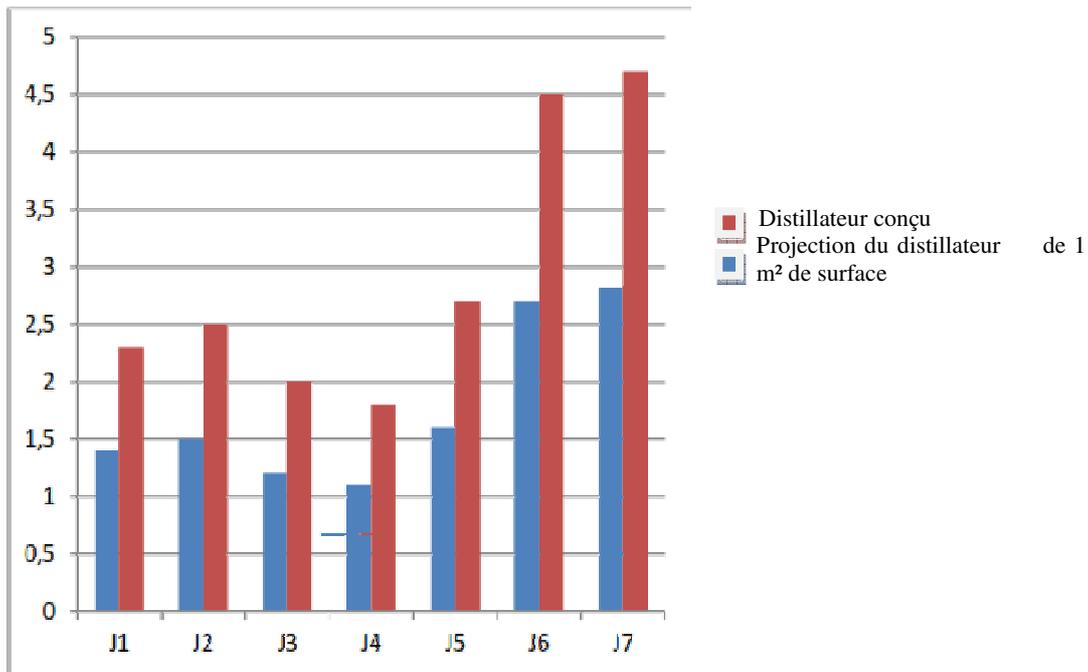


**2.1.2 Distillateur solaire avec Bac + PE :**

Les tests expérimentaux du distillateur solaire avec Bac + PE ont été réalisés durant le mois de Mai 2012. Pour bien expliquer ses tests, on donne tout d’abord la production journalière d’eau distillée par le distillateur solaire, puis on prendra chaque jour à part et on présentera plus d’interprétations sur les tests.

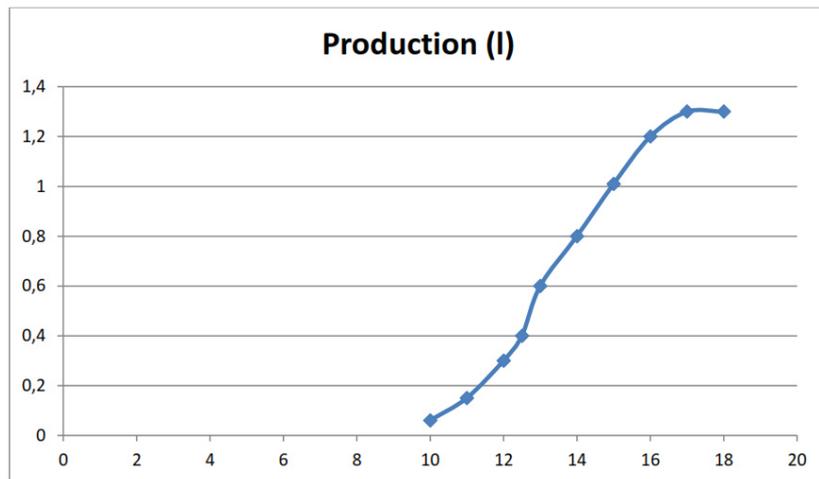
La production journalière d’eau distillée durant sept jours d’expérimentation (les jours sont numérotés de 1 à 7) est donnée par la **figure 21**.



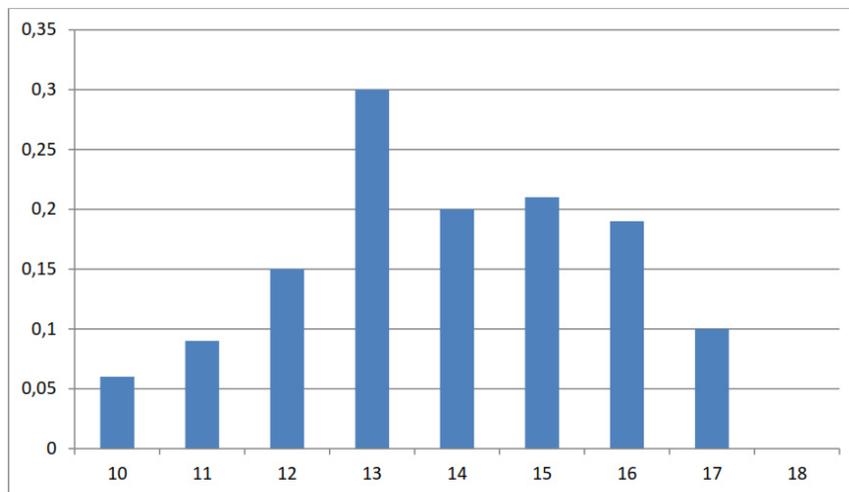
**Figure 21 :** Production d’eau distillée (en litre) du distillateur solaire à canaux en fonction du nombre de jours testés

L’histogramme de la **figure 21** représente la production journalière réelle d’eau distillée du distillateur solaire conçu et sa projection si la surface était de 1 m<sup>2</sup> pour pouvoir comparer avec la production d’autres distillateurs solaires dans le monde. On constate que la quantité d’eau distillée est assez importante pour ce qui est de la distillation solaire, surtout durant le 6<sup>ème</sup> et 7<sup>ème</sup> jour. En effet 2,82 litres (4,7 litres/m<sup>2</sup>) est une bonne production comparativement à d’autres distillateurs solaires conçus dans le monde, et surtout avec les premiers tests faits en 2011. On fait remarquer que durant tous les tests, le distillateur solaire étudié avait toujours la même position presque horizontale pour qu’on puisse l’utiliser comme Distillateur plan (stagnation de la solution dans l’absorbeur). Pour avoir plus d’interprétations sur les expériences réalisées, chaque jour va être traité à part.

- **Test du jour 1 (19/05/2012) :** On constate que la production d’eau distillée de la journée change avec le temps (**figures 22 et 23**) et qu’elle augmente d’une façon significative entre 12h 00 et 16h 00.



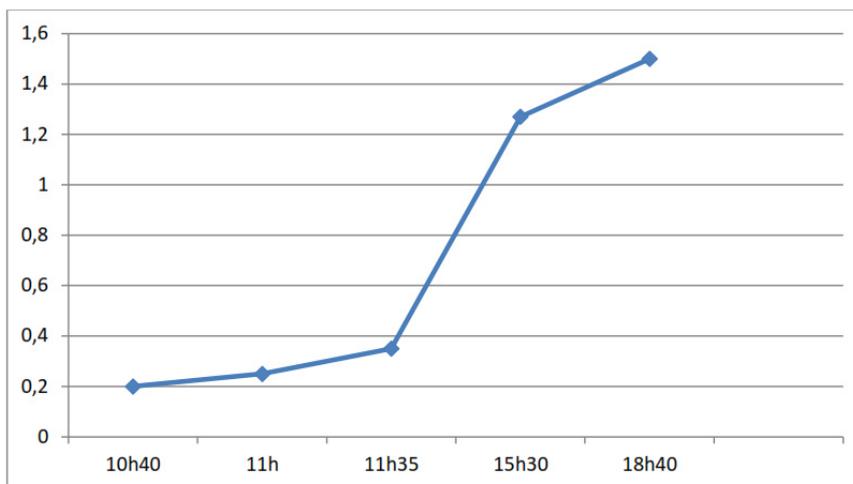
**Figure 22 :** Production d'eau distillée (l) durant la journée du 19/05/2012



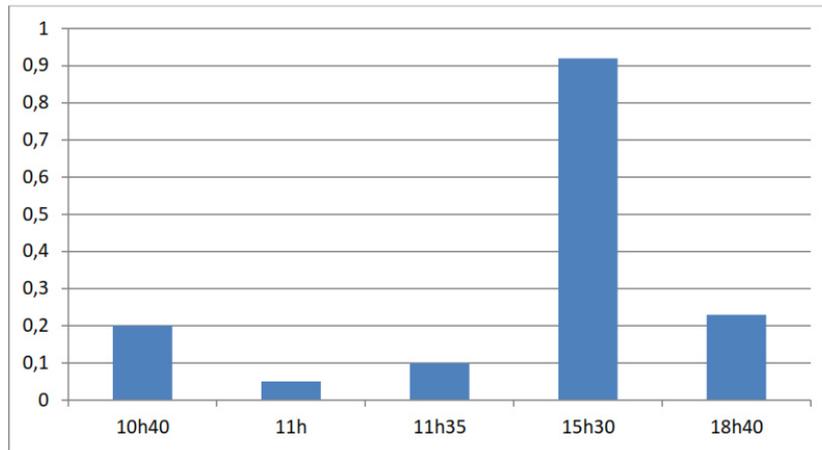
**Figure 23 :** Production horaire d'eau distillée (l) de la journée du 19/05/2012

Ce changement de production est dû essentiellement au changement climatique.

🚧 **Test du jour 2 (20/05/2012) :** On constate que la production d'eau distillée du Jour 2 est supérieure à celle du Jour 1 de 0,2 litre (**figures 24 et 25**).



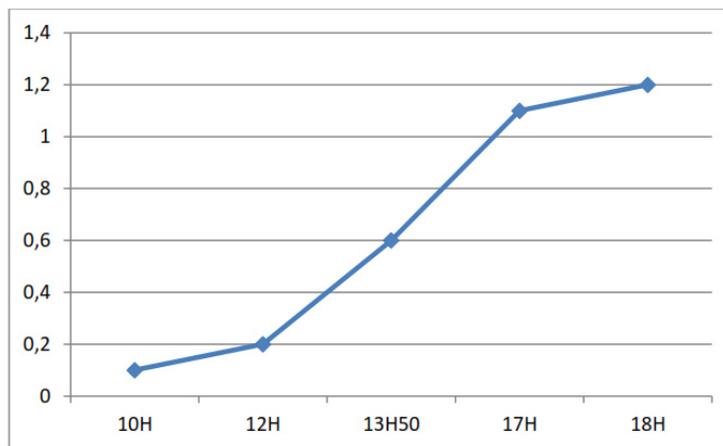
**Figure 24 :** Production d'eau distillée (l) durant la journée du 20/05/2012



**Figure 25 :** Production horaire d'eau distillée (l) de la journée du 20/05/2012

Cette petite augmentation de la production est dû ou bien à l'augmentation de la quantité d'eau qui a séjourné dans le distillateur durant Jour 2 (6 litres) par rapport au Jour 1 (5 litres) et aux variations des paramètres météorologiques.

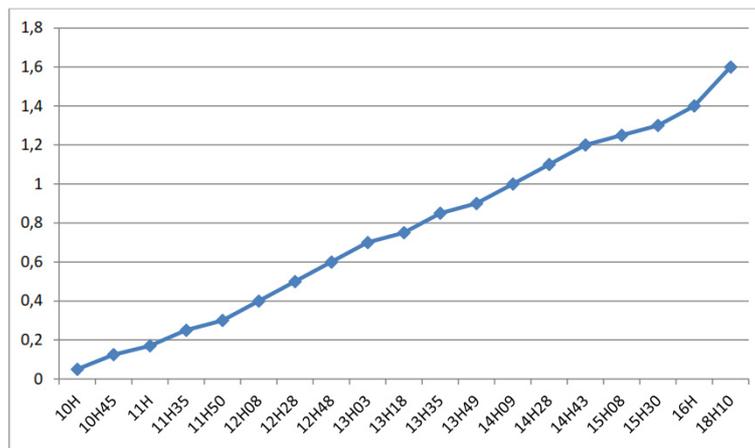
**✚ Test du jour 3 (21/05/2012):** Malgré le fait que le ciel n'était pas dégagé, le test a été réalisé pour mieux cerner les performances du distillateur dans les différentes conditions atmosphériques. Comparativement au rendement de Jour 1 (1,3 l) et de Jour 2 (1,5 l), la production de Jour 3 (1,2 l) est assez appréciable (**figure 26**).



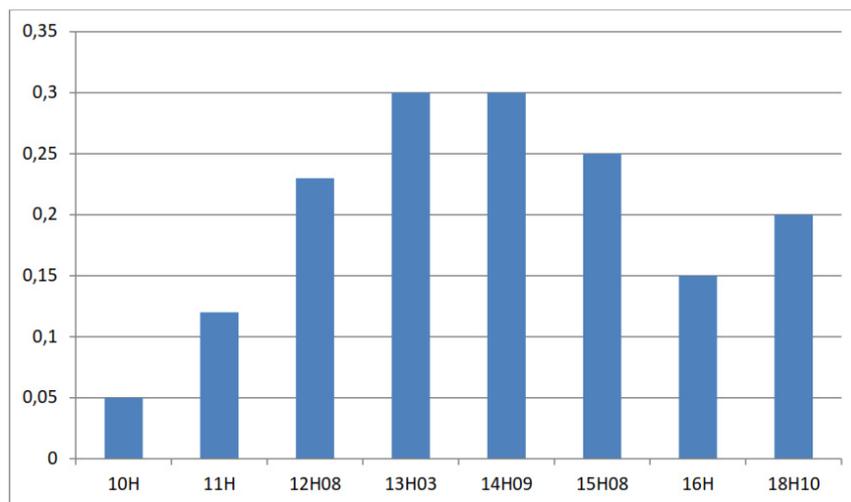
**Figure 26 :** Production d'eau distillée (l) durant la journée du 21/05/2012

Il y a une chute brutale de la radiation solaire entre 10h 30 et 12h 30 (passage de nuages). Cette période est le moment idéal pour le chauffage et l'évaporation de l'eau dans le bac (parce que le soleil est presque au-dessus du distillateur). Cette chute de la radiation a refroidi l'eau (production de 0,2 l à 12h) et donc, il a fallu plus de temps pour qu'elle se réchauffe et s'évapore encore une fois (production de 0.6 l à 13h 50).

**✚ Test du jour 4 (23/05/2012) :** On constate que malgré un apport continu d'une plus grande quantité d'eau, la production en eau distillée de Jour 4 est supérieure aux autres jours (**figures 27 et 28**).



**Figure 27 :** Production d’eau distillée (l) durant la journée de 23/05/2012

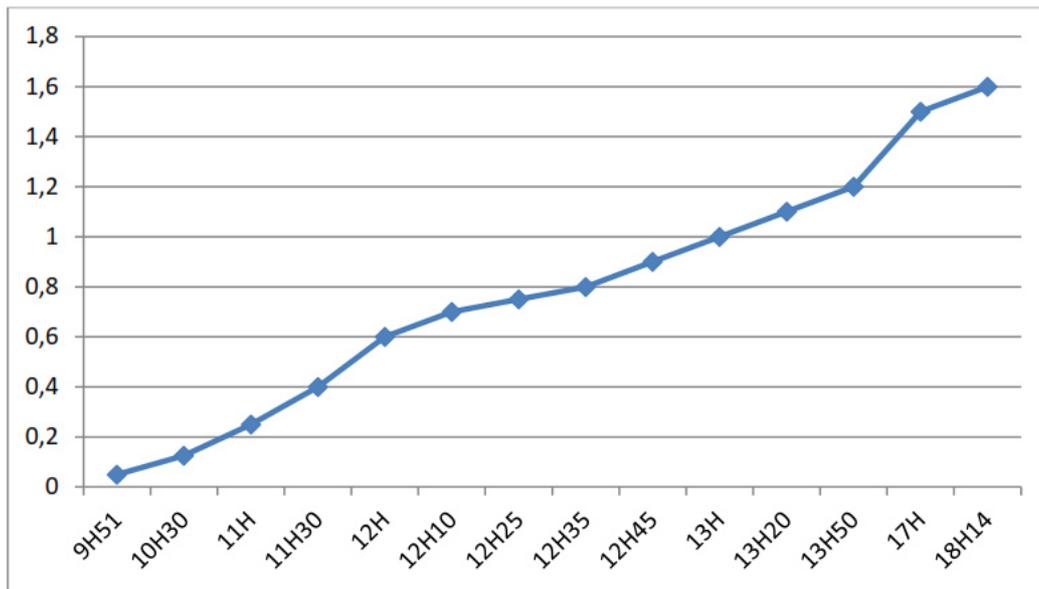


**Figure 28 :** Production horaire d’eau distillée (l) de la journée de 23/05/2012

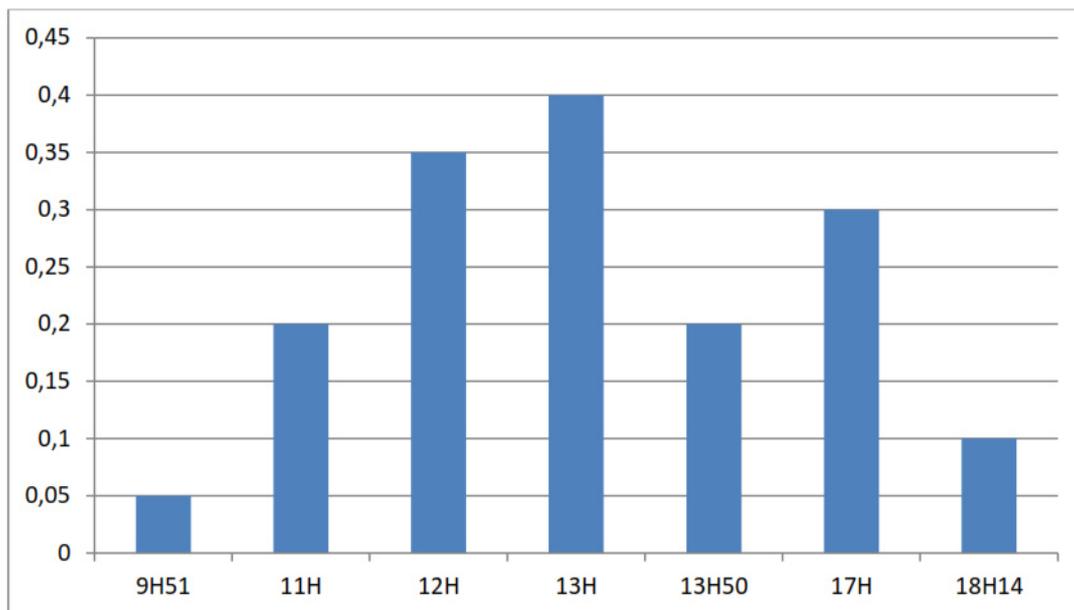
Malgré que la radiation solaire de Jour 4 soit inférieure à celle de Jour 2, la production de Jour 4 est plus grande. Par contre, lorsque le débit initial d’eau est grand, la production est faible. C’est ce qu’on a constaté au début du test du Jour 4. En effet, le volume initial (c.à.d. épaisseur initiale) de l’eau était de 9 litres, ce qui nous a donné une production de 0.05 litre qui est une quantité faible par rapport aux autres jours. Donc, pour un certain temps de fonctionnement, plus le débit est grand, plus on a moins d’évaporation et ceci à cause de la chaleur spécifique de la solution.

**🚧 Test du jour 5 (26/05/2012) :** On constate que malgré qu’une partie de la journée ait été nuageuse, la production d’eau distillée n’a pas chuté par rapport aux autres jours (**figures 29** et **30**). Ceci s’explique par l’ajout du film en aluminium comme isolant thermique à l’extérieur du distillateur solaire, qui a réduit à néant la condensation sur la face interne du distillateur. De ce fait, toute la vapeur s’est condensée sur les vitres. Lorsqu’il n’y avait pas de film en aluminium, la différence de température entre les faces interne ( $T_{in} = T_{a-v}$ ) et externe ( $T_{ext}$ ) du distillateur était grande ; ce gradient de température a été à l’origine de la condensation de la vapeur sur le distillateur. Lorsque ce dernier a été isolé thermiquement, la

température du mélange ( $T_{a-v}$ ) et la température interne ( $T_{in}$ ) du distillateur sont presque égales et par conséquent la condensation a été annihilée.



**Figure 29 :** Production d'eau distillée (l) durant la journée du 26/05/2012

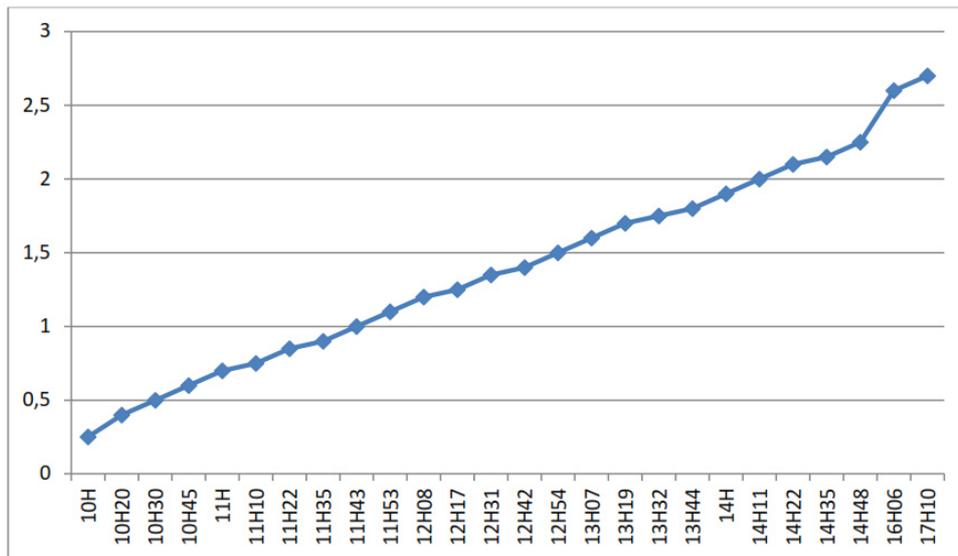


**Figure 30 :** Production horaire d'eau distillée (l) de la journée du 26/05/2012

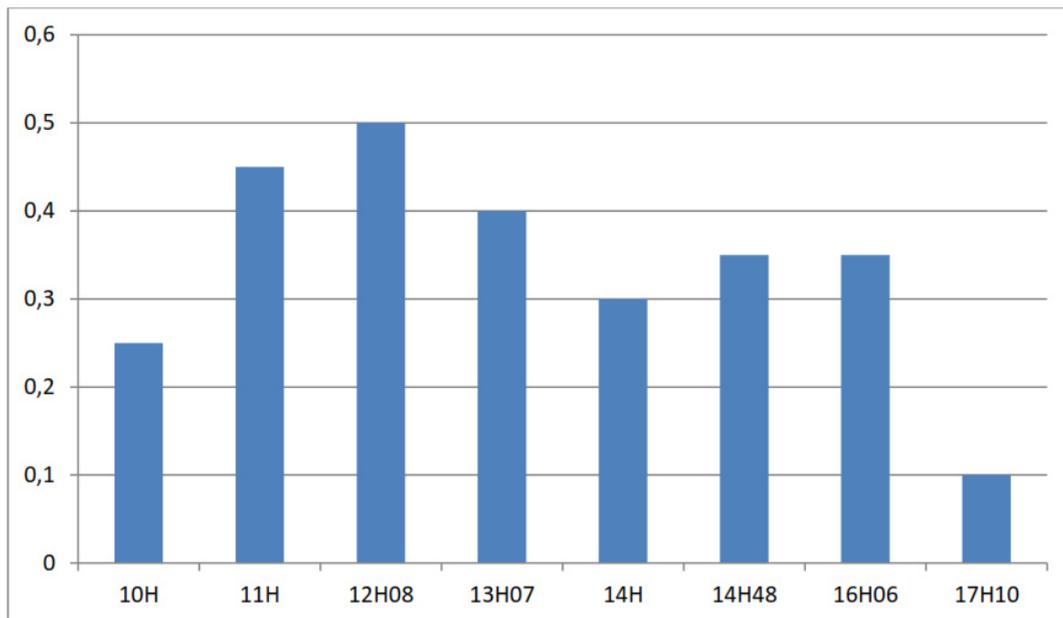
On constate que la production horaire d'eau distillée augmente jusqu'à 13h, puis diminue à cause de la chute de la radiation solaire. En effet, à 13h 30, la radiation solaire chute puis augmente de nouveau à 15h 30 et rechute ensuite. Cette dernière augmentation de la radiation solaire (due au dégagement du ciel). Cela explique l'évaporation de la solution et le séchage du distillateur de 13h 50 à 17h.

**🚩 Test du jour 6 (28/05/2012) :** Le 6<sup>ème</sup> jour de tests a été très riche en informations. Celles-ci, ont apporté un certain nombre d'éclaircissements sur le mécanisme de fonctionnement du distillateur à savoir son orientation par rapport au soleil et l'apport en solution en vue

d'optimiser la production d'eau distillée et d'éviter l'assèchement de l'absorbeur. La production en eau distillée du jour 6 a été beaucoup plus importante que les autres jours (**figures 31 et 32**). Elle a atteint un volume appréciable de l'ordre de 2,7 litres. Cette augmentation est due essentiellement à la poursuite du soleil.



**Figure 31 :** Production d'eau distillée (l) durant la journée du 28/05/2012

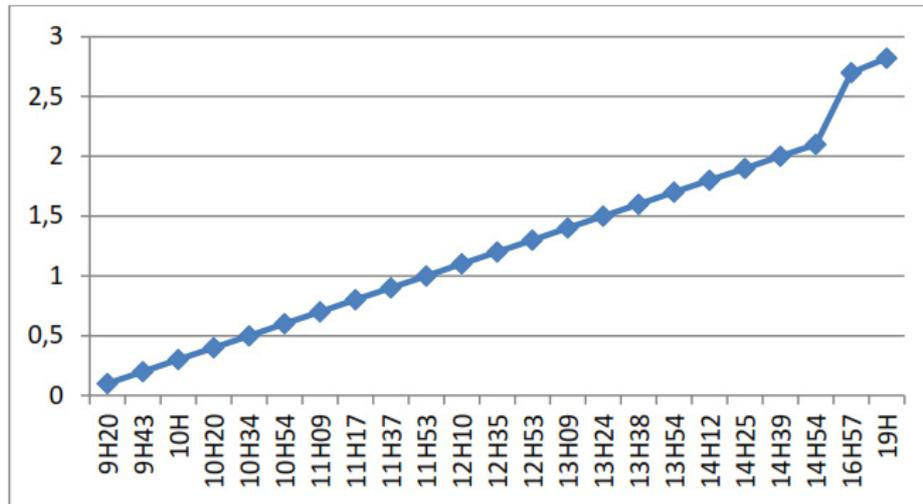


**Figure 32 :** Production horaire d'eau distillée (l) de la journée du 28/05/2012

Pour conclure, on peut dire que la poursuite du soleil par le distillateur solaire est nécessaire pour augmenter le rendement en eau distillée. Cela, peut être réalisé pour des prototypes individuels et ceci par l'utilisation d'un moteur programmé à cet effet qui va les faire pivoter en fonction du mouvement du soleil (projets en perspectives).

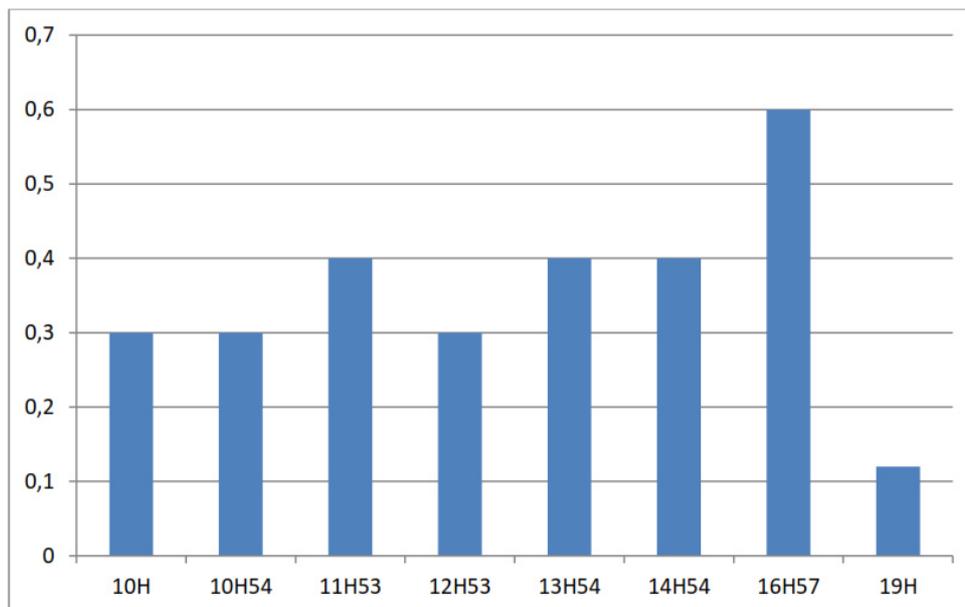
**Test du jour 7 (29/05/2012) :** Comme on peut le constater, cette journée a été très positive et ceci pour différentes raisons :

- Augmentation du rendement du distillateur solaire (2,82 l) (**figures 33 et 34**),
- Influence de la quantité d'eau sur le rendement horaire du distillateur (poursuite du soleil) durant deux journées 6 et 7 (**figure 35**).



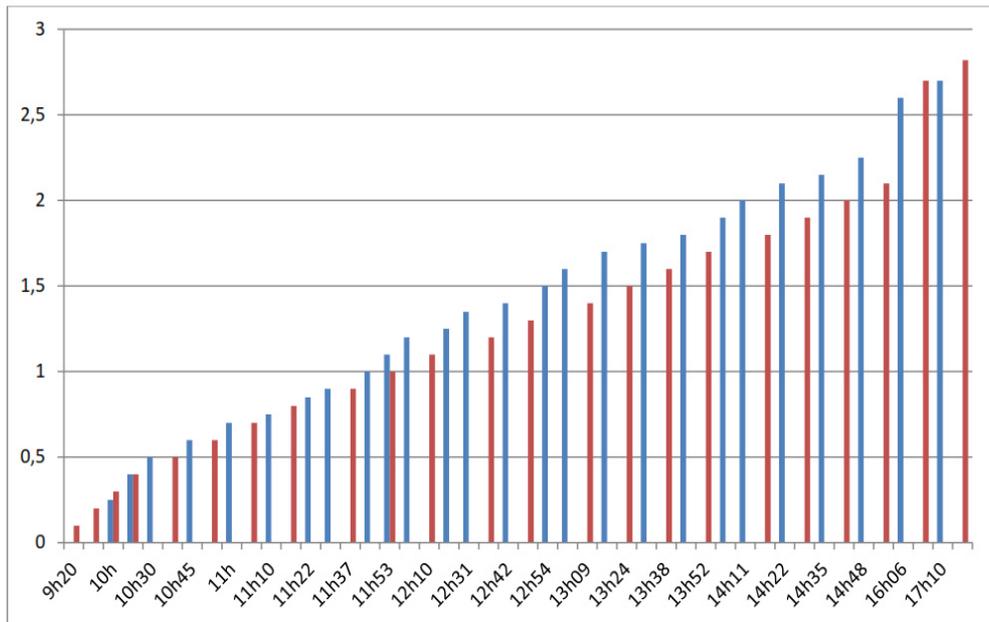
**Figure 33 :** Production d'eau distillée (l) durant la journée du 29/05/2012.

On constate que l'augmentation de la production est linéaire durant toute la journée.



**Figure 34 :** Production horaire d'eau distillée durant la journée du 29/05/2012

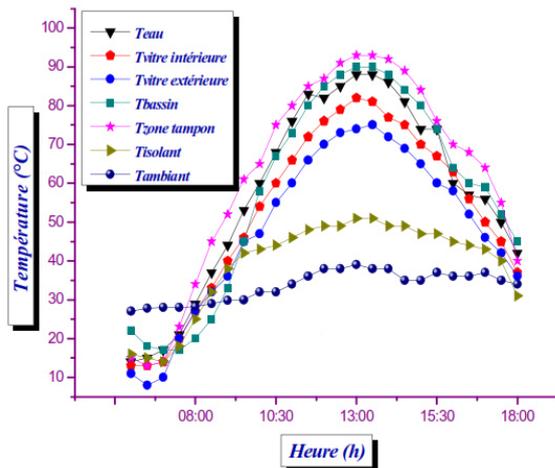
La production horaire du distillateur est presque constante (0,3-0,4 l) tout au long de la journée. Après 17h, elle a chuté à cause de la baisse de la radiation solaire. Cette constatation, comme celle du Jour 6 et à la différence des autres jours, est due à la position du soleil par rapport au distillateur. Tout le temps, le soleil était en face de la vitre pendant les tests des Jours 6 et 7, contrairement aux autres journées où le distillateur avait une position fixe (le soleil n'était pas toujours en face de la vitre).



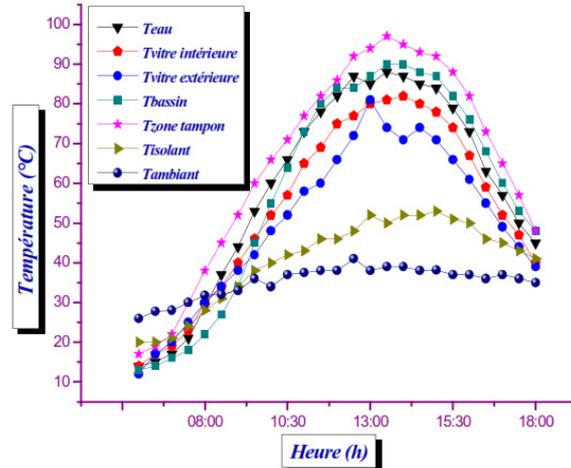
**Figure 35** : Diagramme comparatif de la production (l) des Journées 6 et 7

La **figures 36** présente la variation des températures  $T_{\text{eau}}$ ,  $T_{\text{vitre intérieure}}$ ,  $T_{\text{vitre extérieure}}$ ,  $T_{\text{bassin}}$ ,  $T_{\text{zone tampon}}$  et  $T_{\text{isolant}}$  pendant les 7 jours des expériences du mois de Mai 2012. On remarque en premier lieu que les températures augmentent proportionnellement avec le temps et atteignent une valeur limite pour chaque élément. On constate le long de l'intervalle du temps (12 heures) que la température ne dépasse pas  $110^{\circ}\text{C}$ . La température de la vitre (extérieure) augmente progressivement au matin à cause de l'absorption du rayonnement solaire incident, mais, au cours de la période de 12h 30 à 14h, la vitre reçoit un flux de chaleur par condensation et par convection naturelle de la zone tampon et par rayonnement infrarouge de la surface d'évaporation ce qui favorise l'élévation de sa température mais cette élévation devient lente à cause du flux qui n'est pas tellement variable dans la période de 6h à 12h 30 et aux pertes thermiques par conduction, convection et rayonnement aux profit du milieu extérieur. Parallèlement, on a mesuré la température de la vitre intérieure, on a observé la même variation que la température extérieure. On remarque que l'écart entre ces deux températures est important. Par absorption du flux énergétique, le bac absorbant s'échauffe entraînant l'échauffement rapide de l'eau qui reste toujours moins chaude que le bac. L'accroissement de la température est lent, car une fraction du flux énergétique utile sert à l'évaporation de l'eau. On remarque que l'accroissement de l'énergie d'évaporation et la diminution du flux solaire incident provoquent la chute de la température de l'eau. Le bac absorbe le maximum de flux solaire, en raison de sa couleur noir, ce qui provoque l'accroissement progressif et rapide de sa température. Le flux solaire est variable, pour favoriser l'évaporation, le bac transmet toute l'énergie interceptée à l'eau. En raison de la capacité calorifique de l'eau, il s'ensuit alors un décroissement de la température du bac, tout en restant supérieure à celle de

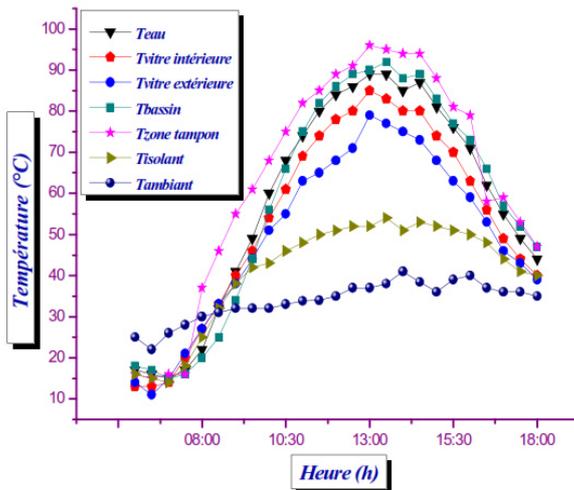
l'eau. L'élévation de la température de la zone tampon est due aux chaleurs cédées par la vitre et la surface d'évaporation et cela par convection naturelle. L'élévation de la température devient lente au fait de l'importance des pertes thermiques, et au flux qui devient constant pendant la période 12h 30 à 14h. La température chute légèrement tout en restant supérieure à la température de la vitre.



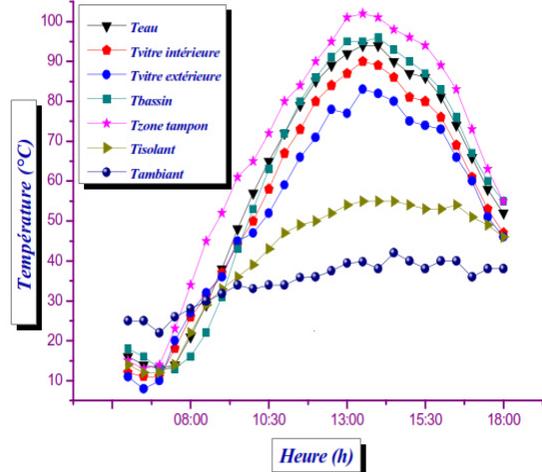
19/05/2012



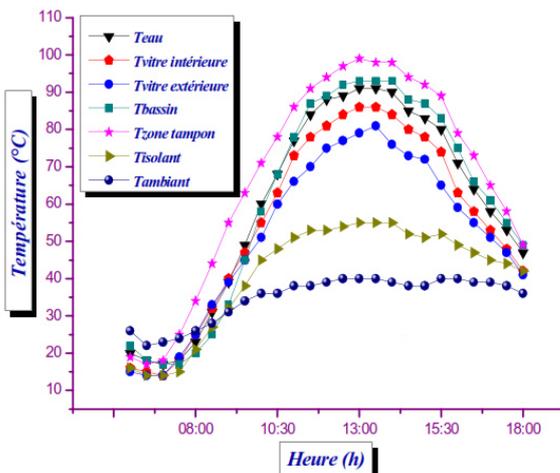
20/05/2012



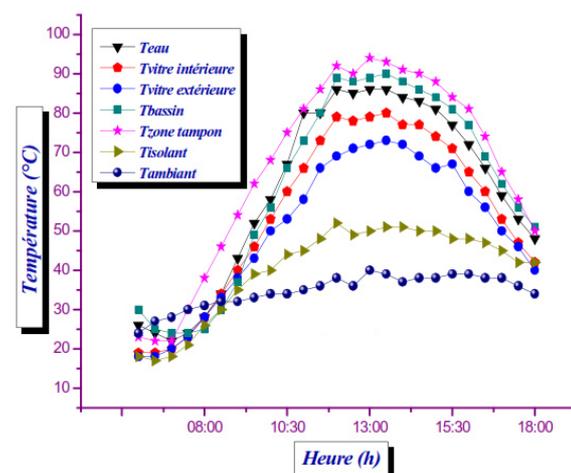
21/05/2012



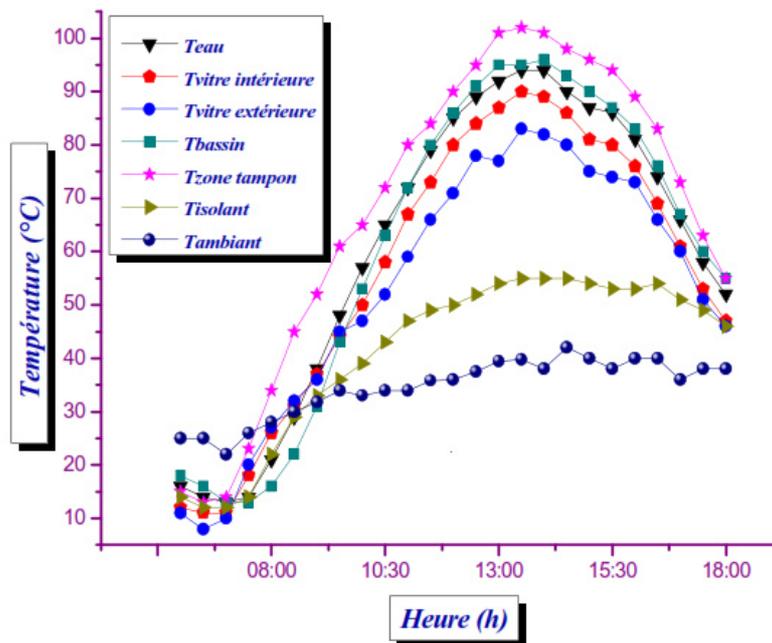
23/05/2012



26/05/2012



28/05/2012



29/05/2012

**Figure 36 :** Variation des températures au cours des journées des expériences

L'eau distillée conserve des ions qui sont présent dans l'eau d'origine, minéraux compris. L'étape de distillation ne permet pas d'enlever tout ce que l'eau contient. L'eau déminéralisé est censée être de l'eau très pure avec quasiment aucune impureté, mais contient des sels. Le **tableau 4.3** présente les grandeurs suivantes : Taux De Salinité (TDS), PH, conductivité, salinité avant est après la distillation.

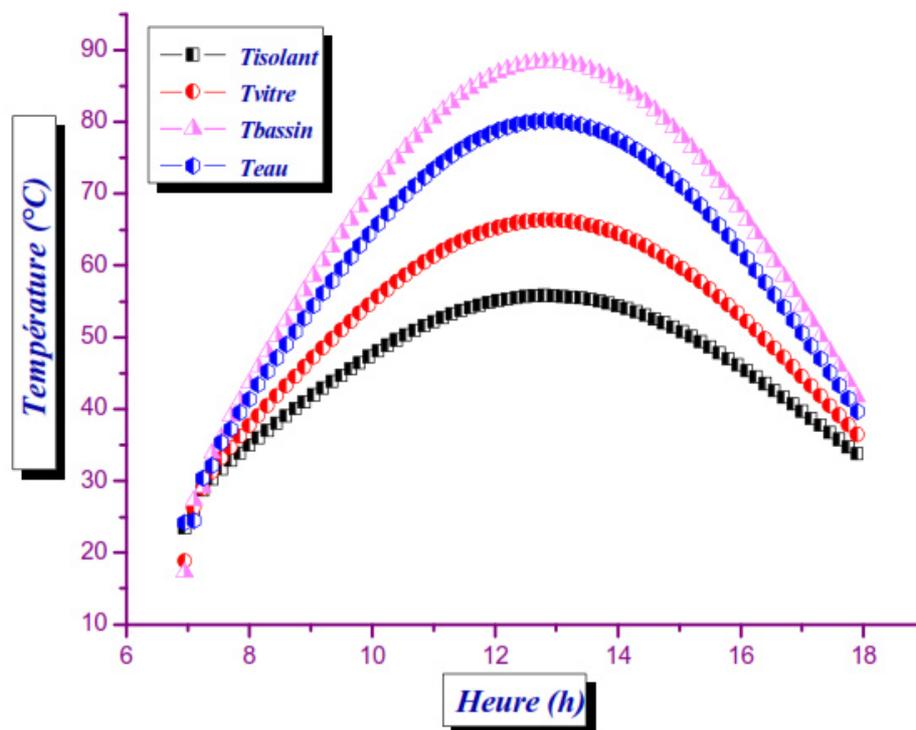
**Tableau 4.3 :** Caractéristiques chimiques de l'eau distillée

Distillation	TDS (mg/l)		PH		Conductivité (µS/cm)		Salinité (ppm)	
	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après	Avant	Après
19/05/2012	506	20,4	8,24	6,09	948	39,3	0,5	0
20/05/2012	504	32,6	8,34	7,09	915	64,4	0,5	0
21/05/2012	496	17,5	8,24	6,98	931	33,6	0,4	0
23/05/2012	496	36,6	8,47	7,74	932	68,6	0,4	0
26/05/2012	485	41,8	8,14	7,29	810	79	0,4	0
28/05/2012	490	50,1	8,07	7,07	920	31,5	0,4	0
29/05/2012	490	62,4	8,17	7,33	920	99,6	0,4	0,1

Les variations des paramètres avant la distillation sont dues aux couches géologiques de la terre, par exemple en hiver la conductivité augmente, la pluie a aussi une influence ; c'est-à-dire elle fait diminuer la conductivité, le TDS et la salinité. Le PH, décrit la concentration des ions hydrogénés dans un liquide. Ceci détermine dans les termes chimiques si l'eau est par exemple acide, neutre ou basique. L'eau pure a une valeur neutre de 7. Des valeurs inférieures démontrent qu'un liquide est acide et des valeurs supérieures démontrent qu'un liquide est basique (alcalin). Dans notre expérience le PH dépend de la teneur en espèce carbonaté (CO<sub>2</sub>,

Bicarbonate et carbonate), le  $\text{CO}_2$  influe sur le PH puisque le  $\text{CO}_2$  est un acide quand il s'évapore le PH augmente, cela prouve que l'eau est saturée au Bicarbonate. Les tests après la distillation montrent qu'il y a une diminution des grandeurs citées ci-dessus à cause de l'absence des sels puisque le pourcentage de la salinité devient 0 dans la plupart des tests, lorsqu'on dit les sels on dit la conductivité, PH et TDS. Enfin, on peut dire que notre distillateur fonctionne bien, est donne des bons résultats. Tous les résultats présentés ci-dessus sont issus de l'expérience. Maintenant, on va présenter quelques résultats théoriques (à partir de la modélisation) concernant le deuxième distillateur solaire.

La **figure 37** présente la variation des températures en fonction du temps. La température du bac atteint une valeur maximale de  $90^\circ\text{C}$ , ceci s'explique par le coefficient d'absorption assez élevée de la peinture noire. La température de l'eau est proche de celle du bac, cette dernière est chauffée surtout par convection et d'un degré moindre par conduction (convection naturelle). La faiblesse de la température de la vitre à celle de l'eau s'explique par l'échange convectif avec l'ambiant, ceci permet à la vapeur d'eau de se condenser sur la face intérieure de la vitre. La zone tampon est le domaine de la vapeur saturée, où la température est assez élevée. On a une variation classique en forme de cloche du rayonnement solaire.



**Figure 37** : Variation des températures des différents éléments du distillateur.

On observe dans la **figure 38** l'influence de la vitesse du vent sur la température de la vitre, l'écart de la température varie graduellement pour atteindre une valeur maximale de  $8^\circ\text{C}$  environ à midi solaire vrai. Par contre, on constate une faible influence du vent sur la température de l'eau, c'est l'effet de serre proprement dit.

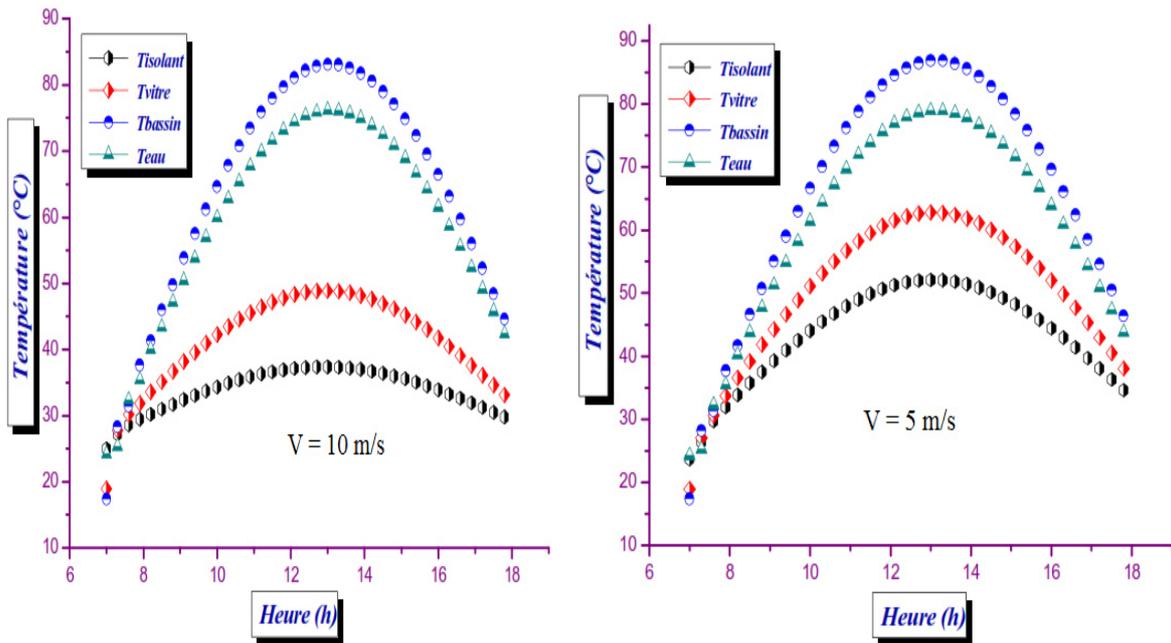


Figure 38 : Influence de vent sur les températures de distillateur.

Il apparaît nettement, sur la **figure 39** que l'efficacité globale d'un distillateur solaire est une fonction croissante avec le temps, cependant cette croissance s'atténue pour des valeurs élevées de l'irradiation solaire.

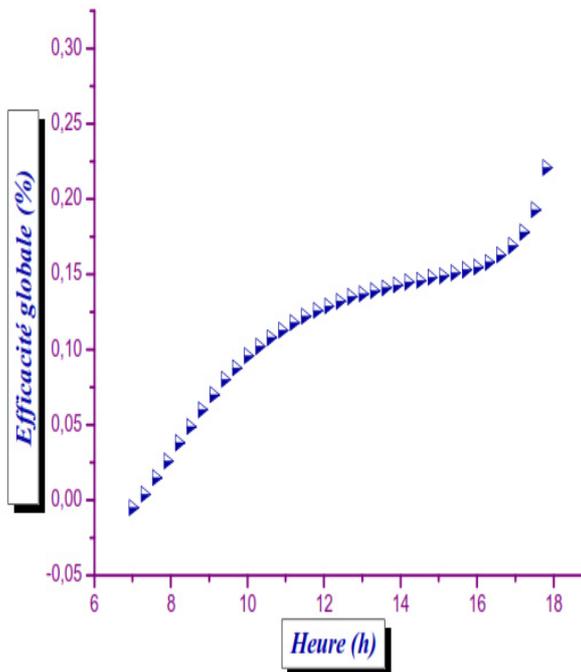


Figure 39 : Efficacité globale.

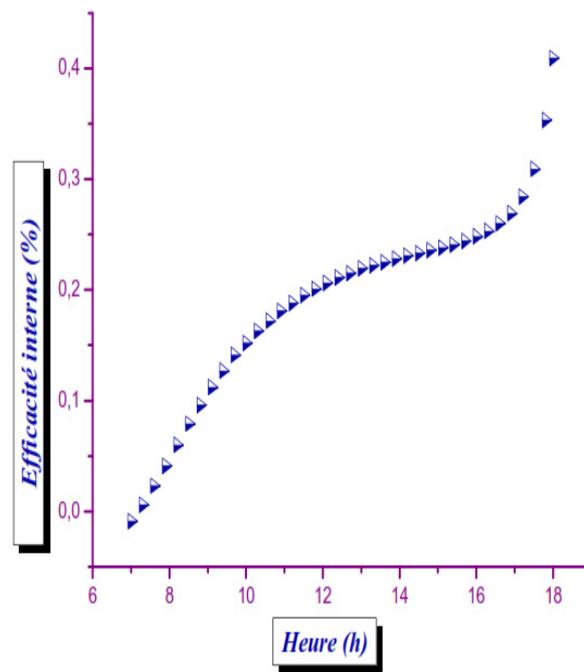


Figure 40 : Efficacité interne.

Nous remarquons sur la **figure 40**, comme précédemment que l'efficacité interne du distillateur solaire conventionnel a une allure croissante.

D'après les résultats de la **figure 41** relatifs au facteur de performance du distillateur, on peut constater que quel que soit l'état du ciel le facteur de performance du distillateur reste faible.

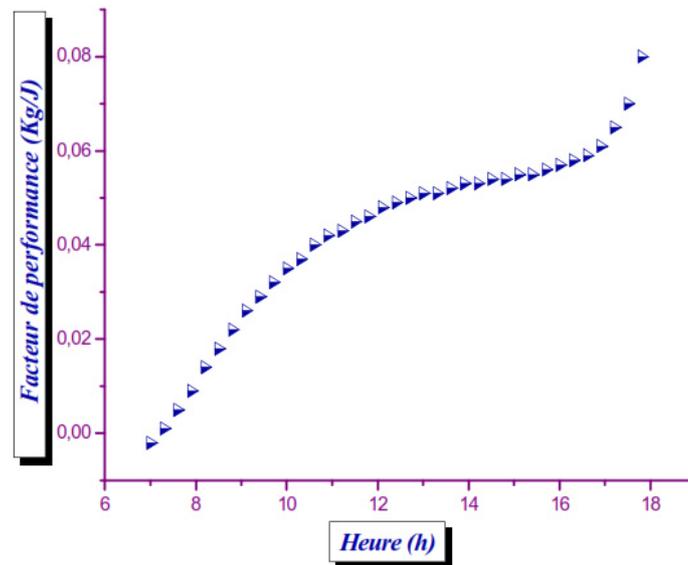


Figure 41 : Facteur de performance.

La comparaison entre la théorie et l'expérience a été faite pendant la période allant de 8h à 18h dans laquelle on a pu constater l'allure des courbes des températures en fonction du temps et du flux solaire transmit par la vitre au milieu intérieur du distillateur. Cette comparaison donne plus de précision sur l'allure de la courbe, que sur les valeurs des températures. Malgré la précision de mesures, on a pu constater une analogie entre la théorie et l'expérience. On notera que les températures des différents constituants du distillateur varient en fonction du flux solaire incident. Elles augmentent plus vite que la température ambiante, c'est la qui commence l'effet de serre.

D'après les courbes qui vont suivre, on observe qu'il y a un écart entre les valeurs numériques et expérimentales, cet écart est probablement dû aux hypothèses faites pour la modélisation.

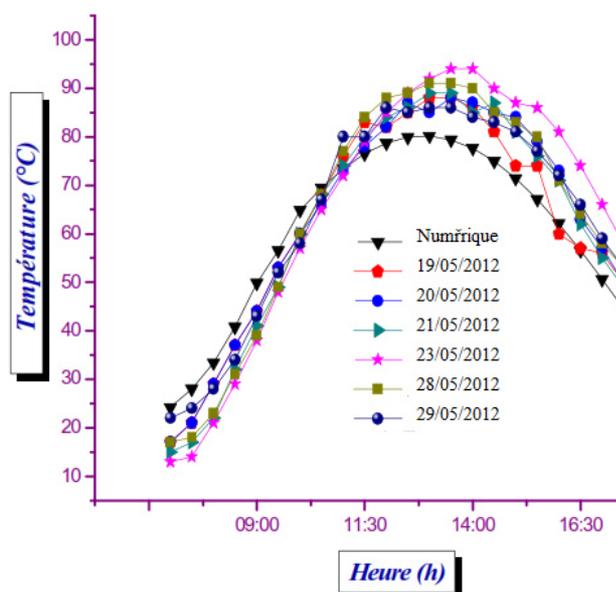


Figure 42 : Températures de l'eau.

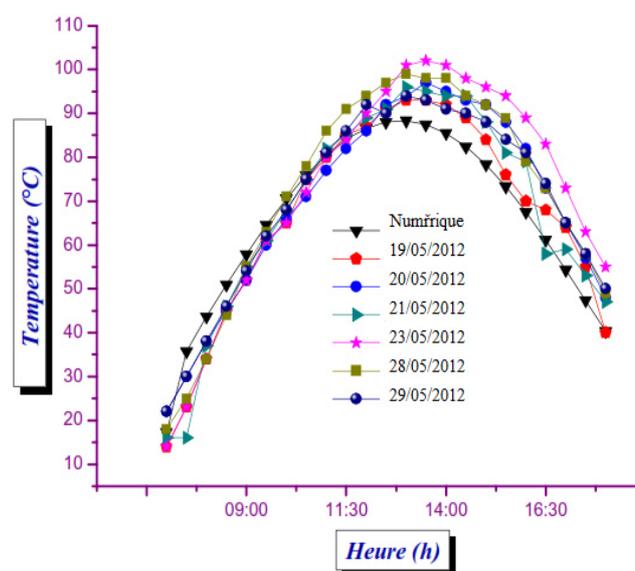


Figure 43 : Températures du bac.

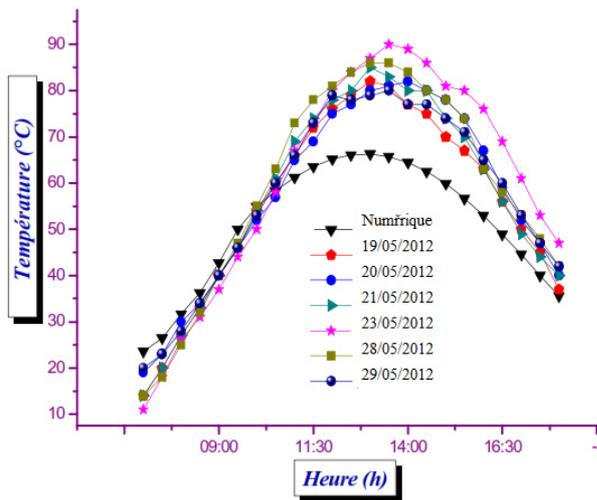


Figure 44 : Températures de la face extérieure de la vitre.

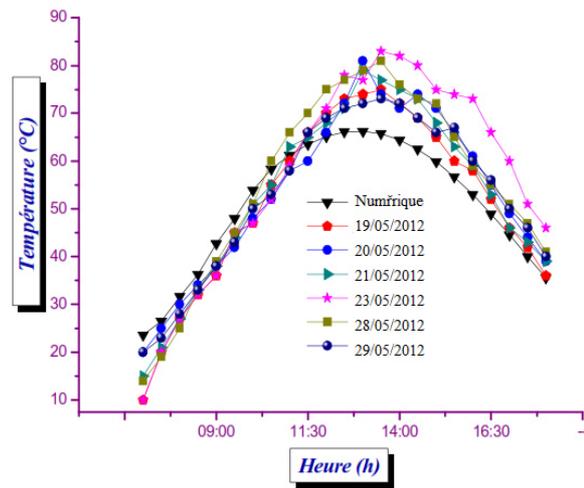


Figure 45 : Températures de la face intérieure de la vitre.

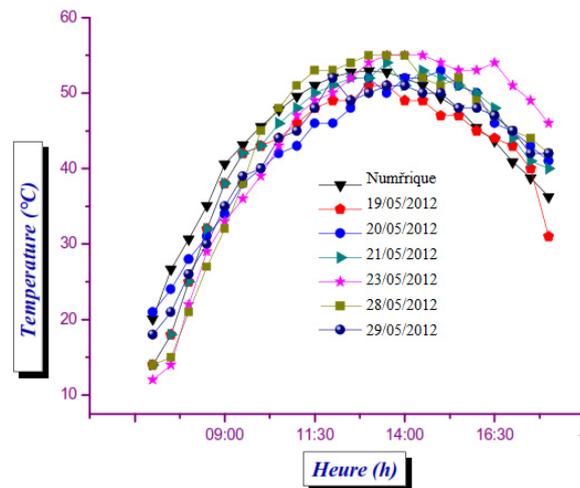


Figure 46 : Températures de l'isolant.

Après la présentation, des graphes cités ci-dessus, on a calculé l'erreur relative et on a trouvé que la valeur de l'erreur est importante dans l'intervalle [6h - 9h], et pendant l'intervalle [15h 30 - 18h]. Dans l'intervalle [9h - 15h 30], l'erreur est acceptable, elle est comprise entre [0,2%, -0,2%].

Ayant modélisé et simulé numériquement le distillateur solaire, on a remarqué que dans la durée d'insolation, la température des différents éléments du distillateur suit l'évolution du rayonnement solaire. D'où les maxima se trouvent là où le rayonnement solaire est maximal.

- Application numérique : Les performances énergétiques du distillateur solaire que nous avons réalisé au laboratoire sont déterminées à partir du calcul du bilan énergétique. Les données sont prises pour une heure de production d'eau douce choisie entre 12h à 15h où on a un maximum d'ensoleillement :

$$\begin{array}{llll}
 T_b = 59.309^\circ\text{C} & T_v = 44.09^\circ\text{C} & T_a = 19.739^\circ\text{C} & G = 619.87 \text{ W/m}^2 \\
 t = 14.35167 \text{ h} & \dot{m}_e = 0.065 \text{ l/m}^2/\text{h} & X_1 = 0.64\text{m} & 
 \end{array}$$

Le but de ce calcul est de déterminer la relation entre la température, la pression et le rendement du distillateur solaire étudié.

Voici quelques coefficients essentiels pour une bonne plénitude de nos calculs :

$$Nu = \frac{h_{cw} \times X_1}{\lambda} ; Nu = C(Gr \cdot Pr)^n ; Gr = \frac{X_1 \rho^2 g \beta' \Delta T}{\mu^2} ; Pr = \frac{C_p \mu}{\lambda} ; R_e = \frac{\rho \cdot V \cdot X_1}{\mu}$$

La température moyenne  $T_m$  d'après la relation :

$$T_m = \frac{T_\infty + T_p}{2} = \frac{T_b + T_v}{2} \Rightarrow T_m = \frac{59.309 + 44.09}{2} = 51.6995^\circ C \Rightarrow T_m = 51.6995^\circ C$$

Les valeurs des constantes sont calculées pour une température  $T_m = 51.6996^\circ C$  :

$$\begin{aligned} \rho &= 929 \text{ Kg} / \text{m}^3 & C_p &= 1,645 \text{ KJ} / (\text{Kg}^\circ C) & k &= 0,48 \text{ W} / \text{m}^\circ C \\ \mu &= 0.53610^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s} & \beta' &= 4.5910^{-4} \text{ K}^{-1} & \nu &= 0.54310^{-3} \text{ m}^2 / \text{s} \\ Pr &= 1.8369 & Gr &= 1.317510^{11} & Gr \times Pr &= 2.42010^{11} \\ Nu &= 841.27675 & C &= 0.135 \text{ et } n = 1/3 \end{aligned}$$

Tel que les coefficients sont pris du tableau suivant :

$Gr \times Pr$	C	n
$10^{-3}$ à $5,10^2$	1.18	1/8
$5,10^2$ à $2,10^7$	0,54	1/4
$2,10^7$ à $10^{13}$	0,135	1/3

Les propriétés de transmission du verre : ce matériau est pratiquement transparent pour le rayonnement solaire ( $\tau_v = 0.95$ ) situé dans le visible. Tous les corps transparents  $\alpha \approx 0.05$ , en tenant compte de l'eau salée, on prend  $\alpha_w = 0.08$  en supposant que l'absorption est faite par un corps noir non brillant, soit  $\alpha_b \approx 1$ .

$$\tau_v = 0.95 \quad \rho_v = 0.05 \quad \rho_w = 0.02 \quad \alpha_b \approx 1$$

Tous les résultats de calcul sont donnés dans le **tableau 4.4**.

**Tableau 4.4** : Résumé de différentes performances énergétiques

Grandeur	Valeur calculée
Chaleur de vaporisation entre eau et bassin $q_e$	43.001W / $m^2$
Quantité de chaleur par convection entre le bassin et vitrage $q_{conv,b-v}$	9.6025KW / $m^2$
Quantité de chaleur par rayonnement $q_{rad,b-v}$	106.5506W / $m^2$
Quantité de chaleur par rayonnement $q_{rad,v-a}$	211.64092W / $m^2$
Quantité de chaleur par convection entre vitrage et ambiante $q_{conv,v-a}$	416.4021W / $m^2$
Coefficient d'échange par convection $h_{cw}$	630.9575W / $m^2 \cdot ^\circ C$
Quantité de chaleur d'eau $q_w$	-454.9611W / $m^2$

Le signe négatif de la quantité de chaleur d'eau c'est -à -dire la direction du  $q_w$  c'est inverse dans le bilons énergétique d'un distillateur simple effet entre le bois et l'eau salée.

La valeur de la quantité chaleur d'eau salée devienne  $q_w = 454.961W / m^2$ .

La relation entre la température et la pression d'après la loi suivant :  $P = R_1 \cdot T + R_2$  (1)

On trouve les constantes  $R_1$  et  $R_2$  de saturation par vaporisation entre pression et température

et l'équation devient :  $P = 348,883 \cdot T + 152,9 \cdot 10^3$  (2)

D'autres caractéristiques énergétiques sont données dans le **tableau 4.5**.

**Tableau 4.5** : Caractéristiques énergétiques

$h_1 = 7.00011W / m^2 \cdot C$	$\rho = 929Kg / m^3$	$C_p = 1.645KJ / (Kg \cdot C)$
$h_2 = 25.2901W / m^2 \cdot C$	$A = 0.69 m^2$	$U = 0.058479W / m^2 \cdot C$
$h_{eff} = 2.82529W / m^2 \cdot C$	$M_v \frac{dT_v}{dt} = 70.49265W / m^2$	
$h_3 = \frac{454.961}{\theta_{x=0} - T_w}$	$M_w \times \frac{dT_w}{dt} = (1 - \rho_v) \times (1 - \alpha_v) \times \alpha_w G - q_{rad.bv} - q_{conv} + q_w$	

Les valeurs de  $h_3$  et  $M_w \frac{dT_w}{dt}$  ne peuvent être calculés que si on a les valeurs de la température d'eau salée, qu'il faut mesurer dans l'eau salée qui donne la variation de température  $T_w$  par rapport au temps t.

Le rendement de distillateur est estimé soit par la production journalière ou soit par la

capacité du distillateur exprimée par la relation suivante :  $\eta = \frac{q_u}{A \cdot G} = \frac{m_w \cdot L}{A \cdot G}$  (3)

Avec  $q_e$  : Quantité de chaleur qui est absorbé par la vaporisation de l'eau

$A$  : Surface d'échange du vitrage.

$L$  : Chaleur latente de vaporisation de l'eau salée (w h/kg)

$m_w$  : Débit distillat (kg/h)

$G$  : L'éclairage global incident sur le vitrage (w/m<sup>2</sup>)

La chaleur latente de vaporisation de l'eau est donnée par :  $L = 883 - 0.6687(T_w + 273.15)$  (4)

Où  $T_w = 44,09^\circ C$  est la température de l'eau.

L'application numérique donne un rendement de 64.622 % pour une heure de fonctionnement entre 12h et 15h.

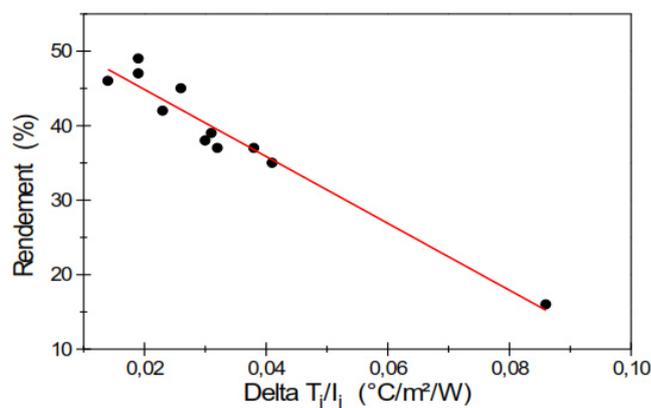
Les paramètres énergétiques de la conversion thermique par rayonnement solaire ont été mesurés avec des appareils limités par les incertitudes de mesures, les températures mesurées  $T_v$  et  $T_b$  avec les thermocouples ayant une incertitude  $\pm 0.1^\circ C$  et la température ambiante avec une incertitude de  $0.65 \pm ^\circ C$ . Les calculs du bilan énergétique du distillateur étudié sont basés sur les températures mesurés avec incertitudes. Les résultats peuvent varier mais n'influe pas beaucoup sur le rendement et les caractéristiques énergétiques afin de minimiser les erreurs de mesures et de calculs.

✚ *Conclusions* : L'étude expérimentale a permis de concevoir et de tester un nouveau distillateur solaire. Le prototype conçu est démontable et autonome. Parmi ses éventuelles utilisations, son usage en milieu agricole serait d'un apport plus qu'indispensable (essai de l'utilisation d'un distillateur en élevage avicole). Les sept jours de tests qui ont été effectués durant le mois de Mai, nous ont permis de comprendre le fonctionnement du distillateur solaire, de vérifier sa conception et de mesurer son rendement (production) en eau distillée. Les résultats des tests nous ont conduits aux conclusions suivantes :

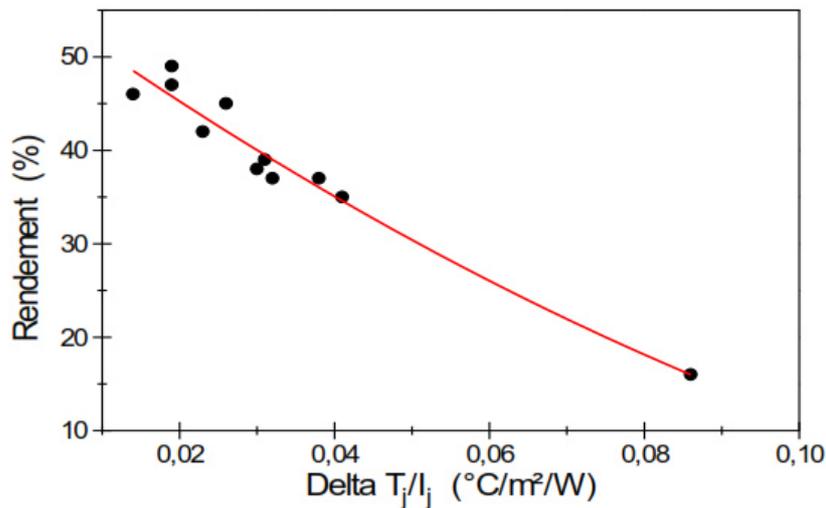
- Une bonne conception du distillateur solaire : rendement élevé, hermétiquement bien fermé, pas de rechute des gouttelettes dans l'eau, facilement démontable (pour le nettoyage, réparations et transport), autonome en énergie et facile à concevoir,
- Une production maximale de 2,82 l d'eau distillée est un bon rendement comparativement aux distillateurs conçus à travers le monde et surtout à celui de 2011,
- L'effet le plus important sur le rendement du distillateur solaire est la radiation solaire,
- La poursuite du mouvement du soleil par le distillateur fait augmenter considérablement son rendement,
- Plus la quantité de la solution qui séjourne dans le distillateur est faible, plus il y a d'évaporation, mais cela ne veut pas dire qu'il y a plus de production (un séchage de la plaque absorbante, diminue la surface de contact entre la solution et l'absorbeur),
- La pose de l'aluminium comme isolant thermique sur la face externe du distillateur solaire a fait augmenter la production d'eau distillée,
- La température du mélange air-vapeur à l'intérieur du distillateur varie en fonction de la radiation solaire.

## 2.2 Capteur solaire :

L'évolution du rendement journalier et les équations de caractérisation du capteur solaire plan étudié par le calage hivernal est représentée graphiquement. La **figure 47** est relative au lissage de premier degré et la **figure 48** est relative au lissage de second degré.



**Figure 47** : Evolution du rendement journalier  $\eta_j$  en fonction de  $\Delta T_j / I_j$  avec un lissage linéaire de premier degré.



**Figure 48 :** Evolution du rendement journalier  $\eta_j$  en fonction de  $\Delta T_j/I_j$  avec un lissage non linéaire de second degré.

Les équations de caractérisation du capteur solaire étudié en calage hivernale testé en période d'été sont données comme suit :

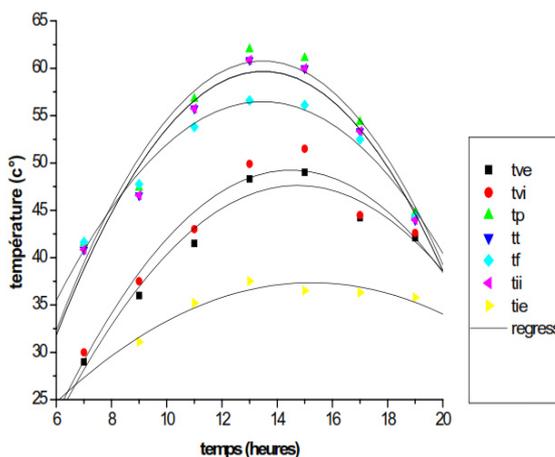
- Lissage du premier degré avec une déviation standard : 
$$\eta_j = 0,53 - 4,49 \cdot \frac{\Delta T_j}{I_j} \quad (5)$$

- Lissage du second degré avec une déviation standard : 
$$\eta_j = 0,56 - 5,94 \cdot \frac{\Delta T_j}{I_j} + 14,21 \cdot \left( \frac{\Delta T_j}{I_j} \right)^2 \quad (6)$$

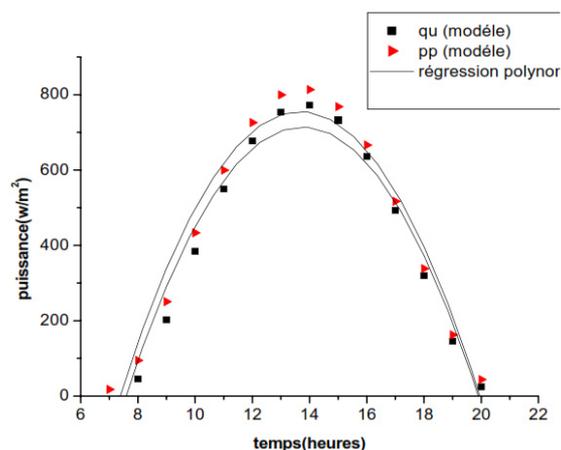
L'analyse des différents résultats obtenus par cette première série de tests montre que pendant la durée de captation du rayonnement solaire au voisinage de la température ambiante le capteur solaire a un bon rendement qui est aux alentours de 50%. Cette performance s'explique par les plus faibles pertes optiques et thermiques à travers le vitrage du système. En tenant compte des moyens de réalisation de notre système, de sa simplicité et de son prix de revient qui est assez faible et par comparaison avec les performances d'autres capteurs solaires plus sophistiqués trouvés dans la littérature, nous pouvons conclure que notre prototype reste compétitif avec un rapport qualité/prix très appréciable. D'après les tests expérimentaux sur notre système et les différents résultats obtenus, nous retrouvons que plus l'éclairement solaire est perpendiculaire sur la surface de captation plus la quantité de chaleur absorbé est considérable, parce que la transmittivité de vitrage ainsi que l'absorptivité de la plaque absorbante sont inversement proportionnelles à l'angle d'incidence du rayonnement solaire. Il est donc très important de bien choisir l'inclinaison du capteur solaire en fonction des saisons pour mieux tirer profit du système. De façon générale, nous recommandons les inclinaisons suivantes :

- En période d'hiver : La latitude du lieu considéré augmenté de  $15^\circ$  (35.28 [latitude de Tlemcen par exemple] +  $15^\circ$ ).
- En période estivale : La latitude du lieu considéré.

En ce qui concerne l'évolution des températures d'entrée et de sortie de l'air, la comparaison des résultats affichés par notre application informatique est effectuée par rapport au travail expérimental qui a été mené au sein du laboratoire d'énergétique et matériaux au niveau de la faculté de technologie de l'université de Tlemcen situé au Nord-ouest Algérien à une latitude  $35,28^\circ$ , une longitude de  $-1,17^\circ$  et une altitude de 750m. On a confronté les résultats fournis expérimentalement avec ceux délivrés numériquement et ils sont illustrés dans les figures affichées ci-dessous. La **figure 49** représente la variation temporelle des températures de chaque élément du capteur. Dans cette figure, l'absorbeur et la face intérieure de l'isolant ont des températures les plus élevées, ceci est dû à la puissance absorbée par l'absorbeur qui est importante et qui est supérieure à celle absorbée par la vitre, ainsi l'isolant est placé au-dessous de la plaque absorbante, ce dernier possède une conductivité thermique élevée. La température la plus basse est celle de l'isolant de la face arrière, indiquant que l'isolant possède une faible conductivité thermique. L'augmentation des températures du vitrage intérieure et extérieure est due à l'absorption par la vitre du rayonnement solaire incident et de la chaleur cédée par l'absorbeur (par convection et par rayonnement). La température de la face intérieure est légèrement supérieure à celle de la face extérieure, ceci s'explique par l'emprisonnement du rayonnement solaire infra rouge à l'intérieur du capteur augmentant ainsi la température à l'intérieur de la vitre par rapport à l'extérieur, qui est affectée à l'action du vent. La température de sortie du fluide caloporteur est légèrement inférieure à celle de l'absorbeur, à cause des pertes.



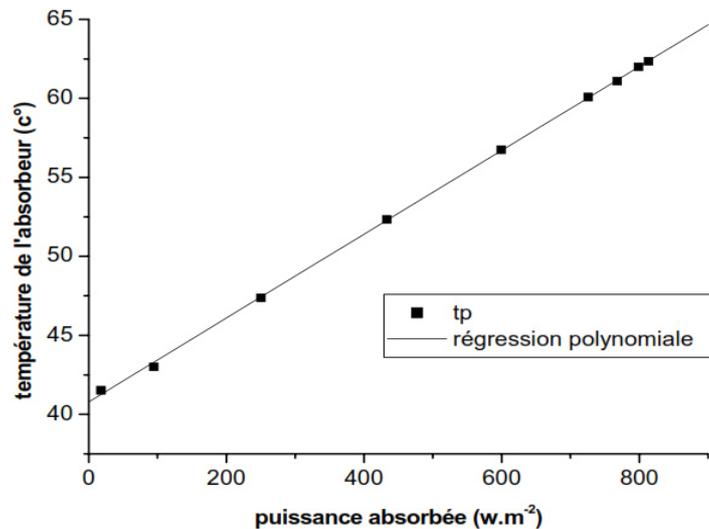
**Figure 49 :** Variation temporelle des températures de chaque élément du capteur.



**Figure 50 :** Variation de la puissance absorbée par l'absorbeur et la puissance utile au cours du temps.

On remarque que la puissance utile à la même allure que celle de la puissance absorbée, où la puissance maximale atteint son maximum lorsque la puissance absorbée par l'absorbeur se trouve au maximum. Mais les valeurs de la puissance utile reçue par le fluide caloporteur sont inférieures à celles de la puissance absorbée par l'absorbeur, qui est dû aux pertes au niveau

de l'absorbeur, mais la différence reste modeste. Ceci conduit à conclure que l'augmentation de la puissance absorbée par l'absorbeur influe directement sur la puissance transmise au fluide caloporteur. (**Figure 50**).



**Figure 51** : variation de la température de l'absorbeur en fonction de la puissance absorbée

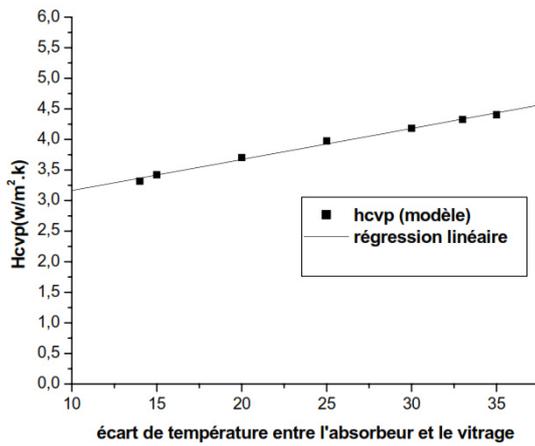
On remarque aussi que la température de l'absorbeur est d'autant plus grande que la puissance absorbée par l'absorbeur est plus forte (**Figure 51**).

Les résultats représentés sur les figures ci-dessus montrent qu'il y a un rapprochement entre les résultats expérimentaux et ceux de la modélisation, par rapport à un capteur solaire et pour les mêmes données d'entrée. A titre d'exemple, pour le 19/05/2012, la valeur expérimentale maximale est de  $56,3^{\circ}C$  à 13 heure, correspondant ainsi à une valeur maximale fournie par la simulation numérique égale à  $57,31^{\circ}C$  à la même heure, Cet écart est dû probablement au fait que le profil d'évolution de la température par approximation d'un polynôme de 4 degré, présente seulement la variation partielle au cours de la durée des expériences, par contre le profile évalué par la simulation numérique présente la variation de la température du levé jusqu'au coucher du soleil.

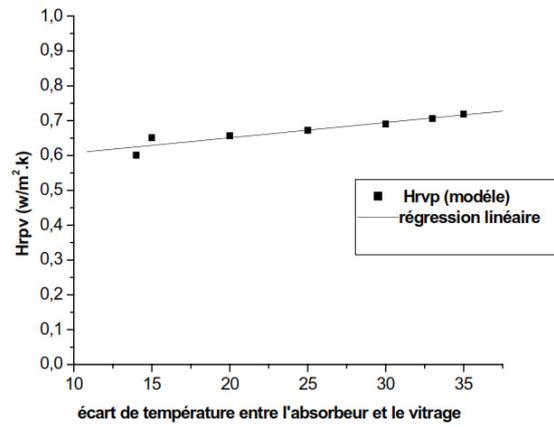
L'évolution temporelle de la température de sortie de l'air pour les différents sites fait montrer la confrontation entre les résultats obtenus expérimentalement et ceux fournis par la simulation numérique, et permet d'observer qu'ils sont très proches les uns des autres pour le site de Tlemcen, où la valeur maximale de la température de sortie de l'ordre de  $76^{\circ}C$  par le travail expérimental alors qu'elle est aux environs de  $73^{\circ}C$  par la simulation numérique.

### 2.2.1 Variation des pertes de chaleur :

On constate que le coefficient d'échange par convection entre l'absorbeur et le vitrage varie légèrement avec l'écart de température entre l'absorbeur et la vitre (**figure 52**), on constate aussi que le coefficient d'échange par rayonnement entre l'absorbeur et la vitre varie légèrement avec l'écart de température entre l'absorbeur et le vitrage (**figure 53**).

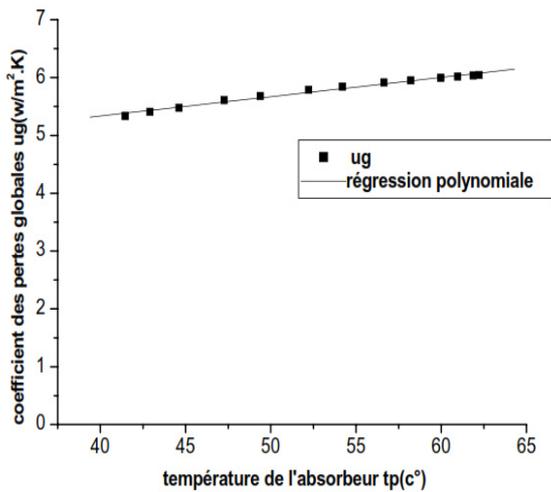


**Figure 52 :** Variation **Hcvp** en fonction de l'écart de température entre l'absorbeur et le vitrage.

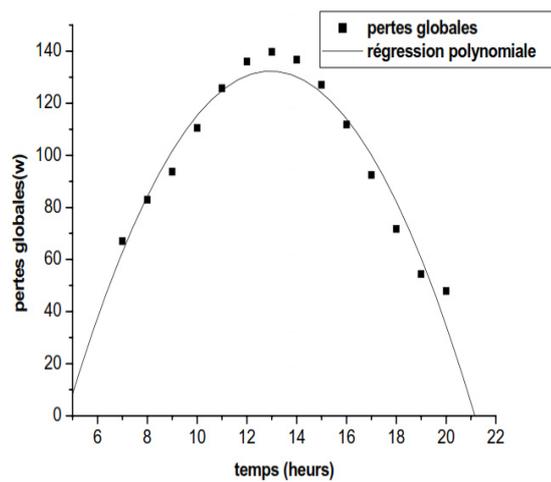


**Figure 53 :** Variation **Hrvp** en fonction de l'écart de température entre l'absorbeur et le vitrage.

D'autre part le coefficient des pertes globales varie légèrement avec la température de l'absorbeur, même pour des températures plus élevées de l'absorbeur le coefficient des pertes reste presque constant (**figure 54**).



**Figure 54 :** Variation du coefficient des pertes globales ( $U_g$ ) avec la température de l'absorbeur ( $T_p$ )

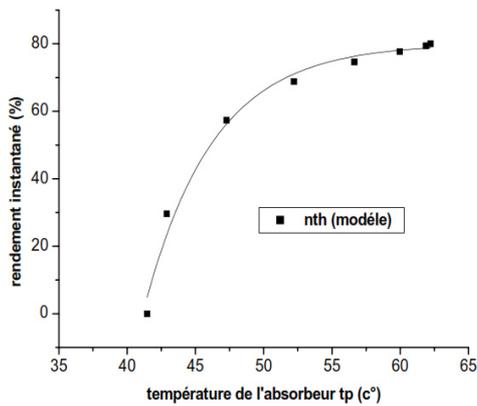


**Figure 55 :** Variation des pertes globales avec le temps.

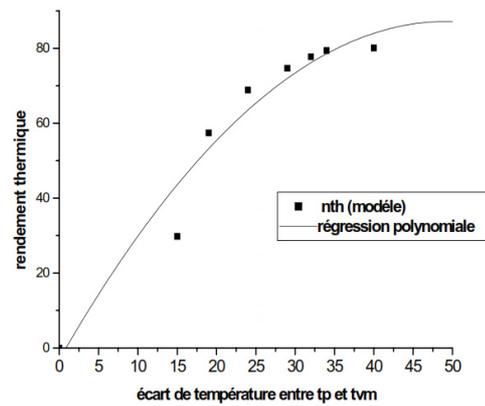
Les pertes globales augmentent avec le temps jusqu'à atteindre le maximum puis elles descendent (**figure 55**). Cette augmentation est conditionnée par l'augmentation de la température de l'absorbeur.

### 2.2.2 Variation du rendement thermique en fonction de l'écart de température :

La **figure 56** montre que lorsque la température de l'absorbeur augmente, il y a une augmentation en même temps de la quantité de chaleur transmise au fluide et des pertes de chaleur, malgré cette évidence, le rendement continue à augmenter avec la température de l'absorbeur.



**Figure 56 :** Variation du rendement thermique instantané avec la température de l'absorbeur



**Figure 57 :** variation du rendement thermique en fonction de l'écart de température entre l'absorbeur et la vitre

Selon la **figure 57**, le rendement thermique augmente aussi avec l'augmentation de l'écart de température entre le vitrage et l'absorbeur. L'augmentation de la température de l'absorbeur fait augmenter la puissance utile récupérée par le fluide caloporteur, même si les pertes augmentent aussi. L'analyse de la variation de l'allure du rendement thermique instantané montre que le rendement augmente graduellement pour atteindre des valeurs maximales de 80%, bien que l'irradiation solaire commence à décroître à partir de 12 h, ce qui semble en bon accord avec les résultats rencontrés dans la littérature, où l'écart est moins important, qui est dû certainement à la méthode empruntée durant la modélisation des équations caractéristiques, qui est faite par le procédé pas à pas, par contre, le cas de notre travail, nous avons utilisé la méthode globale au cours de la modalisation des performances thermiques du capteur solaire plan à air.

D'autre part, l'analyse des résultats montre successivement une bonne concordance entre les résultats fournis par la modélisation et ceux rencontrés dans la littérature, cependant, on tient à signaler que les écarts existants par rapport aux travaux expérimentaux et théoriques citées, comparativement avec ceux de notre modélisation, sont dû au phénomène de vieillissement des éléments constituant du capteur solaire, quand il s'agit de saisir les valeurs correspondantes aux paramètres thermophysiques et optiques, d'autre part les modèles d'éclaircissements considérés semblent inconvenables sous certaines conditions spécifiques .

### III. Comportement en vieillissement du polyéthylène sous exposition thermique :

Comme pour la plupart des matériaux polymères, les propriétés du film en PE évoluent d'une manière défavorable et irréversible en fonction du temps lorsqu'ils sont soumis à des agressions solaires ou/et thermiques. Nous aborderons l'étude du vieillissement artificiel en vue de comprendre les mécanismes d'oxydation qui modifient les chaînes du film polymère en PE. Pour cela, nous procéderons, d'une part, à l'étude de la photo-oxydation accélérée du film PE et, d'autre part, à celle de la thermo-oxydation. L'évolution chimique du film en PE sera

utilisée comme critère de dégradation. L'étude de la variation des propriétés physiques macroscopiques, conséquence indirecte des modifications subies par le film en PE à l'échelle moléculaire au cours du vieillissement, a également été réalisée. En dernier lieu, l'examen de la  $\gamma$ -oxydation nous apportera des informations très utiles, pour la compréhension du mécanisme générale de photo-oxydation. Enfin, dans le but d'examiner les "dégâts" occasionnés par la photo-oxydation sur la surface des polymères, nous avons fait appel à la microscopie électronique.

### 3.1 Échantillonnage :

Le choix d'étudier des films minces se justifie par la volonté de découpler les différents mécanismes impliqués dans le processus de thermooxydation. En effet, dans le cas de films minces, on s'affranchit des phénomènes de diffusion de l'oxygène et des antioxydants.

### 3.2 Conditions de vieillissement :

Le film polymère en PE a subi un vieillissement accéléré à différentes températures à l'air sous pression atmosphérique. Les films de PE ont été vieillis à des températures mesurées à l'intérieur des dispositifs à effet de serres étudiés.

### 3.3 Etude analytique du vieillissement :

Dans ce paragraphe, il s'agit principalement de réaliser la caractérisation initiale du matériau étudié en vérifiant la nature du matériau fourni du PE, et de suivre le vieillissement thermique du PE.

#### 3.3.1 Caractérisation initiale :

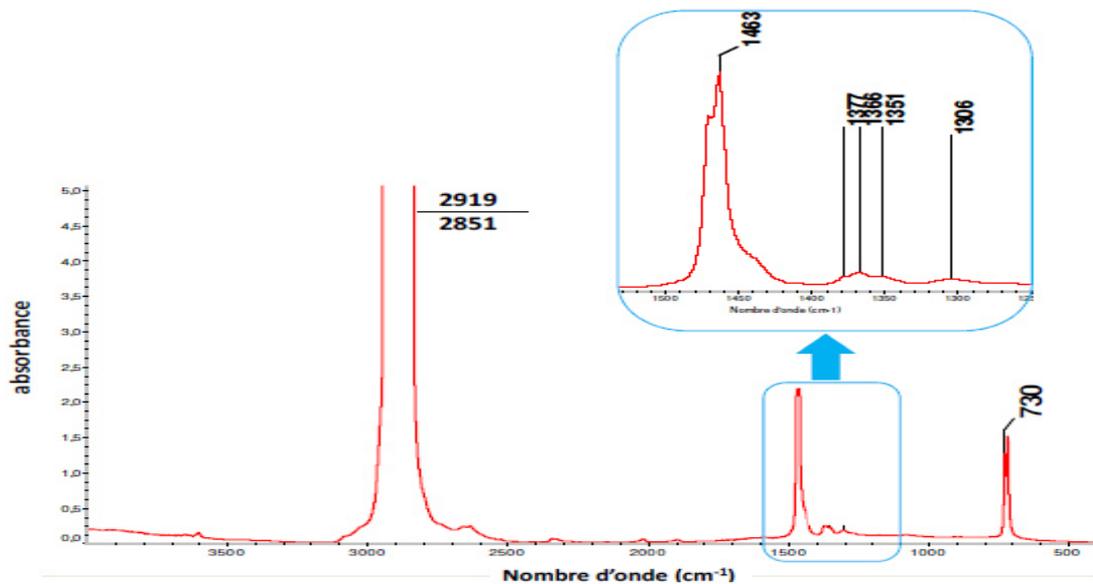
Avant le vieillissement, la composition chimique des films minces de PE a été vérifiée par spectrométrie infrarouge (IR) en mode transmission. Cette technique permet d'identifier et de doser les fonctions chimiques présentes au sein du matériau.

Sur le spectre IR du PE pur (**Figure 58**), nous avons retrouvé toutes les bandes d'absorption caractéristiques du PE identifiées par Gulmine et al. [6] et par George et al. [7]. Ceci confirme que notre matériau est un PE. Le **tableau 4.6** résume les principales bandes d'absorption IR du PE et leurs attributions [8] :

**Tableau 4.6** : Bandes d'absorption IR du PE et leurs attributions

Nombre d'ondes <sup>a</sup> (cm <sup>-1</sup> )	Nombre d'ondes <sup>b</sup> (cm <sup>-1</sup> )	Attribution
2919		Elongation asymétrique du CH <sub>2</sub>
2851		Elongation symétrique du CH <sub>2</sub>
1473 et 1463	1460	Déformation de flexion du CH <sub>2</sub>
1377		Elongation symétrique du CH <sub>3</sub>
1366 et 1351	1362 et 1350	Déformation de balancement du CH <sub>2</sub> de la phase amorphe
1306	1304	Déformation de torsion du CH <sub>2</sub>
	1076	Déformation de balancement du C-C de la phase amorphe
731 à 720	720	Déformation de rotation du CH <sub>2</sub>

<sup>a</sup>Resultats de Gulmine et al. [6], <sup>b</sup>Resultats de George et al. [7].



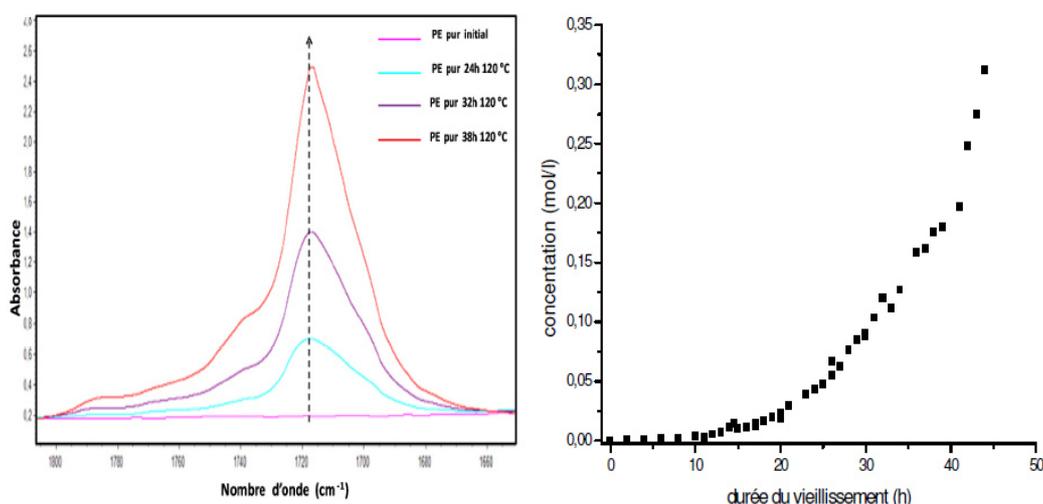
**Figure 58** : Spectre IR en transmission d'un film de PE. La représentation inclut un zoom de la zone  $1\ 550 - 1\ 300\ \text{cm}^{-1}$  pour montrer toutes les bandes d'absorption du PE.

D'autre part et afin de vérifier que notre matériau est un PE, nous avons eu recours à la densimétrie qui a permis d'évaluer précisément, au moyen d'une balance, la masse du corps et celle du même volume de solvant (l'eau dans cette étude) déplacé en utilisant le principe d'Archimède. La mesure de la densité a été réalisée à l'aide d'une balance analytique équipée d'un kit de mesure de densité avec une précision de 0,1 mg. Les 5 mesures (pour intégrer la dispersion des résultats) ont été réalisées assez rapidement (moins de 30 secondes) pour ne pas laisser le temps à l'eau de pénétrer dans les films.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a permis de déterminer la température de fusion  $T_f$  et le taux de cristallinité  $\chi_c$  du PE. 5 essais ont été effectués afin de tenir compte de la dispersion des résultats. Le matériau dont nous disposons a une masse volumique de  $\rho_{PE} = (0,929 \pm 0,01)\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , une température de fusion de  $T_f = 115\ ^\circ\text{C}$  et un taux de cristallinité de  $\chi_c = 39 \pm 0,02$ . Ceci nous a permis de confirmer que le matériau est un polyéthylène basse densité (PEbd).

Nous avons réalisé des vieillissements accélérés sur le film mince du PE. Plusieurs techniques expérimentales ont été utilisées pour suivre l'apparition des produits d'oxydation, la perte des antioxydants, le temps d'induction à l'oxydation et la prise d'eau. Dans cette section, une attention particulière a été portée à l'évolution de la composition chimique du PE industriel, déterminée par spectrométries infrarouge et ultraviolet. Le film de PE a été exposé dans des étuves ventilées, à des températures entre 80 et 120 °C jusqu'à 40 jours. A intervalle de temps régulier, les échantillons ont été prélevés et analysés, notamment, par spectrométrie IR et UV. Nous avons suivi les produits d'oxydation du PE selon deux approches :

- L'approche classique qui consiste à suivre la concentration totale des produits carbonyles (C=O) et hydroxyles (-OH) à partir des absorbances des pics IR composites a  $\approx 1720 \text{ cm}^{-1}$  et a  $\approx 3400 \text{ cm}^{-1}$ .
  - L'approche plus rigoureuse qui consiste à mettre en œuvre des techniques de dérivation chimique pour déterminer les concentrations élémentaires des différents produits d'oxydation.
- Dans l'approche classique, les produits d'oxydation du PE vieilli ont été analysés de façon globale par spectrométrie IR. La concentration totale des produits carbonyles (C=O) a été déterminée à partir de l'absorbance du pic IR composite centre vers  $1720 \text{ cm}^{-1}$  (**Figure 59**) en utilisant la loi de Beer-Lambert et un coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_{\text{C=O}}$  moyen.



**Figure 59** : Accumulation des espèces carbonyles (C=O) au cours du vieillissement thermique du PE pur dans l'air à  $120 \text{ °C}$ .

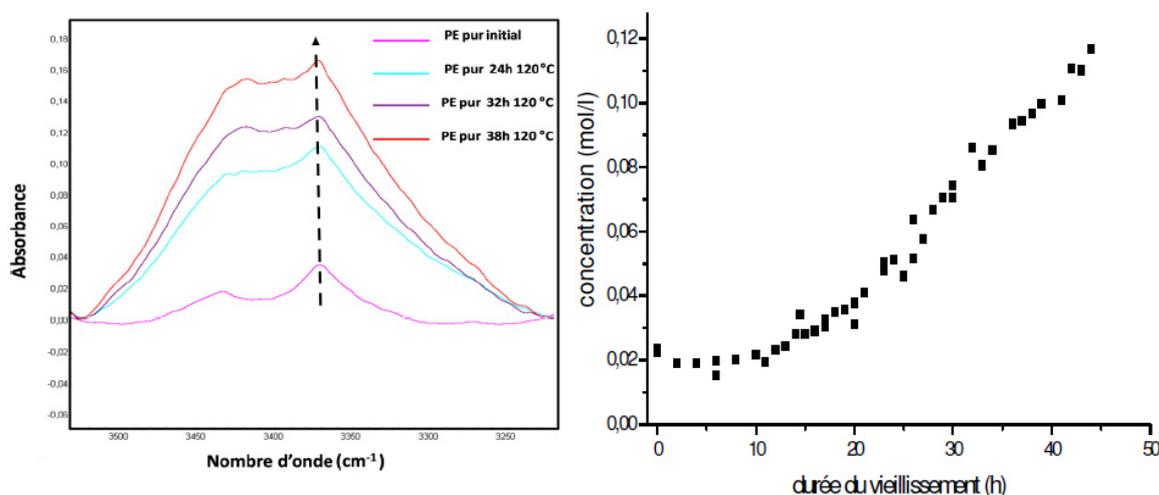
La valeur du coefficient d'extinction molaire moyen  $\epsilon_{\text{C=O}}$  dépend à la fois des coefficients d'extinction molaire élémentaires des différents groupes carbonyles  $\epsilon_i$ , mais aussi de leurs proportions molaires  $\%_{\text{mol}}$ . Typiquement, les coefficients d'extinction molaire élémentaires des carbonyles (C=O) varient entre  $\approx 150 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  pour les aldéhydes et  $680 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  pour les acides carboxyliques (**Tableau 4.7**).

En première approximation, nous avons choisi une valeur moyenne pour  $\epsilon_{\text{C=O}}$  de  $360 \text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . Cette valeur tient compte des proportions et des coefficients molaires des différents groupes carbonyles formes entre  $80$  et  $120 \text{ °C}$  dans l'air.

**Tableau 4.7** : Coefficients d'extinction molaire utilisés pour déterminer la concentration des différentes espèces carbonyles par spectroscopie IR.

Nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Composé	$\epsilon$ ( $\text{mol L}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
1718 - 1700	Acides carboxyliques	680 [9]
1735 - 1718	Cétones	350 [10]
1730 - 1736	Aldéhydes	155 [9]
1738 - 1746	Esters	590 [10]

Dans le cas des produits hydroxyles (-OH), la concentration totale a été déterminée à partir de l'absorbance du pic IR composite centre vers  $3370\text{ cm}^{-1}$  (**Figure 60**) en utilisant la loi de Beer-Lambert et un coefficient d'extinction molaire  $\epsilon_{\text{O=H}}$  moyen.



**Figure 60** : Accumulation des espèces hydroxyles (-OH) au cours du vieillissement thermique du PE pur dans l'air à  $120\text{ °C}$ .

Cependant, les coefficients d'extinction molaire élémentaires des hydroxyles (-OH) c'est-à-dire des hydroperoxydes, des acides et des alcools sont du même ordre de grandeur  $\approx 70\text{ mol.L}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  (**Tableau 4.8**). Nous avons donc gardé cette valeur moyenne pour  $\epsilon_{\text{O=H}}$ .

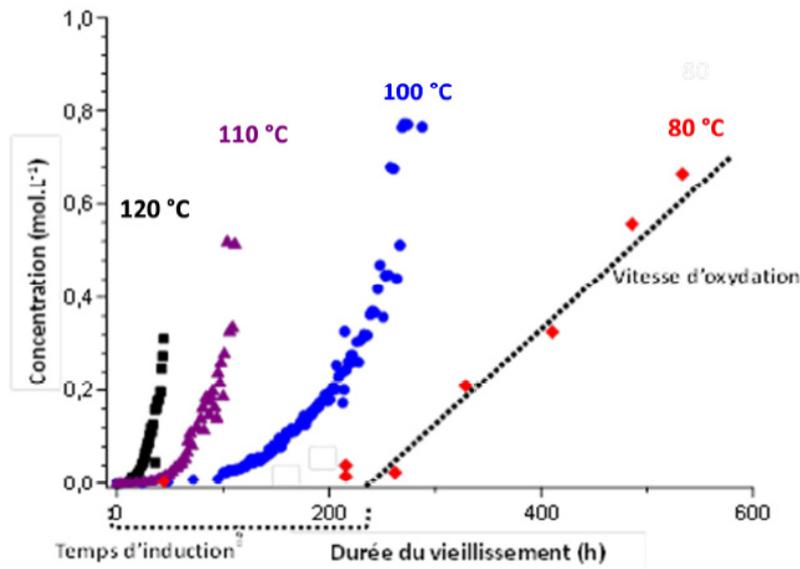
**Tableau 4.8** : Coefficients d'extinction molaire utilisés pour déterminer la concentration des différentes espèces hydroxyles par spectroscopie IR.

Nombre d'ondes ( $\text{cm}^{-1}$ )	Composé	$\epsilon$ ( $\text{mol L}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
3550	hydroperoxydes libre (ROOH)	70 [11]
3415	hydroperoxydes associés (ROOH)	70 [11]
3550 – 3200	alcool/phenol	70 [10]
3200 - 2500	Acide	70 [10]

Les courbes d'accumulation des produits carbonyles (C=O) au cours du vieillissement thermique du PE à différentes températures dans l'air (**Figure 61**) mettent en évidence trois étapes successives de la cinétique d'oxydation :

- Une période d'induction (ou d'incubation) avant l'apparition des premiers produits d'oxydation,
- Une auto accélération brutale de l'oxydation au terme de cette période d'induction,
- Un régime stationnaire à vitesse d'oxydation constante.

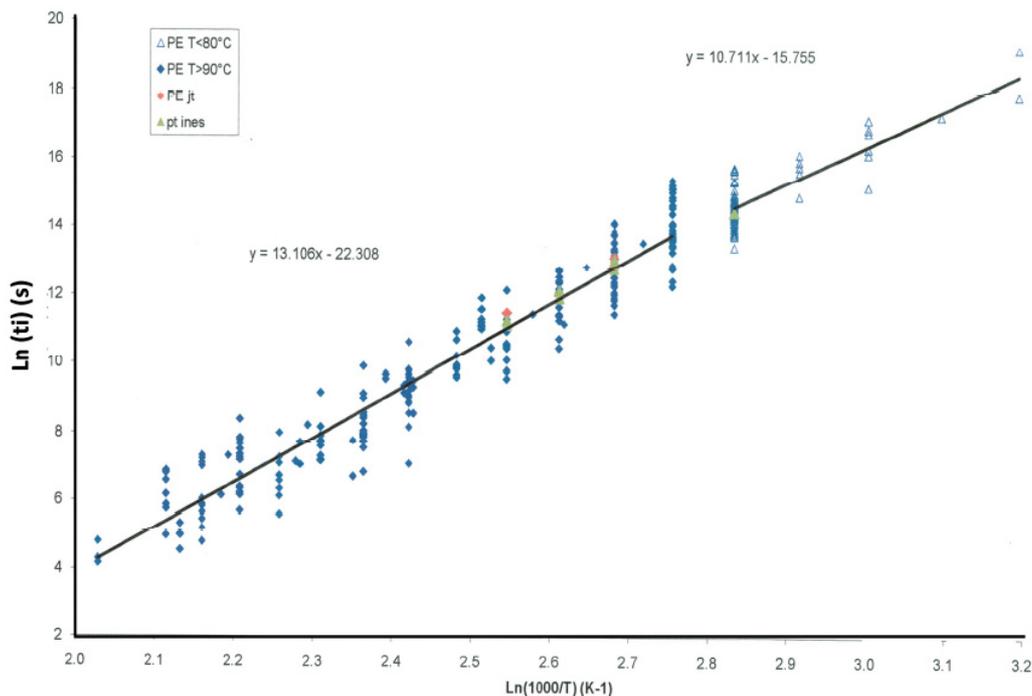
On note également, sur cette courbe, que le temps d'induction et la vitesse maximale d'oxydation sont thermoactifs.



**Figure 61** : Accumulation des espèces carbonyles (-C=O) au cours du vieillissement thermique du PE pur dans l'air a 80, 100, 110 et 120 °C.

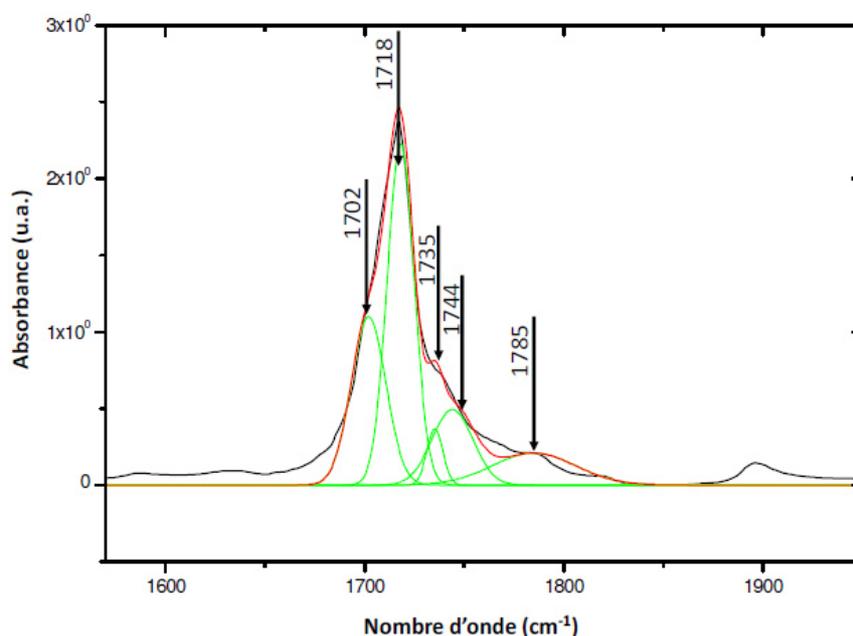
La **Figure 62** présente le graphe d'Arrhenius du temps d'induction a l'oxydation a partir des données de la littérature compilées par Khelidj [12] (points en bleu), complétées par celles des travaux de Tireau [13] (points en rouge) et par celle de cette étude (points verts). On remarque que ce paramètre est indépendant de la nature du PE (taux de cristallinité, mode de polymérisation, degrés de branchement, etc. [12]). On remarque également que, de part et d'autre d'une température critique située vers  $\approx 90$  °C, le temps d'induction à l'oxydation ( $t_i$ ) obéit a une loi d'Arrhenius : Si  $T > 90$  °C alors  $t_{i0} = 2,7 \cdot 10^{-10}$  s et  $E_a = -108$  kJ.mol<sup>-1</sup>, Si  $T < 80$  °C alors  $t_{i0} = 1,5 \cdot 10^{-07}$  s et  $E_a = -89$  kJ.mol<sup>-1</sup>.

L'origine de cette température critique a été discutée par Khelidj [12] dans sa thèse.



**Figure 62** : Graphe d'Arrhenius du temps d'induction à l'oxydation ( $t_i$ ) du PE dans l'air.

L'intérêt de différencier entre les différents groupes carbonyles et hydroxyles est double. Il s'agit d'une part, de calculer leur concentration exacte à partir de la loi de Beer-Lambert et des coefficients d'extinction molaire élémentaires correspondant, et d'autre part, d'identifier les groupes susceptibles d'interagir le plus fortement avec l'eau pour déterminer, par la suite, l'évolution (au cours du vieillissement thermique) des propriétés de l'eau saumâtre au sein du distillateur solaire. Cependant, la distinction entre ces différents groupes n'est pas facile sur le plan théorique et expérimental comme en témoigne la **Figure 62**. En effet, le massif carbonyle centre vers  $1720\text{ cm}^{-1}$  correspond à la superposition d'un grand nombre de bandes d'absorption élémentaires possibles, attribuées aux aldéhydes, acides carboxyliques, cétones, esters, etc. [13, 14].



**Figure 63** : Exemple de Déconvolution mathématique du massif carbonyle centre vers  $1720\text{ cm}^{-1}$  du PE oxydé.

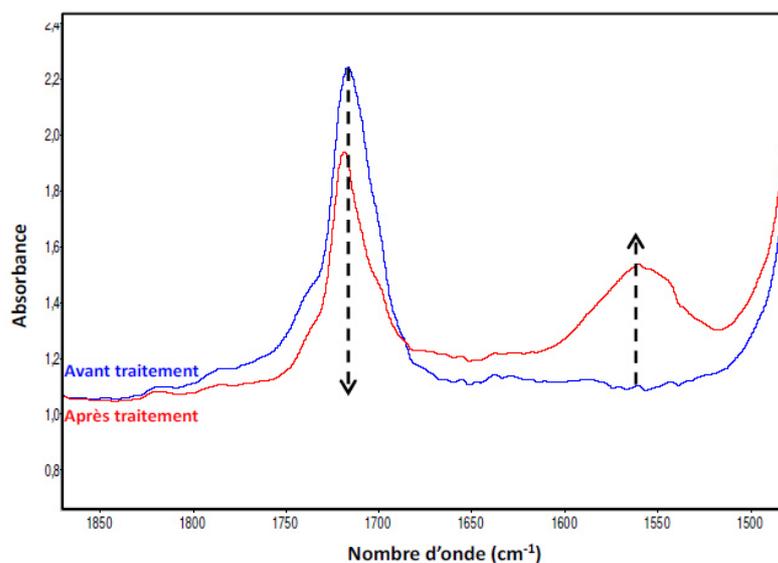
On voit qu'il est difficile d'identifier la contribution de chacune de ces espèces car le massif est relativement large et les bandes d'absorption sont nombreuses et assez proches. La Déconvolution mathématique, par exemple par le logiciel Originlab (**Figure 63**), est possible mais en prenant au moins 5 bandes d'absorption, ce qui conduit à un fort risque d'erreur. C'est la raison pour laquelle nous avons opté pour une déconvolution expérimentale par traitement chimique (souvent appelée dérivation chimique). Ce traitement consiste à exposer des films de PE pur vierges et vieillis dans des ambiances gazeuses réactives pour transformer complètement certains produits carbonyles ou hydroxyles en d'autres produits stables ayant des bandes d'absorption dans d'autres régions du spectre IR. L'avantage de cette méthode est double. D'une part, nous pouvons calculer la concentration des produits carbonyles ou hydroxyles ayant été complètement transformés à partir de l'absorbance de ces nouveaux pics

IR et de la loi de Beer-Lambert. D'autre part, il devient alors possible d'analyser le massif carbonyle ou hydroxyle résiduel, qui s'est alors considérablement simplifié, pour en déduire la concentration des produits carbonyles ou hydroxyles n'ayant pas réagi.

Dans cette étude, nous avons choisi d'exposer le film de PE dans une ambiance d'ammoniaque (NH<sub>3</sub>) pendant une semaine à température ambiante. Ce traitement va agir sur [15] les acides carboxyliques en les transformant en carboxylates d'ammonium, ce qui déplace leur bande d'absorption vers 1550-1600 cm<sup>-1</sup> :  $\text{RCOOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{RCOO}^- \text{NH}_4^+$

Et sur les esters en les transformant en amides primaires, ce qui déplace leur bande d'absorption vers 1620-1680 cm<sup>-1</sup> :  $\text{RCOOR}' + \text{NH}_3 \rightarrow \text{RCOONH}_2 + \text{R}'\text{OH}$

La **Figure 64**, montre l'évolution du spectre IR d'un PE oxyde, dans la zone des carbonyles, avant et après traitement par NH<sub>3</sub> pendant 7 jours. Nous notons une forte diminution de la bande d'absorption des carbonyles centrée vers 1720 cm<sup>-1</sup> et l'apparition d'une bande d'absorption intense des carboxylates vers 1555 cm<sup>-1</sup>. Il y a donc eu transformation des acides carboxyliques en carboxylates. Par contre, on n'observe pas la formation d'amides ce qui indique qu'il n'y aurait pas de groupes esters parmi les produits d'oxydation du PE.

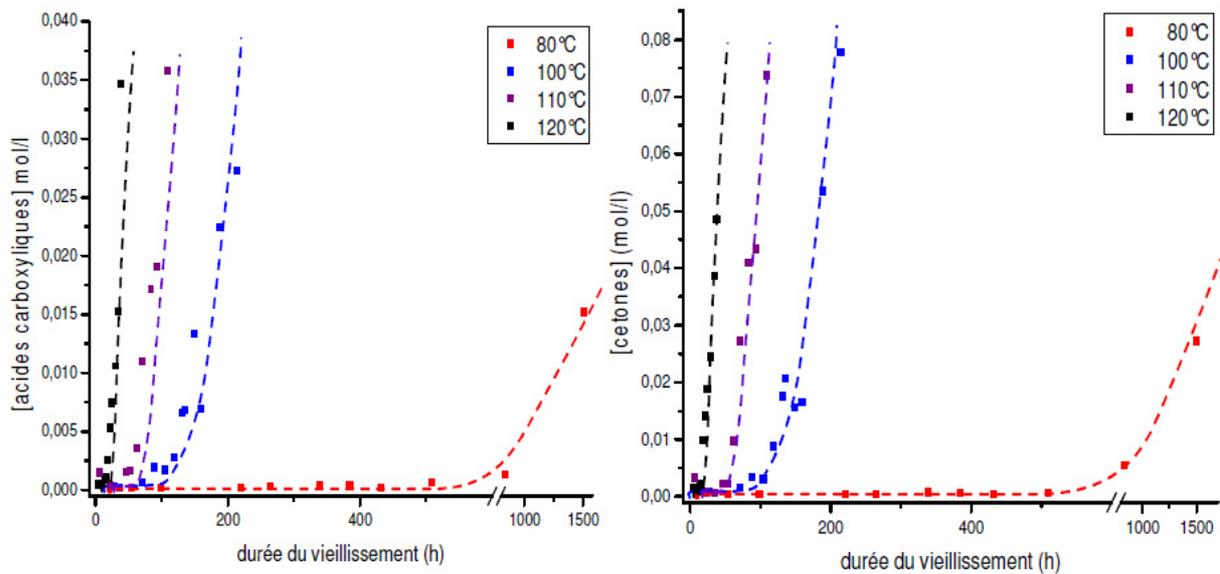


**Figure 64** : Evolution du spectre IR d'un PE oxyde avant et après traitement par NH<sub>3</sub> pendant 7 jours.

Les produits carbonyles résultant de l'oxydation du PE sont donc :

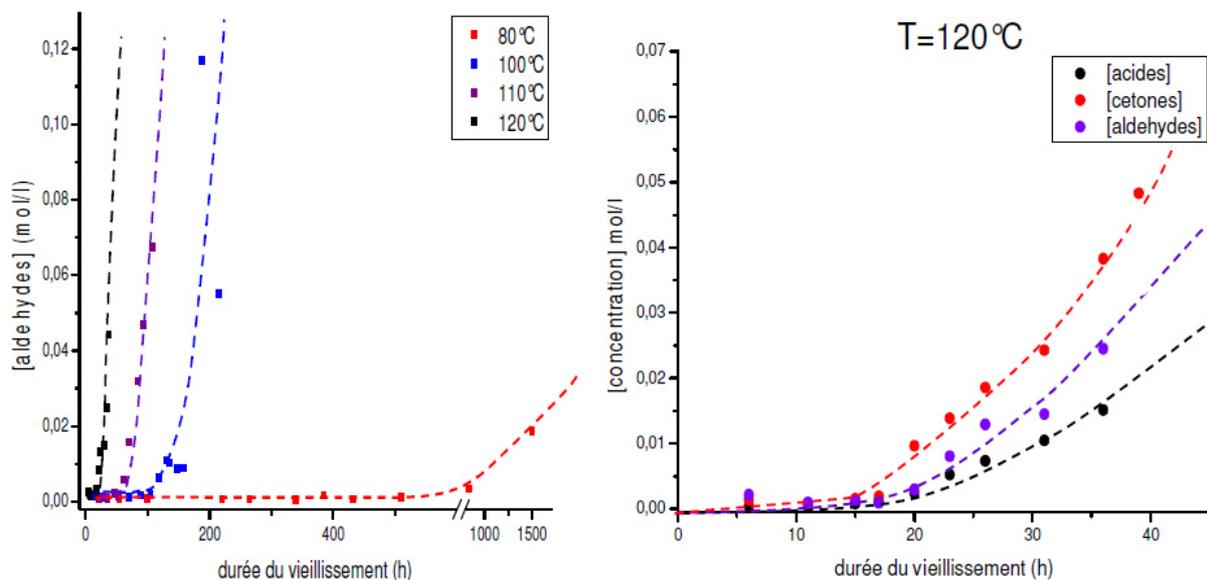
- les acides carboxyliques : bande à 1720 cm<sup>-1</sup> déplacée vers 1550-1600 cm<sup>-1</sup> par traitement NH<sub>3</sub>,
- les cétones : bande à 1720 cm<sup>-1</sup> (non déplacée),
- les aldéhydes : bande à 1742 cm<sup>-1</sup> (non déplacée).

Les courbes d'accumulation de ces trois groupes carbonyles au cours du vieillissement thermique du PE entre 80 et 120 °C dans l'air sont présentées sur la **Figure 65** et la **Figure 66-a**.



**Figure 65 :** Accumulation des groupes acide carboxylique (a) et cétone (b) au cours du vieillissement thermique du PE pur dans l'air à 80, 100, 110 et 120 °C.

On remarque que, à une température donnée (**Figure 66-b**), le temps d'induction est quasi identique pour toutes les espèces carbonyles étudiées. Par contre, leurs concentrations ne sont pas identiques.

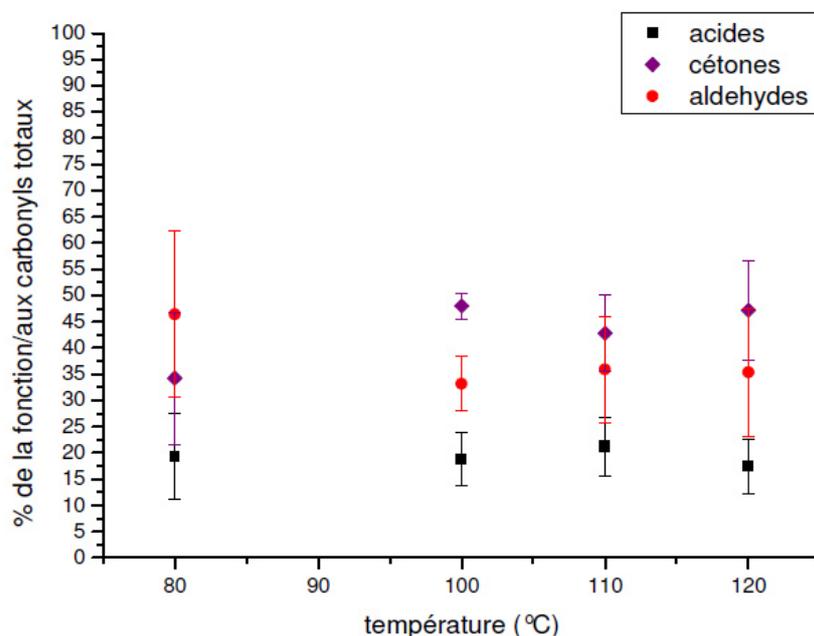


**Figure 66 :** (a) : Accumulation des groupes aldéhydes au cours du vieillissement thermique du PE dans l'air à 80, 100, 110 et 120 °C. (b) : Comparaison des courbes d'accumulation des trois principaux groupes carbonyles dans l'air à 120 °C.

Par ailleurs, nous avons déterminé les proportions molaires des différents produits carbonyles entre 80 et 120 °C dans l'air. Ces données sont regroupées sur la **Figure 67**. On observe une différence notable de comportement de part et d'autre d'une température critique située vers  $\approx 90$  °C (**Figure 67**) :

- Quand  $T < 90$  °C, les aldéhydes ( $\approx 45$  %) sont les produits carbonyles majoritaires devant les cétones ( $\approx 35$  %) et les acides ( $\approx 20$  %),

En revanche quand  $T > 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , les cétones deviennent les produits carbonyles majoritaires ( $\approx 45\%$ ) devant les aldéhydes ( $\approx 35\%$ ), sans que la proportion d'acides carboxyliques soit affectée ( $\approx 20\%$ ).



**Figure 67 :** Proportions (molaires) des produits carbonyles entre 80 et 120 °C dans l'air. Nous nous sommes alors basés sur la distribution moyenne de ces espèces carbonyles (**Tableau 4.9**) pour ajuster le coefficient d'extinction molaire moyen de l'ensemble des espèces carbonyles ( $\epsilon_{\text{C=O}}$ ).

**Tableau 4.9 :** Proportions molaires des groupes carbonyles dans l'air à  $T < 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Groupe Carbonyle	Proportion molaire (%)	Ecart type	$\epsilon$ ( $\text{mol L}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
Acides carboxyliques	19	8	680
Cétones	34	12	350
Aldéhydes	46	15	155

Nous avons obtenu une valeur moyenne de  $\epsilon_{\text{C=O}}$  de  $323\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  pour  $T < 90\text{ }^{\circ}\text{C}$  et pour  $T > 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nous avons obtenu une valeur moyenne de  $\epsilon_{\text{C=O}}$  de  $355\text{ mol L}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

**Tableau 4.10 :** Proportions molaires des groupes carbonyles dans l'air à  $T > 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Groupe Carbonyle	Proportion molaire (%)	Ecart type	$\epsilon$ ( $\text{mol L}^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
Acides carboxyliques	21	5	680
Cétones	33	6	350
Aldéhydes	46	9	155

Ces deux valeurs ne sont pas très différentes, compte tenu des dispersions non négligeables des données expérimentales.

Par la suite, pour des températures d'essais supérieures à  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nous avons choisi (arrondi) une valeur du coefficient d'extinction molaire des carbonyles de  $360\text{ mol L}^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.2 *Prise d'eau :*

Dans la bibliographie, plusieurs auteurs [16-19] considèrent que la présence, même infime, de groupes oxygènes peut augmenter de manière sensible l'affinité avec l'eau. De plus, ils considèrent que toutes les fonctions oxygénées n'ont pas la même affinité et donc ne contribuent pas de la même manière à la prise d'eau. Ainsi, dans notre approche de la problématique de la prise d'eau au cours du vieillissement thermique du PE, nous avons émis l'hypothèse selon laquelle l'accumulation des produits d'oxydation augmente la polarité du matériau et donc induit une prise d'eau supplémentaire. Pour valider cette hypothèse nous avons procédé comme suit :

- Nous avons d'abord déterminé expérimentalement la prise d'eau d'un PE que nous avons comparé à la valeur calculée,
- Nous avons ensuite tenté d'élucider les relations structure-prise d'eau à l'aide des dispositifs expérimentaux de Karl-Fisher et DVS en utilisant des copolymères d'éthylène modelés, chacun contenant l'un des principaux produits d'oxydation du PE.

Nous avons réalisé plusieurs mesures de prise d'eau par la technique Karl-Fisher sur des échantillons de PE non oxydes préalablement séchés dans une étuve à vide à température ambiante pendant au moins une semaine. La mise en place de cette expérience a nécessité beaucoup de temps, car c'est un essai très sensible et nous étions proches de la limite de détection de l'appareil estimée à environ 20 ppm. Au départ, nous avons une grande dispersion des résultats. Mais, une fois la méthode validée, en particulier grâce à une expertise inter-laboratoire, nous avons pu diminuer sensiblement la dispersion expérimentale de nos résultats. La valeur moyenne de prise d'eau pour un PE non oxyde, ayant un taux de cristallinité de  $\chi_c \approx 39\%$  est de  $38 \pm 8$  ppm, ce qui correspond à environ 108 ppm pour 100 % de phase amorphe. D'autre part, nous avons calculé la concentration théorique d'eau absorbée par la phase amorphe du PE non oxyde à l'aide de l'approche de Van Krevelen [18] :

$$[H_2O] = 5 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{18}{14} = 64,3 \cdot 10^{-6} \text{ g/g} \quad (7)$$

Où  $5 \cdot 10^{-5}$  est la contribution molaire élémentaire à l'absorption d'eau (en mole/mole) du groupe méthylène (CH<sub>2</sub>),  $18 \text{ g.mol}^{-1}$  est la masse molaire de l'eau, et  $14 \text{ g.mol}^{-1}$  est la masse molaire du groupe méthylène.

La valeur obtenue est de  $64,3 \cdot 10^{-6}$  gramme d'eau par gramme de phase amorphe, ce qui correspond à 64,3 ppm d'eau dans 100 % de phase amorphe. On remarque que cette valeur théorique (64 ppm) est plus faible que la valeur expérimentale (108 ppm). Cette différence est probablement due au fait que le PE de cette étude a été légèrement pré-oxyde pendant la mise

en œuvre. En effet, si on considère, à titre d'exemple, une concentration de  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup> de groupes hydroperoxydes alors, on induit une prise d'eau supplémentaire de 51 ppm.

En conclusion, cette partie a été consacrée à la caractérisation initiale et au suivi du vieillissement du PE. Notre étude a montré que :

- Le PE industriel étudié est un PEbd ayant une cristallinité  $\chi_c \approx 39\%$ ,
- Lors de l'oxydation du PE, les proportions des groupes carbonyles sont de 21 % en moles d'acides carboxyliques, 33 % en moles d'aldéhydes et 46 % en moles de cétones,
- L'augmentation de la concentration en groupes polaires implique une augmentation quasi-exponentielle de la probabilité de trouver deux groupes polaires très proches, ce qui augmente exponentiellement la concentration d'eau à l'équilibre dans le polymère.

### 3.3.3 Caractérisation du vieillissement :

Par la suite, nous appellerons "matériaux modèles" les deux nuances de PE suivantes :

- **PE neuf** : la nuance injectée à partir des granulés utilisés pour l'extrusion des films neufs commerciaux. Cette nuance est pourvue de 2,25% de noir de carbone, et est par conséquent de couleur noire. Elle correspondra pour nous à un film neuf, non vieilli.
- **PE "vieilli"** : la nuance de faible masse molaire. Cette nuance ne contient pas de noir de carbone, et est par conséquent blanche. Elle correspondra pour nous à un film vieilli artificiellement au contact de désinfectants, de façon homogène dans l'épaisseur.

Ces deux nuances ont été injectées sous forme de plaques de 120 mm x 120 mm et d'épaisseur 4 mm. Elles ont été recuites pendant 24h à 80°C afin que la morphologie atteigne un pseudo équilibre entre phase amorphe et phase cristalline.

Nous chercherons dans un premier temps à déterminer leurs caractéristiques physiques et microstructurales avant de nous assurer de leur représentativité, vis-à-vis d'un film neuf et d'un polyéthylène oxydé.

**🚦 Chromatographie d'exclusion stérique** : La Chromatographie à Exclusion stérique (CES) a été utilisée ici pour déterminer précisément la masse molaire de nos matériaux modèles. Les caractéristiques de chaque nuance sont données dans le **tableau 4.11**.

**Tableau 4.11** : Masses molaires et indice de polymolécularité, déterminés par CES, pour les deux nuances de PE

Caractéristiques	PE neuf	PE vieilli
Masse molaire moyenne en poids $M_w$	10,2 kg/mol	13,8 kg/mol
Masse molaire moyenne en nombre $M_n$	206,52 kg/mol	76,3 kg/mol
Indice de polymolécularité $I_p$	20,2	5,5

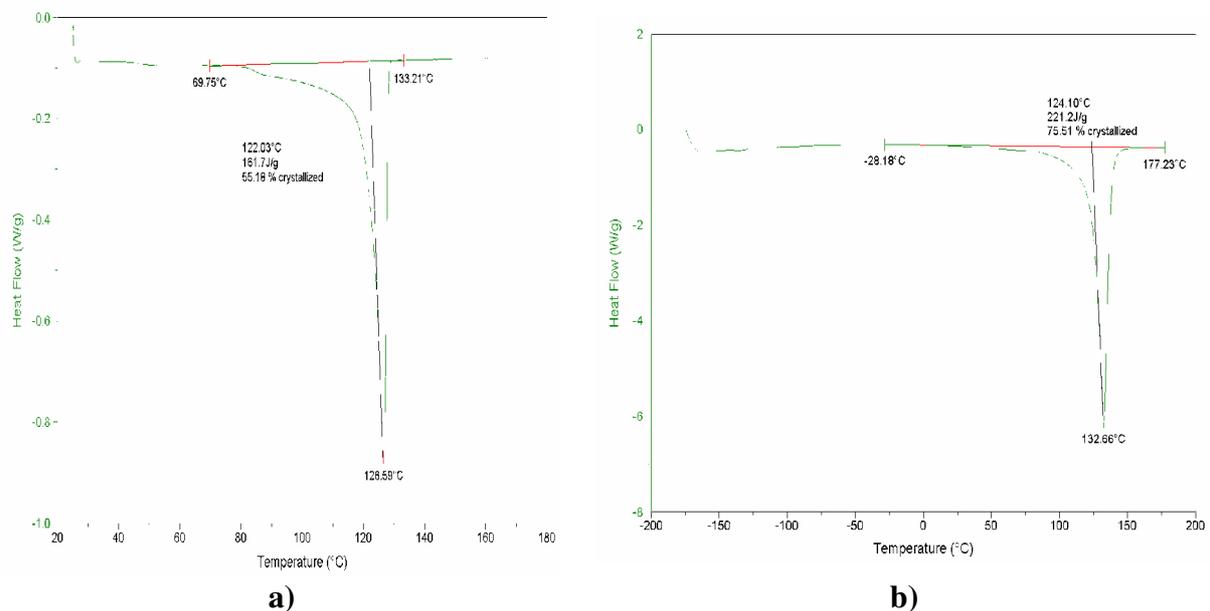
Plusieurs points ressortent de ces résultats :

- Tout d'abord, le PE "vieilli" présente bien une masse molaire en poids  $M_w$  plus faible que celle du PE neuf. Cependant, elle reste supérieure à la masse molaire critique du PE ( $M_{wc} =$

40 kg/mol), en-dessous de laquelle un film de PE vieilli de façon homogène perd sa ductilité. Ce PE dit "vieilli" ne représentera donc pas le cas le plus critique,

- Les résultats montrent également une chute de l'indice de polymolécularité  $I_p$ . Ces résultats laissent donc penser que le PE "vieilli" est bien représentatif d'un état oxydé du PE. Certaines caractéristiques restent cependant à confirmer, comme l'évolution du taux de cristallinité.

**Analyse enthalpique différentielle :** L'Analyse Enthalpique Différentielle (AED) a été utilisée ici principalement pour déterminer le taux de cristallinité  $\chi_c$  des 2 grades de PE. Cette technique permet également de mesurer la température de fusion  $T_f$ . Les mesures ont été réalisées sur des pastilles de 10 mg prélevées au cœur des plaques injectées. Les mesures ont été répétées trois fois pour nous assurer de la reproductibilité de nos résultats. Les thermographes des deux nuances de PE (PE neuf et PE vieilli) sont présentés à la **Figure 68**.



**Figure 68 :** Détermination du taux de cristallinité et de la température de fusion par DSC, a) du PE neuf et b) du PE vieilli

Une moyenne sur les trois essais réalisés sur chaque nuance donne les résultats énumérés dans le **tableau 4.12**.

**Tableau 4.12 :** Comparaison des résultats de DSC pour les deux nuances de PE

Caractéristiques	PE neuf	PE vieilli
Température de fusion $T_f$	115 °C	116°C
taux de cristallinité $\chi_c$	39 %	45 %

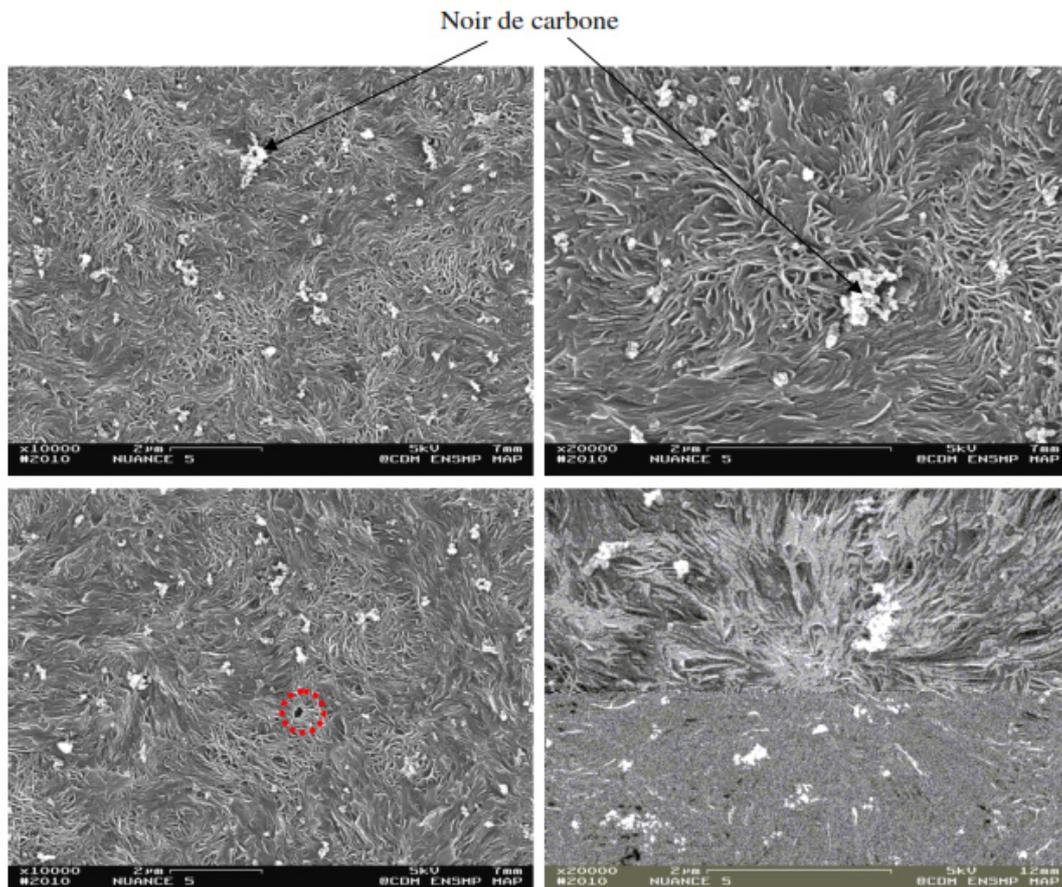
On constate tout d'abord que le PE "vieilli" présente un taux de cristallinité plus élevé que le PE neuf, malgré des conditions de mise en œuvre similaires (même température et même vitesse pour les phases d'injection et de refroidissement). Il a été proposé que la fraction cristalline résulte d'un pseudo-équilibre entre cristallisation et blocage de la croissance de celle-ci par les enchevêtrements rejetés dans la phase amorphe [20]. Autrement dit, en

considérant que le polymère atteint ce pseudo-équilibre après le recuit, la fraction cristalline est d'autant plus élevée que la masse molaire moyenne en poids est faible.

Cette observation est un argument supplémentaire en faveur de la légitimité de ces matériaux modèles.

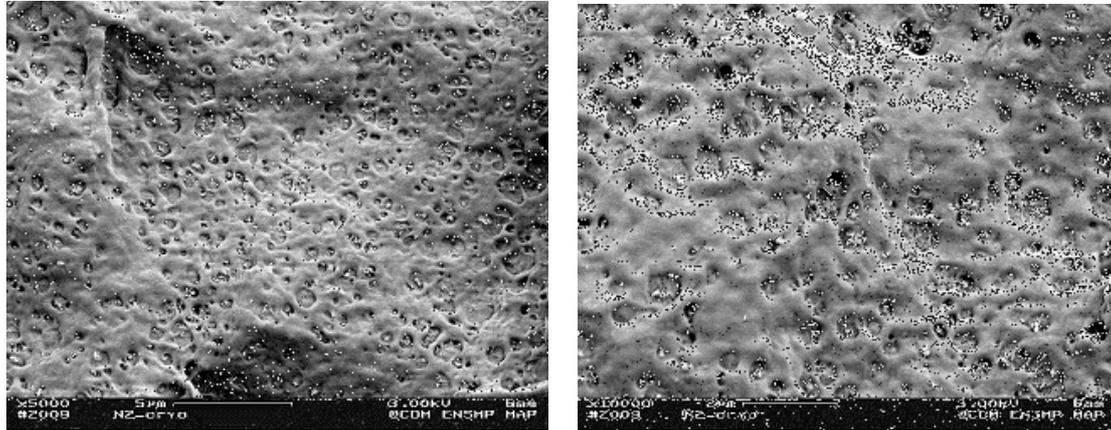
**Microstructure :** De même que pour la caractérisation d'un tube neuf, la structure sphérolitiques des deux nuances de PE a été révélée par attaque chimique et observée au microscope électronique à balayage (MEB). Les observations sont présentées à la **Figure 69** pour le PE neuf et à la **Figure 71** pour le PE "vieilli".

✓ *PE neuf* : Un échantillon prélevé au cœur d'une plaque de PE neuf, et préparé au préalable par cryomicrotomie a subi la même attaque chimique que celle utilisée pour révéler la microstructure d'un film neuf. La microstructure de la nuance de PE neuf a ainsi pu être révélée (**Figure 69**). Les sphérolites sont enchevêtrées les unes dans les autres, il est donc difficile d'en déterminer un diamètre moyen. On l'estime toutefois à environ 2  $\mu\text{m}$ . Ces observations microscopiques indiquent également la présence de charges, probablement du noir de carbone (particules blanches de l'ordre de 0,1 à 0,5  $\mu\text{m}$  de diamètre). Elles montrent également qu'il y a très peu de porosité dans cette nuance. Une seule a été observée, de l'ordre de 0,2  $\mu\text{m}$  de diamètre. On peut se poser la question de savoir si ces porosités sont dues au procédé de mise en œuvre.



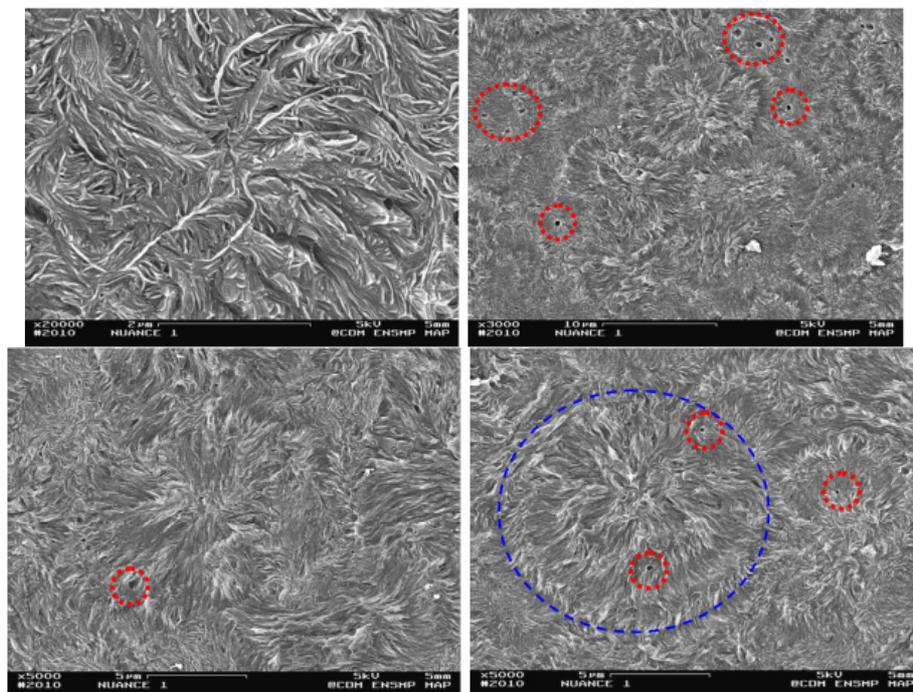
**Figure 69 :** Observations MEB de la microstructure sphérolitiques du PE neuf

L'observation de surfaces de rupture obtenues par cryofractographie d'un échantillon de PE neuf a permis de mettre en évidence un faciès de rupture semblable à celui obtenu pour un tube de PE neuf (**Figure 70**). L'hypothèse d'un faciès fragile est privilégiée, cependant, la surface semble beaucoup plus lisse, matée, sans la présence de fibrilles. Des observations complémentaires nous auraient permis de statuer complètement sur le type de faciès.



**Figure 70** : Observations microscopiques des surfaces de rupture obtenues par cryofractographie d'un échantillon issu d'une plaque de PE neuf

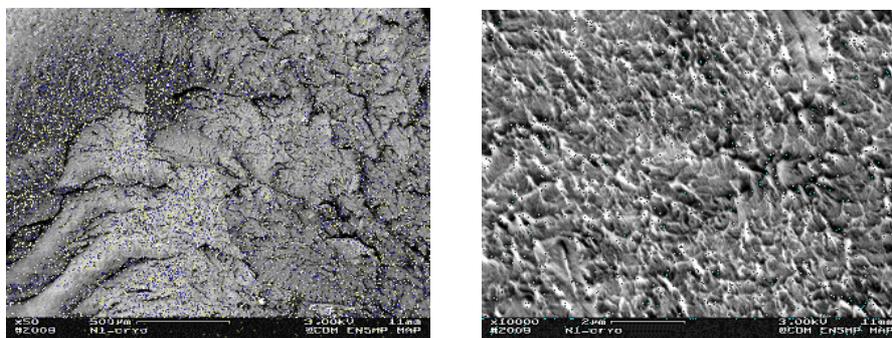
✓ PE "vieilli" : Le même protocole a été utilisé pour révéler la microstructure sphérolitiques du PE "vieilli". Les résultats sont présentés à la **Figure 71**.



**Figure 71** : Observations MEB de la microstructure sphérolitique du PE "vieilli"

Les sphérolites semblent plus faciles à isoler pour cette nuance : le cercle en pointillés bleu délimite un sphérolite. On estime le diamètre moyen d'un sphérolite à environ  $7,5 \mu\text{m}$  avec une incertitude de  $2,5 \mu\text{m}$ . On remarque également la présence d'une seule population de cavités, de diamètre moyen  $0,5$  à  $1 \mu\text{m}$  environ.

Contrairement aux échantillons issus d'un film de PE neuf, les faciès de rupture obtenus par cryofractographie d'un échantillon de PE "vieilli" semblent plutôt ductiles. On observe la présence de fibrilles caractéristiques d'une rupture ductile (**Figure 72**). On parle alors de micro-ductilité : bien que la surface de rupture soit ductile, l'échantillon ne présente pas de déformation plastique macroscopique importante.



**Figure 72** : Observations microscopiques des surfaces de rupture obtenues par cryofractographie d'un échantillon issu d'une plaque de PE "vieilli"

### 3.3.4 Représentativité du PE :

La représentativité du PE "vieilli" a déjà été largement évoquée lors de la présentation des caractérisations physiques de chacune des nuances. Plusieurs points ont confirmé leur légitimité pour représenter un PE vieilli naturellement au contact de désinfectants :

- Une chute de la masse molaire et de l'indice de polymolécularité,
- et une augmentation du taux de cristallinité et de la rigidité.

Cependant, les caractéristiques du PE neuf doivent être comparée à celles d'un film neuf extrudé, afin de vérifier si le mode de mise en forme influe de façon significative, ou pas, sur la morphologie semi-cristalline. Le matériau est donc le même, seul le mode de mise en forme diffère.

Les caractéristiques issues des chromatographies d'exclusion stérique, des spectroscopies mécaniques, des analyses enthalpiques différentielles et des observations microstructurales sont comparées dans le **tableau 4.13**.

**Tableau 4.13** : caractéristiques des chromatographies d'exclusion stérique

Caractéristiques	PE neuf	PE vieilli
Masse molaire moyenne en poids $M_w$	/	206,5 kg/mol
Indice de polymolécularité $I_p$	/	20,2
Température de transition vitreuse $T_g$	-120,6 °C	-117 °C
Température de fusion $T_f$	115 °C	116°C
taux de cristallinité $\chi_c$	39 %	45 %
Diamètre moyen des sphérolites	1 à 2 $\mu\text{m}$	2 $\mu\text{m}$

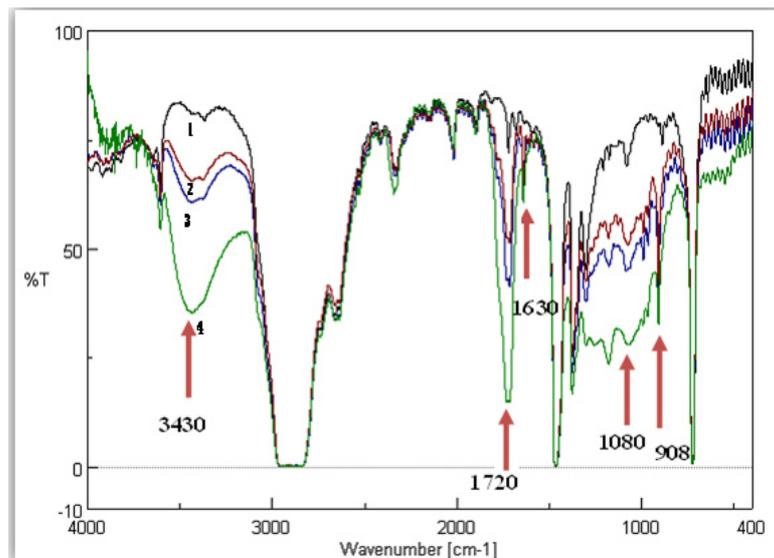
Notons que la mesure de masse molaire par CES a été réalisée sur des échantillons issus des films de PE neuf. Les résultats de DSC indiquent un écart de 1°C sur la température de fusion,

et des taux de cristallinité du même ordre de grandeur. De même, le diamètre moyen des sphérolites déterminé par observations microscopiques après attaque chimique, est identique pour le PE neuf sous forme de plaques et les films neufs.

### 3.3.5 Etude analytique par spectrométrie :

Les films PE ont été exposés aux radiations UV à différents temps d'irradiation (0h, 100h, 140h, 200h) pour modifier la microstructure des chaînes de polymère par formation de structures oxygénées et essayer d'améliorer le vieillissement en milieu naturel. La **figure 73** montre les changements dans le spectre infrarouge du film PE pendant le processus de vieillissement au rayonnement UV et à l'air, les changements les plus significatifs dans le spectre IR-TF du film PE sont dans la région du carbonyle, des hydroperoxydes, du groupe ester et des doubles liaisons carbone-carbone.

On remarque que les bandes d'absorption augmentent continuellement avec le temps d'irradiation. Les pics correspondent aux groupes fonctionnels suivants :  $1720\text{ cm}^{-1}$  carbonyle ( $\text{C}=\text{O}$ ),  $1630\text{ cm}^{-1}$  doubles liaisons vinyliques ( $\text{C}=\text{C}$ ),  $908\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ ) doubles liaisons à l'extrémité de la chaîne, et  $1080\text{ cm}^{-1}$  groupe éther.



**Figure 73** : Spectres IR du film PE superposés après différentes durées d'irradiation.

1) 0 h, 2) 100 h, 3) 140 h, 4) 200 h.

Pour évaluer le degré de vieillissement du film PE, nous avons utilisé l'indice de carbonyle qui correspond au rapport de l'absorbance du groupe carbonyle centrée à  $1720\text{ cm}^{-1}$  à l'absorbance à  $2020\text{ cm}^{-1}$  invariable des groupes méthylène ( $-\text{CH}_2-$ ). L'absorbance à  $2020\text{ cm}^{-1}$  utilisée comme référence interne pour compenser les différences dans la mesure des épaisseurs des films de polymère.

### 3.4 Pertes des antioxydants au cours du vieillissement thermique :

Dans cette partie, on va étudier les pertes physiques et chimiques du PE lors du vieillissement thermique dans l'air et dans l'eau.