretching) et la flexion (bending). Pour l'élongation, les atomes se déplacent le long de l'axe de la liaison de sorte que la distance entre eux augmente ou diminue. Ce type de vibration peut avoir des élongations symétriques ou asymétriques (*Figure II.10a*). Concernant le mode flexion, les vibrations sont caractérisées par une modification de l'angle de liaison. Les

transitions vibrationnelles de flexion sont de plus faible énergie que les transitions vibrationnelles d'élongation. On distingue pour ce mode de vibration quatre types de déformations (*Figure II. 10b*) : cisaillement, torsion, rotation plane et balancement.



**Figure II.10:** Modes de vibration moléculaire : a) Mouvement d'élongation des molécules ; b) Mouvement de déformation des molécules [Hamoudi, 2009].

Les analyses IR ont été réalisées avec un spectromètre à transformée de Fourier de type Brucker dans la gamme de fréquence 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 8, et un nombre de scans de 30.

## II.2.4 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique facile à mettre en œuvre et non destructive. Elle permet l'obtention d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales d'un échantillon. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui interagissent avec le nuage électronique des atomes. Ils sont diffusés par chacun des atomes de la cible et interfèrent entre eux. Les interférences peuvent être constructives (les ondes s'additionnent) ou destructives (les ondes s'annulent). Les interférences d'ondes diffusées sont constructives si la loi de Bragg est vérifiée:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{II.5}$$

Où  $d$  est la distance réticulaire entre deux plans atomiques,  $\theta$  est l'angle d'incidence des rayons X,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement utilisé et  $n$  (nombre entier) est l'ordre de diffraction.

Les diffractogrammes X ont été enregistrés avec un diffractomètre de type PanAlytical Empryean en géométrie Bragg-Brento ( $\theta$ - $2\theta$ ), en utilisant la radiation  $\text{CuK}\alpha_1$  de longueur d'onde  $\lambda = 0,154056$  nm. L'affinement des diagrammes de diffraction a été réalisé par le programme MAUD (Materials Analysis Using Diffraction) [Lutterotti et al., 2000] dans lequel l'affinement est basé sur la méthode de Rietveld. Tous les paramètres (paramètre cristallin, positions atomiques, taille des cristallites et micro-contraintes) sont affinés en adoptant une méthode itérative des moindres carrés à travers une minimisation des paramètres résiduels.

#### **II.2.4.1 Méthode de Rietveld**

La méthode de Rietveld utilise la totalité du diffractogramme et permet d'obtenir un maximum d'informations. Les principes fondamentaux de cette méthode ont été publiés par Rietveld [Rietveld,1969] en 1969. Son programme a connu des applications relatives à l'étude de poudres par diffraction neutronique. La méthode a été adaptée par la suite à la diffraction des rayons X. La méthode de Rietveld consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon puis à adapter les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme expérimental, en utilisant des fonctions de profils analytiques et des algorithmes des moindres carrés. La méthode de Rietveld permet d'ajuster directement le profil global du diagramme de diffraction expérimental en utilisant comme variable les caractéristiques instrumentales du diffractomètre telle que sa résolution, et les caractéristiques de l'échantillon, à savoir les paramètres structuraux (paramètre cristallin, positions atomiques et paramètres d'agitation thermique) et microstructuraux (taille des cristallites et taux de micro-déformations).

Le modèle structural établie consiste à calculer l'intensité,  $y_{ci}$ , à un point arbitraire  $i$  en sommant les intensités des contributions des réflexions de Bragg voisines déterminées à partir du facteur de structure,  $F_{hkl}$ , plus l'intensité du bruit de fond :

$$y_{ci} = s \sum L_{hkl} |F_{hkl}| \Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi} \quad \text{II.6}$$

Où  $s$  est le facteur d'échelle ;  $L_{hkl}$  est le facteur contenant les facteurs de Lorentz et de polarisation adaptés à la configuration du diffractomètre ;  $\Phi$  est la fonction du profil de réflexion ;  $P_{hkl}$  est la fonction d'orientation préférentielle ;  $A$  est le facteur d'absorption et  $y_{bi}$  est l'intensité du bruit de fond au pas  $i$ . De plus, la méthode de Rietveld permet d'ajuster un nombre de paramètres supplémentaires liés à la position des atomes comme les paramètres de réseau, les caractéristiques optiques et géométriques de l'instrument et les aberrations liées à

l'échantillon, ainsi que le bruit de fond. On peut également affiner plusieurs phases simultanément et obtenir, par l'intermédiaire des facteurs d'échelles, des indications sur l'analyse quantitative.

Pour l'affinement des structures, différents critères sont utilisés. Le paramètre  $\chi$  ou « goodness of fit » doit tendre vers 1, et est donné par l'expression suivante :

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad \text{II.7}$$

où

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad \text{II.8}$$

et

$$R_{exp} = \left[ \frac{N-P}{\sum_{i=1}^N w_i y_i^2} \right]^{1/2} \quad \text{II.9}$$

Où  $y_i$  est la valeur de l'intensité mesurée au  $i^{\text{ème}}$  pas du diagramme,  $y_{ci}$  la valeur de l'intensité calculée au  $i^{\text{ème}}$  pas du diagramme,  $w_i = 1/y_i$ ,  $N$  le nombre de points du diagramme de diffraction expérimental, et  $P$  le nombre de paramètres affinés. Pour détecter les erreurs systématiques, l'examen visuel de la courbe différence ( $y_i - y_{ci}$ ) en fonction de  $2\theta$  est l'un des moyens les plus efficaces.

### **II.2.5 Fluorescence des rayons X**

La fluorescence des rayons X (FRX) permet la détermination de la composition chimique d'un échantillon. Elle peut être utilisée pour de nombreux matériaux solides ou liquides. La fluorescence des rayons X est une technique d'analyse non destructive, basée sur la détection des photons diffusés suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de rayons X. Les photons détectés forment un spectre dont l'analyse permet d'identifier les éléments chimiques présents dans un échantillon. L'analyse chimique des échantillons a été réalisée grâce à un spectromètre de marque Bruker S8 Tiger.

### **II.2.6 Méthode Brunauer-Emmet-Teller**

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse d'une poudre ou d'un matériau massif. Sa mesure repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température en utilisant la méthode Brunauer-Emmet-Teller (BET). Cette méthode est une extension de la méthode de Langmuir, qui est une méthode sur l'adsorption de monocouche de molécules de gaz, en une méthode sur l'adsorption de multicouches.

Pour mesurer la surface spécifique, un dégazage de l'échantillon est d'abord produit sous vide à température appropriée pour évacuer les molécules d'eau ou de CO<sub>2</sub> qui se sont imprégnées dans la structure poreuse de l'échantillon. À partir de la quantité de gaz (azote) adsorbée à basse température, la méthode BET détermine la surface spécifique comme suit :

$$S_{bet} = \frac{S \cdot V_m \cdot N}{V_v} \quad \text{II.10}$$

Où  $S_{bet}$  est la surface spécifique en m<sup>2</sup>/g,  $S$  la surface occupée par une molécule de gaz (pour l'azote,  $S = 16,27 \text{ \AA}^2$ );  $V_m$  le volume de gaz adsorbé ;  $N$  le nombre d'Avogadro, et  $V_v$  le volume occupé par une mole de gaz,  $V_v = 22414 \text{ cm}^3/\text{mole}$ . Donc, l'équation II.9 est réduite à:

$$S_{bet} = 4,372 V_m \quad \text{II.11}$$

Les mesures des surfaces spécifiques, du volume et de la taille des pores ont été faites sur un appareil Micromeritics TriStar II 3020 V1.04.

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussions**

# Chapitre III

## Résultats et discussions

---

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la caractérisation des poudres de départ, du matériau à changement de phase et des composites. Les caractéristiques thermophysiques des matériaux, à savoir la température de fusion et la variation de l'enthalpie pendant le changement de phase, sont évaluées. La compatibilité entre le matériau à changement de phase et son support, ainsi que leur stabilité thermique sont étudiées. L'optimisation des conditions d'élaboration du ciment a été étudiée en fonction du dosage de la diatomite.

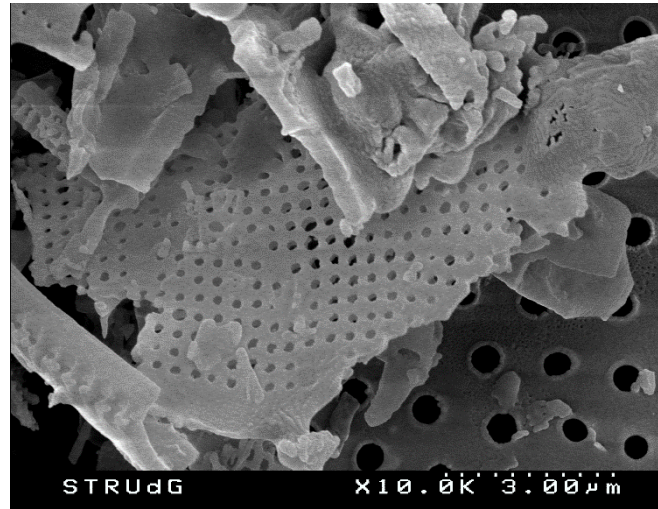
---

### III.1.1 La diatomite

La diatomite est une roche sédimentaire formée par l'accumulation de squelettes de diatomées. Ces dernières sont des plantes aquatiques unicellulaires à parois de silice, qui se présentent sous forme de nombreuses espèces. Selon la classification minéralogique [Yuan et al ; 2013], la diatomite est classée comme opale-A car sa composition est riche en silice amorphe hydratée ( $\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$ ). Dans l'état naturel, les diatomites renferment, généralement, de la calcite, de l'argile et quelque fois du sable, en plus de petites quantités d'oxydes [Bariana et al., 2013 ; Ma et al., 2015 ; Konuklu et al., 2015]. La structure physique est formée d'un agrégat de fines particules. La diatomite contient de nombreux pores fins, des cavités et des canaux (*Figure III.1*).

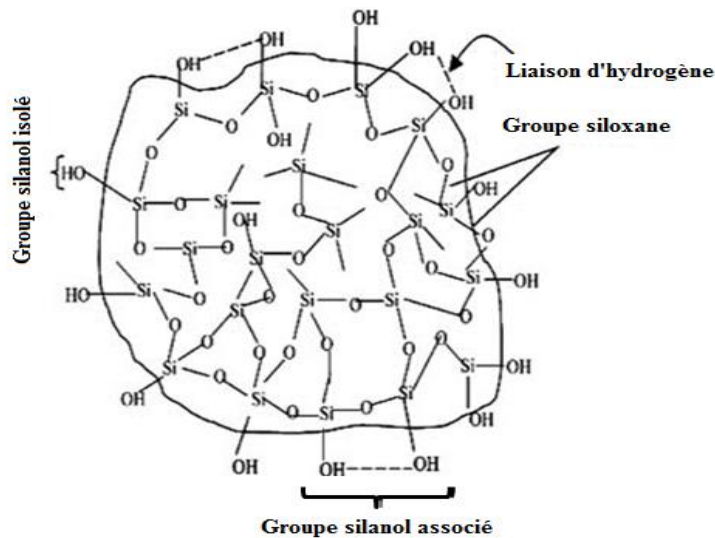
Les propriétés importantes des diatomites sont liées à leur structure physique. A cause du taux élevé de la porosité (80–90% pores), la diatomite présente une faible densité, une grande surface spécifique, une grande capacité d'absorption et une inertie chimique [Şan

et al., 2009 ; Ediz et al., 2010 ; Liu et al., 2013]. La diatomite est insoluble dans l'eau et est extrêmement stable dans les conditions ambiantes. Elle est caractérisée par une faible conductivité thermique et une température de fusion élevée.



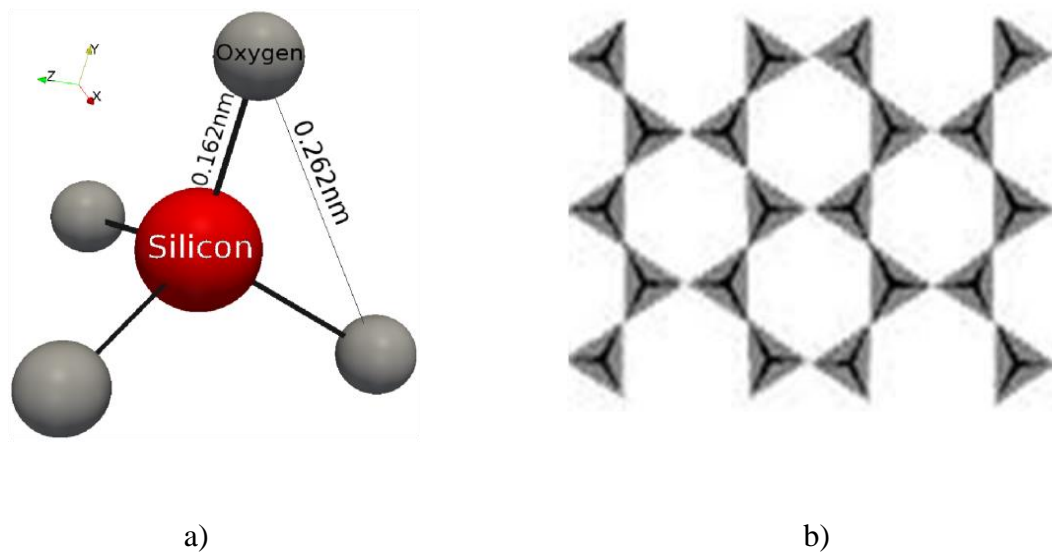
**Figure III.1 :** Micrographie MEB montrant la structure poreuse de la diatomite.

La réactivité de la diatomite est liée à la présence de sites réactifs à sa surface. En effet, la surface de la diatomite est constituée de ponts de siloxanes (Si-O-Si) et de différents groupes hydroxyles appelés silanols (Si-OH) (Figure III.2). Les silanols peuvent être isolés, internes ou associés. Ils sont liés entre eux par la liaison hydrogène. Ces silanols sont à l'origine du caractère hydrophile de la diatomite et sa réactivité [Ibrahim et al., 2013]. A température ambiante, les molécules d'eau forment des liaisons hydrogène conduisant à l'apparition de nouvelles espèces qui sont les silanols hydratés. L'eau physisorbée à la surface de la diatomite peut être éliminée par des traitements thermiques.



**Figure III.2 :** Structure de la surface de la diatomite [Ibrahim et al., 2013].

La diatomite est constituée principalement de silice, qui est un minéral de formule chimique  $\text{SiO}_2$ , dur et transparent. Quand elle est combinée avec d'autres éléments (Al, Mg, Ca, Fe...), la silice forme des silicates qui constituent l'essentiel de la croûte terrestre. A l'état libre, la silice existe sous deux formes : cristalline et amorphe. La silice cristalline a une structure tridimensionnelle régulière dont le motif de base est un tétraèdre (*Figure III.3a*), où les sommets sont occupés par les atomes d'oxygène et le centre par l'atome de silicium. Les tétraèdres sont liés par leurs sommets (*Figure III.3b*) formant ainsi, le réseau cristallin de la silice.



**Figure III.3 :** (a) Représentation schématique d'un tétraèdre  $\text{SiO}_2$ , et (b) couche tétraédrique [Caner, 2011].

Il existe différents types de silice cristalline: le quartz, la tridymite et la cristobalite (*Figure III.4*). A température ambiante, le quartz est stable tandis que la tridymite et la cristobalite sont métastables. Après chauffage, la silice subit des transformations polymorphiques qui conduisent à des modifications des propriétés physiques. Pour le quartz, la cristallisation se produit vers  $573^\circ\text{C}$ , alors que pour la tridymite elle s'effectue entre  $800$  et  $1000^\circ\text{C}$ . Quant à la cristobalite, elle cristallise vers  $1470^\circ\text{C}$ . Les trois formes cristallines principales de la silice présentent chacune une forme  $\alpha$  à basse température, et une forme  $\beta$  à haute température. Dans toutes les structures de la silice, les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  s'associent par leurs sommets. Toutefois, les modes d'association varient d'une espèce à l'autre, d'où les différences dans les densités et les indices moyens de réfraction.

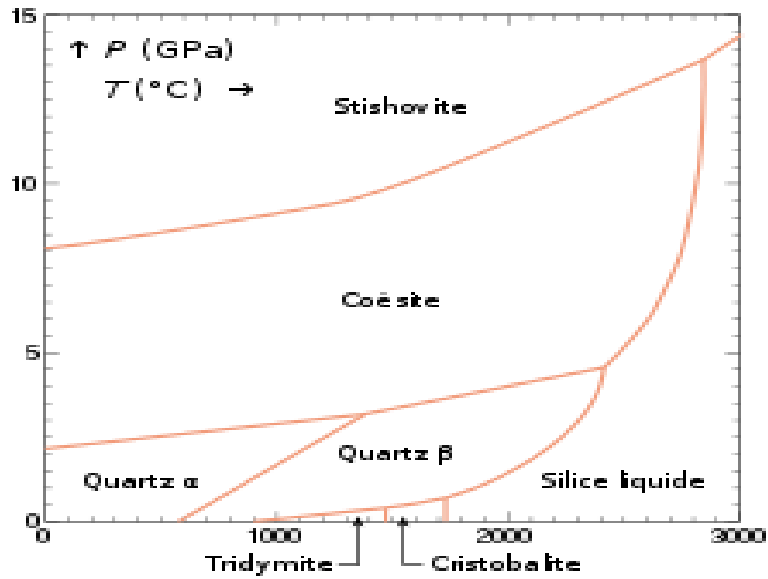


Figure III.4 : Diagramme de phases (P-T) de la silice [Fenne, 1913].

Le quartz de structure hexagonale est la forme cristalline la plus abondante naturellement dans la silice (Figure III.5). Il cristallise dans le groupe d'espace  $P3_221$  ou  $P3_121$ , avec des paramètres cristallins  $a_0 = 0,49169$  nm, et  $c_0 = 0,54858$  nm (Fiche ICSD N° 98-010-0341). Selon le groupe d'espace, la structure est appelée droite ou gauche. Les deux groupes sont énantiomères l'un par rapport à l'autre. La phase  $\alpha$  du quartz est stable à température et pression ambiantes, et sa transformation en quartz  $\beta$  commence à partir de  $573^\circ\text{C}$ . Pour le quartz  $\beta$ , les paramètres cristallins sont :  $a_0 = 0,49960$  nm et  $c_0 = 0,54540$  nm et le groupe d'espace est  $P6222$  (Fiche ICSD N° 98-008-929). La température de la transition  $\alpha$  vers  $\beta$  est variable, car elle est liée à la présence d'impuretés en solution solide. Cette transition entraîne un changement de symétrie.

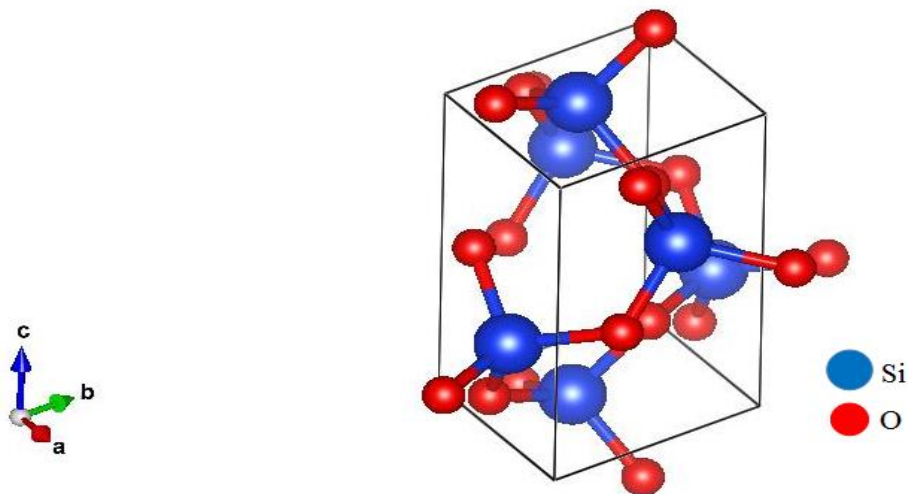


Figure III.5 : Structure cristalline du quartz.

La structure de la tridymite est hexagonale de groupe d'espace P63/mmc, et de paramètres cristallins  $a_0 = 0,50470$  nm et  $c_0 = 0,822$  nm (Fiche ICSD N° 98-004-0896). La structure hexagonale est stable à température intermédiaire entre le quartz et la cristobalite. La tridymite contient 4 atomes de silicium et 8 atomes d'oxygène, dont les proportions sont 53,26% pour l'oxygène et 46,74% pour le silicium. La structure de la tridymite (Figure III.6) est constituée de couches de tétraèdres orientés alternativement dans les deux sens de l'axe sénaire (axe cristallographique  $c$ ). Chaque couche est reliée à deux autres couches, supérieure et inférieure, pour former une structure tridimensionnelle. La tridymite peut être utilisée comme agent isolant, agent de filtration pour l'eau ou revêtement de four.

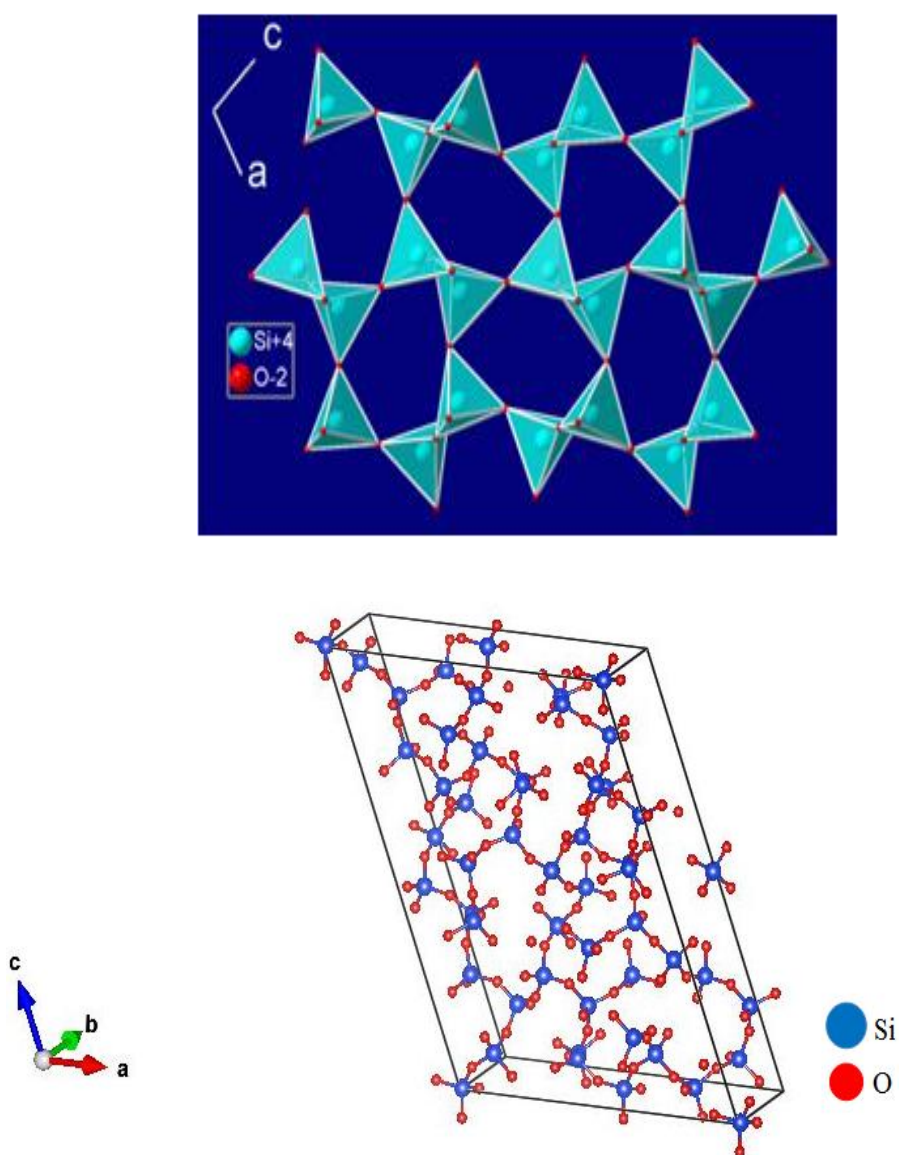
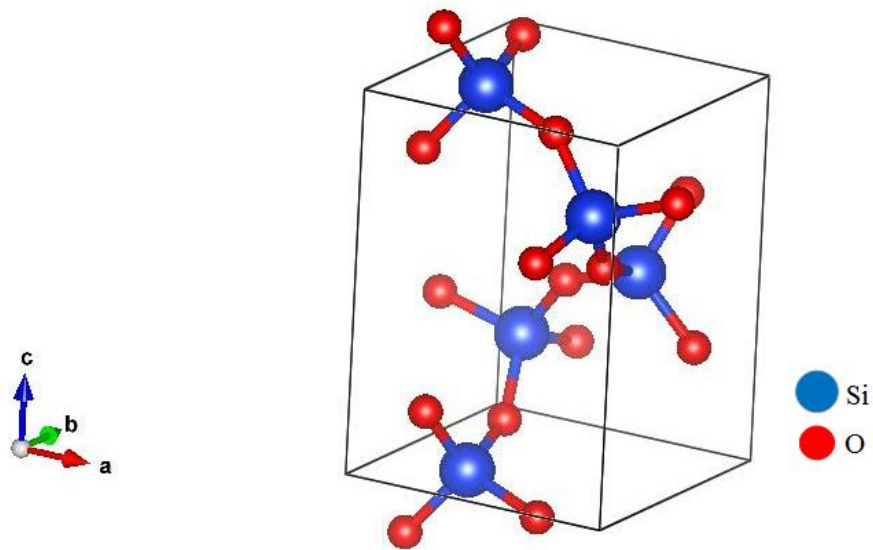


Figure III.6 : Structure cristalline de la tridymite.

La cristobalite  $\alpha$  est la deuxième forme de la silice cristalline la plus rencontrée. Toutefois, elle est relativement rare naturellement et industriellement. La cristobalite de structure quadratique cristallise dans le groupe d'espace  $P4_12_12$ , avec des paramètres cristallins  $a_0 = 0,49280$  nm et  $c_0 = 0,68220$  nm (Fiche ICSD N° 98-007-5488). La structure de la cristobalite  $\beta$  est cubique de groupe d'espace  $Fd3m$  et de paramètre cristallin  $a = 0,71260$  nm (Fiche ICSD N° 98-007-7461). La structure de la cristobalite est proche de celle du diamant. Les ions  $Si^{4+}$  occupent les faces centrées avec des ions  $SiO_4^{-4}$  qui occupent la moitié des sites tétraédriques (*Figure III.7*).



*Figure III.7 : Structure cristalline de la cristobalite.*

### III.1.1.1 Caractérisation de la diatomite

Les résultats de la caractérisation par fluorescence X de la diatomite brute et calcinée, révèlent la présence de la silice ( $SiO_2$ ), de l'oxyde de calcium ( $CaO$ ), de l'alumine ( $Al_2O_3$ ), de faibles teneurs d'oxydes tels que  $MgO$ ,  $MnO$ ,  $TiO_2$ ,  $K_2O$  et  $Fe_2O_3$ , et d'une grande perte au feu (PAF) (*Tableau III.1*). Cette dernière peut être due à la déshydratation de la diatomite et au dégagement d'éléments organiques volatils. Les proportions de la silice ( $SiO_2$ ), de l'oxyde de calcium ( $CaO$ ) et de l'alumine, dans la diatomite brute, sont de l'ordre de 60,71%, 16,25% et 7,90%, respectivement. La teneur importante en silice confirme le caractère siliceux de la diatomite. Après calcination de la diatomite, la teneur en silice augmente jusqu'à 73,14%, alors que les pourcentages de l'oxyde de calcium et de l'alumine varient légèrement.

Tableau III.1 : Composition chimique de la diatomite brute et calcinée.

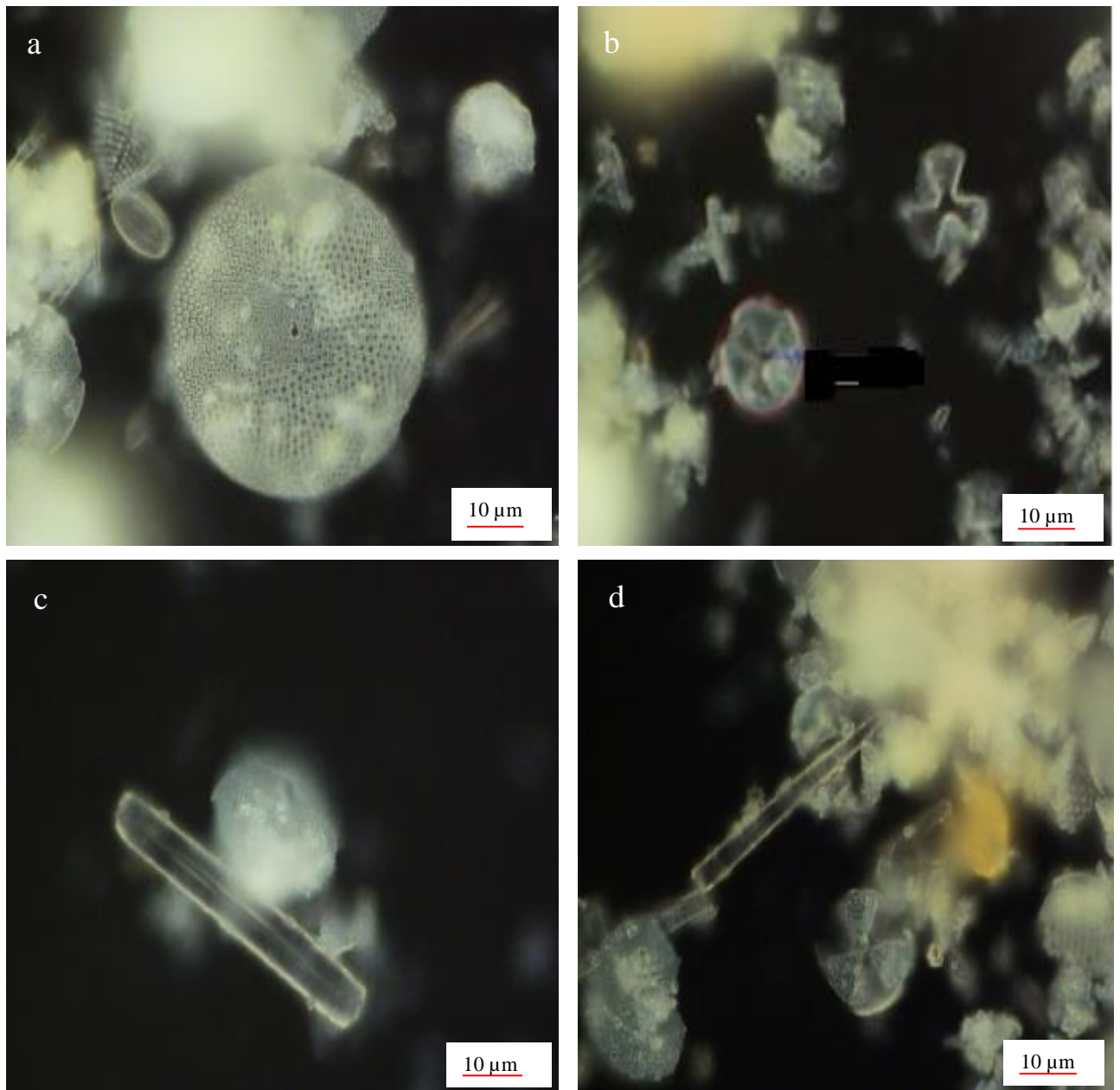
Diatomite	Constituants (%)								
	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PAF
<b>Brute</b>	60,71	16,25	0,40	7,90	0,04	0,25	1,05	2,17	13,65
<b>Calcinée à 1000°C</b>	73,14	15,72	0,36	8,08	0,04	0,16	1,37	1,45	–

Les propriétés physico-chimiques et le degré de pureté de la diatomite varient d'un gisement à l'autre. Le *Tableau III.2* montre la composition chimique et quelques paramètres de la texture tels que la surface spécifique ( $S_{BET}$ ), le volume total des pores ( $V_T$ ), et le diamètre moyen des pores ( $d$ ) de différentes diatomites. Les différences peuvent être attribuées à l'environnement. Pour la diatomite algérienne, la proportion de la silice varie de 60 à 75%, et le pourcentage de l'oxyde de calcium est compris entre 7 et 19% [Benayache et al., 2018, Messaouda et al., 2012, Cherrak et al., 2015, Douichen., 2012]. Ces valeurs sont différentes de celles de la littérature. Toutefois, les fractions volumiques de l'alumine et des pertes au feu sont élevées, et la surface spécifique est intéressante.

L'observation par microscope optique a été réalisée sur deux échantillons de diatomite. Elle a montré la présence de différentes espèces de diatomées fossiles (*Figure III.8*) avec des frustules de structure poreuse et de formes géométriques différentes à savoir : circulaire (*Figure III.8a-b*), cylindrique (*Figure III.8c*) et aciculaire (*Figure III.8d*). Ceci indique que les diatomées appartiennent à deux classes : pennale et centrale selon la classification des diatomées [Hasle et al., 1997]. De plus, on remarque que le frustule circulaire (*Figure III.8a*) est le type le plus prépondérant avec un diamètre allant de 12  $\mu\text{m}$  jusqu'à 53  $\mu\text{m}$ . La longueur du frustule cylindrique varie entre 30  $\mu\text{m}$  et 125  $\mu\text{m}$  (*Figure III.8c*).

#### III.1.1.1.1 Structure de la diatomite

Les diffractogrammes de rayons X de différents échantillons révèlent l'hétérogénéité de la diatomite brute (*Figure III.9*). La diatomite est formée d'une phase amorphe caractérisée par un large pic ou halo centré sur 25° en  $2\theta$  et de phases bien cristallisées, caractérisées par des pics de diffraction fins. La variation de l'intensité et de la largeur des pics de diffraction peut être liée à la taille des cristallites, aux défauts cristallins et à la proportion relative des différentes phases.



*Figure III.8: Micrographies optiques montrant les différentes espèces de diatomées.*

Tableau III.2 : Composition chimique et paramètres de la texture des diatomites de différents gisements.

Gisement des diatomites	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PAF	S <sub>bet</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>T</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	d (µm)	Références
Sig (Algérie)	60,71	16,25	0,40	7,90	0,04	0,25	1,05	2,17	13,65	36	0,23	2,5	Présent travail [Messaouda et al., 2012]
	72,10	7,20	2,60	5,30	-	0,37	0,54	3,80	-	21	0,040	5,86	
	67,32	19,11	1,32	1,19	-	1,7	0,75	1,63	5,63	-	-	0,2–2	[Cherrak et al., 2015]
	65–75	8,3–19	0,3–1,6	1,8–5	-	0,03–0,45	0,4–5	0,5–1,7	-	26,29	6,039	2,75	[Douichen., 2012]
Nigde (Turquie)	65–75	8,3–19	0,3–1,6	1,8–5	-	0,03–0,45	0,4–5	0,5–1,7	-	-	-	0,2–2	[Fiche technique ENOF, 2008]
	85,3	0,9	0,4	4,9	0,04	0,2	0,2	2,9	4,5	72	0,42	1,2	[Konuklu et al., 2015]
Jilin (Chine)	93,91	0,30	-	2,86	0,03	0,22	0,68	2,01	-	16,94	0,05	-	[Xu Et al., 2014]
Sylvia (Australie)	92	0,2-0,5	0,1-0,3	1-3	-	trace	0,7-0,1	trace	-	30,92	0,052	13,6	[Aw et al., 2011]
K. El-Sagha (Egypte)	83,8	0,6	0,6	9,7	-	1,6	1,0	2,4	-	4,0	1,3	6	[Hallah et al., 2014]

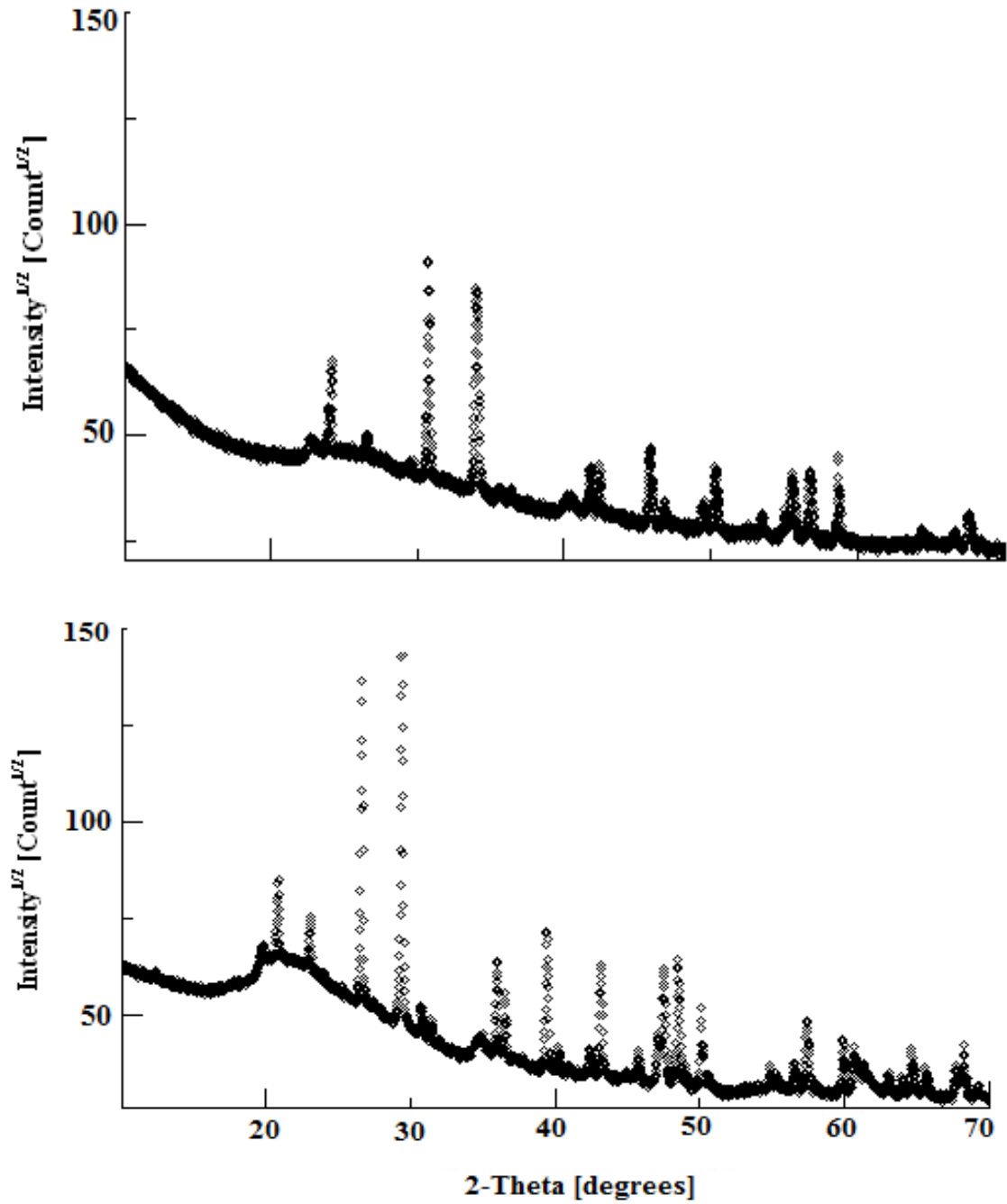
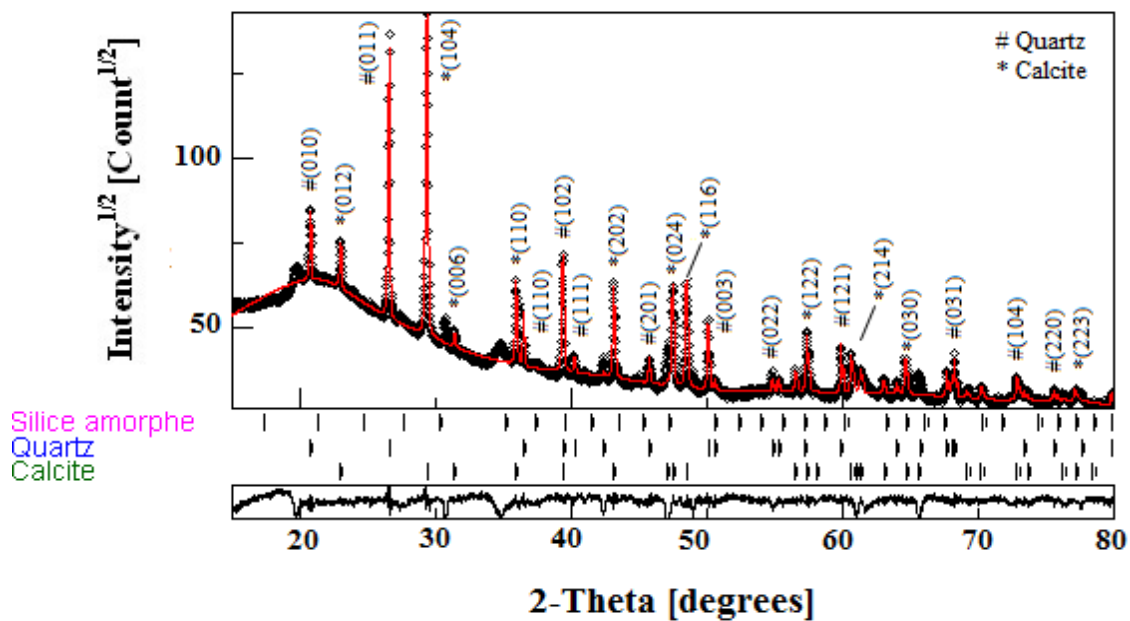


Figure III.9 : Diffractogrammes de rayons X de deux différents échantillons de la diatomite brute.

Le meilleur affinement Rietveld du diffractogramme (*Figure III.10*) de rayons X de la diatomite brute est obtenu avec l'introduction de trois phases: le quartz, la calcite et la silice amorphe. La maille élémentaire du quartz est hexagonale. Dans la structure du quartz, les atomes de silicium (Si) occupent les sites (0,53030, 0, 0,33333), et les atomes d'oxygène (O) occupent les sites (0,4135, 0,14660, 0,11913). La calcite présente une structure hexagonale, de paramètres cristallins  $a_0 = 0,49880$  nm, et  $c_0 = 1,7061$  nm et de groupe d'espace R-3C (Fiche ICSD N° 98-004-0107). Dans la structure de la calcite, les atomes de calcium (Ca) sont positionnés dans les sites (0, 0, 0), les atomes de carbone (C) occupent les sites (0, 0, 0,25034), et les sites (0,25043, 0, 0,25005) sont occupés par les atomes d'oxygène (O).



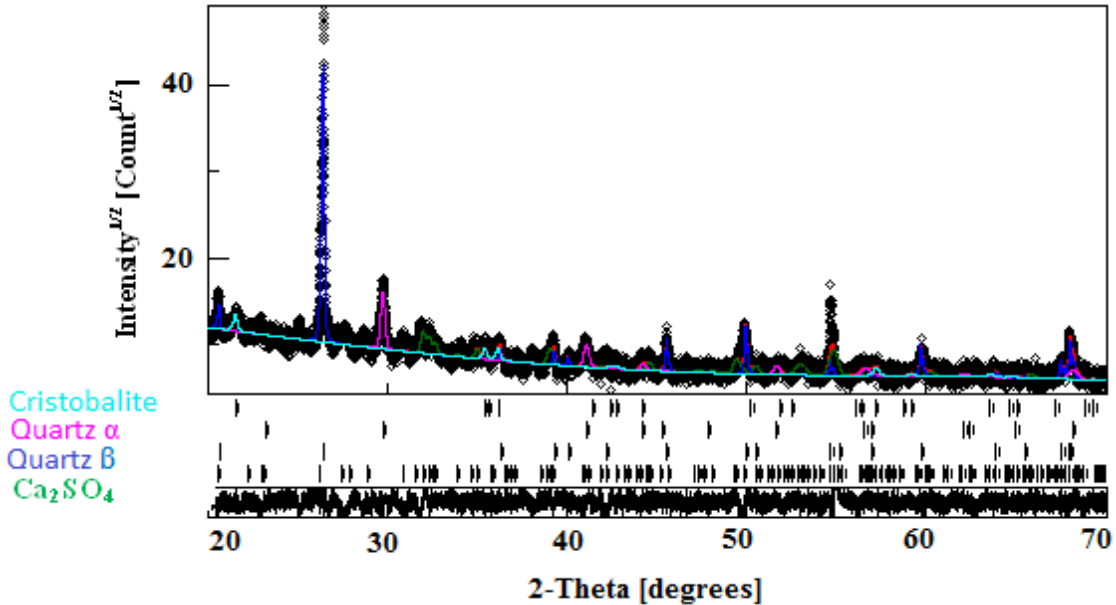
*Figure III.10* : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X de la diatomite brute.

Les paramètres cristallins, les déviations relatives des paramètres cristallins, les tailles moyennes des cristallites ( $\langle L \rangle$ ), le taux moyen des microdéformations ( $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ ), les positions des atomes et les proportions relatives des différentes phases sont montrés dans le *Tableau III.3*. On constate que la fraction volumique de la phase amorphe est plus élevée par rapport à celle du quartz et de la calcite. On remarque aussi une légère déviation dans les positions des atomes d'oxygène (O) pour les structures du quartz (0,41380, 0,14870, 0,12043), et de la calcite (0,2500, 0, 0,2500), et dans les positions des atomes du carbone (C) (0, 0, 0,2500) pour la calcite. Les déviations relatives ( $\Delta a$  et  $\Delta c$ ) des paramètres cristallins ( $a$  et  $c$ ) par rapport à ceux des fiches ICSD,  $\Delta a = (a - a_0)/a_0$  et  $\Delta c = (c - c_0)/c_0$ , peuvent être liées à la présence des impuretés et des défauts cristallins.

**Tableau III.3:** Paramètres cristallins (a, b, c), taille moyenne des cristallites <L>, taux moyen de microdéformations  $\langle\sigma^2\rangle^{1/2}$ , positions (x, y, z) des atomes et fractions volumiques des différentes phases de la diatomite brute. \* Valeurs de la fiche ICSD.

Phases		Quartz $\alpha$		CaCO <sub>3</sub>		Silice amorphe
a (nm) $\pm 10^{-4}$		0,4916		0,4990		
c (nm) $\pm 10^{-4}$		0,5408		1,7060		
$\Delta a$ (%)		-0,02		0,04		
$\Delta c$ (%)		1,41		0,05		
< L > (nm)		1511 $\pm$ 130		420,70 $\pm$ 10		
$\langle\sigma^2\rangle^{1/2} \times 10^{-4}$		1,8		5,12		
Fraction volumique (%)		24		9		
Occupation	Atomes	Si	1	Ca1	1	
		O	1	C1	1	
Position des atomes	x	Si	<u>0,53020</u> *0,53030	Ca1	<u>0</u> *0	
		O	O	C1	<u>0</u> *0	
				O1	<u>0,2500</u> *0,2504	
		y	Si	<u>0</u> * 0	Ca1	
	O		O	C1	<u>0</u> *0	
				O1	<u>0</u> *0	
	z		Si	<u>0,33333</u> *0,33333	Ca1	<u>0</u> *0
		O	O	C1	<u>0,2500</u> *0,25034	
				O1	<u>0,2500</u> *0,2500	

Pour la diatomite calcinée, l'affinement Rietveld du diffractogramme des rayons X (Figure III.11) a été réalisé avec l'introduction de quatre phases : le quartz  $\alpha$ , le quartz  $\beta$ , la cristobalite et le silicate bicalcique ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ). Cette dernière phase présente une structure monoclinique, de paramètre cristallin  $a_0 = 0,55220$  nm,  $b_0 = 0,67700$  nm et  $c_0 = 1,05067$  nm, et de groupe d'espace P121/C1 (Fiche ICSD N° 98-024-5077).



**Figure III.11:** Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X de la diatomite calcinée à 1000°C pendant 2 h.

Lors du chauffage, le quartz peut se transformer en cristobalite. Selon le diagramme de phase de la silice, la tridymite  $\beta$ , qui se forme généralement vers 1000°C, n'existe pas. Il a été montré que la formation de la tridymite  $\beta$  nécessite la présence d'impuretés particulières [Palmer., 1994]. La disparition du large pic de diffraction de la phase amorphe est due à sa cristallisation en quartz  $\beta$ . La disparition totale des pics de diffraction de la calcite, peut être expliquée par le fait que la calcite s'est probablement décarbonatée selon la relation suivante :



L'oxyde de calcium résultant peut être combiné à la silice pour former le silicate dicalcique. Les phénomènes de transformation de phases sont complexes en raison de la variété des éléments qui constituent la diatomite. La fraction volumique du quartz  $\beta$  est plus élevée que celle des autres phases. On constate aussi une déviation remarquable dans les positions des atomes de silicium (Si) et d'oxygène (O) pour le quartz  $\alpha$  (Tableau III.4) et la cristobalite

(Tableau III.5). On note également des changements insignifiants dans les positions des atomes du quartz  $\beta$  (Tableau III.6) et du silicate bicalcique (Tableau III.7).

Dans les structures du quartz  $\beta$  et de la cristobalite, les atomes de silicium (Si) occupent les sites (0,5000, 0, 0,5000) et (0,53030, 0, 0,33333), respectivement, tandis que les atomes d'oxygène (O) occupent les sites (0,20750, 0,41500, 0) et (0,41350, 0,14660, 0,11913), respectivement. Dans le cristal du silicate bicalcique, les atomes de calcium (Ca) sont positionnés dans les sites (0,02005, 0,00370, 0,29733). Les sites (0,34832, 0,28254, 0,08290) sont occupés par les atomes de silicium (Si) et les atomes d'oxygène occupent les sites (0,26825, 0,32780, 0,42710).

#### III.1.1.1.2 Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, suite à l'interaction du rayonnement avec la matière, à différentes fréquences. Cette méthode permet l'identification des groupements fonctionnels, et la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, car la molécule peut absorber partiellement et sélectivement le rayonnement infrarouge ce qui entraîne une modification des distances interatomiques et des angles. Après absorption du rayonnement, la molécule se trouve dans un état excité et ses énergies vibrationnelle et rotationnelle sont modifiées. Les spectres infrarouges sont obtenus par un balayage systématique entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , et chaque fréquence absorbée caractérise le mode de vibration d'un type de liaison. Le spectre représente la variation de la transmittance, qui n'est autre que le rapport de l'intensité de la radiation transmise à l'intensité de la radiation incidente, en fonction du nombre d'onde.

Le spectre infrarouge à transformé de Fourier de la diatomite brute (Figure III.12) révèle la présence de plusieurs raies d'absorption relatives aux différentes liaisons chimiques. Les bandes d'absorption des différents groupes fonctionnels présentent des intensités (faibles, moyennes et fortes) et différentes formes (étroites et larges). Ainsi, la bande large d'absorption située vers 1082  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à la vibration d'élongation Si-O-Si [Sari, 2012 ; Karaman, 2011]. L'épaulement localisé vers 1244  $\text{cm}^{-1}$  peut être associé à la présence de groupes OH sur la surface des particules de la silice. La bande d'absorption qui est située vers 794  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à la vibration d'élongation du groupe silanol Si-OH. La bande d'absorption située vers 872  $\text{cm}^{-1}$  peut être liée à la vibration de flexion du radical  $\text{CO}_3^{2-}$  de la calcite, alors que la bande située vers 3600  $\text{cm}^{-1}$ , elle peut être liée à la molécule d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

Pour la diatomite calcinée (*Figure III.12*), le spectre infrarouge à transformé de Fourier est formé d'une large bande centrée sur  $1082\text{ cm}^{-1}$  et d'une petite bande vers  $2400\text{ cm}^{-1}$  environ. La disparition de la bande caractéristique de la liaison H-O-H peut être liée à celle du groupe OH lors de la calcination. De même, la disparition de la bande caractéristique du radical  $\text{CO}_3^{2-}$  peut être expliquée par la décomposition de la calcite.

**Tableau III.4:** Paramètres cristallins ( $a, b, c$ ), taille des cristallites  $\langle L \rangle$ , taux de microdéformations  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , positions ( $x, y, z$ ) des atomes et fraction volumique du quartz  $\alpha$  de la diatomite calcinée.

Paramètres d'affinement du quartz $\alpha$		Atomes	Occup -ation	Position des atomes		
				x	y	z
a (nm) $\pm 10^{-4}$	0,4375	Si	1	<u>0,58435</u>	<u>0</u>	<u>0,33283</u>
b (nm) $\pm 10^{-4}$	–			*0,53030	*0	*0,33333
c (nm) $\pm 10^{-4}$	0,4838					
$\Delta a$ (%)	-1,1	O	0,999			
$\Delta b$ (%)	–					
$\Delta c$ (%)	-1,1			<u>0,37182</u>	<u>0,03525</u>	<u>0,17707</u>
$\langle L \rangle$ (nm)	$380 \pm 10$			*0,41350	*0,14660	*0,11913
$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$	2,58					
Fraction volumique (%)	25					

**Tableau III.5:** Paramètres cristallins ( $a, b, c$ ), taille des cristallites  $\langle L \rangle$ , taux de microdéformations  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , positions ( $x, y, z$ ) des atomes et fraction volumique de la phase cristobalite de la diatomite calcinée.

Paramètres d'affinement de la cristobalite		Atomes	Occup -ation	Position des atomes		
				x	y	z
a (nm) $\pm 10^{-4}$	0,7027	Si	1	<u>1,1771</u>	0	<u>-0,38107</u>
b (nm) $\pm 10^{-4}$	–			*0,53030	*0	*0,33333
c (nm) $\pm 10^{-4}$	–					
$\Delta a$ (%)	-1,38	O	0,998			
$\Delta b$ (%)	–					
$\Delta c$ (%)	–			<u>0,07946</u>	<u>0,14664</u>	<u>0,12523</u>
$\langle L \rangle$ (nm)	$82,5 \pm 2$			*0,41350	*0,14660	*0,11913
$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$	0,75					
Fraction volumique (%)	26					

**Tableau III.6:** Paramètres cristallins (a, b, c), taille des cristallites <L>, taux de microdéformations  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , positions (x, y, z) des atomes et fraction volumique du quartz  $\beta$  de la diatomite calcinée.

Paramètres d'affinement du quartz $\beta$		Atomes	Occup -ation	Position des atomes		
				x	y	z
a (nm) $\pm 10^{-4}$	0,4926	Si	0,999	<u>0,49972</u>	<u>0</u>	<u>0,49950</u>
b (nm) $\pm 10^{-4}$	–			*0,5	*0	*0,5
c (nm) $\pm 10^{-4}$	0,5402					
$\Delta a$ (%)	-1,4	O	0,999	<u>0,2077</u>	<u>0,41498</u>	<u>0</u>
$\Delta b$ (%)	–					
$\Delta c$ (%)	-1					
< L > (nm)	919 $\pm$ 10					
$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$	0.06					
Fraction volumique (%)	47,8			*0,20750	*0,41500	*0

**Tableau III.7:** Paramètres cristallins (a, b, c), taille des cristallites <L>, taux de microdéformations  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ , positions (x, y, z) des atomes et fraction volumique de la phase  $\text{Ca}_2\text{SO}_4$  de la diatomite calcinée.

Paramètres d'affinement de la phase $\text{Ca}_2\text{SO}_4$		Atomes	Occup -ation	Position des atomes		
				x	y	z
a (nm) $\pm 10^{-4}$	0,5588	Ca1	0,989	<u>0,01916</u>	0	<u>0,29739</u>
				*0,02005	*0	*0,29733
b (nm) $\pm 10^{-4}$	0,6759	Si	1,082	<u>0,33976</u>	<u>0,28241</u>	<u>0,08217</u>
				*0,34832	*0,28254	*0,08290
c (nm) $\pm 10^{-4}$	1,0511	Ca2	1	<u>0,6936</u>	<u>0,33973</u>	<u>0,42987</u>
				*0,7009	*0,33965	*0,42985
$\Delta a$ (%)	1	O1	1	<u>0,2684</u>	<u>0,32770</u>	<u>0,42746</u>
				*0,26825	*0,32780	*0,42710
$\Delta b$ (%)	-0,16	O2	0,997	<u>0,15633</u>	<u>0,16923</u>	<u>0,13767</u>
				*0,15336	*0,16921	*0,13768
$\Delta c$ (%)	0,04	O3	0,979	<u>0,67854</u>	<u>0,24703</u>	<u>0,19122</u>
< L > (nm)	243 $\pm$ 10			*0,67080	*0,24709	*0,19125
$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2} \times 10^{-3}$	2,53	O4	0,989	<u>0,6936</u>	<u>0</u>	<u>0,29739</u>
Fraction volumique (%)	1,2			*0,7009	*0	*0,29733

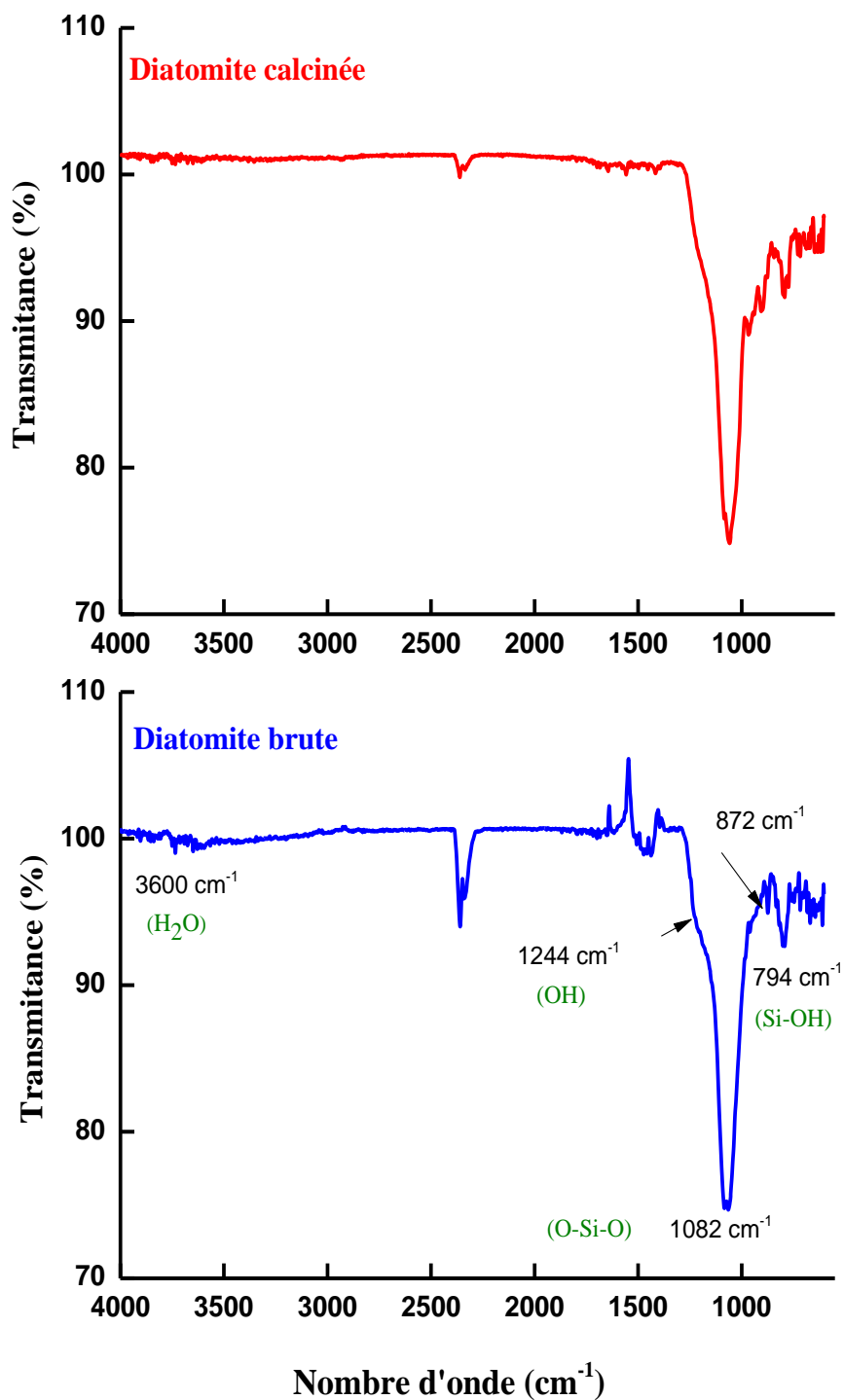


Figure III.12 : Spectres FT-IR de la diatomite brute et la diatomite calcinée.

### III.1.1.1.3 Analyse thermique

L'analyse thermique consiste à mesurer des grandeurs caractéristiques d'une propriété physique d'un échantillon chauffé ou refroidi selon un programme de températures déterminé. Les méthodes d'analyse thermique mettent en évidence les transformations qui affectent la structure du matériau sous l'effet de sa température. On distingue, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse thermo-gravimétrique (ATG) et l'analyse thermique différentielle (ATD).

L'analyse ATG/DSC a été effectuée sur la diatomite brute dans le domaine de température 25–1000°C afin de déterminer la température optimale de calcination (*Figure III.13*). Le thermogramme DSC révèle la présence de deux pics endothermiques vers 81,9°C et 705°C ayant des chaleurs latentes de 350,7 J/g et 426,6 J/g, respectivement. Le premier pic, qui est associé à une perte de masse d'environ 4,55% (0,78 mg), entre 30 et 278,54°C, peut être attribué à la déshydratation de la diatomite soit la perte de l'eau physiquement adsorbée. Le second pic endothermique qui est corrélé à une perte de masse d'environ 13% soit 2,13 mg, peut être attribué à la décarbonatation de la calcite. La stabilité de la courbe d'analyse thermo-gravimétrique (ATG) au-dessus de 730°C peut être liée à l'absence de perte de masse de la diatomite. Par conséquent, la température 1000°C peut être considérée comme une température de calcination appropriée pour la diatomite brute.

### III.1.1.1.4 Analyse morphologique

Les micrographies MEB de la diatomite brute sont montrées sur la *Figure III.14*. On remarque une diversité d'espèces de diatomées avec des morphologies de frustules uniques. Ces frustules de diatomées présentent différentes formes (circulaire, pennale et tubulaire). De plus, les diatomées ont une microstructure et une porosité cellulaire particulière. On note également que les surfaces des frustules sont partiellement masquées par les impuretés.

*Tableau III.8 : Analyse élémentaire de la diatomite brute.*

Élément chimique (% at.)	C	O	Mg	Al	Si	K	Na	Cl	Ca	Fe
Diatomite 1	8,14	53,93	0,65	2,20	25,73	0,53	-	-	8,17	0,65
Diatomite 2	4,14	53,99	0,55	1,84	30,18	0,41	-	-	8,07	0,82
Diatomite 3	7,11	50,69	0,15	0,92	30,28	-	0,04	0,09	10,49	0,24

L'analyse élémentaire de la diatomite brute a été déterminée par EDS (Energy dispersive X-ray spectroscopy) (Figure III.14). Elle a révélé la présence de plusieurs éléments chimiques comme le magnésium (Mg), l'aluminium (Al), le silicium (Si), le potassium (K), le calcium (Ca), le fer (Fe), le titane (Ti) et l'oxygène (O). Le silicium (28,73%) et l'oxygène (52,87%) sont les éléments majoritaires (Tableau III.8). Ils confirment la présence de la silice en tant que phase majoritaire, mais également divers oxydes. Ce résultat est en bon accord avec l'analyse par fluorescence X.

La Figure III.15a montre la morphologie de la diatomite calcinée. On constate que les impuretés ont été éliminées et réduites après calcination. Les pores présentent une microstructure de forme hexagonale uniforme et/ou circulaire (Figures III.15b–15e). On remarque aussi que la structure poreuse n'a pas été endommagée par le traitement thermique, ce qui indique que la matrice de support est importante. La surface spécifique, le volume total des pores et le diamètre moyen des pores sont de l'ordre de  $36 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $0,23 \text{ cm}^3/\text{g}$  et  $2,5 \text{ }\mu\text{m}$ , respectivement. La diatomite est un matériau mésoporeux.

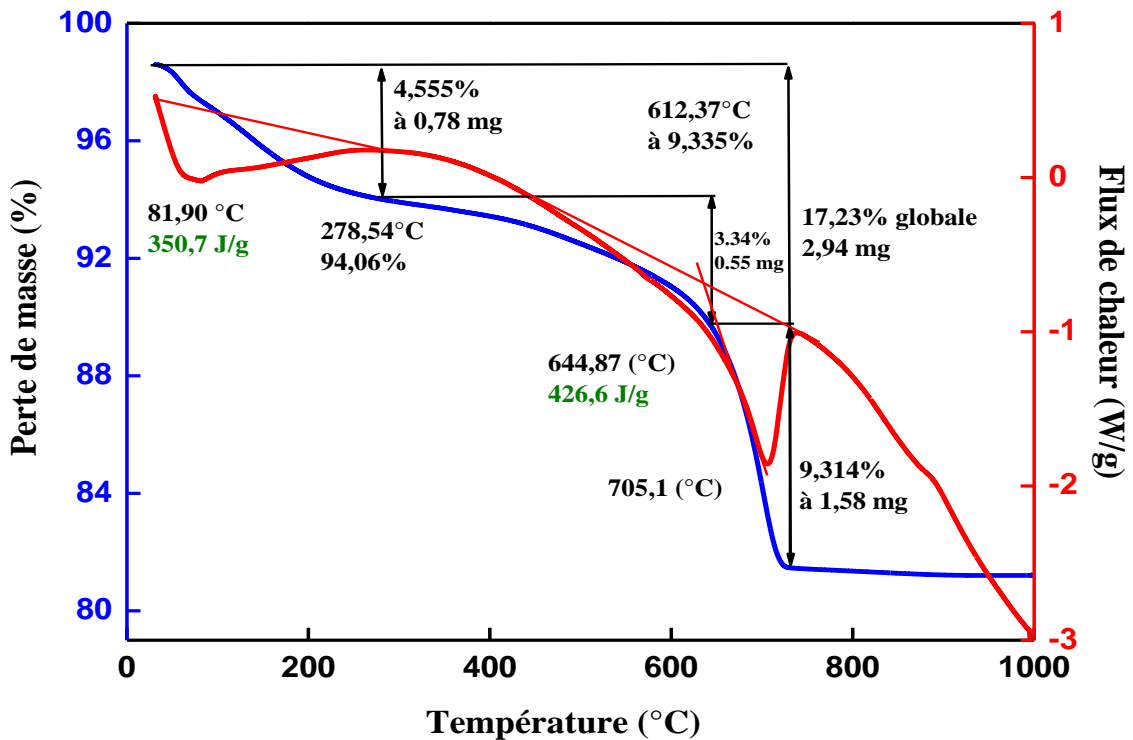


Figure III.13 : Thermogrammes ATG/DSC de la diatomite brute.

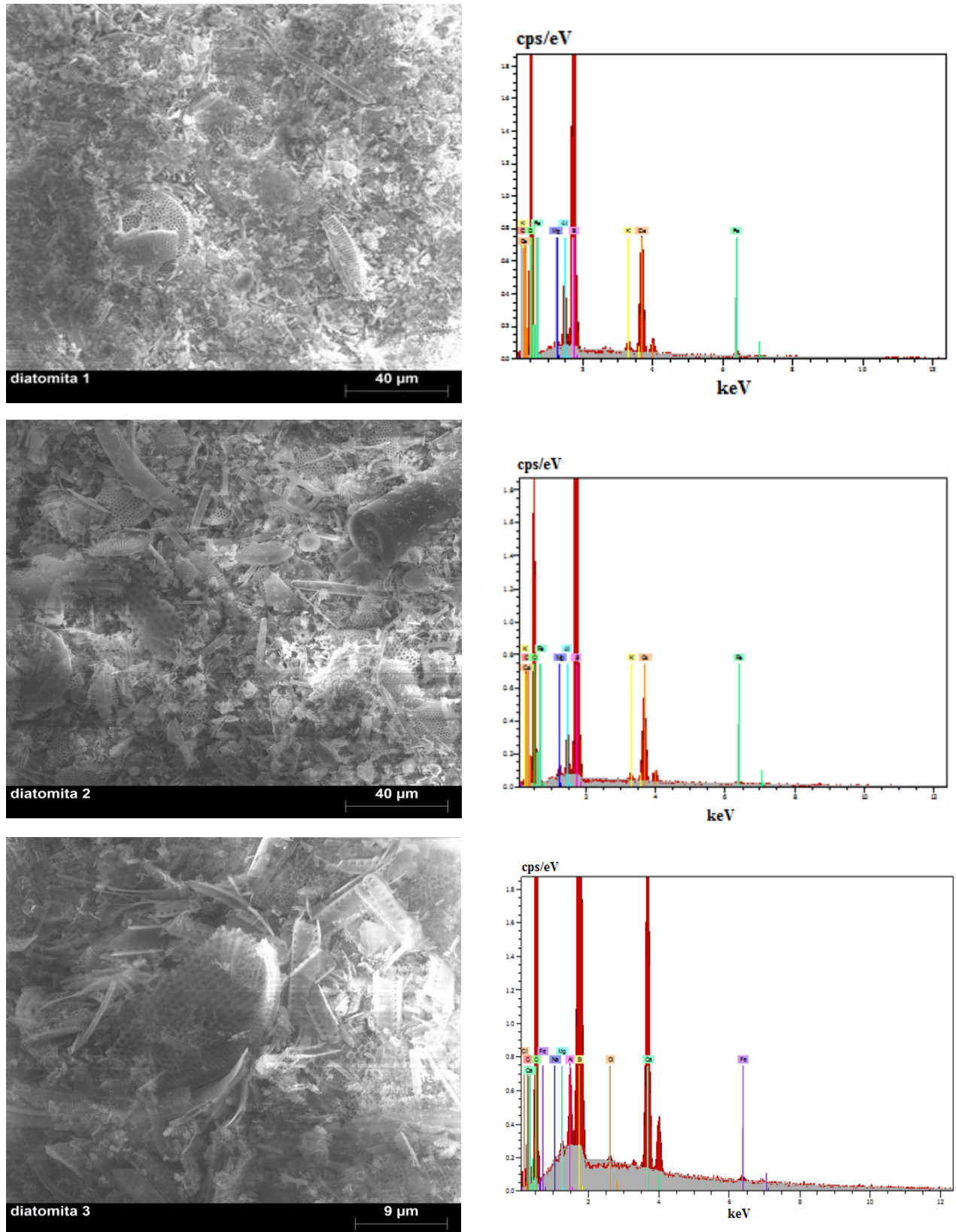


Figure III.14 : Micrographies MEB et spectres EDS de la diatomite brute.

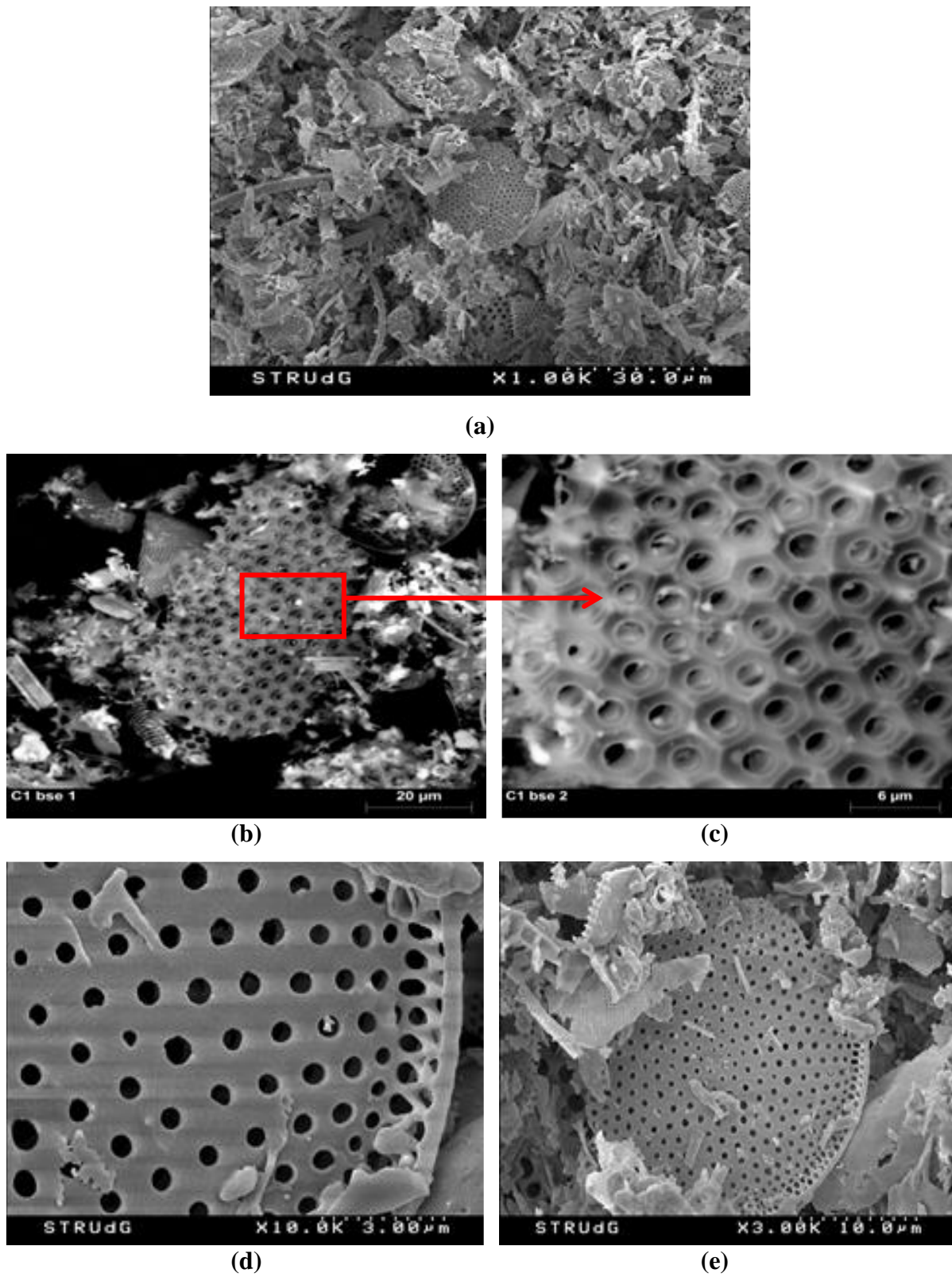


Figure III.15: Micrographies MEB de la diatomite calcinée (a), montrant la structure poreuse des frustules (b – d).

### III.1.2 Le kaolin

Le kaolin est une roche d'argile qui contient des éléments chimiques tels que le silicium (Si), l'aluminium (Al), le fer (Fe), le titane (Ti), le calcium (Ca), le magnésium (Mg), le potassium (K), le sodium (Na), etc. La composition chimique du kaolin DD3 de Djebel Debbagh est donnée dans le *Tableau III.9*. On note que le kaolin DD3 est une roche hydrothermale, constituée principalement de silice (42%) et d'alumine (36%). La perte au feu qui est très élevée (de l'ordre de 17%), peut être due à la déshydratation des divers minéraux existants dans le kaolin comme la kaolinite et la todorokite. L'analyse chimique montre la présence de l'oxyde de manganèse MnO (2,25%), ce qui explique sa coloration noirâtre. Le kaolin est constitué également de monoxyde de calcium (CaO) (1,16%) et d'une concentration d'oxydes métalliques inférieure à 1%.

*Tableau III.9: Composition chimique du kaolin DD3 (% en poids).*

Constituants (%)	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PAF	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	41,70	1,16	0,18	35,80	2,25	0,07	0,30	0,80	17,36	0,23	0,14

#### III.1.2.1 Analyse par diffraction des rayons X

Le diffractogramme de rayons X du kaolin DD3 (*Figure III.16*) montre la présence de larges pics de diffraction caractéristiques du désordre structural, de l'affinement de la taille des grains et la présence de défauts cristallins dans les différentes phases. Le meilleur affinement Rietveld a été obtenu avec l'introduction de trois phases : la kaolinite, la muscovite et la todorokite. La kaolinite, de formule chimique Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, cristallise dans une structure triclinique, de paramètres cristallins a<sub>0</sub> = 0,5155 nm, b<sub>0</sub> = 0,8945 nm et c<sub>0</sub> = 0,7405 nm et de groupe d'espace C1 (Fiche COD N° 9009230) (*Figure III.17*). La structure cristalline de la muscovite (*Figure III.18*) de formule chimique 2[Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>Al<sub>2</sub>(OH)2K] est monoclinique, avec des paramètres cristallins a<sub>0</sub> = 0,5191 nm, b<sub>0</sub> = 0,9005 nm et c<sub>0</sub> = 2,0117 nm, et de groupe d'espace C12/c1 (Fiche COD N° 9012887). La structure de la muscovite (*Figure III.18*) se présente sous forme de feuillets, composées d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques. Dans la couche tétraédrique, un atome de silicium est remplacé par un atome d'aluminium. Ce remplacement partiel affecte ¼ des positions tétraédriques. La compensation du déficit de charges est réalisée par des atomes de potassium (K) qui assurent la liaison des feuillets entre eux.

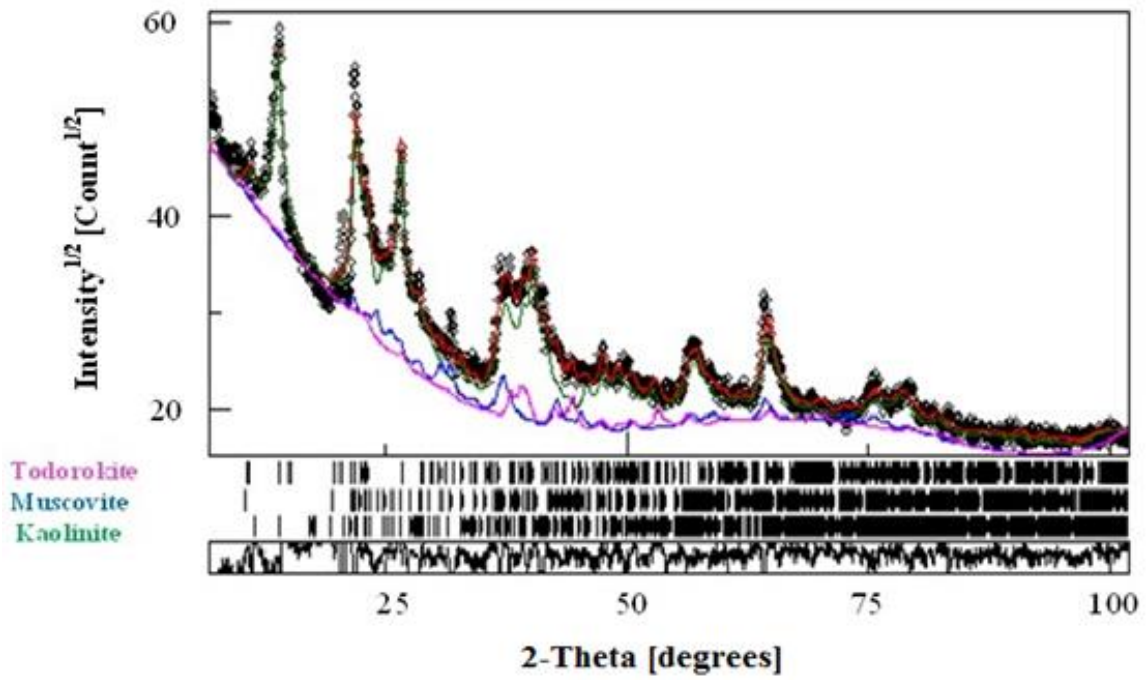


Figure III.16: Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X du kaolin.

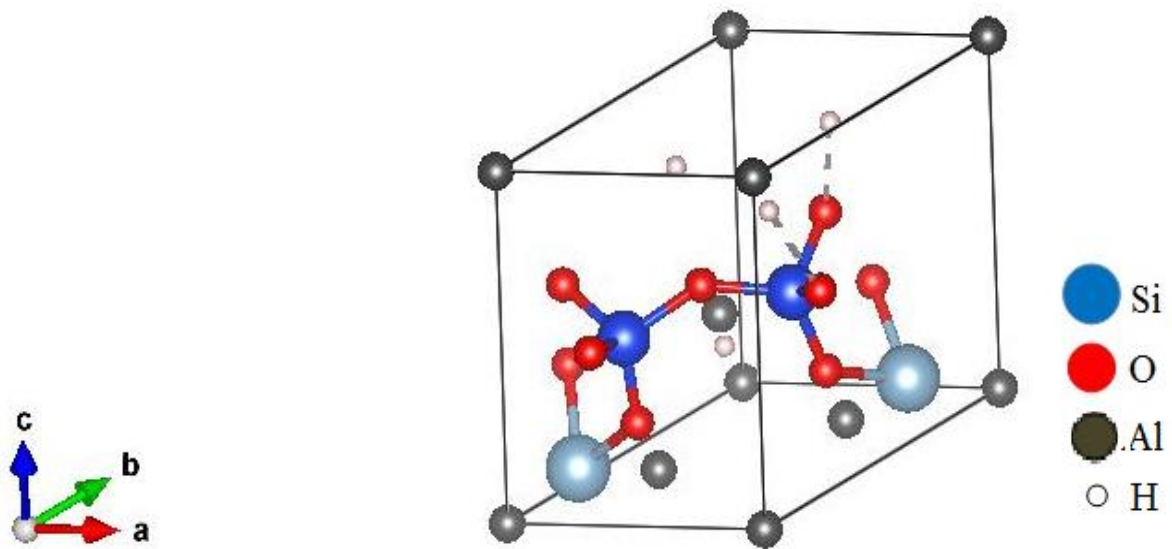


Figure III.17 : Structure cristalline de la kaolinite.

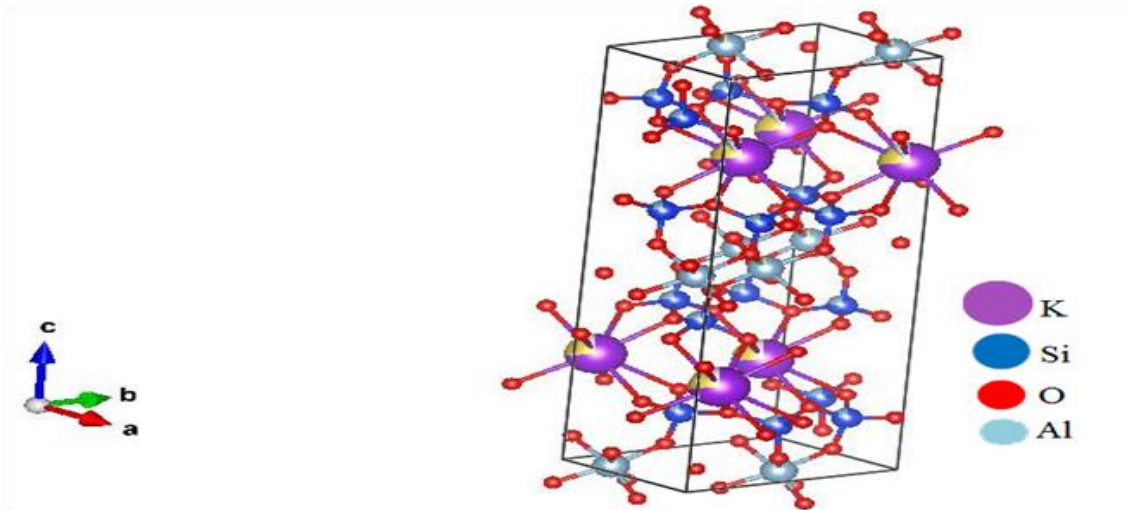


Figure III.18 : Structure cristalline de la muscovite.

La todorokite de structure monoclinique, cristallise dans le groupe d'espace P12/m1, avec des paramètres cristallins  $a_0 = 0,9763$  nm,  $b_0 = 0,2845$  nm et  $c_0 = 0,95559$  nm (Fiche COD N° 9001166). La todorokite est un minéral de couleur noir qui contient deux types d'oxydes de manganèse de formule chimique développée:  $2(\text{RO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_3(\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  avec  $\text{R} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Ba}, \text{Mn}$  [Bouzidi, 2012; Rabehi, 2012]. La maille élémentaire (Figure III.19) contient six sites manganèse ( $\text{Mn}^{4+}$ ) et douze sites oxygène ( $\text{O}^{2-}$ ) constituant la couche octaédrique.

La kaolinite est majoritaire avec une fraction volumique de 85%. Cependant, les tailles des cristallites de la kaolinite (12,21 nm), de la muscovite (14,50 nm) et de la todorokite (15 nm) sont comparables (Tableau III.10).

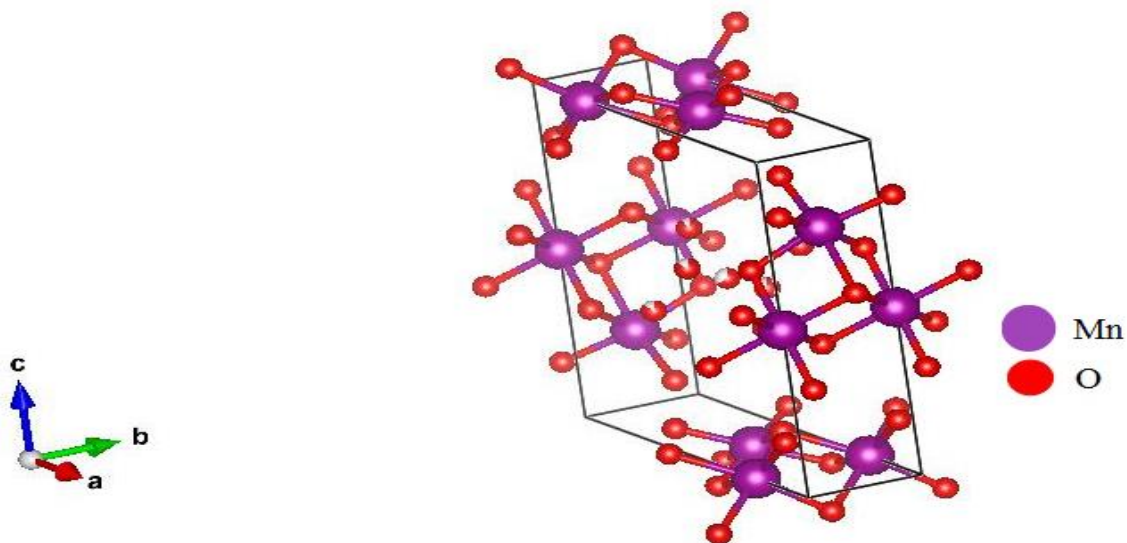


Figure III.19 : Structure cristalline de la todorokite.

**Tableau 10:** Paramètres cristallins (a, c), taille des cristallites <L>, taux de microdéformations  $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$  et proportions relatives des phases du kaolin DD3.

Phases	a (nm) $\pm 10^{-4}$	b (nm) $\pm 10^{-4}$	c (nm) $\pm 10^{-4}$	< L > (nm) $\pm 3$	$\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$ $\times 10^{-3}$	fraction volumique (%) $\pm 1$
Kaolinite	0,5113	0,8946	0,7253	12,21	0,45	85
Muscovite	0,5159	0,8945	1,9997	14,50	0,26	9,4
Todorokite	0,9765	0,2842	0,9539	15,00	2,34	5,6

### III.1.3 Le matériau à changement de phase : paraffine

Les paraffines sont des matériaux issus principalement du raffinage du pétrole. Elles se présentent sous forme de chaîne droite d'hydrocarbures avec très peu de branchements. Les principaux composants de la paraffine sont les alcanes de formule brute  $C_nH_{2n+2}$ , et de formule semi-développée  $CH_3-n(CH_2)-CH_3$ . Les paraffines pures contiennent uniquement des alcanes. Néanmoins, à cause du coût élevé de production, les alcanes purs sont rarement utilisés et les paraffines servant de matériaux pour le stockage d'énergie sont, généralement, des matériaux qui ne sont pas complètement raffinés.

#### III.1.3.1 Analyse thermique

Pour les systèmes de stockage de l'énergie thermique, la température de fusion et la chaleur latente des matériaux à changement de phase sont deux paramètres cruciaux. Ces propriétés thermiques sont déterminées par l'analyse thermique. Les enthalpies de fusion ( $\Delta H_f$ ) et de cristallisation ( $\Delta H_c$ ) sont données, respectivement, par :

$$\Delta H_f = Q_f / m \quad (\text{III.2})$$

et

$$\Delta H_c = Q_c / m \quad (\text{III.3})$$

Où m, est la masse de l'échantillon,  $Q_f$ , la quantité d'énergie apportée à l'échantillon pour le faire fondre, et  $Q_c$  la quantité d'énergie restituée par l'échantillon pendant sa cristallisation. Les quantités d'énergie sont obtenues par intégration des pics de fusion et de cristallisation.

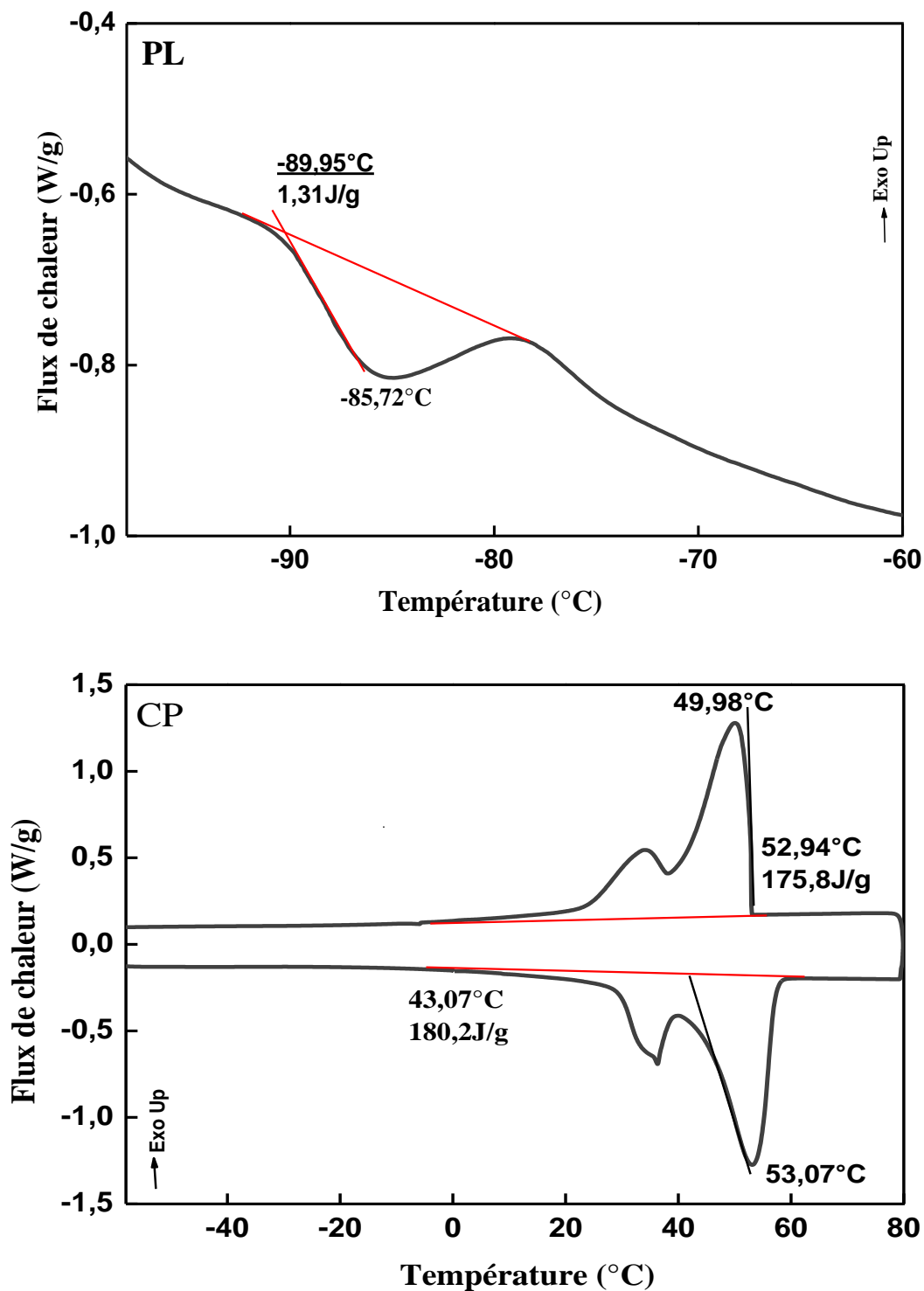


Figure III.20: Courbes DSC des paraffines solide (CP) et liquide (PL).

La Figure III.20 présente les thermogrammes DSC de la cire de paraffine (CP) et de l'huile de paraffine (PL). Cette dernière présente un pic endothermique avec un point de fusion et une chaleur latente de  $-89,95^{\circ}\text{C}$  et  $1,31\text{ J/g}$ , respectivement. La courbe DSC de la cire de paraffine (CP), correspondant à un cycle de fusion/cristallisation, montre l'existence

de deux pics endothermiques et deux pics exothermiques. Durant le chauffage, le premier pic endothermique caractérise le changement de phase solide–solide, et le second pic correspond à la transition de phase solide–liquide. La température de fusion de la cire de paraffine est de l'ordre de 43,07°C avec une enthalpie de 180,2 J/g. Tandis que la température de cristallisation, elle est de 52,94°C avec une chaleur latente de 175,8 J/g. Il y a un décalage de l'ordre de 10°C entre les phases de chauffage et de refroidissement pour la cire de paraffine. Ce décalage peut être dû au phénomène de surfusion qui est lié à la nucléation lors de la solidification. Ce phénomène rend compte du retard en termes de température de cristallisation par rapport à la fusion.

Comme la température de fusion de la cire de paraffine est élevée ( $T_f = 43,07^\circ\text{C}$ ), et celle de l'huile de paraffine est très basse ( $T_f = -89,95^\circ\text{C}$ ), par rapport à la température du confort humain (10 –40°C), les deux paraffines ne peuvent être utilisées directement dans le domaine des bâtiments. Par conséquent, il faut mélanger les deux paraffines pour obtenir un matériau à changement de phase ayant une température appropriée pour le stockage de l'énergie. De ce fait, il est nécessaire de trouver la proportion optimale du mélange de paraffine. Ainsi, les différents mélanges de cire de paraffine (CP) et d'huile de paraffine (PL) (CP : PL) qui ont été préparés correspondent à 30 : 70, 50 : 50, 70 : 30 et 90 : 10.

Selon les courbes DSC des mélanges de la cire de paraffine et de l'huile de paraffine (CP-PL) (*Figure III.21*), les températures de changement de phase (*Figure III.22*) augmentent de 25,12°C à 42,85°C avec la diminution de la proportion de la paraffine liquide (PL) de 70 à 10 %, respectivement. Un comportement similaire est observé pour les valeurs de la chaleur latente qui augmentent de 71,28 J/g à 168,9 J/g, pour une quantité de PL de 70 à 10%, respectivement. Par conséquent, le mélange 50% PL et 50% CP, avec une température de fusion de 28,55°C et une chaleur latente de 120,2 J/g, semble être le matériau à changement de phase le plus approprié pour la préparation de composites à base de diatomite.

### III.1.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le spectre de transmission du mélange de paraffine CP-PL (*Figure III.23*) est formé de plusieurs bandes qui s'étalent sur le domaine [500 – 3000]  $\text{cm}^{-1}$ . Les bandes situées vers 2849  $\text{cm}^{-1}$  et 2914  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être liées à la vibration d'élongation symétrique C-H et asymétrique, respectivement. Toutefois, les bandes vers 1461  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux vibrations de flexion –CH<sub>2</sub> et –CH<sub>3</sub> [Xu et al, 2013]. La bande située vers 723  $\text{cm}^{-1}$  peut être liée à la vibration de rotation plane –CH<sub>2</sub>.

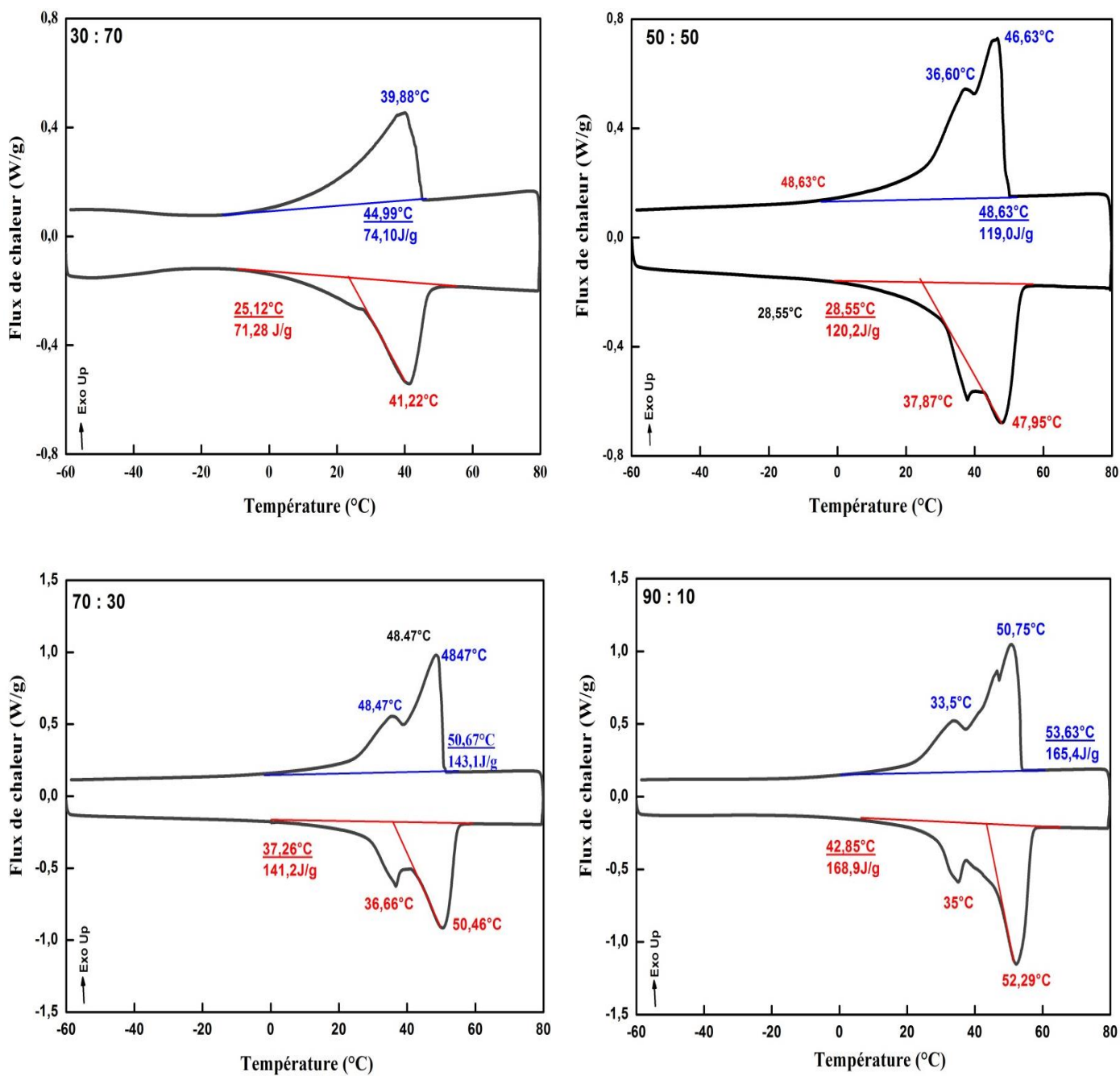


Figure III.21: Courbes DSC des différents mélanges de paraffines CP : PL.

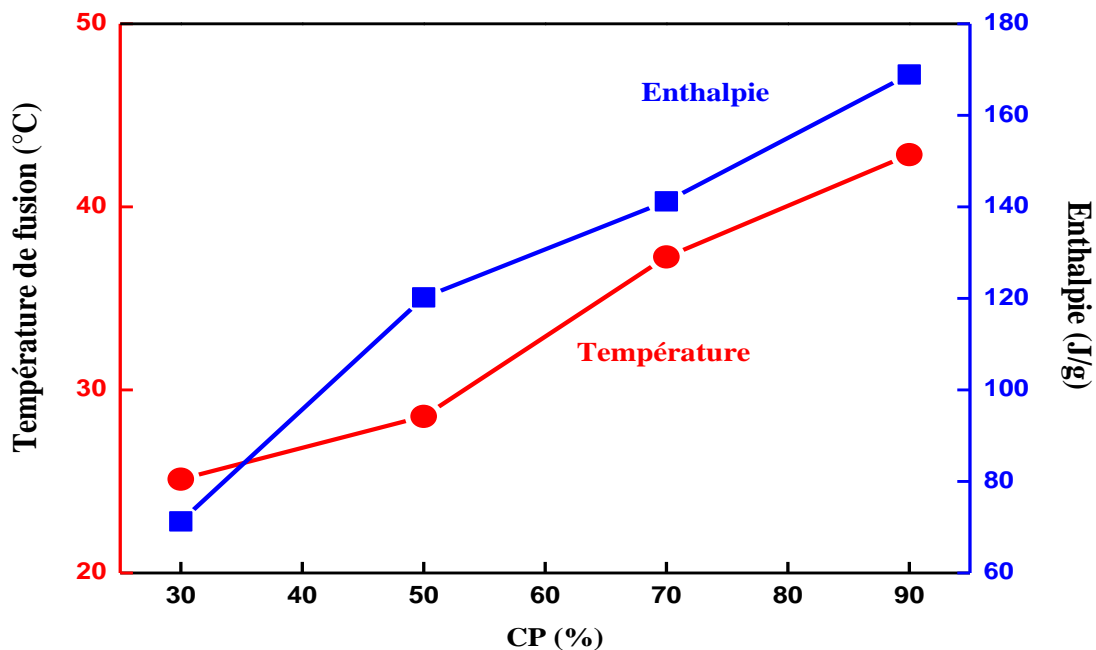


Figure III.22: Evolution de la température de changement de phase et de la chaleur latente en fonction de la proportion de la cire de paraffine.

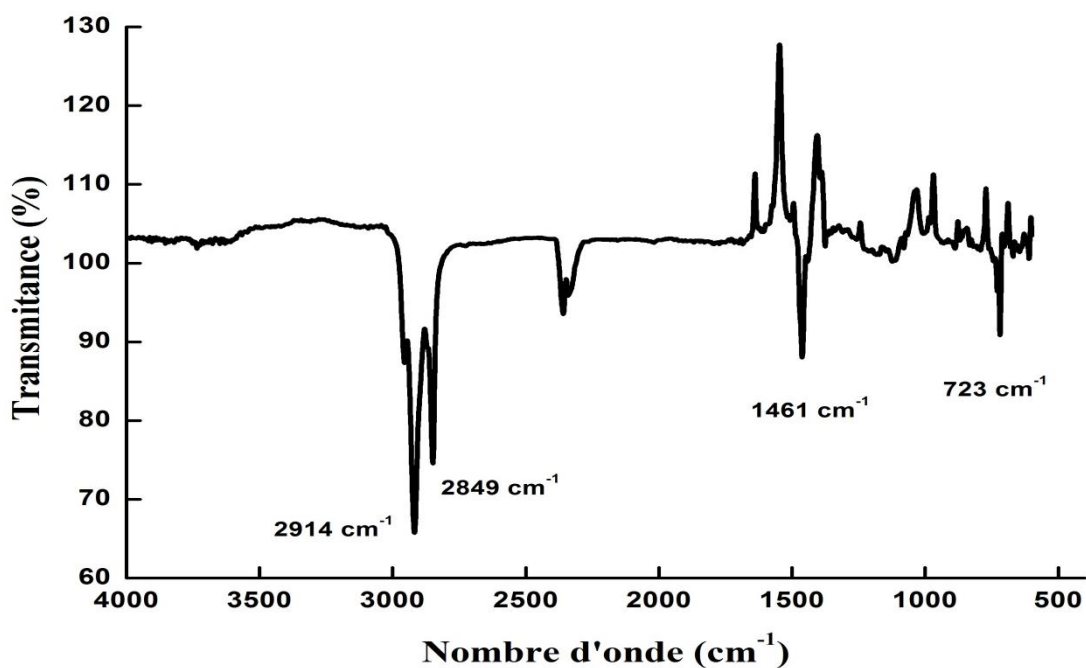


Figure III.23: Spectre FT-IR du mélange de paraffine 50% PL-50% CP.

### III.2.1 Composites diatomite/paraffine

La *Figure III.24* montre les courbes DSC des composites CP-PL/diatomite brute et CP-PL/diatomite calcinée. On remarque que l'allure des courbes est semblable à celle du mélange de paraffine CP-PL. Les propriétés thermiques des composites CP-PL/diatomite brute et CP-PL/diatomite calcinée sont reportées dans le *Tableau III.11*. Les températures de fusion des composites CP-PL/diatomite brute et CP-PL/diatomite calcinée sont de l'ordre de 28,78°C et 28,44°C, respectivement, et les chaleurs latentes sont égales à 41,26 J/g et 56,40 J/g. D'autre part, les valeurs de la température de cristallisation du composite CP-PL/diatomite brute et CP-PL/diatomite calcinée sont, respectivement, 48,46°C et 48,06°C avec des enthalpies de changement de phase de 41,15 J/g et 55,99 J/g. On remarque que les valeurs des températures de fusion des deux composites sont comparables à celle obtenue pour la paraffine CP-PL avant imprégnation. D'après ces résultats, on peut considérer que la diatomite n'a pas d'influence sur les températures de transition du matériau à changement de phase. Par ailleurs, l'enthalpie diminue de 65,67% et 53% pour le CP-PL/diatomite brute et CP-PL/diatomite calcinée, respectivement, comparée à celle du mélange de paraffine CP-PL. La diminution de l'enthalpie des composites MCP/diatomite, peut être liée à la réduction du pourcentage de la paraffine CP-PL dans les composites, mais reste acceptable pour le stockage de l'énergie par chaleur latente.

**Tableau III.11** : Propriétés thermiques des composites (température et enthalpie).

Matériaux	Fusion		Cristallisation		$\Delta H_T$ (J/g)
	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)	
Paraffine CP-PL	28,55	120,2	48,63	119,0	-
Composite CP-PL/diatomite brute	28,78	41,26	48,46	41,15	47,03
Composite CP-PL/diatomite calcinée	28,39	56,40	48,06	55,99	60,84

La chaleur latente du composite CP-PL/diatomite calcinée est plus élevée que celle du composite CP-PL/diatomite brute, car la quantité du MCP imprégnée dans la diatomite calcinée est plus grande que celle imprégnée dans la diatomite brute. Les chaleurs latentes théoriques ( $\Delta H_T$ ) des composites CP-PL/diatomite brute et CP-PL/diatomite calcinée, qui sont de l'ordre de 47 J/g et 60,84 J/g, respectivement, sont plus grandes que les valeurs des

chaleurs latentes mesurées. La valeur théorique de la chaleur latente des composites a été calculée à partir de l'équation suivante [Sun et al; 2013]:

$$\Delta H_T = \Delta H_{MCP} \times \%Pt_{MCP} \quad (III.4)$$

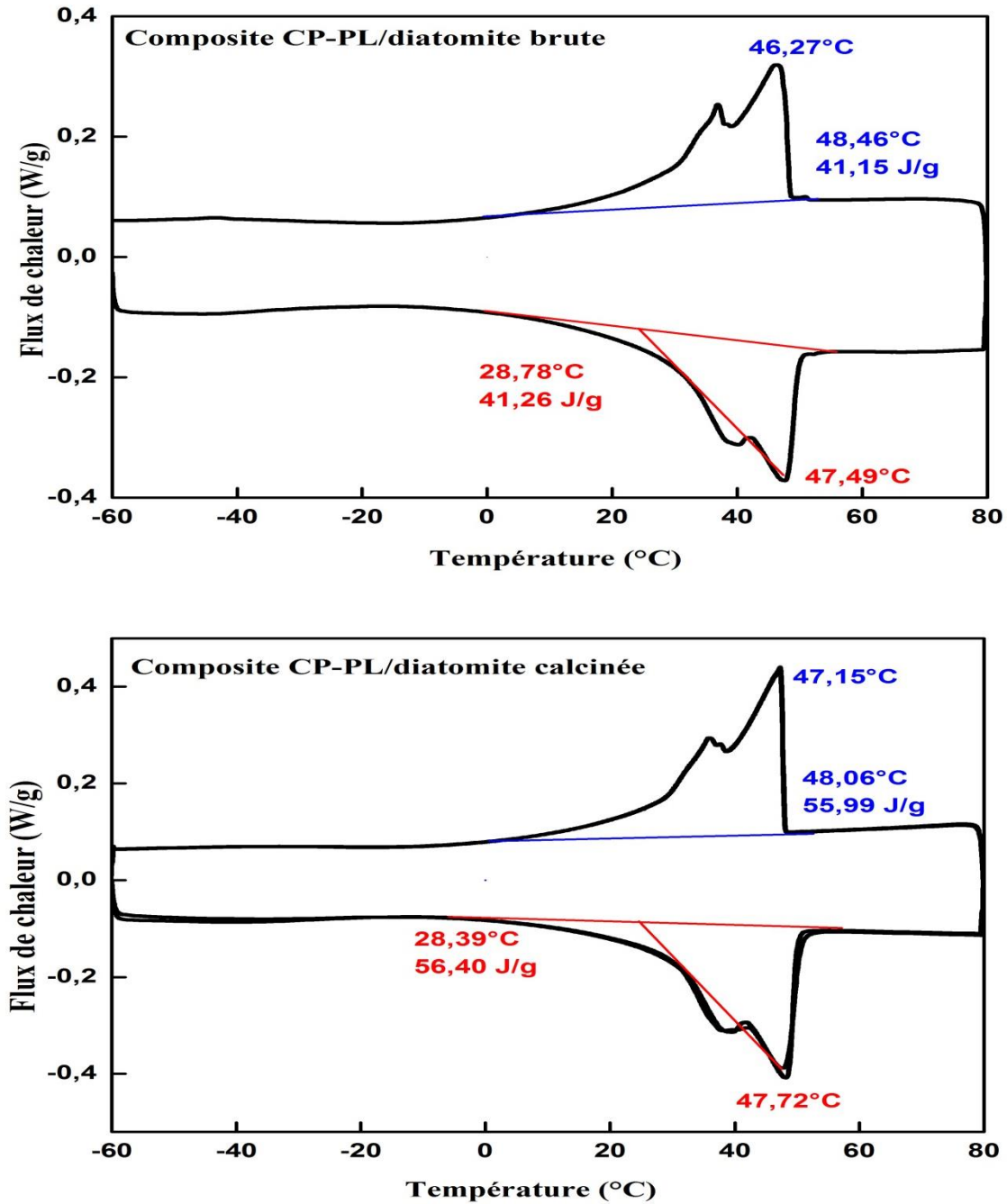


Figure III.24 : Courbes DSC des composites CP-PL/diatomite brute et CP-PL/diatomite calcinée.

Tableau III.12: Température de changement de phase et chaleur latente de certains composites.

Composite/MCP	Température de fusion (°C)	Chaleur latente (J/g)	Références
Paraffine/diatomite brute	28,78	41,26	Présent travail
Paraffine/diatomite calcinée	28,44	56,40	Présent travail
Paraffine/ diatomite calcinée	41,11	70,51	[Xu et al, 2013]
Retardateur de flamme d'acide caprique-laurique (45-55wt%)/gypse	17,00	28,00	[Hawes et al, 1993]
Acide caprique-myristique (20 wt %)/VMT	19,80	27,00	[Karaipekli et al, 2009]
Acide Caprique-myristique/VMT/2 wt % EG	19,70	26,90	[Karaipekli et al, 2009]
Acide Caprique-stearique/gypse	23,84	48,97	[Sari et al, 2008]
Acide gras binaire/diatomite	16,74	66,81	[Kao et al, 2011]
Polyéthylène glycol (PEG)/diatomite	27,70	87,09	[Caraman et al, 2011]
PEG/ciment (25/75 wt %)	24,33	23,90	[Li et al, 2010]
Acide Caprique-palmitique/Attapulgite (35/65 wt %)	21,70	48,20	[Li et al, 2011]
Mélanges binaires de paraffine/opale	24,91	59,04	[Sun et al, 2013]

On peut déduire que les valeurs de la chaleur latente mesurées, lors de la fusion, représentent 87,73% et 92,70% de la chaleur latente théorique pour les composites CP-PL/diatomite brute et CP-PL/diatomite calcinée, respectivement. Cela indique que la paraffine est bien imprégnée dans les pores de la diatomite. Les résultats obtenus sont proches de ceux rapportés dans la littérature (Tableau III.12).

Plus le rapport massique du mélange de paraffine CP-PL dans la diatomite est élevé, plus la chaleur latente des composites MCP paraffine/diatomite est importante. Cependant, si

un excès de paraffine s'imprègne dans les pores de la diatomite, la fuite du liquide se produira pendant le processus de changement de phase et conduira à l'instabilité de la forme des composites paraffine/diatomite en raison de la diminution de la quantité du MCP. Le taux d'absorption optimal de la paraffine imprégnée dans les diatomites brute et calcinée est estimé à 39,13%, et 50,62% massique, respectivement. Ainsi, la capacité d'absorption de la paraffine dans la diatomite calcinée est nettement supérieure à celle de la diatomite brute. Ceci signifie que la calcination de la diatomite améliore sa capacité d'absorption et permet d'expliquer la valeur élevée de la chaleur latente du composite CP-PL/diatomite calcinée par rapport à celle du composite CP-PL/diatomite brute. Le taux d'absorption de la paraffine dans la diatomite est comparable à celui obtenu par d'autres chercheurs (*Tableau III.13*). Le taux d'absorption dépend de plusieurs paramètres, notamment le volume poreux du matériau support, le diamètre moyen des pores, le temps et la méthode d'imprégnation.

Feng et al. ont trouvé que les propriétés thermiques sont liées à la taille moyenne des pores. En effet, si la taille moyenne est très petite, le mouvement de la molécule du MCP sera contraint. Alors que si les pores sont trop grands, la force capillaire ne sera pas suffisante pour stabiliser le MCP fondu [Feng et al., 2011]. Donc, un matériau mésoporeux avec des pores de tailles appropriées, serait mieux adapté [Py et al., 2001]. Nomura et al. ont étudié l'influence du temps et de la méthode d'imprégnation sur les propriétés thermiques [Nomura et al., 2009]. Le composite perlite expansée/érythritol a été préparé par deux méthodes d'imprégnation, sous vide et sans vide avec différents temps. L'échantillon imprégné pendant 1 heure sous vide a montré une plus grande chaleur latente. Cette dernière a été influencée par le fait que les pores de la perlite expansée ont été complètement remplis d'érythritol. En revanche, pour l'imprégnation sans vide, la chaleur latente n'a pas augmenté entre 10 et 30 minutes. C'est la raison pour laquelle la force capillaire et la pression atmosphérique dans les pores ont été équivalentes selon l'équation suivante :

$$P_{mcp}\pi D^2 + 4\pi D\gamma \cos \theta = P_{air}\pi D^2 \quad (III.5)$$

Où  $P_{mcp}$  est la pression du MCP ;  $D$ , le diamètre moyen des pores ;  $\gamma$ , la tension superficielle,  $P_{air}$ , la pression d'air et  $\theta$ , l'angle de contact. Pour la diatomite, les pores sont complètement remplis par le MCP par imprégnation sans vide. Ceci est dû à la géométrie simple des pores qui aide à évacuer facilement l'air [Nomura et al., 2009].

Tableau III.13 : Capacité d'absorption du MCP par la diatomite.

MCP	Capacité d'absorption du MCP (%)	Références	Méthode d'imprégnation
Paraffine	39,13	Présent travail	Imprégnation direct
Paraffine	50,62	Présent travail	Imprégnation direct
n-Hexadécane	47	[Jeong et al., 2013]	Imprégnation sous vide
Paraffine	42	[Jeong et al., 2013]	Imprégnation sous vide
Polyéthylène glycol (PEG)	50	[Karaman et al., 2011]	Imprégnation sous vide
Paraffine	50	[Li et al., 2014]	Absorption par fusion
Fatty acid	40	[Li et al., 2011]	Absorption par fusion
LiNO <sub>3</sub>	60	[Qian et al., 2015]	Imprégnation direct
Paraffine	61	[Sun et al., 2013]	Imprégnation direct

### III.2.1.1 Morphologie des composites

La *Figure III.25* présente les morphologies des composites CP-PL /diatomite brute et CP-PL/diatomite calcinée. Après imprégnation, les pores sont masqués par la paraffine sous forme d'un film qui recouvre l'échantillon (*Figures III.25a* et *III.25b*). La structure du composite CP-PL/ diatomite calcinée est plus dense que celle du composite CP-PL/diatomite brute, à cause de la plus grande capacité d'absorption de la paraffine par la diatomite calcinée. En effet, les pores de la diatomite assure l'imprégnation et empêche la fuite du MCP fondu. (*Figures III.25d* et *III.25e*).

### III.2.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

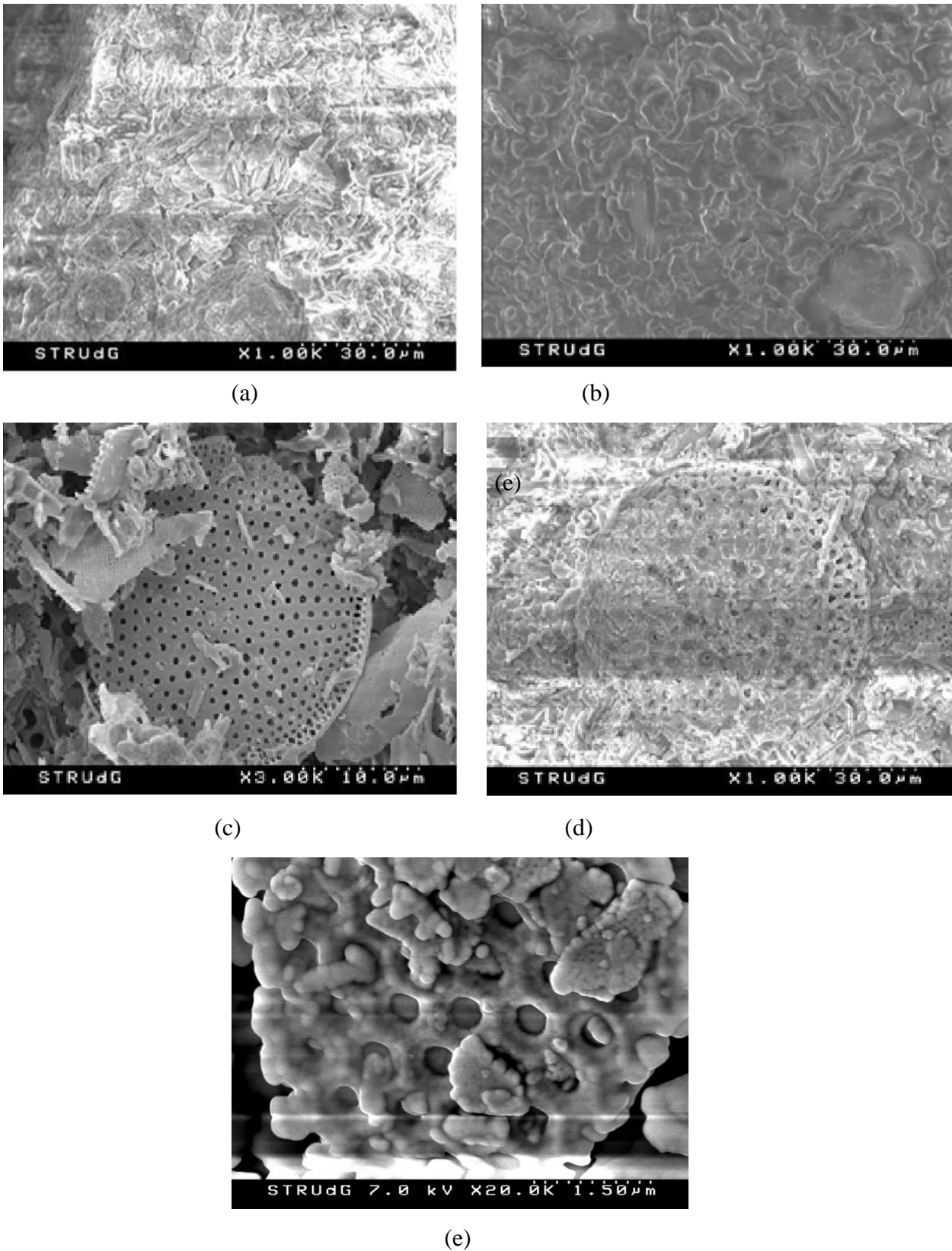
Les composites paraffine/diatomite ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) afin d'étudier la compatibilité chimique entre la paraffine et la diatomite. La *Figure III.26* montre les spectres infrarouges du composite paraffine/diatomite

brute (CP-PL/DB), du composite paraffine/diatomite calcinée (CP-PL/DC), de la diatomite brute et de la paraffine CP-PL. Les spectres FT-IR des composites CP-PL/diatomite brute et CP-PL/diatomite calcinée sont constitués par l'ensemble des pics de la paraffine CP-PL et de la diatomite. On peut donc confirmer l'absence d'interaction chimique entre la paraffine et la diatomite. Ceci est en accord avec les résultats obtenus pour le composite Polyéthylène glycol (PEG)/diatomite [Karaman et al ; 2011], et pour le composite kaolin/acide stéarique [Lius et al, 2014]. Donc, la diatomite n'altère pas la composition chimique de la paraffine. L'imprégnation physique de la paraffine dans la diatomite est due à l'effet capillaire et aux forces de tension superficielles. La force de tension superficielle représente l'interaction entre les molécules de la paraffine et ceux de la surface de la diatomite. Cette interaction qui est de nature physique est de type Van der Waals.

### III.2.1.3 Stabilité thermique des composites

La stabilité thermique d'un composite est l'un des paramètres les plus importants dans les applications de stockage de l'énergie thermique. En effet, les valeurs de la température de transition et de la chaleur latente doivent être les mêmes lors de leur sollicitation dans les gammes de températures de fonctionnement.

La stabilité thermique de la paraffine CP-PL, des composites CP-PL/diatomite brute et CP-PL/diatomite calcinée a été étudiée par analyse thermo gravimétrique (ATG), dans le domaine de température [25– 400]°C, comme il est montré sur la *Figure III.27*. Deux pertes de masse sont observables: la première perte, entre 20°C et 200°C, correspond à la déshydratation de la diatomite, et la seconde, entre 200°C et 300°C, correspond à la dégradation et l'évaporation de la paraffine. La teneur en paraffine CP-PL est de 40,75 et 50,55% dans le composite CP-PL/diatomite brute et CP-PL/diatomite calcinée, respectivement. Ces teneurs sont proches des valeurs calculées sur la base des pesées réalisées précédemment, et qui sont de l'ordre de 39,13% et 50,62% pour les composites CP-PL/diatomite brute et CP-PL/diatomite calcinée, respectivement. On remarque aussi l'absence de la dégradation thermique entre 20°C et 200°C pour les composites CP-PL/diatomite brute et CP-PL/diatomite calcinée. De plus, l'imprégnation du MCP dans la diatomite ne modifie pas sa température de dégradation. Ceci signifie que les composites élaborés ont une bonne stabilité thermique jusqu'à 200°C.



**Figure III.25:** Micrographies MEB du composite CP-PL/diatomite brute (a), du composite CP-PL/diatomite calcinée (b), du disque de diatomite calcinée (c), du disque de diatomite après imprégnation du CP-PL (d), et des pores remplis de paraffine (e).

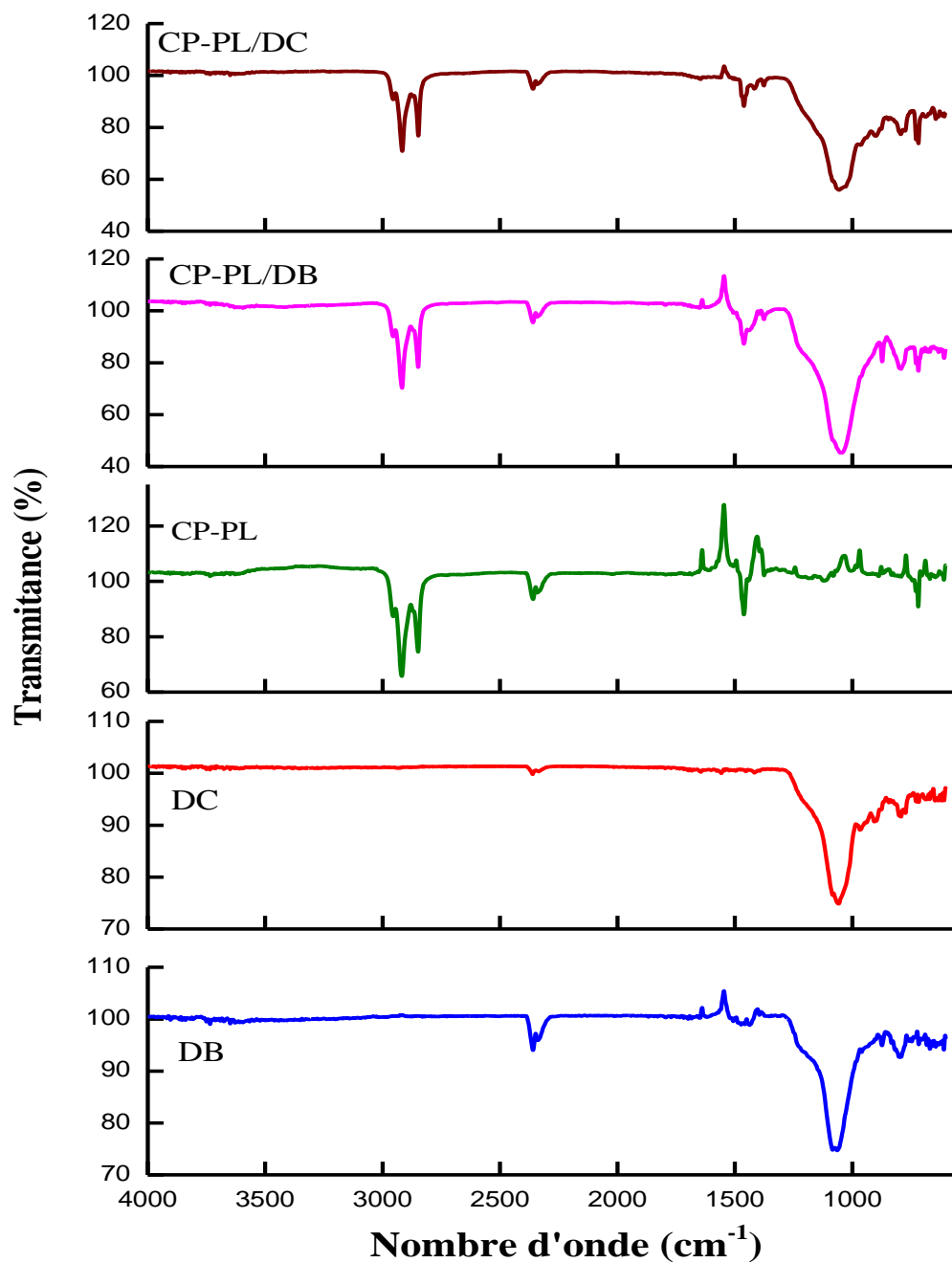


Figure III.26 : Spectres FT-IR de la diatomite brute (DB), de la diatomite calcinée (DC), de la paraffine (CP-PL), du composite CP-PL/DB et du composite CP-PL/DC.

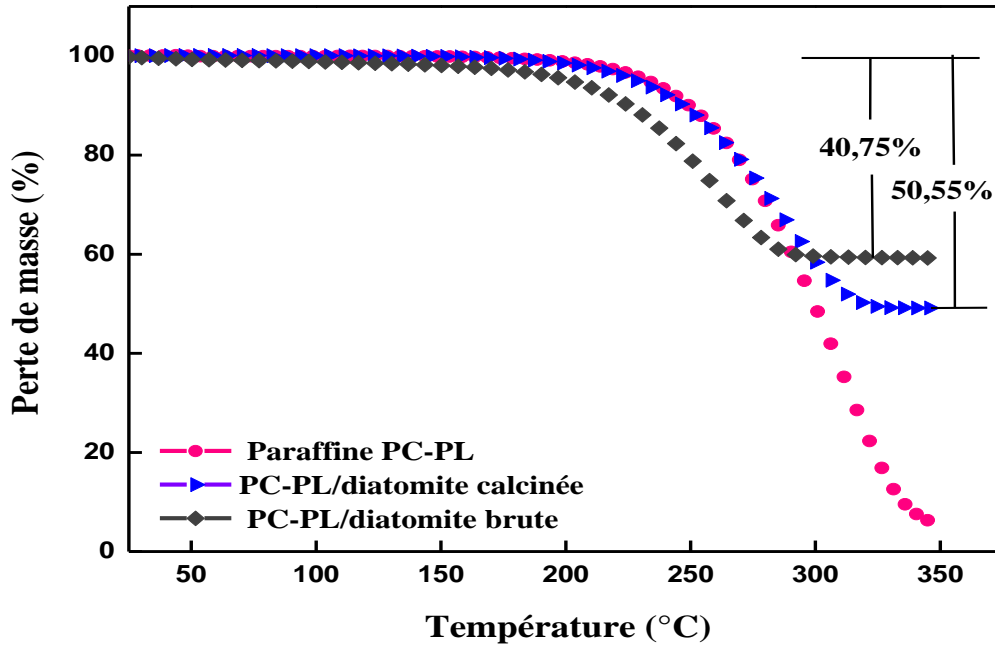


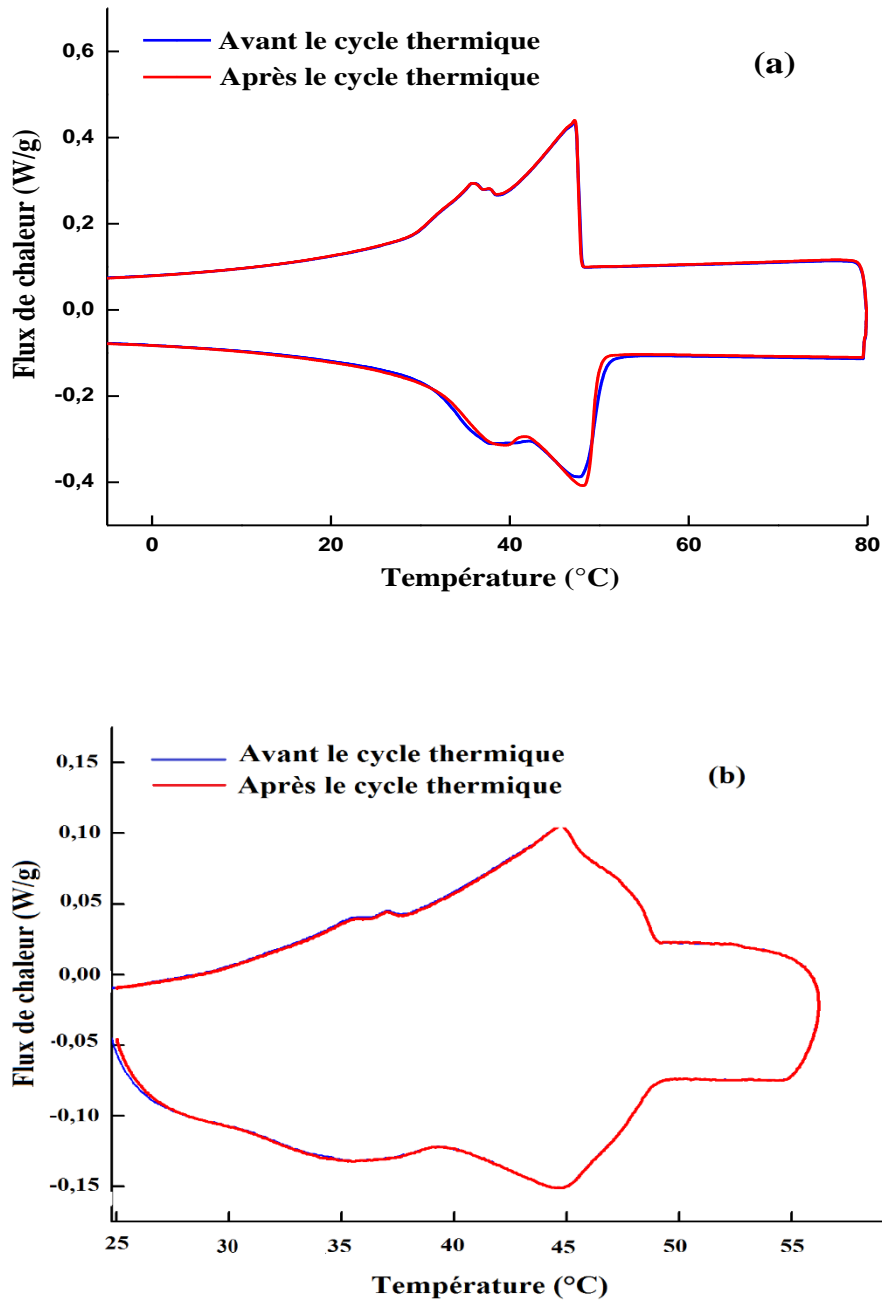
Figure III.27: Courbes ATG du mélange paraffine CP-PL et des composites.

Le composite soumis à des séries de transitions de phases fusion–cristallisation doit conserver ses propriétés thermiques à long terme pendant son application. De ce fait, 200 cycles de chauffage/refroidissement ont été réalisés sur le composite CP-PL/diatomite calcinée qui est le mieux approprié pour le stockage de l'énergie thermique. Le premier cyclage est effectué entre  $-5$  et  $80^{\circ}\text{C}$  sous atmosphère d'azote, à une vitesse de chauffage/refroidissement de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , et le deuxième cyclage est effectué à une vitesse de chauffage/refroidissement de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , sous atmosphère d'argon entre  $25$  et  $60^{\circ}\text{C}$ . Les plages de températures choisies dans les deux cycles couvrent les conditions climatiques des différentes régions et des saisons de l'année.

La Figure III.28 montre que les thermogrammes DSC du composite CP-PL/diatomite calcinée avant et après le cycle thermique sont superposés. Toutefois, l'analyse révèle que, pour le premier cyclage, la variation de l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f$  est de  $56,4$  J/g, et la température de début de la fusion est de  $28,31^{\circ}\text{C}$ . L'enthalpie de cristallisation  $\Delta H_c$  est de  $56,32$  J/g avec une température de  $47,94^{\circ}\text{C}$ . Les valeurs de la température et de la chaleur latente restent pratiquement inchangées après le cycle thermique. De ce fait, le composite est un bon candidat pour le stockage de l'énergie.

Pour le deuxième test de cycle thermique, les températures de fusion et de cristallisation du composite CP-PL/diatomite calcinée sont, respectivement,  $25^{\circ}\text{C}$  et  $49,3^{\circ}\text{C}$  avec des chaleurs latentes de fusion et de refroidissement de  $50,5$  J/g et  $50,3$  J/g. L'écart entre les valeurs des températures de transition et les chaleurs latentes peut être expliqué par les

conditions expérimentales d'utilisation et/ou la quantité du MCP présente dans la diatomite. Les résultats obtenus avant et après le cycle thermique sont présentés dans le *Tableau III.14*. Pour les deux tests, le composite élaboré présente une bonne fiabilité thermique.



*Figure III.28 : Courbes DSC du composites CP-PL/diatomite calcinée avant et après le cycle thermique. a) le premier test, et b) le deuxième test de cycle thermique.*

**Tableau III.14:** Propriétés thermiques du composite CP-PL/diatomite calcinée avant et après le cycle thermique.

	1 <sup>er</sup> cycle				2 <sup>ème</sup> cycle			
	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>f</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)
<b>Avant le cycle thermique</b>	28,39	56,40	48,06	55,99	28,40	60,50	48,43	56,10
<b>Après le cycle thermique</b>	28,31	56,40	47,94	56,32	25	50,5	49,30	50,30

### III.2.2 Composites à base de la cire de paraffine

Les thermogrammes DSC des composites CP/diatomite brute, CP/kaolin et CP/DK sont montrées sur la *Figure III.29*. Le pic endothermique présente une température de fusion de 43,58°C, 44°C et 43,80°C pour les composites CP/diatomite brute, CP/kaolin et CP/DK, respectivement, avec une enthalpie de changement de phase de 66,88 J/g, 50,45 J/g et 50,53 J/g. Le pic exothermique présente une température de cristallisation de 53,11°C, 53°C et 52,76°C pour les composites CP/diatomite brute, CP/kaolin et CP/DK, respectivement, et la chaleur latente de cristallisation est de 41,60 J/g, 27,73 J/g et 29,74 J/g. La température de fusion de ces composites est relativement inchangée comparée à celle de la cire de paraffine (CP). Cela veut dire qu'il n'y a pas de réaction chimique entre les poudres et la cire de paraffine. La diminution de la chaleur latente des composites jusqu'à 62 J/g, 45,74 J/g et 49,25 J/g pour les composites CP/diatomite brute, CP/kaolin et CP/DK, respectivement, peut être liée à la réduction du pourcentage de la cire de paraffine. Une diminution significative de l'enthalpie de cristallisation est observée pour tous les composites par rapport à celle de la fusion. En effet, la part de l'énergie stockée par chaleur sensible est importante, ce qui explique pourquoi l'énergie est supérieure à celle requise pour la fusion de la même quantité de cire de paraffine. Les valeurs de la chaleur latente théorique (H<sub>T</sub>) des composites CP/diatomite brute, CP/kaolin et CP/DK qui sont de l'ordre de 75,68 J/g, 61,80 J/g et 64,87 J/g, respectivement, sont plus grandes que les valeurs mesurées.

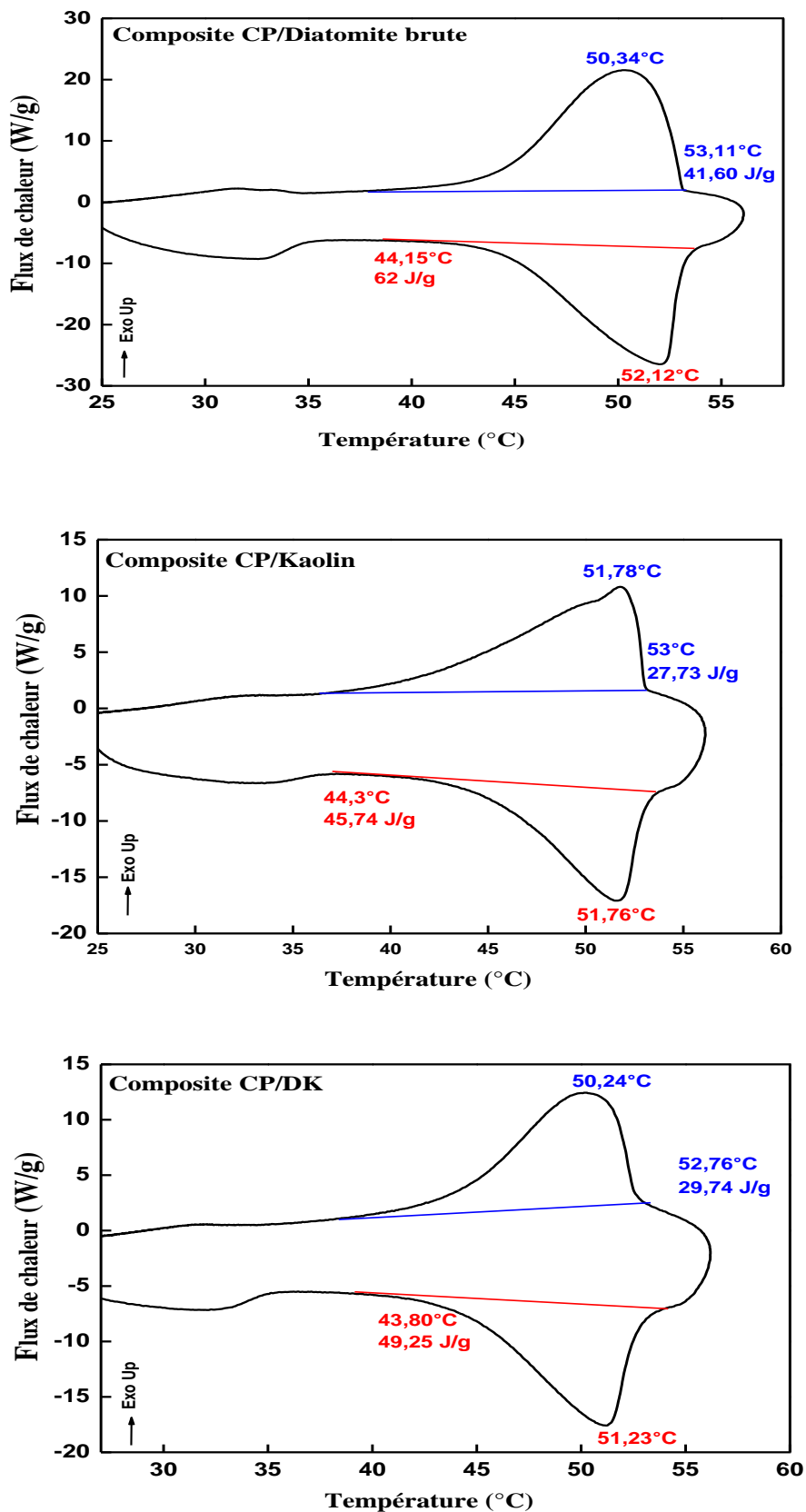


Figure III.29: Courbes DSC des composites CP/diatomite brute, CP/kaolin et CP/DK.

Le taux d'absorption optimal de la cire de paraffine imprégnée dans la diatomite brute, le kaolin et le mélange diatomite–kaolin (DK) est estimé à 42%, 34,30% et 36% en poids, respectivement. On constate que la capacité d'absorption de la cire de paraffine dans la diatomite brute est supérieure à celle du kaolin et du mélange diatomite brute et kaolin, avec comme conséquence une chaleur latente du composite CP/diatomite brute plus élevée comparée à celle obtenue pour les autres composites. Ceci est probablement dû à la différence de porosité.

### **III.3.1 Le ciment**

Le composite à base de diatomite présente des propriétés thermiques optimales et peut être incorporé dans les matériaux de construction tels que le gypse, le ciment, l'enduit, etc. Notre choix s'est porté sur le ciment comme matrice d'incorporation de ce composite afin d'améliorer les performances thermiques d'une construction. Pour déterminer l'influence de l'ajout du composite sur les performances du ciment, nous avons étudié l'effet de la diatomite brute sur la résistance mécanique en compression du ciment.

Le ciment est le matériau le plus utilisé dans le domaine de la construction [Aitcin., 1995]. Sa production génère des émissions importantes de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). D'ici 2025, le ciment émettra environ 3,5 milliards de tonnes/an de ce gaz [Caijin et al., 2011]. De ce fait, le remplacement d'une partie du clinker contenu dans les ciments par des ajouts de minéraux tels que les laitiers de haut fourneau, les cendres volantes, les pouzzolanes et les filler, réduit les rejets du CO<sub>2</sub> de l'industrie du ciment.

Le clinker qui est un matériau de base pour la préparation des ciments se compose principalement de silicate tricalcique 3CaO.SiO<sub>2</sub> (**C<sub>3</sub>S**), silicate bicalcique 2CaO.SiO<sub>2</sub> (**C<sub>2</sub>S**), aluminat tricalcique 3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**C<sub>3</sub>A**), aluminoferrite tétracalcique 4CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**C<sub>4</sub>AF**) et quelques composés mineurs. Il peut être pris comme exemple pour décrire le processus d'hydratation du ciment. Ce processus est une réaction chimique entre le ciment et l'eau, qui s'enchaîne avec le temps et pendant plusieurs mois. Les composés hydratés formés sont les silicates de calcium hydratés (3CaO.2SiO<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O), notés C-S-H, la portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>) symbolisée CH et l'étringite (3CaO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.3CaSO<sub>3</sub>.32H<sub>2</sub>O). La proportion de ces hydrates dans la pâte du ciment hydratée est dépendante de la teneur en C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF. L'hydratation du ciment portland libère une grande quantité de chaux suite à la réaction d'hydratation du C<sub>2</sub>S et du C<sub>3</sub>S (30 % de la masse anhydre du ciment). Cette chaux diminue la résistance du ciment. Elle peut même être responsable des phénomènes de durabilité puisqu'elle peut être assez facilement lessivée par l'eau, ce qui permet la porosité

de la pâte de ciment. On cherche donc à limiter cette phase en ajoutant par exemple de la fumée de silice. Les ajouts sont des minéraux que l'on incorpore au ciment afin d'améliorer ses propriétés grâce à une activité hydraulique et/ou pouzzolanique. La plupart des ajouts minéraux contiennent une forme de silice vitreuse réactive qui, en présence de l'eau, peut se combiner par l'hydratation du  $C_2S$  et du  $C_3S$  avec la chaux pour former un silicate de calcium hydraté de même type que celui qui est formé durant l'hydratation du ciment portland.

La quantité d'eau apportée durant la fabrication du matériau est, généralement, supérieure à la quantité utile à l'hydratation complète du ciment pour favoriser la maniabilité à l'état frais. Cependant, avec l'avancée de l'hydratation, le cheminement de l'eau jusqu'aux phases anhydres est gêné par les hydrates déjà formés. Ainsi, même si elle ralentit considérablement, l'hydratation se poursuit dans la microstructure du matériau par diffusion de l'eau. La quantité d'eau (E) est généralement rapportée à la quantité de ciment (C) (E/C). Plus le matériau présente un faible rapport E/C, plus sa matrice cimentaire est dense. De ce fait, le rapport E/C est un paramètre qui influence la microstructure.

L'indice d'activité pouzzolanique de la diatomite brute est de  $i = 0,97$ . Selon la composition chimique :  $Al_2O_3\% + SiO_2\% + Fe_2O_3\% = 70,78\%$  (*Tableau III.1*), la diatomite est un matériau pouzzolanique. Cela veut dire que la diatomite utilisée a la possibilité de fixer la chaux libérée par le ciment lors de son hydratation.

### **III.3.2 Le clinker**

La composition chimique et minéralogique du clinker définit la qualité du ciment [Bastide, 1993]. Le clinker utilisé dans cette étude est fabriqué par la cimenterie Hadjr-Soud (Wilaya de Skikda). Les principaux composés chimiques du clinker sont : l'oxyde de calcium (CaO) (65,95%), la silice ( $SiO_2$ ) (22,02%), l'alumine ( $Al_2O_3$ ) (55,74%) et l'oxyde de fer ( $Fe_2O_3$ ) (3,79%) (*Tableau III.15*). Des oxydes en faibles proportions sont également présents tels que MgO,  $K_2O$ ,  $Na_2O$  et  $SO_3$ . Le silicate tricalcique  $C_3S$  qui est en grande proportion dans le clinker (55,85%), est l'élément actif des ciments (*Tableau III.16*). Il lui confère des résistances maximales de durcissement à court terme. Le silicate bicalcique  $C_2S$  confère au ciment des résistances initiales moins élevées que le  $C_3S$ , mais développe des résistances mécaniques à long terme. L'aluminate tricalcique  $C_3A$  donne au ciment de très bonnes résistances mécaniques initiales à 2 jours de durcissement. L'aluminoferrite tétracalcique  $C_4AF$  permet d'affaiblir les résistances du ciment.

Tableau III.15: Composition chimique du clinker.

Constituants (%)	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	NaO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	CaO libre	PAF
<b>Klinker</b>	65,95	5,74	3,79	22,02	1,15	0,19	0,77	0,21	0,30	0,30

Tableau III.16: Composition minéralogique du clinker (% masse).

Phases minéralogiques	Taux (%)
C <sub>3</sub> S	55,85
C <sub>2</sub> S	21,02
C <sub>3</sub> A	8,80
C <sub>4</sub> AF	11,53

### III.3.3 Le gypse

L'addition du gypse au clinker a pour but de régulariser la prise du ciment, notamment les ciments qui contiennent des proportions importantes d'aluminate tricalcique. Grâce à ce gypse, la prise du ciment, au début de son durcissement, s'effectue une demi-heure après le début de l'hydratation. Sans gypse, la prise serait irrégulière et pourrait intervenir trop rapidement. La composition chimique du gypse est donnée dans le *Tableau III.17*.

Tableau III.17: Composition chimique du gypse.

Constituants (%)	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	NaO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	CaO libre	PAF
<b>Gypse</b>	29,18	3,89	1,78	9,78	1,97	0,05	0,53	34,07	-	18,32

### III.3.4 Le sable

Le sable normalisé a été employé pour la confection des mortiers. Il joue un rôle important en réduisant les variations volumiques et les chaleurs dégagées. En plus, il permet de diminuer le retrait du liant en augmentant les résistances mécaniques. Sa composition chimique est donnée dans le *Tableau III.18*.

### III.3.5 La consistance

La demande en eau varie en fonction de la structure chimique, de la surface spécifique et de la porosité du mélange de ciment. D'après les résultats de la surface spécifique Blaine

des échantillons (*Tableau III.19*), on remarque que la surface spécifique Blaine de la diatomite, qui est de 5450 cm<sup>2</sup>/g, est plus grande que celle du ciment portland (CPA). Cela explique l'augmentation de la finesse des échantillons avec le taux d'addition de la diatomite, ce qui influe sur la demande en eau. L'augmentation de la consistance de tous les ciments fabriqués, peut s'expliquer par l'absorption d'eau par les pores de la diatomite à caractère hydrophile. Dans ce cas, on peut considérer que la diatomite a absorbé une partie de l'eau disponible pour l'hydratation du ciment, et cela influe négativement sur la cinétique d'hydratation.

*Tableau III.18: Composition chimiques du sable normalisé.*

Constituants (%) Sable normalisé	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	NaO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	CaO libre	PAF
	0,99	1,90	-	97,68	0,04	0,08	0,59	-	-	-

*Tableau III.19 : Consistance des échantillons de ciment et leur surface spécifique Blaine (SSB).*

Mortier	SSB (cm <sup>2</sup> /g)	Consistance (%)
CPA	3250	28,00
5D	4526	29,00
10D	5083	29,60
15D	6099	30,80

### III.3.6 Résistance à la compression

La *Figure III.30* présente l'évolution de la résistance en compression des échantillons à 2, 7 et 28 jours de durcissement. On remarque que la résistance augmente avec l'âge du mortier, à cause de l'avancement de la réaction d'hydratation qui favorise l'augmentation du volume du solide grâce au développement des microcristaux des hydrates.

Les ciments 10D et 15D développent des résistances plus faibles que celles du ciment portland. Le remplacement du clinker par 10% de diatomite diminue la résistance à la compression de 3,12% et 4,55% à 2 et 7 jours, respectivement. La substitution de 15% de diatomite diminue la résistance à la compression de 10,68% et 6,87% à 2 et 7 jours, respectivement. Ceci est dû à la structure poreuse de la diatomite qui absorbe plus d'eau dans

les pores lors de l'hydratation du ciment et, la diminution de la quantité du clinker, en particulier le taux des minéraux C<sub>3</sub>S et C<sub>2</sub>S qui sont responsables de l'augmentation de la résistance à court terme. De plus, la réaction pouzzolanique n'est pas prédominante au jeune âge, ce qui mène à une hydratation moins intense générant de faibles résistances. Cependant, à 28 jours, les résistances des ciments 10D et 15D diminuent légèrement de 1,72% et 2,96%, respectivement, par rapport à celle du ciment portland. Ce comportement peut être expliqué par l'augmentation de la compacité des ciments qui est due à la formation de nouvelles phases hydratées sous l'effet pouzzolanique de la diatomite. Lors de la réaction pouzzolanique, les tétraèdres Si-O, dans la structure des diatomites, ont tendance à se lier aux ions positifs qui se trouvent dans le ciment pour se stabiliser [Feng et al, 2005] créant ainsi, la phase CSH secondaire par la fixation de la chaux.

Pour le ciment 5D, l'amélioration de la résistance aux jeunes âges (2 et 7 jours) peut être due essentiellement à l'effet de remplissage qui réduit la porosité découlée sur toute la matrice ciment, d'où l'augmentation de la compacité du ciment. Par conséquent, sa résistance atteint 69,80 MPA, alors qu'elle est de 64,30 MPA pour le CPA à 28 jours. Ceci est attribué principalement à l'activité pouzzolanique de la diatomite. Un optimum de 5% de diatomite permet d'améliorer la résistance mécanique en compression du ciment.

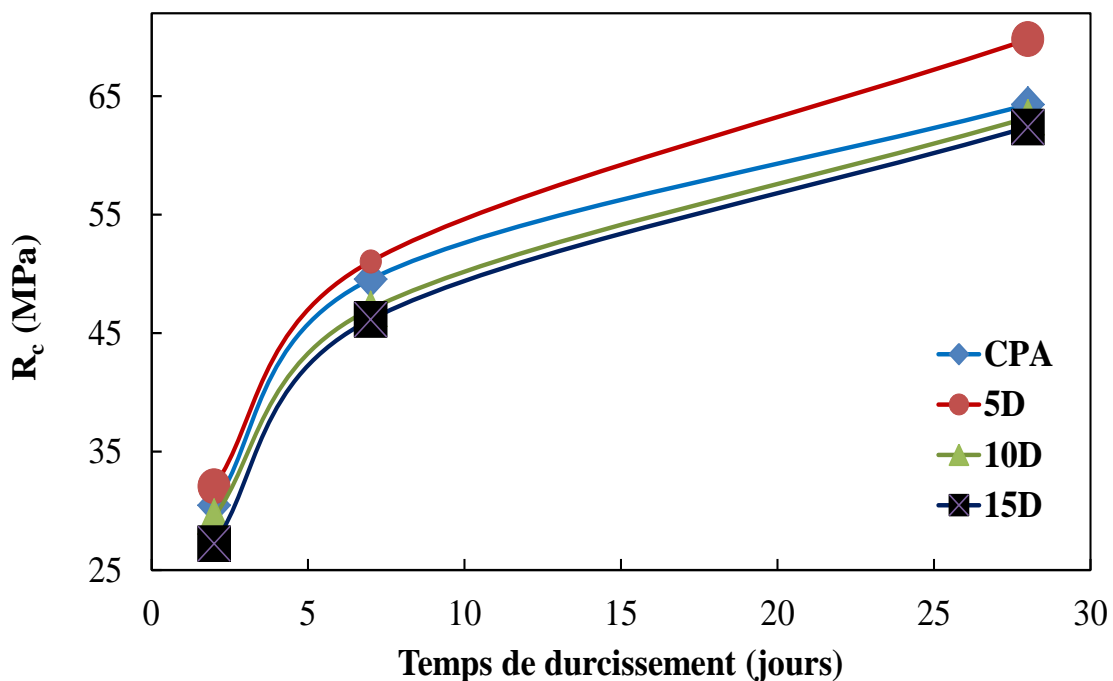


Figure III.30 : Résistance en compression des ciments 5D, D10 et 15D.

### **III.4 Conclusion**

Des composites à base de matériau à changement de phase ont été élaborés par la méthode d'imprégnation de la paraffine à la diatomite brute, la diatomite calcinée, le kaolin, et le mélange kaolin/diatomite brute pour le stockage de l'énergie thermique dans les bâtiments. Le matériau à changement de phase a été optimisé à partir de la cire de paraffine (CP) et l'huile de paraffine (PL). Un ciment a été élaboré avec différents dosages de la diatomite brute. Les principaux résultats obtenus se résument comme suit:

- La température de fusion et la chaleur latente du MCP, optimisé à partir de 50% de CP et 50% de LP sont de l'ordre de 28,55°C et 120,2 J/g, respectivement.
- La température de transition de phase des composite CP-LP/diatomite brute et CP-LP/diatomite calcinée est de 28,78°C et 28,44°C, respectivement. La chaleur latente est de 41,26 J/g et 56,40 J/g pour CP-LP/diatomite brute et CP-LP/diatomite calcinée.
- Le rapport massique de la paraffine CP-LP dans la diatomite calcinée est supérieur à celui de la diatomite brute.
- Les résultats de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier révèlent que l'absorption de la paraffine dans la diatomite brute et calcinée est physique.
- Les résultats obtenus par DSC, après 200 cycles thermiques montrent que le composite CP-LP/diatomite calcinée présente une bonne fiabilité thermique.
- La température de transition de phase des composites CP/diatomite brute, CP /kaolin et CP/DK est de l'ordre 44,15°C, 44,30°C et 43,80°C, respectivement. La chaleur latente est de 62 J/g, 45,74 J/g et 49,25 J/g pour CP/diatomite brute, CP/kaolin et CP/DK.
- Le composite à base de diatomite possède des propriétés thermiques supérieures à celles des autres composites.
- L'ajout de 5% de diatomite brute au ciment améliore sa résistance mécanique.

# **CONCLUSION GENERALE**

### *Conclusion générale*

Ce travail de thèse porte sur une étude expérimentale concernant la valorisation des richesses nationales à travers l'élaboration de composites à partir de la paraffine et la diatomite algérienne, le kaolin et le mélange diatomite/kaolin par la méthode d'imprégnation du matériau à changement de phase (MCP). La paraffine utilisée a été optimisée à partir de la cire de paraffine (CP) et l'huile de paraffine (LP). La diatomite brute a été calcinée à 1000°C pendant 2 h. Les caractérisations structurale, microstructurale, morphologique et thermique ont été faites par diffraction des rayons X, microscope électronique à balayage, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, calorimétrie différentielle à balayage et analyse thermogravimétrique.

Les résultats de la diffraction des rayons X révèlent la présence de nombreuses phases dans la diatomite brute tels que le quartz (24%), la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) (9%) et la silice amorphe (67%). Après calcination, les phases principales sont le quartz  $\alpha$  (25%), le quartz  $\beta$  (47,8%), la cristobalite (26%) et le silicate bicalcique  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (1,2%). Pour le kaolin, la kaolinite est la phase majoritaire.

La courbe DSC de la paraffine, optimisée à partir de 50% de CP et de 50% de PL, révèle que la température de transition de phase et la chaleur latente sont de l'ordre de 28,55°C et 120,2 J/g, respectivement.

- Les températures de transition de phase du composite CP-LP/diatomite brute et CP-LP/diatomite calcinée sont de l'ordre de 28,78°C et 28,44°C, respectivement. La chaleur latente est de 41,26 J/g et 56,40 J/g pour CP-PL/diatomite brute et CP-LP/diatomite calcinée, respectivement.
- Le rapport massique de la paraffine CP-LP dans la diatomite calcinée est supérieur à celui de la diatomite brute.
- Les résultats de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier révèlent que l'absorption de la paraffine dans les diatomites brute et calcinée est physique.
- Les observations au MEB indiquent que le mélange de paraffine PC-PL est bien incorporée dans les pores de la diatomite.
- La température de transition de phase des composites CP/diatomite brute, CP/kaolin et CP/DK est de l'ordre 44,15°C, 44,30°C et 43,80°C, respectivement. La chaleur latente est de 62 J/g, 45,74 J/g et 49,25 J/g, pour CP/diatomite brute, CP/kaolin et CP/DK. Les composites à base de diatomite possèdent des propriétés thermiques supérieures aux autres composites.

- Les composites CP-LP/diatomite brute et CP-LP/diatomite calcinée ont une bonne stabilité thermique.
- Après 200 cycles thermiques, les composites PC-PL/diatomite brute et CP-LP/diatomite calcinée présentent une fiabilité thermique. Par conséquent, les composites MCP sont de bons matériaux pour le stockage de l'énergie thermique dans les bâtiments.
- La substitution du clinker par 5% de diatomite brute améliore la résistance mécanique du ciment.

Comme perspectives, nous envisageons de poursuivre les travaux de recherches sur ce type de composites par une étude des propriétés mécaniques et physiques d'un ciment préparé à base de composites diatomite/MCP.

# ***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

***Références bibliographiques***

- Abhat A., Low Temperature Latent Heat Thermal Energy Storage Heat Storage Materials, *Solar Energy* 30 (1983) 313-332.
- Aksakal E.L., Angin I., Oztas T., Effects of diatomite on soil physical properties, *Catena* 88 (2012) 1-5.
- Aydin D., Casey S.P., Riffat S., The latest advancements on thermochemical heat storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 41(2015) 56–367.
- Ayyappan S., Mayilsamy K., Sreenarayanan V.V., Performance improvement studies in a solar greenhouse drier sensible heat storage materials. *Heat Mass Transfer* 52 (2016) 459-467.
- Aw M.S, Simovic S, Addai-Mensah J, Losic D, Silica microcapsules from diatoms as new carrier for delivery of therapeutics, *Nanomedicine* 6 (2011) 1159-1173.
- Badenhorst H, A review of the application of carbon materials in solar thermal energy storage, *Solar Energy*, 192 (2019) 35-68.
- Bao Z. H., Song S. C., Davis, Cai Y., Liu M. L., Sandhage K. H., *Energy Environ. Sci*, 4 (2011) 3980–3984.
- Bariana M., Aw M. S., Kurkuri M., Losic D., Tuning drug loading and release properties of diatom silica microparticles by surface modifications, *International Journal of Pharmaceutics* 443 (2013) 230-241.
- Belaid D., Algérie: usage de la terre de diatomée de Sig, Collection brochures agronomiques (2017).
- Benayache S., Alleg S, Mebreka A, Suñol J J, Thermal and microstructural properties of paraffin/diatomite composite, *Vacuum*, 157 (2018) 136-144.
- Bich C., Contribution à l'étude de l'activation thermique du Kaolin; évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique. Thèse de Doctorat, Université de Lyon, France, 2005.
- Bounib H, H.O., Loucif K., Chevalier G., Fantozzi G., Elaboration et caractérisation microstructurale et mécanique des réfractaires à base du kaolin DD3 et de dolomie (5-20 wt.%). *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 2012.
- Bouzidi, N., Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson. Thèse de Doctorat en cotutelle avec l'Université Bejaia et l'Ecole Nationale Supérieure de Mines Saint-Etienne, 2012.

- Caner L., Phyllosilicates des sols : de l'identification à la quantification, habilitation à diriger des recherches, 2011.
- Chen C. T., Hsu F. C., Huang J. Y., Chang C. Y., Chang T. Y., Lin H. M., Lin T. Y., Chen Y. F., RSC Adv, 5 (2015) 35302–35306.
- Cherrak. R., Hadjel. M., Benderdouche. N, Heterogenous Photocatalysis Treatment of Azo Dye Methyl Orange by Nano Composite TiO<sub>2</sub>/Diatomite, Oriental journal of chemistry 31 (2015) 1611-1620.
- Dasriaux M., Castagnet, S., Thilly, L., Chocinski-Arnault L., Boyer S. A. E., Evolution of the amorphous fraction of PEEK during annealing at atmospheric and high pressure above the glass transition temperature. Journal of Applied Polymer Science, 130 (2013) 1148-1157.
- Deniel. S, Elaboration et caractérisation de céramiques texturées de mullite à partir de phyllosilicates, thèse de doctorat, université de Limoges, France, 2010.
- Douichen. H, Elimination d'un colorant organique par adsorption sur la diatomite brute et traitée, Mémoire de Magister, USTOMB, Algérie, 2012.
- Ediz N., Bentli İ., Tatar İ., Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination, International Journal of Mineral Processing 94 (2010)129-134.
- Fauzi H., Metselaar H.S.C., Mahlia T.M.I., Silakhori M., Nur H., Phase change material: Optimizing the thermal properties and thermal conductivity of myristic acid/palmitic acid eutectic mixture with acid-based surfactants, Applied Thermal Engineering 60 (2013) 261-265.
- Fiche technique de la diatomite de Sig (ENOF) 2008.
- Fong, K D, Wang T, Smoukov S K, Multidimensional performance optimization of conducting polymer-based supercapacitor electrodes. Sustainable Energy and Fuels, 9 (2017) 1857–1874.
- Fronea A. N., Berlioz S., Chailan J.-F., Panaitescua, D. M., Morphology and thermal properties of PLA–cellulose nanofibers composites. Carbohydrate Polymers 91 (2013) 377–384.
- Garnier A., Platine sur silice, Exemples réussis de synthèse par voie organométallique pour la voie hétérogène. Validation par adsorption et la réaction du CO, thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 2013.

- Gigantino M, Kiwic D, Steinfeld A, Thermochemical energy storage via isothermal carbonation-calcination cycles of MgO-stabilized SrO in the range of 1000–1100 °C, *Solar Energy*, 188 (2019) 720-729.
- Guo X, Huang Y, Cao J, Performance of a thermal energy storage composite by incorporating diatomite stabilized paraffin as phase change material, *Energy and Buildings* 158 (2018) 1257–1265.
- Hamdi B., Etude physico-Chimique de la surface des diatomites, Thèse doctorat En sciences, Université U.S.T.H.B, Algérie, 1998.
- Hallah A.A, Ibrahim S, Welscher J, Inayat A, Eilert, A, Denecke, R, Schwieger W, Münster T, Kloess G, Wolf-Dietrich E, Enke D, Effect of acid treatment on the chemical composition and the structure of Egyptian diatomite, *Int. J. Mineral Processing*, 132 (2014)17-25.
- Hamdi B., Study of the possibility to use of diatomaceous earth in the thermal insulation, EFEEA'10 International Symposium on Environment Friendly Energies in Electrical Applications, Ghardaïa, Algérie, 2-4 November 2010.
- Hamoudi M. Amine., Réaction alcali-silice dans le béton : étude de la dégradation structurale comparées de composés SiO<sub>2</sub> (silice amorphe, quartz, silex), thèse de doctorat, université de Lille1-France-2009.
- Harlé. T, Élaboration et caractérisation d'un matériau de construction composite incorporant un nouveau matériau à changement de phase, thèse, Université de Cergy-Pontoise, 241 p, 2016.
- Hawes D W, Feldman D, D. Banu, Latent heat storage in building materials, *Energy and Buildings* 20 (1993) 77-86.
- He Y, Zhuang X, Lei C, Lei L, Hou Y, Mai Y, Feng X, Porous carbon nanosheets: Synthetic strategies and electrochemical energy related applications, *Nanotoday*, 24 (2019) 103-119.
- Himran N. S. Y. U. K., Suwaono A. R. Y. A., Mansoori, G. A., Characterization of Alkanes and Paraffin Waxes for Application as Phase Change Energy Storage Medium, *Energy Sources* 16 (1994) 117-128.
- Hwan K J, Lee D, Lee Y H, Chen W, Lee S Y, Nanocellulose for Energy Storage Systems: Beyond the Limits of Synthetic Materials, *Advanced Materials*, 31 (2019).

- Ibrahim S S., Applicability of Egyptian diatomite for uptake of heavy metals, *Desalination and water treatment*, 51 (2013) 2343-2350.
- Inaba H., Tu B., Evaluation of thermophysical characteristics on shape-stabilized paraffin as a solid-liquid phase change material, *Heat Mass Transfer* 32 (1997) 307-312.
- Inchaurrondo N., J. Font, C.P.Ramos, P. Haure, Naturel diatomites : Efficient green catalyst for Fenton-like oxidation of Orange II, *Applied catalysis B : Environmental* 181 (2016) 481-494.
- Jankowski N. R., McCluskey F. P., A review of phase change materials for vehicle component thermal buffering, *Applied Energy* 113 (2014) 1525-1561.
- Jeffryes C., Gutu T., Jiao J, Rorrer G. L., *ACS Nano*, 2 (2008) 2103–2112.
- Jeong S.G., Jeon J., Lee., J-H, Kim Su., Optimal preparation of PCM/diatomite composites for enhancing thermal properties, *Heat and Mass Transfer* 62 (2013) 711-717.
- Kahwaji S., Johnson M.B., Kheirabadi A.C., Groulx D., White M.A., Stable, low-cost phase change material for building applications: The eutectic mixture of decanoic acid and tetradecanoic acid, *Applied Energy* 168 (2016) 457-464.
- Karaipekli A, Sari A, Capric-myristic acid/vermiculite composite as form-stable phase change material for energy storage, *Solar Energy* 83 (2009) 323-332.
- Karkri M., Lachheb M., Nogellova Z., Boh B., Sumiga B., AlMaadeed M. A., Fethi A. et Krupa I. , Thermal properties of phase-change materials based on high-density polyethylene filled with micro-encapsulated paraffin wax for thermal energy storage, *Energy and Buildings* 88 (2015)144-152.
- karaman S., Karaipekli Ali., Sari Ahmet., Alper Biçer, Polyethylene glycol (PEG)/diatomite composite as a novel form-stable phase change material for thermal energy storage, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011) 1647-1653.
- Kenisarin M.M., High-temperature phase change materials for thermal energy storage, *Renewable and sustainable energy reviews* 14 (2010) 955-970.
- Kenisarin M., Mahkamov K., Solar energy storage using phase change materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11 (2007) 1913-1965.
- Kolli, M., Elaboration et caractérisation thermomécanique de réfractaires à base de kaolin *DD3*. Thèse de Doctorat, Université Farhet Abbas, Sétif, 2008.

- Konuklu Y., O. Ersoy, O. Goke, Easy and industrially impregnation process for preparation of diatomite- based phase change material nanocomposites for thermal energy storage, *Applied Thermal Engineering* 91 (2015) 759-766.
- Koumtoudji. N, Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite, université de Limoges, France, 2004.
- Kumano Saito H., Okawa S., Takeda S., Okuda A., Study of direct contact melting with hydrocarbon mixtures as the PCM, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 48 (2005) 3212-3220.
- Kuznik, Frédéric, Virgone J., Johannes K., In-situ of thermal comfort enhancement in a renovated building equipped with phase change material wallboard, *Renewable Energy* 36 (2011) 458-1462.
- Li C C, Fu L, Ouyang J, Tang A, Yang H, Kaolinite stabilized paraffin composite phase change materials for thermal energy storage, *Applied Clay Science* 115 (2015) 212-220.
- Li H, Fang G.Y, Experimental investigation on the characteristics of polyethylene glycol/cement composites as thermal energy storage materials, *Chemical Engineering and Technology* 33 (2010) 1650e1654.
- Li M, Kao H, Wu Zh, Tan Ji, Study on preparation and thermal property of binary fatty acid and the binary fatty acids/diatomite composite phase change materials, *Applied Energy* 88 (2011) 1606-1612.
- Li X, Zhou Yuan , Nian Hongen, Ren Xiufeng, Dong Ouyang, Hai Chunxi, Shen Yue, Zeng Jinbo, Phase change behaviour of latent heat storage media based on calcium chloride hexahydrate composites containing strontium chloride hexahydrate and oxidation expandable graphite, *Applied Thermal Engineering* 102 (2016) 38-44.
- Liu M., Saman W., Bruno F., Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (2012) 2118– 2132.
- Liu D., W. Yuan, P.Yuan,W. Yu, D. Tan,H. Liu, H. He, Physical activation of diatomite-template carbons and its effect on the adsorption of methylene blue(MB), *Applied Surface Science* (2013)282–843.

- Lomonaco A., Stockage d'énergie thermique par Matériaux à Changement de Phase adapté aux centrales solaires thermodynamiques, Thèse de doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2015.
- Lutterotti L., MAUD CSD Newsletter (IUCR) 24 (2000).
- Luo J, Ma B, Peng J, Wu Z, Luo Z, Wang X, Modified Chestnut-Like Structure Silicon Carbon Composite as Anode Material for Lithium-Ion Batteries, *A C S Sustainable Chemistry and Engineering* 7 (2019) 10415-10424.
- Lv P., Liu C., Rao Z, Review on clay mineral-based form-stable phase change materials: Preparation, characterization and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 68 (2017) 707-726.
- Mahlia T. M. I, Saktisahdan T. J, Jannifar A, Hasan M. H, Matseelar H. S. C, A review of available methods and development on energy storage; technology update , *Renew. Sustain. Energy Rev* 33 (2014) 532-545.
- Martinelli M, Stockage d'énergie thermique par changement de phase – Application aux réseaux de chaleur, thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2016.
- Mehling H., Cabeza L.F., Heat and cold storage with PCM, Springer - Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- Mehling H., Hiebler S., Gunther E, New method to evaluate the heat storage density in latent heat storage for arbitrary temperature ranges, *Applied Thermal Engineering*, 30 (2010) 2652-2657.
- Memon S. A., Phase change materials integrated in building walls: A state of the art review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 31 (2014) 870-906.
- Memon. A., Yiu. Lo, Shi.X, Barbhuiya. S, Cui. H, Preparation, characterization and thermal properties of Lauryl alcohol/Kaolin as novel form-stable composite phase change material for thermal energy storage in buildings, *Applied Thermal Eng* 59 (2013) 336-347.
- Messaouda, S., Larouci, M., Boumediene, M., Pierre, V, The sorption of lead, cadmium, copper and zinc ions from aqueous solutions on a raw diatomite from Algeria, *Water Sci. Technol* 65 (2012) 1729-1737.

- Miao X.L., M.F. Zhu, Y.G. Li, Q.H. Zhang, H.Z. Wang, Synthesis of dental resins using diatomite and nano-sized SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>, *Prog. Nat. Sci : Mater. Int.* 22 (2012) 94-99.
- Michel B., Mazet N., Neveu P., Experimental investigation of an innovative thermochemical process operating with a hydrate salt and moist air for thermal storage of solar energy: Global performance, *Applied Energy* 129 (2014) 177-186.
- Milovanovic S., Matovic L., Drvendzija M., Novakovic J., *J Microsc*, 232 (2008) 522-525.
- Mori K., Hirose D., Recent challenges of hydrogen storage technologies for fuel cell vehicles, In *Proceedings World Hydrogen Technologies Convention*, 2007.
- Nibambin S S., Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite. Thèse de doctorat, Université de Limoges-France-2003.
- Nomura.T., Okinaka. N., Akiyama.T., Impregnation of porous material with phase change material for thermal energy storage, *Materials Chemistry and Physics* 115(2009) 846-850.
- Norouzi O, Salimi P, Di Maria F, Pourhosseini S E M, Safari F, Synthesis and Design of Engineered Biochars as Electrode Materials in Energy Storage Systems, *Production of Materials from Sustainable Biomass Resources* 9 (2019) 233-265.
- Okhrimenko L. M, Stockage d'énergie thermique par un composite zéolite/MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O : étude thermocinétique du système MgSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O et étude expérimentale des composites, thèse de doctorat, Université de Lyon, 2018.
- Paul A., Shi L., Bielawski C.W., A eutectic mixture of galactitol and mannitol as a phase change material for latent heat storage, *Energy Conversion and Management* 103 (2015) 139-146.
- Pasupathy A., Velraj R., Seeniraj R., Phase change material-based building architecture for thermal management in residential and commercial establishments, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (2008) 39 – 64.
- Prieto C., Cooper P., Fernández A.I., Cabeza L.F.,. Review of technology: Thermochemical energy storage for concentrated solar power plants, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 60 (2016) 909-929.
- Qian T., J. Li, X. Min, Y. Deng, W. Guan, L. Ning, Diatomite: A promising natural candidate as carrier material for low, middle and high temperature phase change material, *Energy Conversion and Management* 98 (2015) 34-45.

- Rabehi, B., Evaluation des propriétés réfractaires et cimentaires du kaolin de Djebel Debbagh. Thèse de Doctorat, Université M'Hamed Bougara , Boumerdes, 2012.
- Raj VAA., Velraj R., Review on free cooling of building using phase change materials, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 (2010) 2819-2829).
- Rao Z, Zhang G, Xu T, Hong K, Experimental study on a novel form-stable phase change materials based on diatomite for solar energy storage, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 182 (2018) 52-60.
- Regin A. F., Solanki S. C., Saini J.S. Heat transfer characteristics of thermal energy storage system using PCM capsules, a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 12 (2008) 2438-2458.
- Rietveld H. M., *J.Appl. Cryst.*, 2 (1969) 65.
- Roget F., Définition, modélisation et validation expérimentale d'une capacité de stockage thermique par chaleur latente adaptée à une centrale thermodynamique solaire à basse température. Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon Var, 2012.
- Safari A, Saidur R, Sulaiman Fa, Xu Y, Don J, A review on supercooling of phase change materials in thermal energy storage systems, *Renew sustain energy rev* 70 (2017) 905-920.
- Sahli M., Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène, thèse de doctorat, Université de Constantine, 2015.
- Salaun F., Devaux E., Bourbigot S., Rumeau P., Thermoregulating response of cotton fabric containing microencapsulated phase change materials, *Thermochimica Acta* 506 (2010) 82-93
- San A., Form-stable paraffin/high density polyethylene composites as solid-liquid phase change material for thermal energy storage: preparation and thermal properties, *Energy Convers Manage* 45 (2004) 2033-2044.
- Şan O., R.Gören, C. Özgür, Purification of diatomite powder by acid leaching for use in fabrication of porous ceramics *International Journal of Mineral Processing* 93 (2009) 6-10.
- San.O, Imaretli A., Preparation and filtration testing of diatomite filtering layer by acid leaching, *Ceramics International*, 37 (2011) 73-78.

- Sari A, Karaipekli A , Kaygusuz K, Capric acid and stearic acid mixture impregnated with gypsum wall board for low-temperature latent heat thermal energy storage, *International Journal of Energy Research* 32 (2008) 154-160.
- Sari A., A. Bicer, Thermal energy storage properties and thermal reliability of some fatty acid esters/building material composites as novel form-stable PCMs. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 101 (2012) 114-122.
- Sari A., Thermal energy storage characteristics of bentonite-based composite PCMs with enhanced thermal conductivity as novel thermal storage building materials, *Energy Conversion and Management* 117 (2016) 132-141.
- Sarier N., Onder E., organic phase materials and their textile applications: An overview, *Thermochimica Acta*, 540 (2012) 7-60.
- Sharma A., Tyagi V.V., Chen C.R., Buddhi D., Review on thermal energy storage with phase change materials and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13 (2009) 318-345.
- Sheng G., J. Hu, X. Wang, Sorption properties of Th(IV) on the raw diatomite—Effects of contact time, pH, ionic strength and temperature, *Applied Radiation and Isotopes* 66 (2008) 1313-1320.
- Shen L. Y., Wang Z. X., Chen L. Q., *RSC Adv*, 4 (2014) 15314–15318.
- Shi Y, Peng L, Ding Y, Zhao Y, Yu G, Nanostructured conductive polymers for advanced energy storage, *Chemical Society Reviews*, 13 (2015) 15-49.
- Shu-Cui Ma, Zhi-Gang Wang, Ji-Lin Zhang, De-Hui Sun, Gui-Xia Liu, Detection analysis of surface hydroxyl active sites and simulation calculation of the surface dissociation constants of aqueous diatomite suspensions, *Applied surface science* 327 (2015) 453-461.
- Soares N., Costa J. J., Gaspar A. R., Sontos P., Review of passive PCM latent heat thermal energy storage systems towards buildings energy efficiency, *Energy and building* 59 (2013) 82-103.
- Solé A., Neumann H., Niedermaier S., Martorell I., Schossig P., et Cabeza L. F., Stability of sugar alcohols as PCM for thermal energy storage, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 126 (2014) 125-134.

- Soupart-Caron A, Stockage de chaleur dans les Matériaux à Changement de Phase, thèse, Université de Grenoble Alpes, 2015.
- Sun H, Zhu J, Baumann D, Peng L, Xu Y, Shakir I, Huang Y, Duan X, Hierarchical 3D electrodes for electrochemical energy storage, *Nature Reviews Materials*, 4 (2019) 45-60.
- Sun Z., Kong W., Zheng S., Frost R. L., Study on preparation and thermal energy storage properties of binary paraffin blends/opal shape-stabilized phase change materials, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 117 (2013) 400-407.
- Trausel F., de Jong A. J., Cuypers R., A Review on the Properties of Salt Hydrates for Thermochemical Storage. *Energy Procedia* 48 (2014), 447–452.
- Tyagi V., Kaushik S., Tyagi S., Akiyama T., Development of phase change materials based microencapsulated technology for buildings : A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 1373 – 1391.
- Vasconcelos P. V., Labrincha J. A., Ferreira J. M. F., Permiability of diatomite layers processed by different colloidal techniques, *Journal of the Europe ceramic Society* 20 (2000) 201-207.
- Wang M. S., Fan L. Z., Huang M. A., Li J. H., Qu X. H., *J.Power Sources*, 219 (2012) 29–35.
- Wang W., Guo S., Li H., Yan J., Zhao J., Li X., Ding J., Experimental study on the direct/indirect contact energy storage container in mobilized thermal energy system (M-TES), *Applied Energy* 119 (2014) 181-189.
- Waqas A., Din Z. Ud., Phase change materials (PCM) storage for free cooling of buildings-a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 18 (2013) 607-625.
- Xiao M., Feng B., Gong K., Thermal performance of high conductive shape-stabilized thermal storage material, *Solar Energy Mater Sol Cells* 69 (2001) 293-306.
- Xu B, Li Z, Paraffin/diatomite composite phase change material incorporated cement-based composite for thermal energy storage, *Applied Energy*, 105 (2013) 229-237.
- Youssef Z., Delahaye A., Huang L., Trinquet F., Fournaison L., Pollerberg C., Doetsch C., State of the art on phase change material slurries, *Energy Conversion and Management* 65 (2013) 120-132.
- Yu Y., Addai-Mensah J., Losic D., Nanosci J., *Nanotechnol*, 11 (2011) 10349–10356.
- Yuan P; Liu D; Tan D.Y ; Liu K. K ; Y H. G. Zhong Y ; Yuan A. H ; Yu W. B; He H. P, Surface silylation of mesoporous/macroporous diatomite (diatomaceous earth) and

- its function in Cu (II) adsorption: The effects of heating pretreatment, Microporous and mesoporous materials 170 (2013) 9-19.
- Yuan Y., Zhang N., Tao W., Cao X., et He Y., Fatty acids as phase change materials: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 29 (2014) 482-498.
- Zhang H., Wang X., Wu D., Silica encapsulation of n-octadecane via sol-gel process: a novel microencapsulated phase-change material with enhanced thermal conductivity and performance, J. Colloid Interface 343 (2010) 246-255.
- Zhang Y, Li L, Su H, Huang W, DongX, Binary metal oxide: advanced energy storage materials in supercapacitors, J. mater. Chem. A, 3 (2015) 43-59.
- Zhang Y, Du N, Zhu S, Chen Y, Lin Y, Wu S, Deren Yang, Porous silicon in carbon cages as high-performance lithium-ion battery anode Materials, Electrochimica Acta, 252 (2017) 438-445.
- Zhou D., Zhao C. Y., Tian Y., Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications, Appl Energy 92 (2012) 593-605.

# ***ANNEXE***



## Thermal and microstructural properties of paraffin/diatomite composite

Sihem Benayache<sup>a,b</sup>, Safia Alleg<sup>a,\*</sup>, Alima Mebrek<sup>a,b</sup>, Juan José Suñol<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Magnétisme et Spectroscopie des Solides (LM2S), Département de Physique, Université Badji Mokhtar-Annaba, B.P. 12, Annaba, 23000 Algeria

<sup>b</sup> Research Center in Industrial Technologies CRTI, P.O. Box 64, Cheraga Algiers, Algeria

<sup>c</sup> Dept. De Física, Universitat de Girona, campus Montilivi, 17071, Girona, Spain



### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Diatomite  
Phase change materials  
Composite PCMs  
Thermal properties  
Microstructure

### ABSTRACT

The present work is devoted to the study of the impregnation of both the raw and calcined Algerian diatomite with a mixture of paraffin wax (PW) and liquid paraffin (LP) in order to obtain composite PCMs with a melting temperature below 30 °C and an appropriate latent heat. Structural, microstructural and thermal properties were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT–IR), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The raw diatomite contains many phases such as quartz (hexagonal SiO<sub>2</sub>), tridimite (trigonal SiO<sub>2</sub>), corundum (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, trigonal), CaSO<sub>4</sub> (orthorhombic) and calcite (CaCO<sub>3</sub>, trigonal). After calcination, the main phases are quartz, tridimite, calcite and CaSO<sub>4</sub>. The SEM micrographs show that the PCMs are well impregnated into the diatomite pores. The FT–IR results reveal the absence of chemical interaction between paraffin and diatomite. The paraffin/calcined diatomite composite PCMs exhibits a melting temperature of 28.44 °C and a latent heat of about 56.40 J/g. Due to their thermal reliability and thermal energy storage performance after thermal cycling, the prepared composites PCMs are good candidates for thermal energy storage in buildings.

### 1. Introduction

Thermal insulation and heat storage capacity of building materials are widely considered for the sustainable development of energy-efficient buildings to improve indoor thermal environment, reduce energy consumption and size of air-condition systems [1–3]. Thermal energy storage materials comprise latent heat storage, sensible heat storage and thermal–chemical materials. Latent heat storage materials such as phase change materials (PCMs) have high latent heat storage density and small temperature variation during phase change process [4,5]. Consequently, PCMs can be employed in solar energy storage, industrial waste energy storage and buildings by releasing at night the heat gain during daytime [6]. Many inorganic and organic PCMs and their mixtures as thermal energy storage materials have been studied [7]. Among the organic PCMs, paraffin has attracted a great deal of interest since paraffin has high latent heat, little supercooling, low vapor pressure, good thermal and chemical stability as well as self-nucleating behavior [8–10]. Nonetheless, a liquid leakage problem during solid-liquid change process limits the application of PCMs [11]. Hence, many research works have been devoted to the development of shape-stabilized PCMs by impregnating them into some supporting materials to solve these problems. Among the porous materials that can be used as PCMs stabilization supports, the diatomite.

Diatom silica is a low-cost source of natural nanomaterials due to its availability in large quantities from fossilized diatomite mineral. The diatomite contains principally amorphous silica in addition to small amounts of impurities such as iron, aluminum and calcium oxides [12–20]. According to the large diatoms' structural diversity with 3D frustule architecture, many properties (mechanical, electrical, electrochemical, optical, photonic, hydrogen storage and thermal energy storage) can be modified and tailored with other materials. The diatomite is characterized by a very highly porous microstructure (80–90% pores), low density, high surface area, large adsorption capacity, low thermal conductivity and high melting temperature. It can be used in a wide range of industrial applications such as filtering agent or absorbent pesticides in porous environment, in the purification of water, as abrasive, sound insulator, absorption of dyes and heavy metal ions, in the production of some pharmaceutical syrups, economical and light weight building material for thermal energy storage [21–25]. Diatomite which is known as environment friendly material [13,18], has been used as PCMs stabilization support.

Xu et al. have prepared paraffin/diatomite/multi-wall carbon nanotubes composite with a melting temperature and latent heat values of 27.12 °C and 89.40 J/g, respectively [26]. Sari et al. [27] reported that fatty acids esters can be successfully absorbed by diatomite pores without fatty acid esters leakage during solid-liquid change process.

\* Corresponding author.

E-mail address: [safia.alleg@univ-annaba.dz](mailto:safia.alleg@univ-annaba.dz) (S. Alleg).

**Table 1**  
Chemical compositions of the raw and calcined diatomite.

Constituent	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	L.O.I
Raw diatomite	60.71	16.25	0.40	7.90	0.04	0.25	1.05	1.17	14.65
Calcined diatomite	73.14	15.72	0.36	8.08	0.04	0.16	1.37	1.45	–

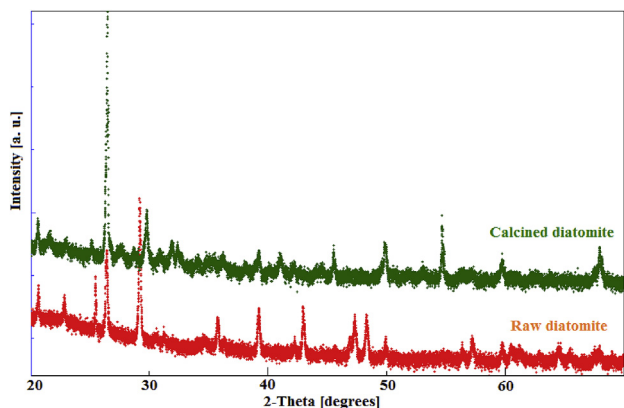


Fig. 1. XRD patterns of the raw and calcined diatomite at 1100 °C for 2 h.

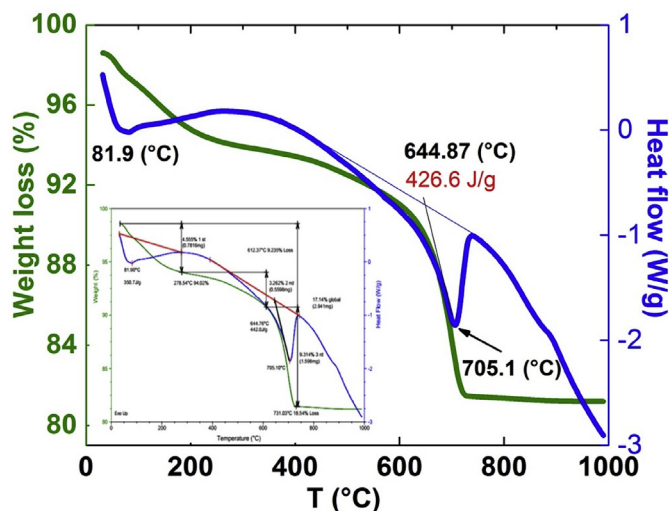


Fig. 2. Thermal analysis (TGA-DSC) curves of the raw diatomite.

Furthermore, polyethylene glycol (PEG)/diatomite composite with a melting temperature of 27.70 °C and latent heat of 87.09 J/g have been prepared [28]. A paraffin/calcined diatomite composite as form-stable PCMs with a melting temperature of 33.04 °C and latent heat of 89.54 J/g, was prepared by the adsorption method [29]. Even though the existence of an infinite diatom species with unique frustule morphologies, only a small fraction with functional diversity and surface chemistry has been explored for energy applications. The energy storage by latent heat in the buildings is one of the promising energy applications of diatoms since the solar energy is the most popular renewable energy resource, clean and abundant. Hence, the energy collected when the sun is shining must be stored for use when there is no

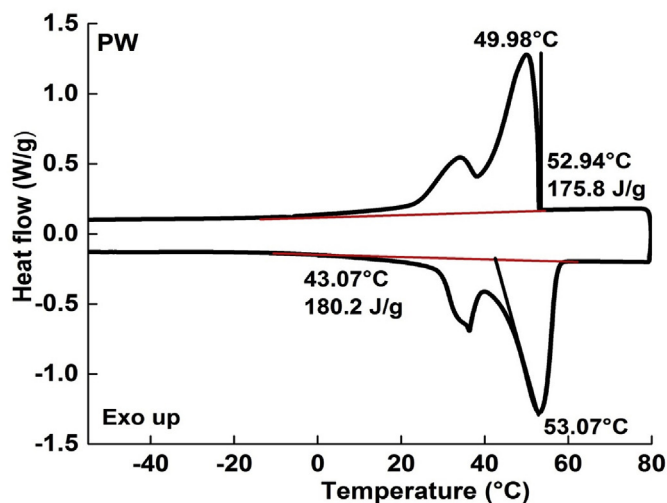
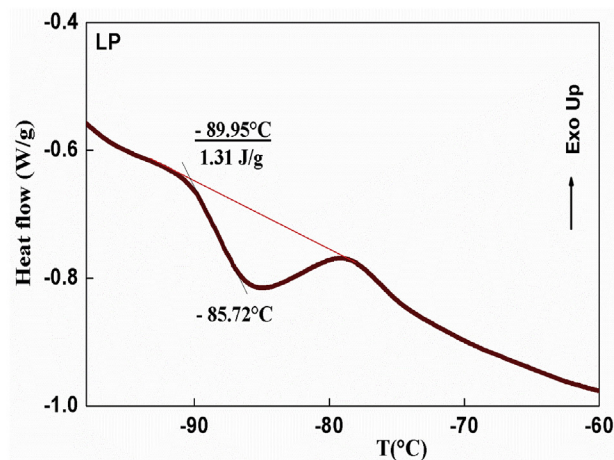


Fig. 3. DSC curves of paraffin wax and liquid paraffin.

sunlight. Nowadays heating and cooling constitutes about 32–33% of the total energy in buildings, consequently, energy efficiency in buildings is a prime objective for energy policy at regional, national and international levels [30]. Although the number of the works that have been performed to prepare the diatomite-based composites PCMs [31–35], the origin of the diatomite and its composition as well as the nature of the PCMs might influence the obtained results. Consequently, the impregnation of both the raw and calcined Algerian diatomite with a mixture of paraffin wax (PW) and liquid paraffin (LP) leads to a melting temperature (~28 °C) lower than those reported in the literature [18,31] in addition to a suitable latent heat. Structure, molecular bonding, microstructure and thermal properties were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry analysis (TGA).

## 2. Materials and methods

### 2.1. Samples preparation

The raw diatomite comes from the Sig deposits in the western region of Algeria. The raw diatomite was crashed into powder and hand milled

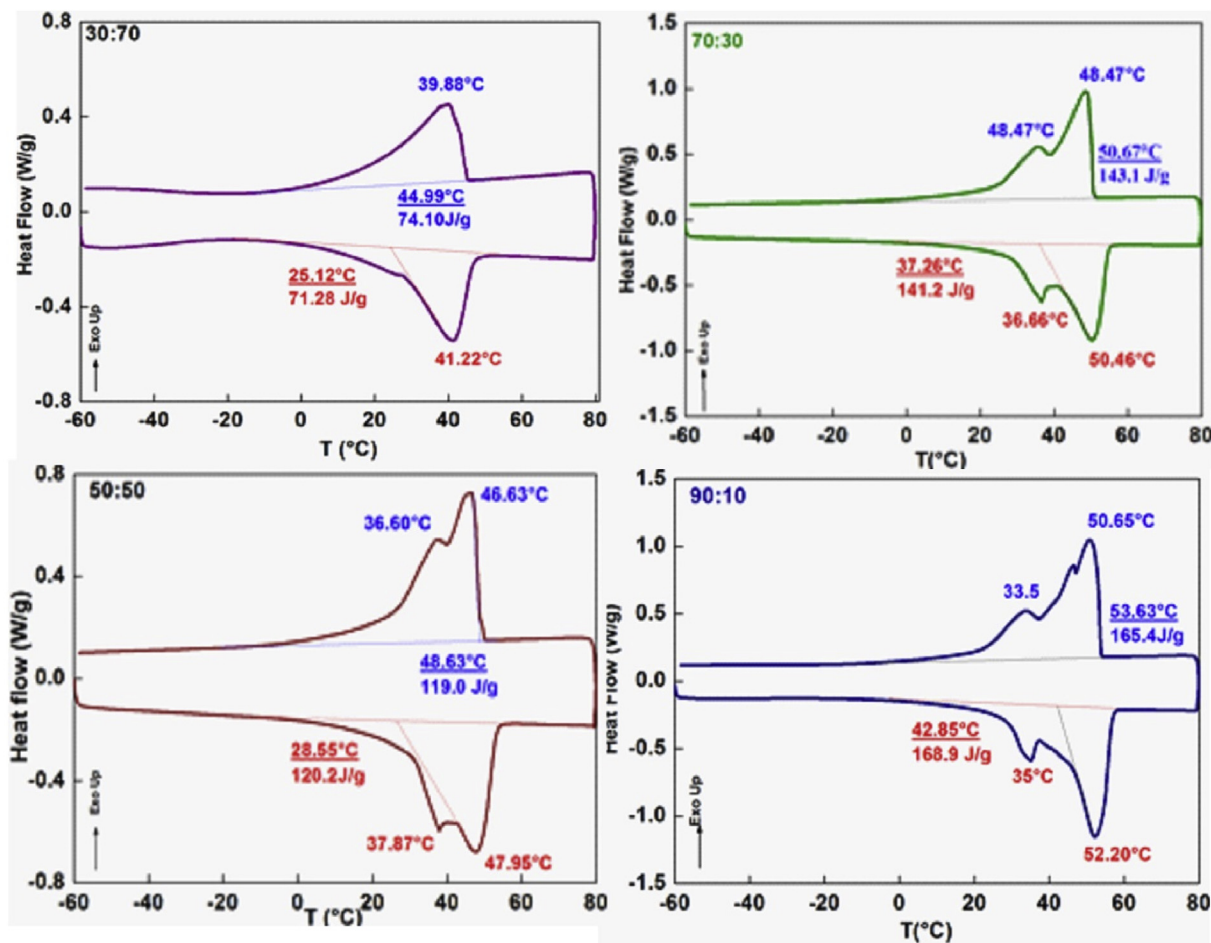


Fig. 4. DSC curves of different proportions of paraffin wax and liquid paraffin mixtures.

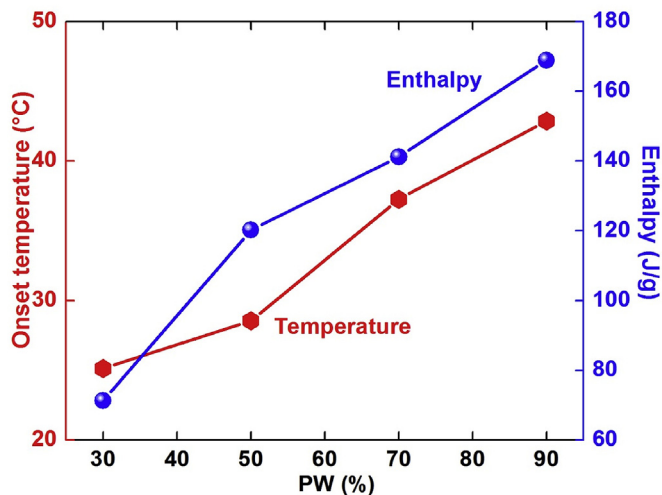


Fig. 5. Evolution of the phase change temperature and latent heat as a function of the LP proportion.

in a mortar agate. The diatomite was calcined at 1100 °C for 2 h in air. The chemical composition of the diatomite reveals that silica (SiO<sub>2</sub>), calcium oxide (CaO) and corundum (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) are the main components, while the calcined diatomite exhibits higher silica content as reported

in Table 1.

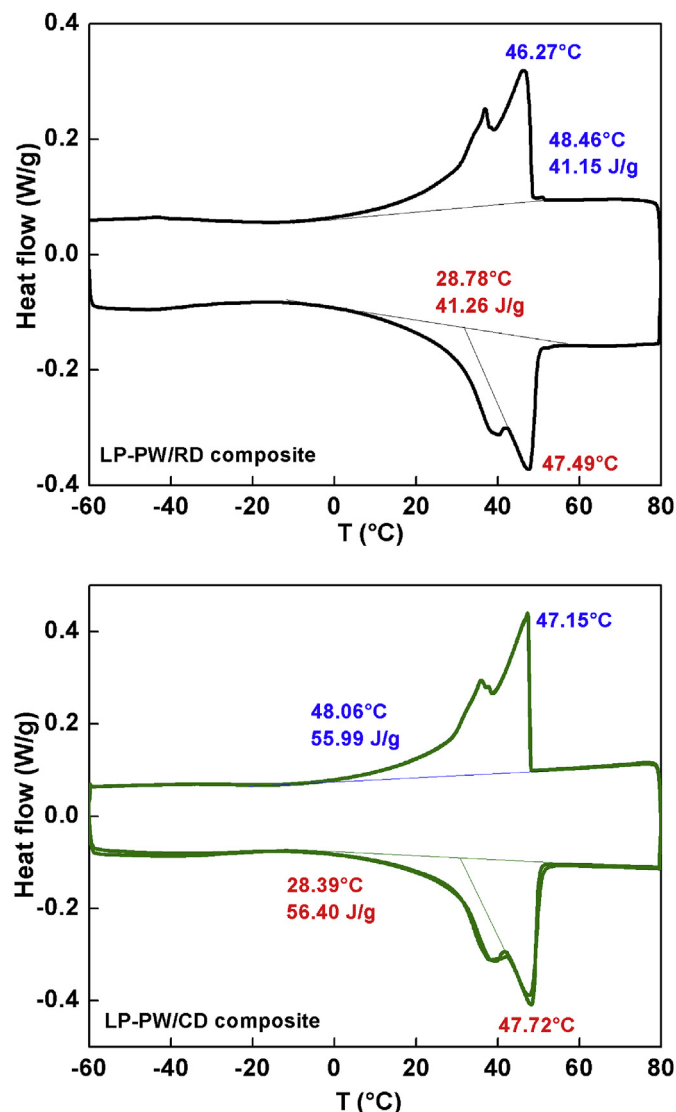
The PCMs were prepared by mixing the paraffin wax (PW) and liquid paraffin (LP) named hereafter PW-LP mixture in different proportions, 90:10, 70:30, 50:50 and 30:70. PW-LP mixture was heated in a water bath at a temperature of 70 °C under regular magnetic stirring, at 300 rpm for 30 min, until their complete melting. PW-LP/diatomite composite PCMs were prepared by mixing both the raw and calcined diatomite with PW-LP mixture in a water bath at a temperature of 80 °C under magnetic stirring, at 300 rpm for 45 min, and then cooled down to room temperature.

### 2.2. Characterization

The diatomite structure was determined by X-ray diffraction using a PanAnalytical Empyrean diffractometer in a ( $\theta$ – $\theta$ ) Bragg Brentano geometry using Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda_{Cu} = 0.154056$  nm). Surface area, pore volume analysis and pore size of the raw diatomite were investigated by the Brunauer–Emmett–Teller (BET) method, by N<sub>2</sub>-adsorption-desorption method with a Micromeritics TriStar II 3020 V1.04 instrument. Sample morphology was performed by means of a scanning electron microscopy (SEM, Zeiss DSM–960 A) operating at a voltage of 20 kV and coupled with energy dispersive X–ray spectroscopy (EDX). Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT–IR) spectra were measured by a Bruker instrument in the frequency range of 4000–400 cm<sup>–1</sup>. Thermogravimetric (TG) analysis was carried out in

**Table 2**  
Thermal properties of PW-LP mixture.

PW:PL	Onset temperature (°C)	Peak temperature (°C)	Latent heat (J/g)
0:100	−89.95	−85.72	1.31
30:70	25.12	41.22	71.28
50:50	28.55	47.95	120.2
70:30	37.26	50.46	141.2
90:10	42.85	52.29	168.9
100:0	43.07	53.07	180.2



**Fig. 6.** DSC curves of paraffin mixture/raw diatomite and paraffin mixture/calced diatomite.

a STD Q600 V20.9 Build 20 instrument at heating rate of 10 °C/min, in the temperature range 30–1200 °C. The melting temperature and latent heat of pure paraffin, paraffin mixture and PW-LP/diatomite composites were determined by means of differential scanning calorimetry (TA instrument DSC Q2000), in the temperature range −80 °C to 100 °C, at a heating/cooling rate of 5 °C/min.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Structure

The XRD patterns of the raw and calcined diatomite are shown in Fig. 1. The appearance/disappearance of some diffraction peaks after calcination can be linked to the phase transformation and/or the phase decomposition as well as the vaporization of some elements. Indeed, the diatomite is a sedimentary rock formed by the accumulation of skeletons of diatoms and composed of fossil remains of diatoms, which are single-celled water plants with silica cell walls. Accordingly, the raw diatomite contains many phase such as trigonal SiO<sub>2</sub> or tridimite, hexagonal SiO<sub>2</sub> (quartz), trigonal α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (corundum), trigonal calcite and orthorhombic CaSO<sub>4</sub>. After calcination, one observes the increase of the peak intensity of the quartz and the reduction of that of calcite with a small shift towards higher 2-Theta angles.

#### 3.2. Thermal analysis

Fig. 2 displays the ATG and DSC scans of the raw diatomite. On heating, the DSC scan reveals the presence of two endothermic peaks at about 81.9 °C ( $\Delta H = 350.7$  J/g) and 705 °C ( $\Delta H = 426.6$  J/g). The first peak which is associated with a weight loss of about 4.55% between 30 and 278.54 °C, can be attributed to the release of diatomite absorbed water. The second endothermic peak can be correlated to a weight loss of about 12.6%. This later can be ascribed to the calcite mineral break down [31]. The stability of the ATG curve above 730 °C can be linked to the absence of the diatomite mass loss. Hence, 1000 °C can be considered as an appropriate calcination temperature for the raw diatomite.

The DSC curves of paraffin wax (PW) and liquid paraffin (LP) are shown in Fig. 3. LP exhibits one endothermic peak with a melting point and latent heat of −89.95 °C and 1.31 J/g, respectively. However, PW shows two endothermic peaks related to the solid-solid (first peak) and solid-liquid (second peak) phase transitions. For the later, the latent heat and the melting point are 180.2 J/g and 43.07 °C, respectively. According to the DSC curves of the PW-LP mixtures (Fig. 4), the phase change temperature values of PW-LP (Fig. 5) increase from 25.12 °C to 42.85 °C with decreasing the proportion of LP from 70% to 10%, respectively. The obtained results are summarized in Table 2. Similar behavior is observed for the latent heat values which increase from 71.28 J/g to 168.9 J/g for an amount of LP from 70% to 10%, respectively. Consequently, 50%LP–50%PW mixture with an onset temperature of 28.55 °C and a latent heat of 120.2 J/g seems to be the most appropriate PCMs for the preparation of the diatomite/PCM composites.

The higher the mass ratio of paraffin mixture to diatomite the larger the latent heat of paraffin/diatomite composite PCMs. However, if excessive paraffin mixture will be impregnated in the pore of diatomite, the leakage of liquid will happen during the phase change process and leads to the shape instability of the paraffin/diatomite composite PCMs. The optimal absorption ratio of paraffin impregnated in raw and calcined diatomite is estimated to be 39.13 wt% and 50.62 wt%, respectively. Thus, the absorption capacity for paraffin mixture of calcined diatomite was higher than that of the raw diatomite. This is due to the absorption capacity of diatomite which is improved by calcination.

Thermal properties of PW-LP/raw diatomite PCMs and PW-LP/calced diatomite PCMs obtained from DSC curves (Fig. 6) are summarized in Table 3. The phase-transition or melting temperature of paraffin mixture/raw diatomite is about 28.78 °C, and the latent heat is 41.26 J/g. Besides, the phase transition temperature of paraffin mixture/calced diatomite is 28.44 °C, and its latent heat is about 56.40 J/g. The phase transition temperature of the PW-LP/raw diatomite composite

**Table 3**

Comparison of the phase change temperature and latent heat with those reported for some composite PCMs in the literature.

Composite PCMs	Phase change temperature (°C)	Latent heat (J/g)	Reference
Paraffin mixture/raw diatomite	28.78	41.26	Present work
Paraffin mixture/calcined diatomite	28.39	56.40	Present work
Paraffin/DP	41.11	70.51	[31]
Capric-lauric acid fire retardant (45-55 wt %)/gypsum	17.00	28.00	[36]
Capric-myristic acid (20 wt %)/VMT	19.80	27.00	[37]
Capric-myristic acid/VMT/2 wt % EG	19.70	26.90	[37]
Capric-stearic acid/gypsum	23.84	48.97	[38]
Binary Fatty acid/diatomite	16.74	66.81	[35]
Polyethylene glycol (PEG)/diatomite	27.70	87.09	[28]
PEG/cement (25/75 wt %)	24.33	23.90	[39]
Capric-palmitic acid/Attapulgite (35/65 wt %)	21.70	48.20	[40]
Binary paraffin blends/opal	24.91	59.04	[41]
Paraffin/diatomite	36.55	53.15	[18]

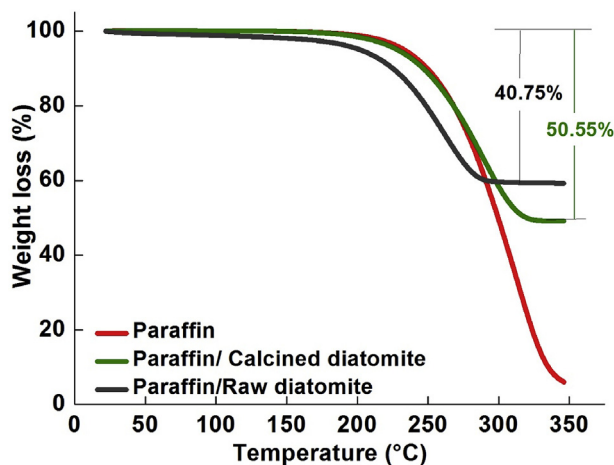


Fig. 7. TGA curves of the paraffin mixture and prepared composite PCMs.

PCMs increases slightly, and the latent heat decreases to 34.32% compared to the thermal properties of paraffin mixture. While, the phase transition temperature of PW-LP/calcined diatomite composite PCMs decreases slightly and the latent heat decreases to about 46.92%. Hence, the decrease of the latent heat of the PCMs/diatomite composites can be linked to the reduction of the percentage of the paraffin mixture in the composites PCMs [36]. In comparison with paraffin mixture/raw diatomite, the latent heat value of paraffin mixture/calcined diatomite is significantly higher. This later can be attributed to the enhancing absorption capacity of diatomite by calcination. The obtained results are comparable to those reported in the literature (Table 3). One notes that the prepared composite PCMs in this study have higher latent heat compared to those of some composite PCMs. Consequently, the prepared composite PCMs are suitable for building application.

Thermal stability of paraffin mixture, paraffin mixture/raw diatomite and paraffin mixture/calcined diatomite composite PCMs were studied by thermal gravimetric analysis (TGA) as shown in Fig. 7. It can be seen that the degradation of paraffin mixture/raw diatomite composite PCM between 20 and 200 °C can be ascribed to the dehydration of diatomite. In addition, the rapid weight loss occurs at 246 °C, 223 °C, 237 °C, respectively, for PW-LP, PW-LP/raw diatomite and PW-LP/calcined diatomite composite PCMs. The weight loss can be related to the paraffin evaporation [5]. The rapid weight loss of PW-LP/diatomite composite PCMs compared to that of PW-LP can be attributed to the difference in the physical behavior between the free paraffin and the confined paraffin in the diatomite pores [17]. Moreover, it is observed that there is no thermal decomposition within 100 °C and 178 °C for

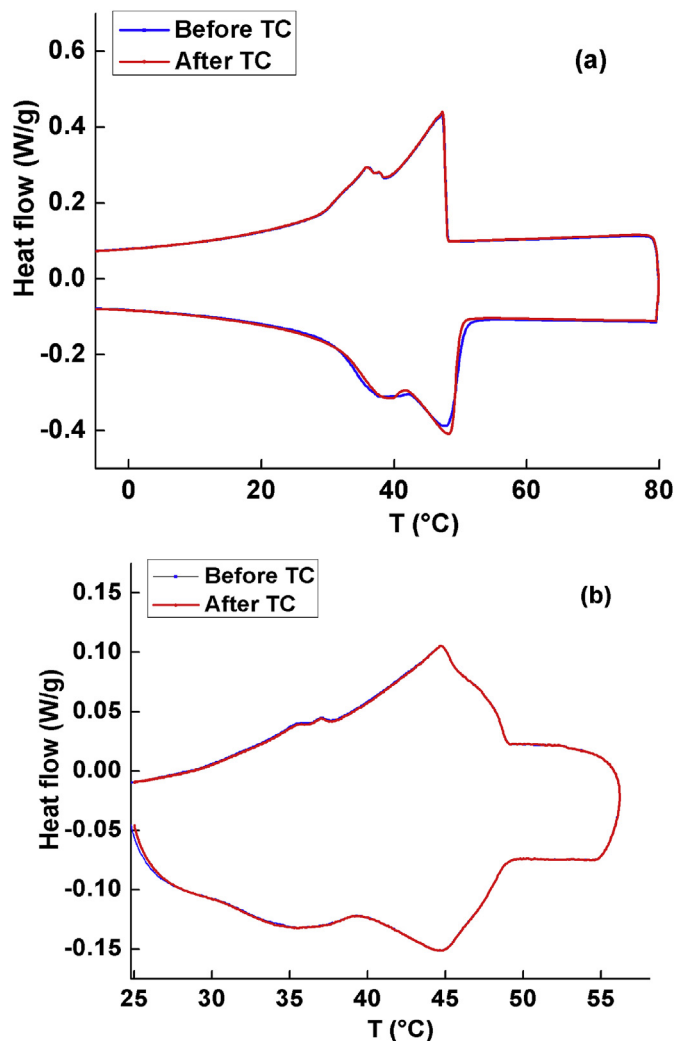


Fig. 8. DSC curves of PW-LP/calcined diatomite composite before and after thermal cycling with different conditions.

PW-LP/raw diatomite and PW-LP/calcined diatomite composite PCMs, respectively. It implies that the fabricated composite PCMs have good thermal stability.

Thermal reliability and thermal energy storage performance of the prepared composite PCMs is required over a great number of melting and freezing cycling. Consequently, 200 melting/freezing cycles were conducted on the prepared PW-LP/calcined diatomite composite PCMs

by using two tests at different thermal cycling conditions. The first test is conducted on a DSC Q2000, in the temperature range  $-5^{\circ}\text{C}$  to  $80^{\circ}\text{C}$  under nitrogen atmosphere, at a heating/cooling rate of  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (Fig. 8a), and the second test is performed on a DSC131 evo Setaram between  $20$  and  $60^{\circ}\text{C}$ , at a heating/cooling rate of  $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , under argon atmosphere (Fig. 8b). For the second test, the temperature range is similar to the one at which the prepared composites can be subjected during their applications in the building materials in the southern regions where the temperature is high. The DSC curves before and after thermal cycling (TC) are shown in Fig. 8. For the first TC test, the melting and freezing temperatures of the composite CD/PCMs are  $28.31^{\circ}\text{C}$  and  $47.94^{\circ}\text{C}$ , respectively, and the latent heats of melting and freezing were measured as  $56.4\text{ J/g}$  and  $56.32\text{ J/g}$ . For the second TC test, the melting and freezing temperatures of the composite CD/PCMs are  $25^{\circ}\text{C}$  and  $49.3^{\circ}\text{C}$ , respectively, and the latent heats of melting and freezing were measured as  $50.5\text{ J/g}$  and  $50.3\text{ J/g}$ . Hence, the composites PCMs show small temperature variation during phase changes process for each test but a slight difference between the two tests. This later might be attributed to the cycling conditions and/or to the variation of the PCMs amount in the samples. According to the obtained results, one concludes that the prepared composites exhibit good thermal reliability.

### 3.3. Morphology and EDX analysis

Fig. 9 shows the microstructure of raw and calcined diatomite. It

can be seen that the diatomite exhibits a diversity of diatom species with unique frustule morphologies and organized 3D frustule architecture such as discs, pinnate and tubular (Fig. 9a). In addition, diatoms have a particular cellular microstructure and porosity. One notices that the frustule surfaces are partly masked by the impurities. Fig. 9b reveals that the impurities have been removed and reduced after calcination. The pores show a microstructure with uniform, hexagonal and/or circular shape (Fig. 9c–d). The pore mean diameter, specific area and total pore volume are  $2.5\text{ }\mu\text{m}$ ,  $36.04\text{ m}^2/\text{g}$  and  $0.23\text{ cm}^3/\text{g}$ , respectively. Fig. 10 displays the morphologies of the PW-LP/raw diatomite and PW-LP/calcined diatomite composite PCMs. As can be seen, the pores are filled with PCMs. Moreover, one observes that the structure of PW-LP/calcined diatomite composite PCM is denser than that of PW-LP/raw diatomite composite PCM, due to the higher absorption capacity of the paraffin in the purified diatomite.

The EDX analysis of the raw diatomite reveals that the main elements are the carbon, oxygen, silicon and calcium (Table 4). Also, the elemental composition exhibits small fluctuations from one zone to another.

### 3.4. FT-IR analysis

The FT-IR spectroscopy analysis was used to investigate the chemical compatibility between the paraffin mixture and diatomite. FT-IR spectra of raw diatomite, calcined diatomite, PW-LP/raw diatomite and PW-LP/calcined diatomite composite PCMs are shown in Fig. 11. For

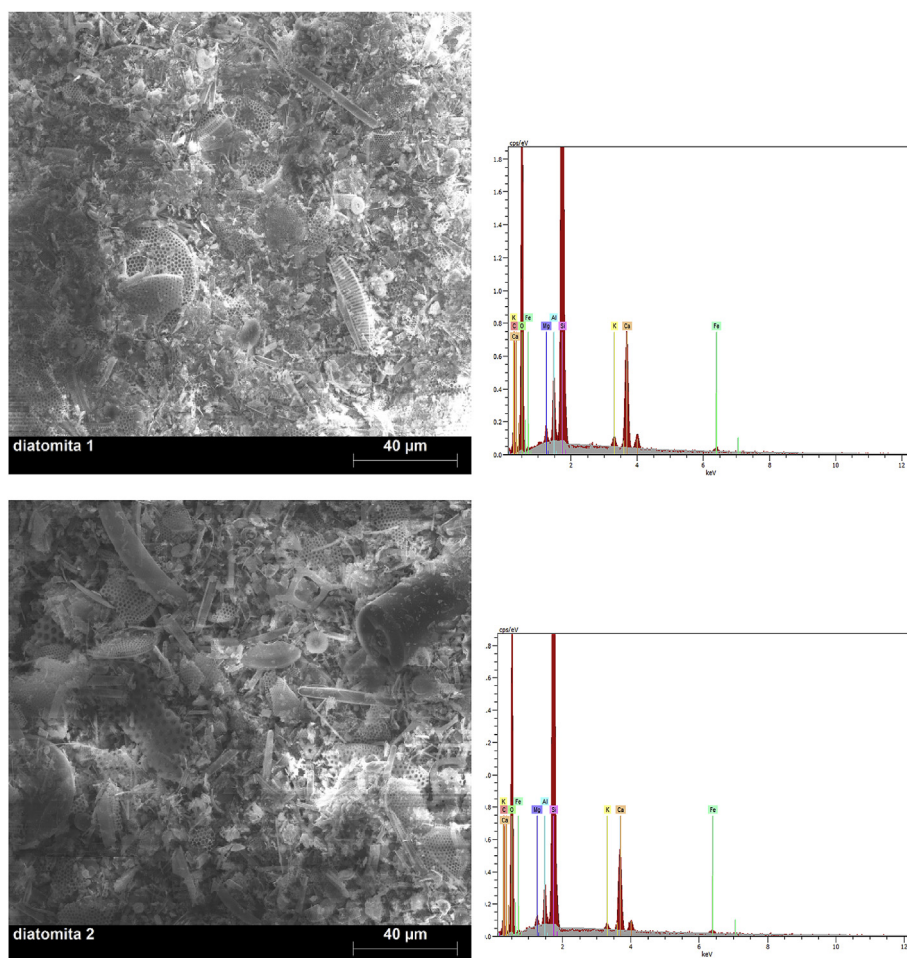


Fig. 9. SEM morphologies of the: (a) raw diatomite, (b) calcined diatomite, (c and d) porous structure and pores in the diatom frustule after calcination.

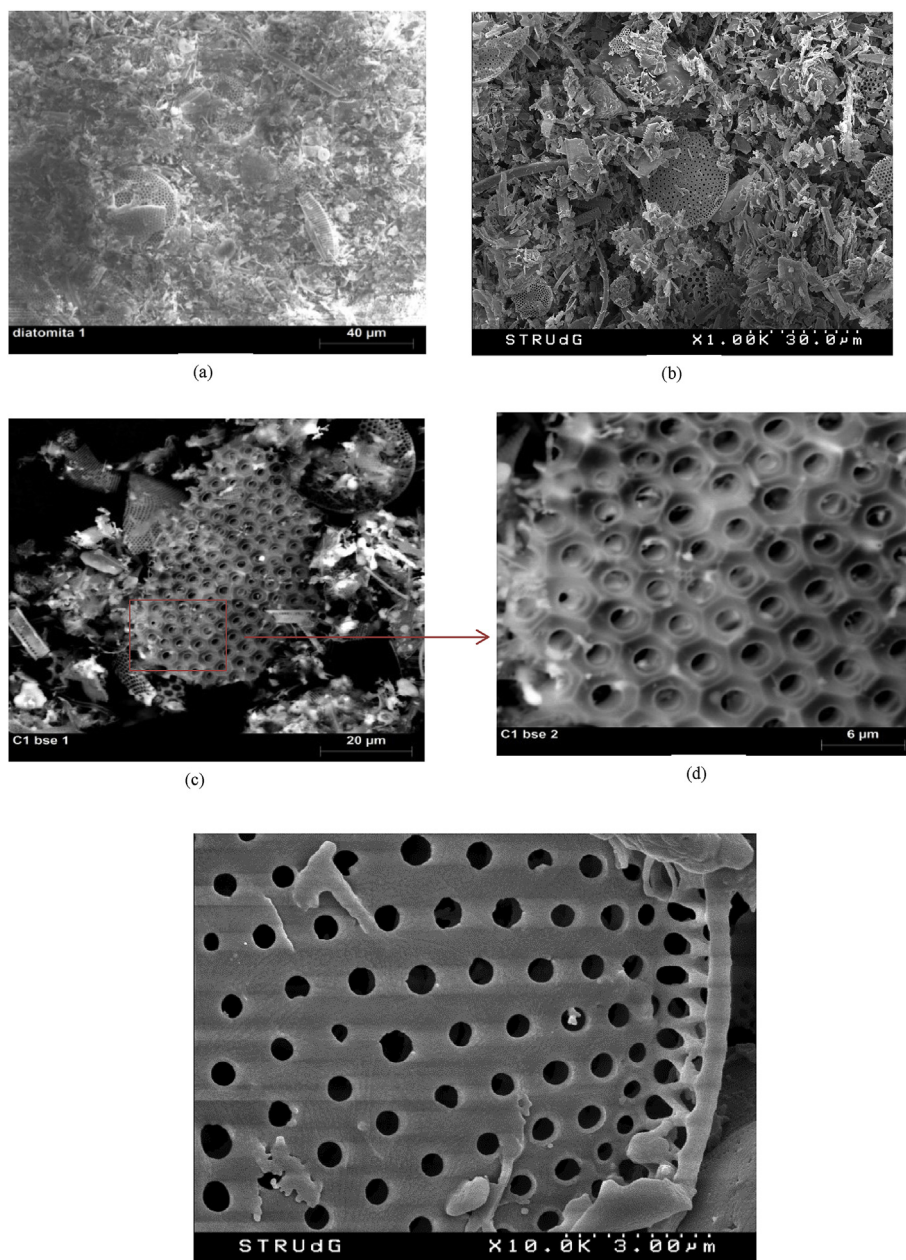


Fig. 9. (continued)

both raw and calcined diatomite, the observed bands at  $1082\text{ cm}^{-1}$  and  $794\text{ cm}^{-1}$  can be attributed to the stretching vibration of Si-O-Si and stretching vibration of Si-OH, respectively [6,18]. Moreover, the absorption band at  $872\text{ cm}^{-1}$  can be related to binding vibration of  $\text{CO}_3^{-2}$  from calcite in diatomite. The peak located at  $3600\text{ cm}^{-1}$  can be ascribed to the water group. Indeed, it disappears after calcination of the diatomite. The paraffin peaks at  $2849\text{ cm}^{-1}$  and  $2914\text{ cm}^{-1}$  can be related to the symmetric stretching vibration of C-H and C-H asymmetric stretching vibration, respectively. Furthermore, the peaks at  $1461\text{ cm}^{-1}$  can be linked to binding vibration of  $-\text{CH}_2$  and  $-\text{CH}_3$  [17], while the peak at  $723\text{ cm}^{-1}$  can be related to rocking vibration of  $-\text{CH}_2$ . The absorption bands of paraffin are also observed in the spectrum of PW-LP/raw diatomite and PW-LP/diatomite composite PCMs, in addition to the peaks of diatomite. The presence of both paraffin and diatomite peaks in the FT-IR spectra of composite PCMs confirms the absence of any chemical interaction between paraffin and diatomite. The

physical impregnation of paraffin in the diatomite pores is due to the capillary effect and surface tension forces [18].

#### 4. Conclusion

Thermal energy storage properties of paraffin/diatomite composite shape-stabilized PCMs are reported. The melting temperature and the latent heat of the optimized PCM from 50%PW and 50%LP are  $28.55\text{ }^\circ\text{C}$  and  $120.2\text{ J/g}$ , respectively. The mass ratio of PCMs impregnated in raw and calcined diatomite is about 39.13 wt% and 50.62 wt%, respectively. SEM observations indicated that the paraffin is well incorporated into the diatomite pores. The absorption of paraffin in raw and calcined diatomite is physical as revealed by the FT-IR spectra. The melting temperature and latent heat values of the PW-LP/calcined diatomite composite are  $28.44\text{ }^\circ\text{C}$  and  $56.4\text{ J/g}$ , respectively. Due to the small latent heat and temperature variations during phase change process

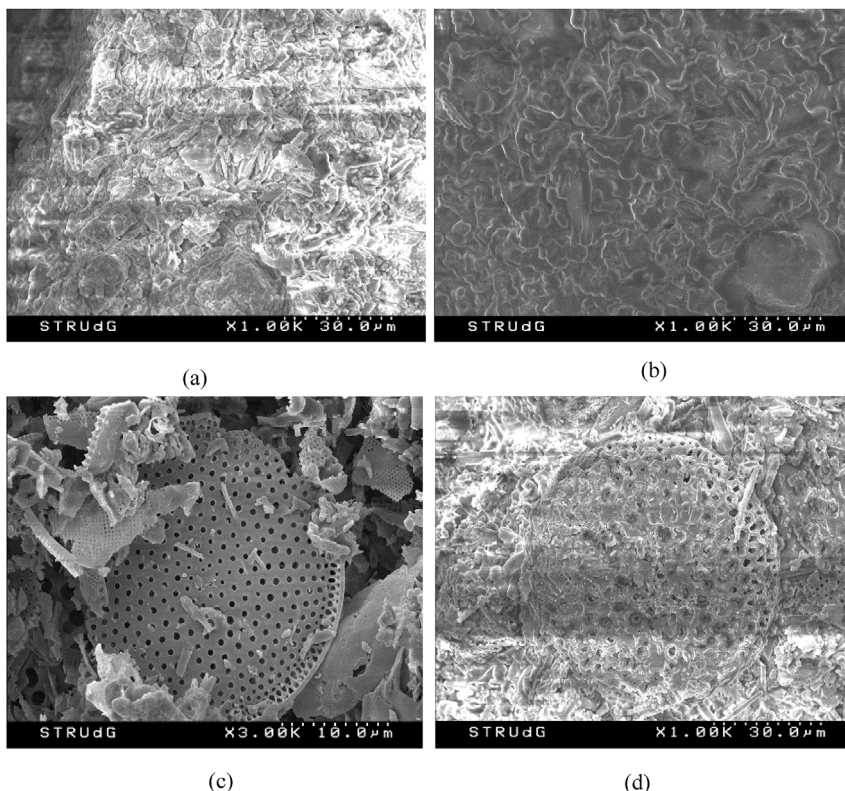


Fig. 10. SEM morphologies of: (a) PW-LP/raw diatomite composite PCM; (b) PW-LP/calcined diatomite composite PCM; (c) calcined diatomite before; and (d) after paraffin mixture impregnation.

Table 4  
EDX analysis of the raw diatomite.

Element	C	O	Mg	Al	Si	K	Na	Cl	Ca	Fe
Zone 1	8.14	53.93	0.65	2.20	25.73	0.53	–	–	8.17	0.65
Zone 2	4.14	53.99	0.55	1.84	30.18	0.41	–	–	8.07	0.82
Zone 3	7.11	50.69	0.15	0.92	30.28	–	0.04	0.09	10.49	0.24
Mean	6.46	52.87	0.45	1.65	28.73	0.47	0.04	0.09	8.91	0.57

after thermal cycling, the prepared composite PCM shows thermal reliability and thermal energy storage performance. Consequently, the composite PCMs are good candidates for thermal energy storage in buildings.

Acknowledgments

Financial support from the ATRST-DGRSDT Algeria is acknowledged, PNR thématique project: Pro Thème/74/2015.

References

- [1] J.M. Martinez-Duart, J. Hernandez-Moro, S. Serrano-Calle, R. Gomez-Calvet, M. Casanova-Molina, New frontiers in sustainable energy production and storage, *Vacuum* 122 (Part B) (2015) 369–375.
- [2] R. Weber, V. Dorer, Long-term heat storage with NaOH, *Vacuum* 82 (7) (2008) 708–716.
- [3] B. Chang, L. Zhong, M. Akinc, Low cost composites for vacuum insulation core material, *Vacuum* 131 (2016) 120–126.
- [4] Z. Chen, F. Shan, L. Cao, G. Fang, Preparation and thermal properties of n-octadecane/molecular sieve composites as form-stable thermal energy storage materials for buildings, *Energy Build.* 49 (2012) 423–428.
- [5] D. Zhou, Cy Zhao, Y. Tian, Review on thermal energy storage with phase change materials (PCM) in building applications, *Appl. Energy* 92 (2012) 593–605.
- [6] A. Pasupathy, R. Velraj, R.V. Seeniraj, Phase change material-based building architecture for thermal management in residential and commercial establishments, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 12 (2008) 39–64.
- [7] A. Abhat, Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials, *Sol. Energy* 30 (1983) 313–332.
- [8] B. Zalba, J.M. Marin, L.F. Cabeza, H. Mehling, Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and application, *Appl. Therm. Eng.* 23 (2003) 251–283.
- [9] S. Himran, A. Suwono, G.A. Mansoori, Characterization of alkanes and paraffin waxes for application as phase change energy storage medium, *Energy Sources* 16 (1994) 117–128.
- [10] B. He, F. Setterwall, Technical grade paraffin waxes as phase change materials for cool storage and cool storage systems capital cost estimation, *Energy Conversion*

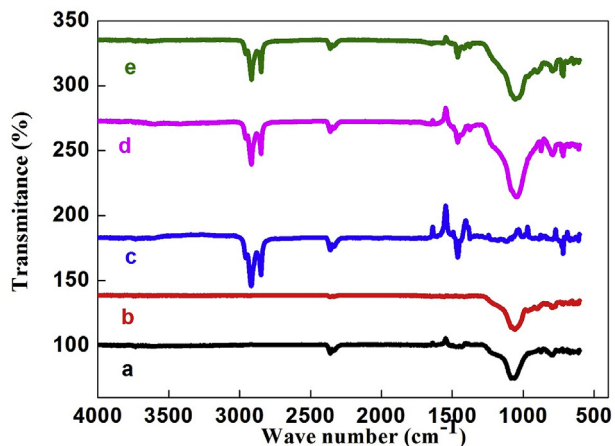


Fig. 11. FT-IR spectra of the: (a) raw diatomite, (b) calcined diatomite, (c) PW-LP, (d) PW-LP/raw diatomite composite PCM and (e) PW-LP/calcined diatomite composite PCM.

- and Management 43 (2002) 1709–1723.
- [11] Z. Zhang, G. Wang, X. Fang, X. Liu, Thermal energy storage cement mortar containing n-octadecane/expanded graphite composite phase change material, *Review Energy* 50 (2013) 670–675.
- [12] M. Bariana, M.S. Aw, M. Kurkuri, D. Losic, Tuning drug loading and release properties of diatom silica microparticles by surface modifications, *Int. J. Pharm.* 443 (2013) 230–241.
- [13] E.L. Aksakal, I. Angin, T. Oztas, Effects of diatomite on soil physical properties, *Catena* 88 (2012) 1–5.
- [14] Shu-Cui Ma, Zhi-Gang Wang, Ji-Lin Zhang, De-Hui Sun, Gui-Xia Liu, Detection analysis of surface hydroxyl active sites and simulation calculation of the surface dissociation constants of aqueous diatomite suspensions, *Appl. Surf. Sci.* 327 (2015) 453–461.
- [15] D. Liu, W. Yuan, P. Yuan, W. Yu, D. Tan, H. Liu, H. He, Physical activation of diatomite-templated carbons and its effect on the adsorption of methylene blue (MB), *Appl. Surf. Sci.* 282 (2013) 838–843.
- [16] T. Qian, J. Li, X. Min, Y. Deng, W. Guan, L. Ning, Diatomite: a promising naturel candidate as Carrier material for low, middle and high temperature phase change material, *Energy Convers. Manag.* 98 (2015) 34–45.
- [17] M.S. Aw, S.S. Simovic, Y. Yu, J. Addai-Mensah, D. Losic, Porous silica microshells from diatoms as biocarrier for drug delivery applications, *Powder Technol.* 223 (2012) 52–58.
- [18] Y. Konuklu, O. Ersoy, O. Goke, Easy and industrially impregnation process for preparation of diatomite-based phase change material nanocomposites for thermal energy storage, *Appl. Therm. Eng.* 91 (2015) 759–766.
- [19] H. Hadjar, B. Hamdi, M. Jaber, J. Brendlé, Z. Kessaissia, H. Balard, J.B. Donnet, Elaboration and characterisation of new mesoporous materials from diatomite and charcoal, *Microporous Mesoporous Mater.* 107 (2008) 219–226.
- [20] N. Inchaurreondo, J. Font, C.P. Ramos, P. Haure, Naturel diatomites: efficient green catalyst for Fenton-like oxidation of Orange II, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 481–494.
- [21] S.G. Jeong, J. Jeon, J.H. Lee, S. Kim, Optimal preparation of PCM/diatomite composites for enhancing thermal properties, *Int. J. Heat Mass Tran.* 62 (2013) 711–717.
- [22] B. Bahramian, F.D. Ardejani, V. Mirkhani, K. Badii, Diatomite-supported manganese Schiff base: an efficient catalyst for oxidation of hydrocarbons, *Appl. Catal. Gen.* 345 (2008) 97–103.
- [23] X.L. Miao, M.F. Zhu, Y.G. Li, Q.H. Zhang, H.Z. Wang, Synthesis of dental resins using diatomite and nano-sized SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>, *Prog. Nat. Sci.: Met. Mater. Int.* 22 (2012) 94–99.
- [24] A. Sari, A. Bicer, Thermal energy storage properties and thermal reliability of some fatty acid esters/building material composites as novel form-stable PCMs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* 101 (2012) 114–122.
- [25] T. Nomura, N. Okinaka, T. Akiyama, Impregnation of porous material with phase change material for thermal energy storage, *Mater. Chem. Phys.* 115 (2009) 846–850.
- [26] B. Xu, Z. Li, Paraffin/diatomite/multi-wall carbon nanotubes composite phase change material tailor-made for thermal energy storage cement based composites, *Energy* 72 (2014) 371–380.
- [27] A. Sari, A. Karaipekli, Fatty acid esters-based composite phase change materials for thermal energy storage in building, *Appl. Therm. Eng.* 37 (2012) 208–216.
- [28] S. Caraman, A. Karaipekli, A. Sari, A. Biçer, Polyethylene glycol (PEG)/diatomite composite as a novel form-stable phase change material for thermal energy storage, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* 95 (2011) 1647–1653.
- [29] Z. Sun, Y. Zhang, S. Zheng, Y. Park, R.L. Frost, Preparation and thermal energy storage properties of paraffin/calcined diatomite composites as form-stable phase change materials, *Thermochim. Acta* 558 (2013) 16–21.
- [30] L. Perez-Lombard, J. Ortiz, C. Pout, A review on buildings energy consumption information, *Energy Build.* 40 (2008) 394–398.
- [31] B. Xu, Z. Li, Paraffin/diatomite composite phase change material incorporated cement-based composite for thermal energy storage, *Appl. Energy* 105 (2013) 229–237.
- [32] N. Zhang, Y. Yuan, X. Cao, Y. Du, Z. Zhang, Y. Gui, Latent heat thermal energy storage systems with solid–liquid phase change materials: a review, *Adv. Eng. Mater.* 1700753 (2018) 1–30.
- [33] X. Li, J.G. Sanjayan, J.L. Wilson, Fabrication and stability of form-stable diatomite/paraffin phase change material composites, *Energy Build.* 76 (2014) 284–294.
- [34] S.S. Ibrahim, A.Q. Selim, Heat treatment of naturel diatomite, *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 48 (2012) 413–424.
- [35] M. Li, H. Kao, Z. Wu, J. Tan, Study on preparation and thermal property of binary fatty acid and the binary fatty acids/diatomite composite phase change materials, *Appl. Energy* 88 (2011) 1606–1612.
- [36] D.W. Hawes, D. Feldman, D. Banu, Latent heat storage in building materials, *Energy Build.* 20 (1993) 77–86.
- [37] A. Karaipekli, A. Sari, Capric-myristic acid/vermiculite composite as form-stable phase change material for energy storage, *Sol. Energy* 83 (2009) 323–332 D.
- [38] A. Sari, A. Karaipekli, K. Kaygusuz, Capric acid and stearic acid mixture impregnated with gypsum wall board for low-temperature latent heat thermal energy storage, *Int. J. Energy Res.* 32 (2008) 154–160.
- [39] H. Li, G.Y. Fang, Experimental investigation on the characteristics of polyethylene glycol/cement composites as thermal energy storage materials, *Chem. Eng. Technol.* 33 (2010) 1650–1654.
- [40] M. Li, Z. Wub, H. Kao, Study on preparation, structure and thermal energy storage property of capricepalmitic acid/attapulgit composite phase change materials, *Appl. Energy* 88 (2011) e31323125.
- [41] Z. Sun, W. Kong, S. Zheng, R.L. Frost, Study on preparation and thermal energy storage properties of binary paraffin blends/opal shape-stabilized phase change materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* 117 (2013) 400–407.