

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique

Université de Ghardaïa



N°  
d'ordre :

Faculté des Sciences et Technologies

Département Génie des procédés

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER**

**Domaine :** *Sciences et Technologies*

**Filière :** Génie des Procédés

**Spécialité :** *Génie Chimique*

**Par :** BEN MESSAOUD SOURIA

**Thème**

# DÉTERMINATION DES COMPOSITIONS ASPHALTIQUE ET COMPORTEMENT THERMIQUE DES BITUMES

Soutenu publiquement le 25/06/2019

Devant le jury :

<b>BOUSDIRA DYNA</b>	<b>MAA</b>	Université Ghardaïa	<b>Président</b>
<b>BELAOUR ABD ALRAHMEN</b>	<b>MCA</b>	Université Ghardaïa	<b>Examineur</b>
<b>KHAZEN SOUAD</b>	<b>MAA</b>	Université Ghardaïa	<b>Examineur</b>
<b>TOUAITI FARID</b>	<b>MCB</b>	Université Ghardaïa	<b>Encadreur</b>
<b>BOUCHERBA Mohammed</b>	<b>DOCT</b>	Université Ouargla	<b>Co-Encadreur</b>

Année universitaire 2018/2019



# Remerciements

Louange à Allah, Seigneur des mondes, paix et bénédictions aux honorables messagers de notre maître Muhammad, de sa famille et de ses compagnons, qu'Allah soit satisfait de celui qui a achevé ce mémorandum et demande à Dieu Tout-Puissant d'en profiter et d'en faire profiter les autres.

C'est avec plaisir que j'adresse mes sincères remerciements et ma reconnaissance au Dr. TOUITI Farid, de l'Université de Ghardaïa, est diplômé de la Faculté des sciences et technologies, de l'ingénierie des méthodes et du génie chimique, ce qui m'a été d'une grande aide. Dieu l'a récompensé avec de bons conseils, des remarques et des suggestions précieuses

Et Dr BOUCHERBA Mohammad, de l'Université de Ouargla et ingénieur au niveau Laboratoire Travaux Publics du Sud, pour le soutien et l'aide dans le sort de ce travail.

Je remercie également spécialement le comité de discussion pour cette note.

Je voudrais remercier tous mes collègues et toutes les personnes à ma charge de m'avoir aidé à accomplir cet humble travail.

# *Dédicace*

Je m'incline devant Dieu qui m'a ouvert

La porte de la connaissance m'a aidé à la traverser.

Je dédie cet humble travail:

Pour ma chère mère et mon amour (Mebrouka), une source de frustration

Et l'inspiration qu'il a tant sacrifiée pour me voir atteint ce jour.

À mon père (Djelloul), source de respect, dans mon témoignage.

Profonde gratitude à tous les efforts et soutien continu,

Qui m'a toujours apporté.

À mon mari (Abdelaziz), qui avait un bon et un mauvais ami dans sa famille  
(Taleb Ahmad)

À mon petit ange (Mohammed Iyad)

À mes frères: Hichem et Mohammed Saleh, Yones

À mes soeurs: Maryem, Abir, Sondous

Donnez cet humble travail à ceux que vous avez choisis

En conclusion, je dis, Oh mon Dieu, faites la récompense de ce travail dans la  
balance de nos bonnes actions.

*Souria*

## Résumé

Ce projet d'étude est spécialisé sur les bitumes purs, la matière essentielle dans la fabrication de plus de 90 % des routes en modes, l'utilisation de ce matériau viennent de notre bonne compréhension de leur comportement. Ce comportement résultant d'une structure complexe discuter dans un nombreux de recherche au monde, mais ces structures ne sont pas être discuter ici en Algérie d'une façon importante à cause une absence total des essais de caractérisation de composition.

Ce projet a réussi dans solvant la première étape dans l'étude de composition par réaliser un essai de séparation et étudier la relation entre le teneur d'asphaltene et les caractéristiques physiques de bitume, pour étudier deux bitumes notés A et B avec différents caractéristiques physico – chimique et un sort par que ces bitumes à un comportement fortement gel et teneur en asphaltene élevée influent d'une façon important sur le comportement sur de ces bitumes.

**Mots clés :** les bitumes purs, Asphaltene, Caractérisation de composition, physico–chimique, structures.

## Abstract

This study project is specialized on pure bitumens, the essential material in the manufacture of more than 90% of roads in world, the use of this material come from our good understanding of their behavior. This behavior results from a complex structure discussed in a very interesting numbers of research, but these structures are not being discussed here in Algeria in a major way because of a complete absence of composition characterization tests.

This project succeeded in solvent the first step in the composition study by carrying out a separation test and studying the relation between the asphaltene content and the physical characteristics of bitumen, by studying two bitumens rated A and B with different physicochemical characteristics. Where we sort by that these bitumens with high gel behaviorand high asphaltene content significantly influence the behavior of these bitumens.

**Keywords :** Pure Bitumens, Asphaltene, Composition characterization ,Physicochemical, structures.

## تلخيص

هذا المشروع متخصص في دراسة الزفت النقي، وهو المادة الأساسية في تصنيع أكثر من 90% من الطرق في العالم، واستخدام هذه المواد يأتي من فهمنا الجيد لسلوكهم. ينتج هذا السلوك عن بنية معقدة تمت مناقشتها في الكثير من الأبحاث على مستوى العالم، لكن هذه الهياكل لا تتم مناقشتها هنا في الجزائر بشكل كبير بسبب الغياب التام لاختبارات توصيف التركيب.

نجح هذا المشروع فيوضع حجر الأساس بالخطوة الأولى في دراسة التركيب من خلال إجراء اختبار فصل ودراسة العلاقة بين تركيبة الزفت والخصائص الفيزيائية له ، من خلال دراسة اثنين من الزفت A و B ذات خصائص فيزيائية وكيميائية المختلفة. حيث توصلنا إلى أن هاتين المادتين ذات سلوك هلامي عالي ومحتوى الإسفلت العالي تؤثر بشكل كبير على سلوك هذه المادة.

**الكلمات المفتاحية:** الزفت النقي ، إختبارات توصيف التركيب، فيزيائية وكيميائية ، الإسفلت, الهياكل.

## Table des matières

Résumé.....	III
Table des matières.....	V
Liste des tableaux.....	VIII
Liste des figures.....	IX
Liste des abréviations.....	X
Introduction générale.....	1-2
<b>Chapitre I : Généralités sur les bitumes</b>	
I.1. Introduction.....	03
I.2.Définition.....	03
I.3.Constitution du bitume.....	03
I.4. Les types et la fabrication des bitumes.....	05
<b>Chapitre II: La structure des Bitumes</b>	
II.1. Introduction.....	09
II.2.Composition des bitumes.....	09
II.2.1. Composition des maltènes.....	09
II.2.2. Composition des asphaltènes.....	10
II.3. Structure colloïdale du bitume.....	10
II.4.Caractérisation des fractions de bitume.....	13
II.4.1.Les saturés.....	13
II.4.2.Les aromatiques.....	13
II.4.3.Les résines.....	14
II.4.4.Les asphaltènes.....	15
<b>Chapitre III : Caractérisation des bitumes</b>	
III.1.Introduction.....	17
III .2.Méthode de détermination de la composition des bitumes.....	17
III.2.1.Les méthodes de séparation.....	17
III.2.2. Les méthodes analytiques.....	17

## Table des Matières

---

III. 3. Structure des Asphaltènes par DRX.....	17
III.4 . Teneur en paraffines par AED.....	18
III.5. Teneur en familles génériques par IATROSCAN.....	20
III.6. Répartition en tailles moléculaires des bitumes par GPC.....	20
III.7. Détermination des fonctions chimiques des bitumes par spectrométrie IRTF...	21
III.8. Analyse élémentaire par spectrométrie ICP-AES.....	22
III.9. Pénétrabilité à l'aiguille.....	22
III.10. Point de ramollissement bille et anneau.....	22
III.11. Essai RTFOT.....	23

### Chapitre IV: Partie Expérimentale

IV.1. Introduction.....	26
IV.2. Les Méthodes.....	26
IV.2.1. Test Pénétrabilité.....	26
IV.2.2. Point de ramollissement (TBA).....	27
IV.2.3. Densité relative à 25°C.....	28
IV.3. Dispositif chimique.....	29
IV.3.1. Solubilité sur toluène.....	29
IV.3.2. Teneur Asphaltene et maltène (méthode de séparation).....	29
IV.3.3. DSC.....	29

### Chapitre V: Résultats, Discussions

V.1. Propriétés physiques.....	32
V.1.1. La pénétrabilité.....	32
V.1.2. Point de ramollissement (TBA).....	32
V.1.3. Densité relative à 25°C.....	32
V.2. Propriétés Chimiques.....	33
V.2.1. Solubilité sur toluène.....	33
V.2.2. Teneur Asphaltene et maltène (méthode de séparation).....	33
V.2.3. Calorimétrie à balayage différentiel.....	33

## Table des Matières

---

Conclusion générale.....	35
Références bibliographiques.....	37

## Liste des Tableaux

---

### Liste des Tableaux

<b>Tableau I.1</b>	Exemple des caractéristiques des pétroles bruts	<b>06</b>
<b>Tableau II. 1</b>	Type structuraux des bitumes en fonction de leur composition	<b>12</b>
<b>Tableau II.2</b>	Consistance des bitumes en fonction de la valeur d'IC	<b>12</b>
<b>Tableau V.1</b>	Résultats de propriétés physiques	<b>32</b>
<b>Tableau V.2</b>	Résultats de propriétés chimiques	<b>33</b>

## Liste des Figures

### Liste des Figures

<b>Figure (I.1)</b>	Schéma de séparation chimique des constituants du bitume	04
<b>Figure (I.2)</b>	Fabrication des bitumes par raffinage du pétrole	07
<b>Figure (II.1)</b>	Représentation schématique de la structure colloïdale d'un bitume routier	10
<b>Figure (II.2)</b>	Représentations schématiques d'un bitume type sol et d'un bitume type gel	11
<b>Figure (II.3)</b>	Exemple de structure chimique présente dans les huiles saturées	13
<b>Figure (II.4)</b>	Exemple de structure chimique présente dans les huiles aromatique	14
<b>Figure (II.5)</b>	Exemple de structure chimique présente dans les résines	14
<b>Figure (II.6)</b>	Exemple de structure chimique présente dans les Asphaltènes	15
<b>Figure (III.1)</b>	Cycle thermique retenu pour la détermination de la fraction cristallisable d'un bitume.	19
<b>Figure (III.2)</b>	Détail de la détermination des bornes d'intégration du pic de fusion des fractions cristallisables d'un bitume	20
<b>Figure (III.3)</b>	Chromatogramme d'un bitume routier dans des conditions de GPC "ultra-rapide" et sa structure colloïdale	21
<b>Figure (III.4)</b>	Spectre d'un bitume obtenu par IRTF	21
<b>Figure (III.5)</b>	Appareillage et principe d'essai	22
<b>Figure (III.6)</b>	Schéma de principe de l'essai TBA	23
<b>Figure (III.7)</b>	Schéma de principe de l'essai RTFOT	24
<b>Figure (IV.1)</b>	Pénétromètre et la mesure de la pénétrabilité	27
<b>Figure (IV.2)</b>	Principe d'essai de TBA	28
<b>Figure (IV.3)</b>	Dimensions de pycnomètre d'essai	29
<b>Figure (IV.4)</b>	Schéma typique DSC (TA Instruments)	30
<b>Figure (IV.5)</b>	Courbe DSC de bitume B	33
<b>Figure (V.1)</b>	Courbe DSC de bitume A	34
<b>Figure (V.2)</b>	Courbe DSC de Asphaltène de bitume A (vert) et B (rouge) avec débit thermique de 10°C/min	34

## Liste des Abréviations

---

### Liste des Abréviations

<b>API</b>	American Pétrolier Industriel
<b>IC</b>	Indice d'un stabilité colloïdale
<b>SARA</b>	Saturees, asphaltenes, resines, aromatiques
<b>BPM</b>	Bitume modifié des polymères
<b>DSC</b>	Analyse calorimétrique différentielle
<b>FTIR</b>	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
<b><math>\Delta H</math></b>	L'enthalpie expérimentale
<b><math>\Delta H_m</math></b>	L'enthalpie moyenne de fusion des paraffines cristallisable
<b>DRX</b>	Analyse par Diffraction des Rayons X
<b>AED</b>	Analyse Exploratoire des Données
<b>LCPC</b>	Laboratoire Centrale Pont et chaussée
<b>GPC</b>	Chromatographie a phase gazeuse
<b>ICP</b>	Spéctrométrie à plasma à couplage inductif (inductively coupled plasma)
<b>AES</b>	Analyse par spectroscopie des electrons d'Auger (Auger Electron Spectroscopy)
<b>TBA</b>	Point de ramollissement
<b>RTFOT</b>	Rolling Thin Film Oven Test

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

### Introduction Générale

Le bitume est devenu un dérivé important du pétrole grâce à ces utilisations importantes dans les techniques routières. Une telle application impose à ce matériau un strict contrôle de ses propriétés car, leur structure a fait l'objet de différentes études et recherche dans la littérature. Les premiers travaux sur la chimie du bitume ont été réalisés par Boussingault en 1837[1], qui a séparé par distillation une fraction nommée « pétrolènes » qui est couramment appelée « maltènes » et une autre fraction non – distillable nommée les asphaltènes. Plus récemment, le développement des techniques de chimie analytique a permis de mieux définir et caractériser ses fractions, mais la séparation des bitumes en maltènes et asphaltènes est encore très largement acceptée, avec toutefois des méthodes d'obtention différentes qui seront précisées plus loin.

Branthaver et ces collègues [2], ont réalisé en 1994 sur le projet SHRP : Strategic Highway Research Project une analyse élémentaire d'un bitume qui a mis en évidence la présence des atomes de carbone (typiquement 80 à 87 % massique), d'hydrogène (8-12 %) et en outre, des hétéroatomes tels que le soufre (1-9 %), l'azote (0- 1,5 %) et l'oxygène (0,5-1,5 %), ainsi que des traces de métaux comme le vanadium (10-2000 ppm) et le nickel (20-200 ppm).

La composition élémentaire d'un bitume dépend essentiellement de l'origine de son brut et d'une manière moindre, des techniques de raffinage. En Algérie, la plupart des bitumes utilisés sont des bitumes d'importation soit d'Italie, Espagne ou des pétroles brut lourds riches en bitume (plus de 60%) importé du Venezuela et du Mexique. Du point de vue scientifique, ces bitumes peuvent faire l'objet d'une analyse chimique et élémentaire pour évaluer la relations entre la structure et les caractéristiques mécaniques de ces liants.

Grâce à une assistance expérimentale efficace qui a évolué de ses débuts en 1835 à nos jours et à l'avènement de technologies modernes telles que les infrarouges (FTIR), les rayons ultraviolets (UV) et les rayons X (DRX), nous pouvons en tant que communauté de recherche comprendre plus les structures et la rhéologie des liants entre hydrocarbures [3]. Cette évolution en technique de caractérisation structurale et élémentaire est presque totalement absente en Algérie.

Ce projet de recherche qui concentré sur la caractérisation de la composition de bitume a été lancé pour aider à collecter des informations nécessaires pour comprendre les comportements de ces matériaux importants. Cette initiative fera la base d'un noyau pour apporter ces techniques et expériences en Algérie ; et éventuellement rechercher la relation entre les propriétés chimiques et leurs relations avec les caractéristiques mécaniques et dans ce sens, ont pris deux bitumes avec différentes caractéristiques mécaniques, et on met l'objet de cette thèse du comprendre et découvrir leurs structures chimiques. Elle est fait présenté en quatre chapitres pour :

- Le premier chapitre donne des généralités sur les bitumes
- Le deuxième chapitre centralise sur la structure et compositions des bitumes
- Le troisième chapitre discute les méthodes de caractérisations des deux bitumes utilisées dans notre étude
- Le quatrième chapitre présente les résultats de la caractérisation physique et chimique des deux bitumes.

**CHAPITRE I**  
**GÉNÉRALITÉS SUR**  
**LES BITUMES**

## I.1. Introduction

Les bitumes sont des matériaux qui proviennent généralement d'une distillation du pétrole. Ils sont utilisés dans diverses applications; principalement la construction des routes, dont on ne peut ignorer l'importance dans le développement économique et les échanges.

## I.2. Définition

Le bitume est un hydrocarbure naturel, formé durant de très longue période à partir du plancton accumulé et enfoui au fond des bassins sédimentaires. Il contient en moyenne 80 à 85 % de carbone, 10 à 15 % d'hydrogène, 2 à 3 % d'oxygène et, en moindre quantité, du soufre, de l'azote et divers métaux à l'état de traces. À température ambiante, il est très visqueux, presque solide et présente deux caractéristiques importantes : c'est un agglomérant avec un fort pouvoir adhésif et il est imperméable à l'eau [4].

Le bitume naturel existe sous la forme de suintements, en particulier aux Etats-Unis, Mexique, Venezuela et même en France où les sites à l'air libre les plus connus sont le Puy de la Poix et la mine des rois de dallet, situés à proximité de Clermont-Ferrand.

Il existe également des gisements souterrains dans des roches poreuses au Canada et à Madagascar. On parle alors d'asphalte naturel (ou de « sables bitumineux »); c'est en fait un mélange de bitume et de roche calcaire connu sous le nom grec « *Asphaltos* » que veut dire bitumen en latin. Parmi les plus grands gisements d'asphalte naturel on peut citer l'île de Trinidad (découvert en 1595 par l'explorateur anglais sir Walter Raleigh) et l'Alberta au Canada qui est très riche en sables bitumineux qui occupent environ 141 000 km<sup>2</sup>[4].

## I.3. Constitution du bitume

On peut, à l'aide de solvants sélectifs, séparer le bitume en plusieurs fractions qui appartiennent principalement à quatre familles: Asphaltènes, Résines, Huiles naphthénaromatiques et Huiles saturées. Par précipitation à l'heptane normal, on recueille les asphaltènes insolubles. A la température ambiante, les asphaltènes se présentent sous l'aspect d'un corps solide, noir, cassant, à point de ramollissement élevé ; cette effet explique pourquoi les bitumes ayant des pourcentage d'asphaltènes élevés sont les plus dur.

La fraction soluble dans l'heptane correspond aux Maltènes, d'aspect huileux, que l'on peut séparer en trois phases par passage sur une colonne chromatographique. Une première élution

à l'heptane normal permet de récupérer les huiles saturées, la deuxième élution à l'aide de toluène conduit à récupérer les huiles aromatiques et naphthéno-aromatiques, tandis que la troisième élution au moyen d'un mélange toluène/méthanol permet d'extraire les résines.

Il faut noter que les hydrocarbures dits "aromatiques" et "naphthéno-aromatiques" ne renferment pas de composés aromatiques purs, mais les noyaux sont toujours substitués par des chaînes aliphatiques ou des cycles saturés. Le bitume de distillation est un système colloïdal dans lequel les asphaltènes sont dispersés par les résines constituent les micelles, tandis que les huiles représentent la phase intermicellaire. Ce système peut être considéré comme un sol présentant les caractéristiques des liquides newtoniens (viscosité constante).

Les asphaltènes peuvent être plus ou moins flocculés, ce qui explique que le bitume puisse se comporter comme un gel et présenter les caractéristiques des liquides non-newtoniens. C'est en particulier le cas des bitumes dits "soufflés" ou "oxydés" dans lesquels des phénomènes de déshydrogénation, de polymérisation des asphaltènes et des résines leur donnent quelquefois le comportement des composés thixotropes (viscosité change avec la vitesse de déformation). Suivant le caractère sol ou gel, les propriétés se diffèrent, c'est ainsi que les bitumes sols présentent une excellente résistance aux sollicitations rapides, en contrepartie ils seront plus sensibles que les bitumes gels aux sollicitations lentes ainsi qu'aux variations de température, mais entre ces deux types de comportements extrêmes, il existe toutes les variantes intermédiaires possibles [5].

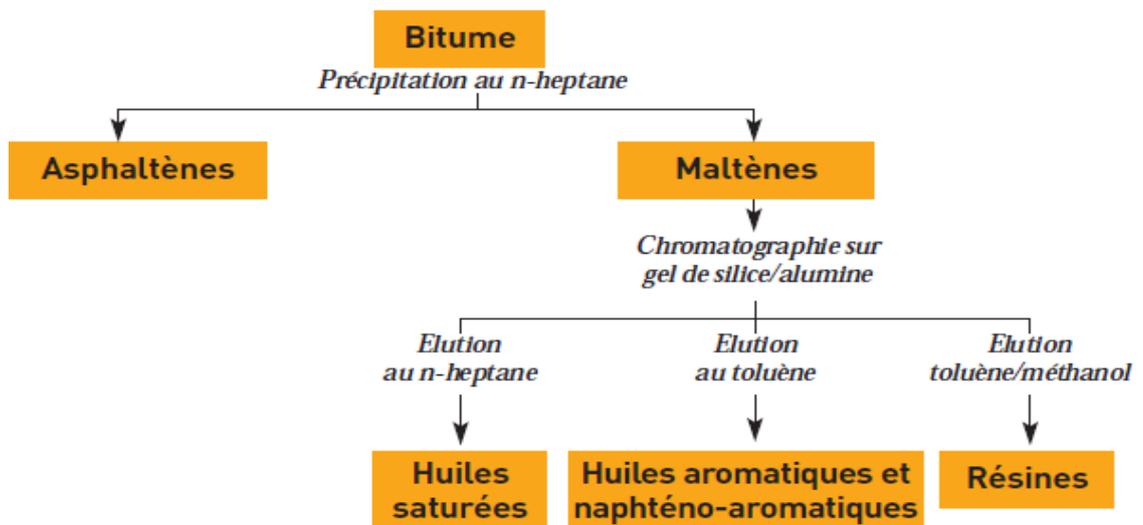


Figure I.1: Schéma de séparation chimique des constituants du bitume [5].

## I.4. Les types et la fabrication des bitumes

Les bitumes sont des liants hydrocarbonés qui peuvent être classifiés selon leur pureté, origine ou leur composition. Le classement le plus utilisé combine ces trois aspects:

- *Bitumes naturels*: existent à l'état naturel sous forme d'anciens gisements de pétrole.
- *Bitumes purs*: issus direct du raffinage du pétrole.
- *Bitumes fluidifiés*: des bitumes mélangés avec un solvant plus ou moins volatil d'origine pétrolier, généralement une coupe kérosène de qualité non commerciale. La viscosité de ces produits se trouve ainsi abaissée, permettant une mise en œuvre à de faible température.
- *Bitumes fluxés*: des bitumes mélangés avec une huile de faible viscosité. Ces liants sont souvent plus visqueux que les bitumes fluidifiés.
- *Bitumes modifiés*: qui sont des bitumes additionnés de substance d'origines diverses, généralement des polymères qui modifient certaines de leur propriété [6-7].

Le lieu et le vieillissement du gisement du bitume naturel fortement affecte les caractéristiques et les propriétés de ces matériaux. Cependant les autres bitumes synthétisés totalement ou partiellement du pétrole dépend fortement de la méthode de fabrication.

Le mode de fabrication a évolué avec le temps, avant la crise pétrolière des années 1970, bruts lourds ayant des densités élevées de type vénézuélien sont presque exclusivement utilisés dans la marche mondiale et spécialement American pour fabriquer les dérivés du pétrole. La densité API est prise comme le paramètre décisive pour classer les différents bruts commercialisés à cette époque. Cette densité API est une valeur calculée basée sur la densité du pétrole mesurée à 15°C.

$$API = \frac{141.5}{\text{densité (15°C)}} - 131.5$$

Couramment tous les bruts du monde sont catégorisés par cette caractéristique physique comme indique le tableau I.1. La fabrication de bitumes favorise les bruts ayant des valeurs élevées de densité API.

Il existe plusieurs techniques pour fabriquer le bitume, reposant principalement sur la distillation directe du pétrole. Le choix du pétrole brut est très important pour obtenir des produits industriels de qualité constante, conformes aux spécifications utilisés dans les pays fabricants [5]. Par exemple, certains bruts peuvent donner des bitumes de bonne qualité sans qu'il soit nécessaire d'utiliser une colonne sous-vide de grande efficacité.

**Tableau I.1. Exemple des caractéristiques des pétroles bruts [5].**

Caractéristique	Venezuela	KSA	Koweït
Densité à 15°C	0.991	0.868	0.893
API	12.6	31.4	26.7
Distillation début 0% (°C)	105	45	50
Distillation a 10 % (°C)	278	114	140
Distillation a 30 % (°C)	-	221	257
Viscosité cinématique 38°C (mm <sup>2</sup> /s)	2990	10	29
Soufre (%)	2.6	2.5	2.9
Paraffines (%)	0.3	4.5	4.2
Point de congélation des paraffines (°C)	59	54	53
Indice d'acide (KOH/g)	4.1	0.1	0.3

Actuellement les bruts à bitume ont des origines diverses mais la plupart d'entre eux proviennent du Moyen-Orient, le reste venant du Venezuela et du Mexique.

La fabrication de bitume à partir du pétrole brute passe par deux étapes(figure I.2):

- Distillation atmosphérique:

Cette méthode de raffinage consiste à chauffer le brute à des températures supérieur a 350°C par passage dans un four. La brute est envoyé evers une colonne de distillation fractionnelle à la pression atmosphérique. Le produit récupéré au fond du tour est le résidu « *brut réduit* »qui est la matière premier du bitume [5].

- Distillation sous – vide :

Le brut réduit provenant de la distillation atmosphérique est, après réchauffage aux alentours de 400 °C, envoyé dans une colonne de distillation sous-vide. La pression réduite dans cette colonne (P~0.05 bar) aide a séparer les différents composés du résidu sans le dégradé ou carboniser. Il est possible, dans ce type d'unité, de fabriquer directement toutes les classes de bitumes de 20/30 jusqu'a160/220[5].

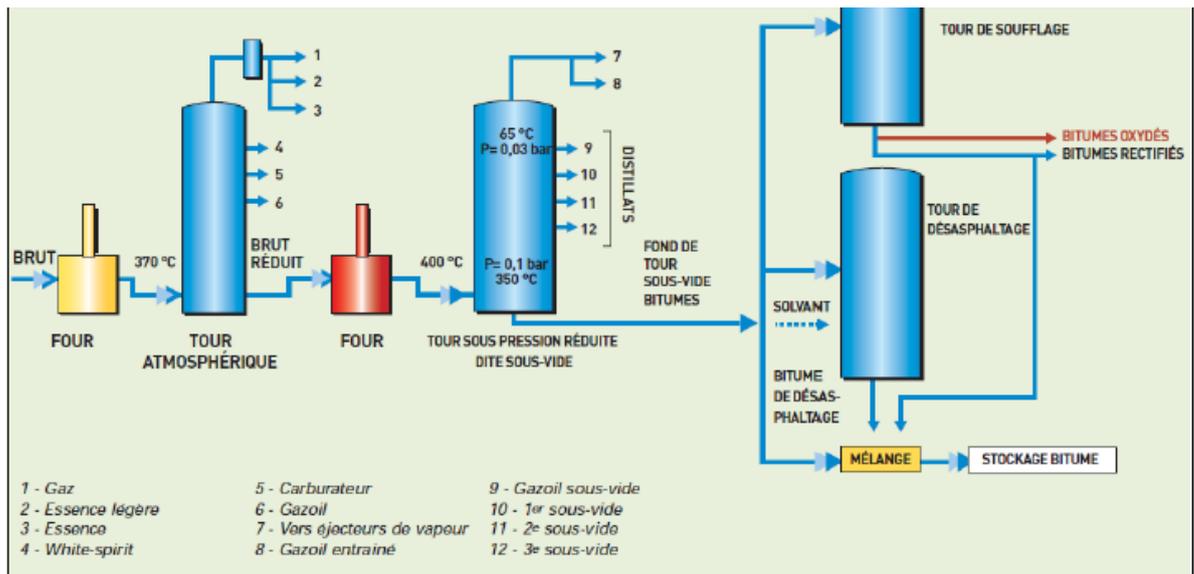


Figure I.2 : Fabrication des bitumes par raffinage du pétrole [5].

**CHAPITRE II**  
**STRUCTURE DES**  
**BITUMES**

## II.1.Introduction

Les bitumes routiers sont essentiellement obtenus par distillation sous vide du pétrole et sont ainsi des mélanges complexes d'hydrocarbures différents par leur masse, leur degré d'aromaticité et le nombre et la nature de leurs groupements polaires.

Le bitume est un composé hydrocarboné de constitution particulièrement complexe. Les méthodes classiques d'analyse chimique mettent en évidence ses constituants essentiels, carbone (79 à 88 %) et hydrogène (7 à 13 %) et permettent de déceler la présence de faibles quantités d'oxygène (de 2 à 8 %), de soufre (jusqu'à 8 %) et d'azote (jusqu'à 3 %) ainsi que des traces de métaux (Fe, Ni, Va, Ca, Ti, Mg, Na, Co, Cu, Sn, Zn) [8].

## II.2. Composition du Bitumes

De nombreuses études ont été faites pour caractériser différents groupements dans le bitume. Dans les recherches scientifiques, des chercheurs présentent une liste non exhaustive et notamment signale des méthodes chromatographiques [9-15] ainsi que des techniques spectroscopiques infrarouges et résonance magnétique nucléaire du C et H.

Le bitume peut alors être séparé en de nombreuses fractions et beaucoup de schémas faisant intervenir la combinaison de différentes techniques ont souvent été proposés. Finalement, quatre familles principales ont été surtout retenues: une suspension de micelles d'*Asphaltenes* dispersées par des *Résines* hydrocarbures dans un milieu d'huiles *Saturées* (alcanes) et *Aromatiques* (molécules cyclique non-saturée) [16].

Les asphaltènes représentent la fraction insoluble du bitume dans les alcanes a basse poids moléculaire (pentane, hexane, heptane ...etc.), tandis que les résines et les huiles (appelées maltènes) formant la fraction soluble. Il faut noter cependant que la séparation des asphaltènes et des maltènes d'un bitume est arbitraire et dépend de la nature et de la quantité de solvant utilisé, de la température et du temps d'extraction [16].

### II.2.1.Composition des Maltènes

Les maltènes représentent plus de 70 % du bitume et ont une masse moléculaire d'environ 300 à 1500 g/mol. La séparation par chromatographie permet de différencier les huiles et les résines [17]. Les huiles hydrocarbures représentent 50 à 90 % du maltene ont soit un caractère paraffino-naphténique ou bien, un caractère aromatique avec des structure mono, di ou poly aromatiques. Les résines sont caractérisées par de nombreuses ramifications dont le degré dépend de la proportion et de la nature des éléments structuraux.

Sergienko [18] a montré que ceux-ci étaient des systèmes condensés constitués de cycles aromatiques, naphthéniques et hétérocycliques, reliés entre eux par des ponts aliphatiques relativement courts et contenant à l'intérieur des cycles, un ou plusieurs produits de substitution aliphatiques, voire même des hétéroatomes tels que le soufre, nitrogène et l'oxygène. Certains chercheurs proposent une structure possible pour les Maltènes [19].

### II.2.2. Composition des Asphaltènes :

Ils peuvent représenter jusqu'à 30 % du bitume et leur masse moléculaire, variable suivant l'origine et le mode de fabrication du bitume [20].

Bestougeff et Mouton [21] ont interprété la structure des asphaltènes par analogie avec la formation des polymères grâce à la notion élargie de "monomères" structuraux ou pseudo-monomères. Les asphaltènes peuvent être considérés comme des agglomérats polymoléculaires [16].

### II.3. Structure colloïdale du Bitume

Le bitume est caractérisé par la coexistence dans un milieu quasi homogène d'entités chimiques à priori incompatibles (non miscibles). Dans les bitumes routiers, les asphaltènes ne sont pas solubles dans les huiles mais la présence de résines dont la masse moléculaire et surtout la structure chimique sont intermédiaires entre celles des huiles et des asphaltènes permet d'entourer ces derniers d'une enveloppe protectrice qui les asphaltènes sont dits "peptides" par les résines [22].

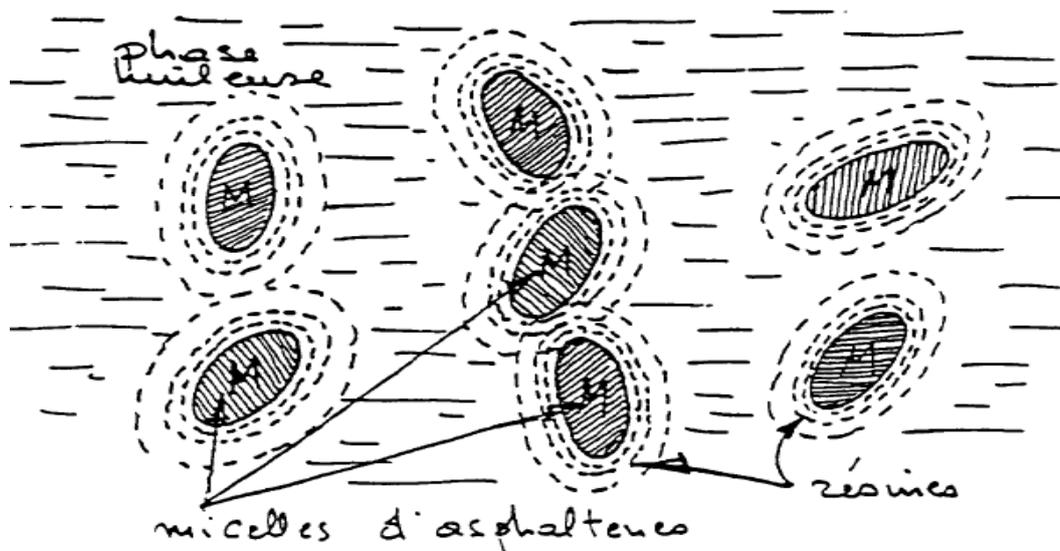


Figure II.1 : Représentation schématique de la structure colloïdale d'un bitume routier [17].

### - Etats structuraux du bitume

Selon la composition chimique et les concentrations respectives des constituants du bitume, la stabilité colloïdale varie plus ou moins ce que fera que le bitume présente des comportements rhéologiques différents selon la température. Kolbanovskaja [23] a distingué trois types fondamentaux de structure; classé en fonction de la teneur relative des divers constituants (asphaltènes, résines et huiles) [24].

#### • Structure gel

Cette structure est caractérisée par l'agglomération de micelles d'asphaltènes formant ainsi un réseau continu dans un milieu dispersant faiblement structuré par les résines. Les bitumes à structure "Gel" sont riches en asphaltènes et ont une phase maltène pauvre en hydrocarbures aromatiques. Ils ont un comportement *élastique* [16].

#### • Structure sol

La structure sol caractérisée par la dispersion totale des micelles d'asphaltènes par les résines. On obtient ainsi une solution diluée "Sol" et bien stabilisée d'asphaltènes dans un milieu dispersant fortement structuré par les résines. Cette structure se trouve dans les bitumes à phase maltène riche en aromatiques, ce que fait que ces bitumes ont un comportement *newtonien* [16].

#### • Structure Sol-Gel

Cette structure peut être considérée comme structure transitoire entre le gel et le sol. Elle est caractérisée par des agrégats de micelles d'asphaltènes serrant dans un milieu dispersant fait par les résines. Les majorités des bitumes routiers ont cette structure se qu'il explique leur comportement *viscoélastique* [16].

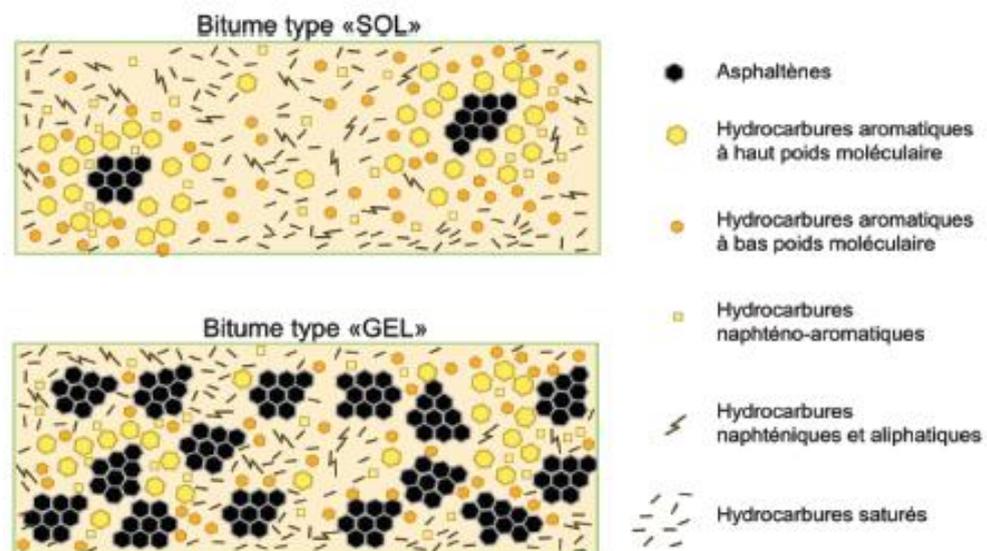


Figure II.2. Représentations schématiques d'un bitume type Sol et Gel[25].

Du point de vue général les caractéristiques rhéologique de ces bitume sont utilisées cote a cote comme une classification structurale pour ces matériaux. La relation entre ces deux critères est présente dans le travail de Gaëstel et ces collègues [26], comme le montre le tableau II.1.

**TableauII. 1. Type structuraux des bitumes en fonction de leur composition [26].**

Type de structure	Asphaltènes(%)	Résines(%)	Huiles(%)
Gel	>25	<24	>50
Sol	<18	>36	<48
Sol/Gel	21à23	30à34	45à49

De nombreux auteurs ont tenté de caractériser la stabilité de l'état colloïdal dans lequel se trouvent les bitumes à température ordinaire. Gaëstel[26] a défini un indice d'instabilité colloïdale (Ic) comme étant le rapport de la somme des teneurs en asphaltènes et floculants (huiles saturées) à la somme de la teneur en résines et solvants (huiles aromatiques) :

$$Ic = (As + H. sat)/(H. arm + Res)$$

Plus le rapport est grand, moins les asphaltènes sont dispersés dans la phase malténique [27]. Donc le bitume est de type gel et plus sa stabilité colloïdale est médiocre [28]. Gaëstel note également que toutes les caractéristiques du liant (point de ramollissement, ductilité température de fragilisation, susceptibilité thermique, retour élastique, etc.) varient de façonsensible avec l'indice d'instabilité colloïdale, donc avec la composition [26-27].Cet indice prend les valeurs proches de 1 pour un bitume dans un état gel et proche ou inférieur à 0.25 dans un état sol [29-30].

En 2007, Farcas précise que les asphaltènes ainsi définies incluent des résines polaires et ne correspondent donc pas aux asphaltènes obtenus par précipitation au n-heptane [31].Il proposa le cassement représentant la consistance des bitumes selon leur indice colloïdal donné par le tableau II.2:

**Tableau II.2. Consistance des bitumes en fonction de la valeur d'IC [31].**

Type de bitume	Indice d'instabilité colloïdale (Ic)
<b>Sol</b>	IC>0.1
<b>Sol/Gel</b>	0.1≤ IC≤0.5
<b>Gel</b>	0.1≤ IC≤0.5

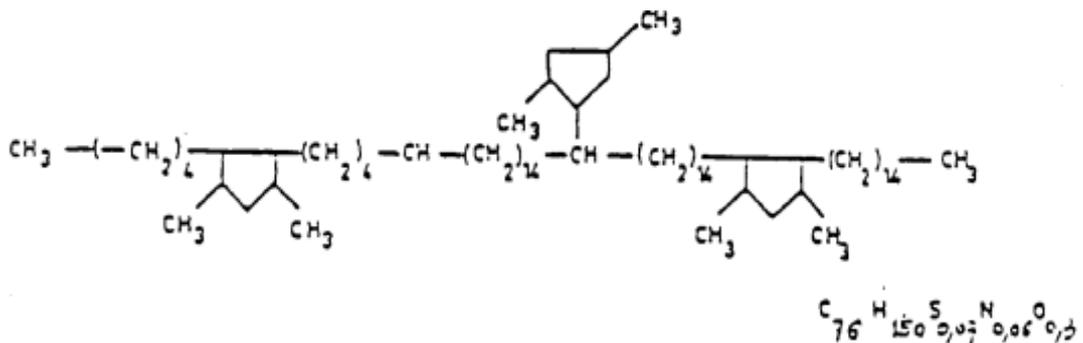
**II.4. Caractérisation des fractions de Bitume**

Les premiers travaux sur la chimie du bitume sont dus à Boussingault [32], qui a séparé avec la distillation une fraction qu'il a nommé « pétrolènes » couramment connue sous la nom « maltènes » et une autre fraction non-distillables nommé « asphaltènes ».

Bien que la composition exacte de chacune de ces fractions dépend énormément de la nature du brut, il y a un certain nombre de points communs entre les diverses familles génériques issues de bitumes d'origines différentes [33-34]. Le bitume a une chimie complexe, il contient les saturés, les composés aromatiques, les résines et asphaltènes.

**II.4.1. Les huiles saturées**

Les saturés sont de faibles masses molaires, autour de 600 g/mol et comportent un faible pourcentage d'alcanes linéaires capable de ce cristalliser [35-36], qui se rapprochent des cires ou paraffines et généralement appelés « fractions cristallisables ». Ces fractions représentent de 5 à 10 % de bitume suivant la nature de brute [35].



**Figure II.3:Exemple de structure chimique présente dans les huiles saturées [37].**

**II.4.2. Les Aromatiques**

Les aromatiques sont les fractions présentes en majorité (environ 60%) et ce sont notamment les espèces impliquées dans la transition vitreuse du bitume, en conjonction avec les saturés non-cristallisé [35].

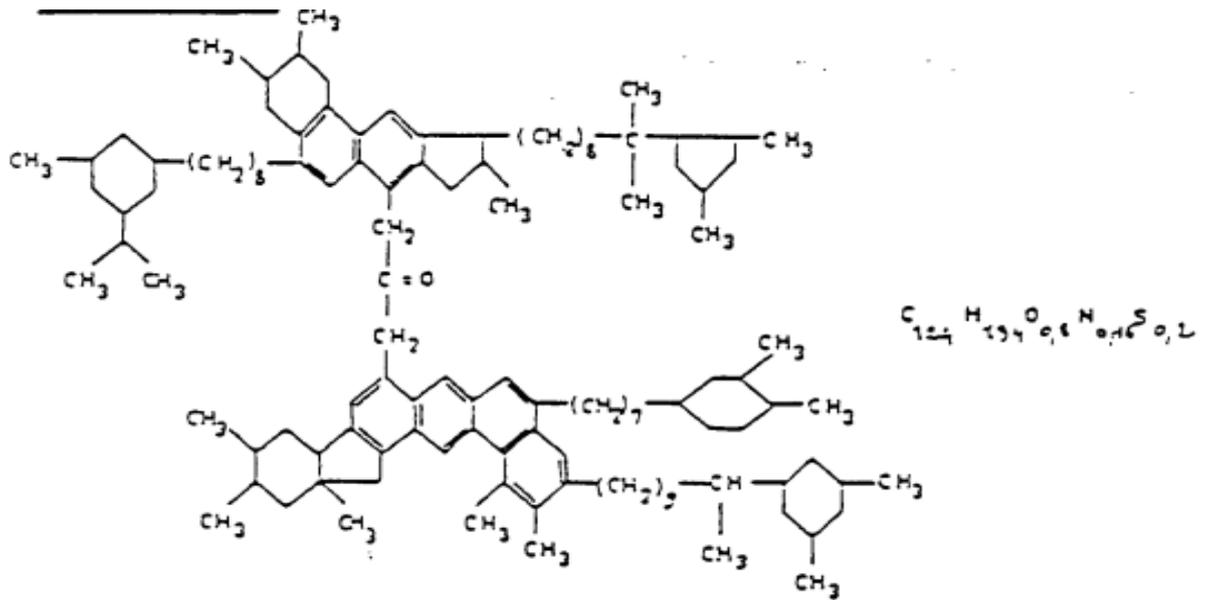


Figure II.4 : Exemple de structure chimique présente dans les huiles aromatiques [37].

### II.4.3. Les Résines

Les résines parfois appelées aromatiques polaires, sont peu nombreuses, mais jouent un rôle essentiel dans de la stabilité colloïdale du bitume. Ce sont en général des molécules à caractère aromatique très marqué et renfermant des hétéro éléments (N, O, S et parfois Ni et V), leur masse molaire peut varier de 500 à 1000 g/mol [38-39].

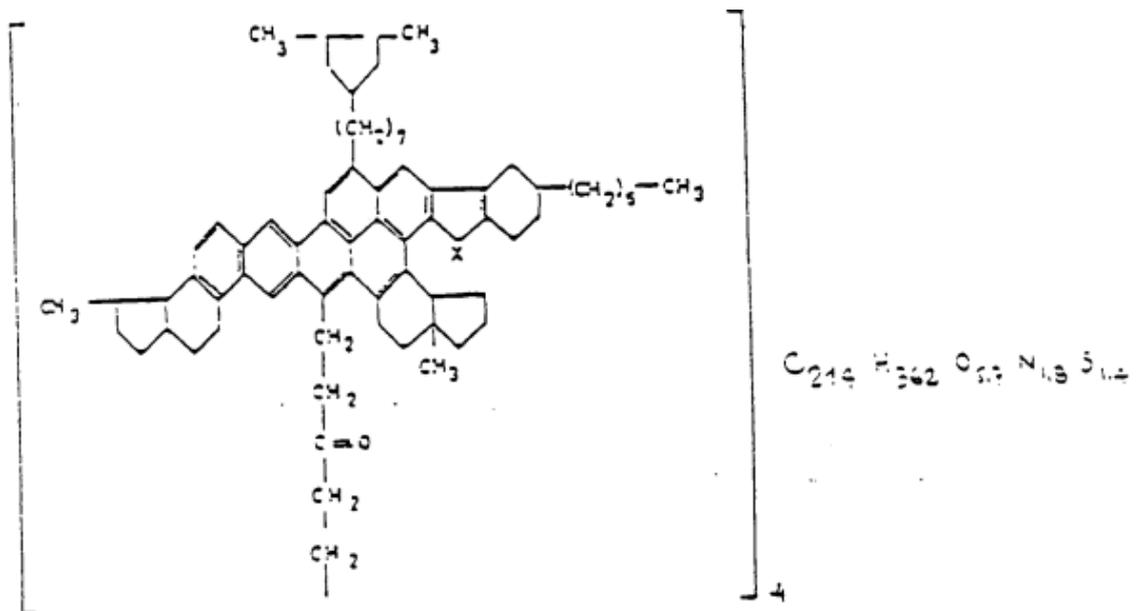


Figure II.5 : Exemple de structure chimique présente dans les résines [37].

II.4.4. Les Asphaltènes :

Représentent généralement moins de 20% d'un bitume routier, ils sont des solides noirs, brillants, dont la masse molaire peut varier de 800 à 4000 g/mol [40-41]. Leur composition élémentaire est stable d'un bitume à l'autre et ils sont concentrés en hétéro-éléments : soufre, azote, nickel, fer et vanadium.

Suite à la présence de groupements polaires, de plages aromatiques et de métaux complexés, ils sont aussi impliqués dans les propriétés adhésives des bitumes [42]. Il faut préciser que les bitumes sont des matériaux évolutifs, notamment suite à un vieillissement chimique, qui correspond à une oxydation, avec ruptures de chaînes et ouvertures de cycles. Le vieillissement génère essentiellement une augmentation de la teneur en asphaltènes, ce qui se traduit par une rigidification du bitume [33].

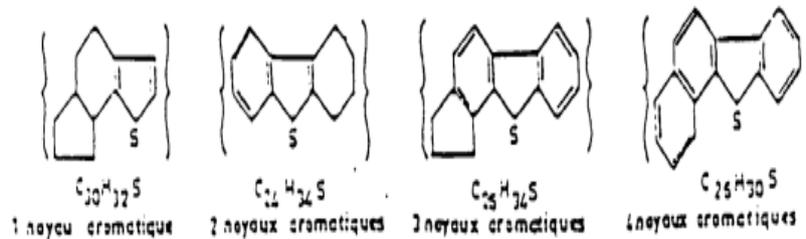


Figure II.6 : Exemple de structure chimique présente dans les asphaltènes [37].

**CHAPITER III**

**CARACTÉRISATION**

**DES BITUMES**

### **III.1. Introduction**

La caractérisation du matériau bitumeux a évolué avec le temps. En général, les méthodes de caractérisation utilisées dans ces investigations se basent soit sur la composition ou bien la caractéristique physique. Ces méthodes sont le résultat des recherches menées dans l'histoire de caractérisation de bitume.

### **III.2.Méthode de détermination de la composition des bitumes**

Devant la complexité de déterminer la composition exacte des bitumes, de nombreuses recherches [43-44] ont eu recours à différentes méthodes chimiques et physico-chimiques afin d'obtenir une meilleure connaissance de la constitution de ces liants hydrocarbonés, On distingue:

- Les méthodes de séparation
- Les méthodes analytiques

#### **III.2. 1. Les méthodes de séparation**

Les méthodes de séparation ont pour but de séparer le bitume en différentes fractions. Un travail important a été réalisé depuis plusieurs décennies dans ce sens, où plusieurs méthodes ont été développées [43]. Il s'agit de la distillation, l'extraction par solvants sélectifs et la chromatographie d'adsorption.

#### **III.2.2. Les méthodes analytiques**

Ces méthodes conventionnelles d'analyse de la composition chimique (analyse élémentaire, fractionnement SARA,...) détruisent l'équilibre colloïdal du bitume, rendant difficile la liaison entre les informations obtenues et la structure du liant, et à priorité les propriétés d'usage. Ce constat, encore plus vrai dans le cas des bitumes modifiés par des polymères (BPM), a conduit et a privilégié la mise au point et l'utilisation de méthodes non destructrices et globales (DSC, FTIR...) [45].

### **III.3.Structure des asphaltènes par DRX**

Considérés comme impliqués dans le comportement mécanique des bitumes, les asphaltènes sont systématiquement quantifiés au moyen d'une précipitation au n-heptane selon une norme française [46]. Bien que cette donnée n'entre pas dans les critères de spécifications des bitumes, elle fait habituellement partie de leur carte d'identité[3].

Selon Yen [47], les asphaltènes sont des mélanges de molécules ayant des structures similaires mais des masses moléculaires très variables. L'étude a pour objectif de mettre en évidence ces structures et de les caractériser à l'aide d'analyses par diffractométrie à rayon X (DRX). Cette technique permet de classer, à travers les asphaltènes, des bitumes routiers selon un critère d'aromaticité.

- le facteur d'aromaticité
- la distance entre les feuillets aromatiques
- la distance inter-chaîne aliphatique
- l'épaisseur de l'unité structurale perpendiculaire aux feuillets
- le nombre moyen de feuillets aromatiques par unité structurale.

#### **III.4. Teneur en paraffines par Analyse Enthalpique Différentielle (AED)**

Les paraffines, ou matières cristallisables, présentes en plus ou moins grande quantité, sont en partie responsables de la fragilité à froid des bitumes. La teneur en matières cristallisables d'un bitume peut être déterminée par extraction selon une méthode normalisée [48] dont la mise en œuvre est longue et son application est difficile. La mise au point d'une méthode rapide et sans extraction s'avère nécessaire

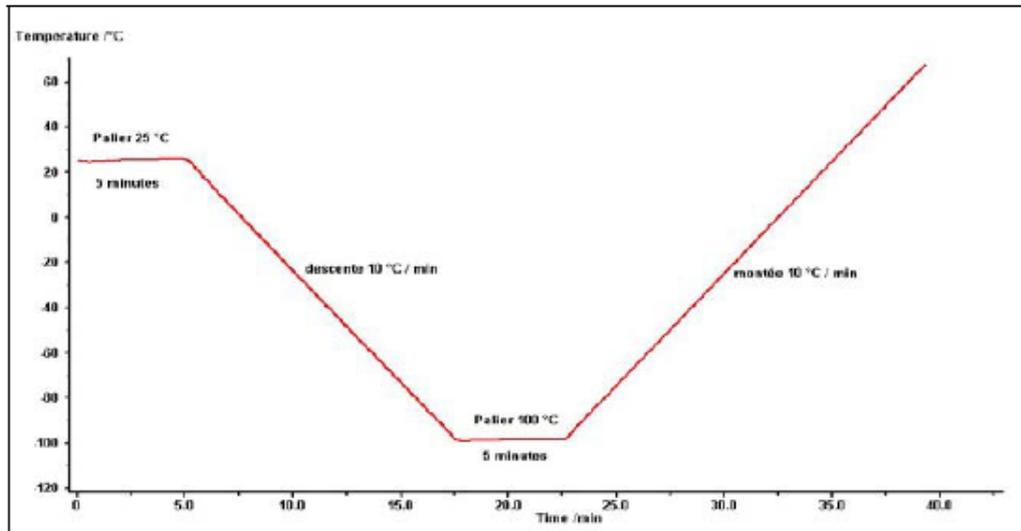
Des études antérieures [49-50] ont montré que le dosage des paraffines des bitumes pouvait être effectué par une analyse calorimétrique différentielle. Ces dernières présentent un phénomène de fusion avec une enthalpie moyenne de fusion de l'ordre de 200 J/g. Par contre, aucun des articles parus avant 1994 ne décrivait le mode opératoire à utiliser. La mise au point d'un mode opératoire LCPC compatible avec les résultats déjà publiés était nécessaire.

Les premières analyses ont montré que la définition des conditions de prélèvement du bitume pour obtenir la prise d'essai à analyser était primordiale. En particulier, le bitume étant un matériau hétérogène, par rapport à la masse de quelques milligrammes de la prise d'essai, celui-ci doit être homogénéisé avant tout prélèvement par brassage après chauffage à 100°C. Ensuite, une recristallisation de 24 heures à température ambiante est nécessaire au bitume pour qu'il retrouve un état d'équilibre physico-chimique complet. Le cycle thermique initial d'analyse se décompose en quatre phases [48]:

- Un palier isotherme de 5 min à 25 °C qui permet la stabilisation de l'appareillage,
- Une descente linéaire de 25 °C à -100 °C à 5 °C/min,

- Un palier isotherme de 10 min à -100 °C permettant la stabilisation thermique de l'échantillon et de l'appareillage,
- Une montée linéaire de -100 °C à 150 °C à 10 °C/min.

Un exemple de cycle thermique retenu baser sur une mode opératoire publiée [51-52] est présenté sur la figure III. 1.



**Figure III.1: Cycle thermique retenu pour la détermination de la fraction cristallisable d'un bitume [48].**

Les bitumes sont constitués d'une grande diversité de matières cristallisables qui rend difficile la définition de bornes fixes d'intégration du pic de fusion correspondant (figure III.1) car le début du pic de fusion est parfois difficile à déterminer selon la forme de la courbe après la transition vitreuse (figure III. 2).

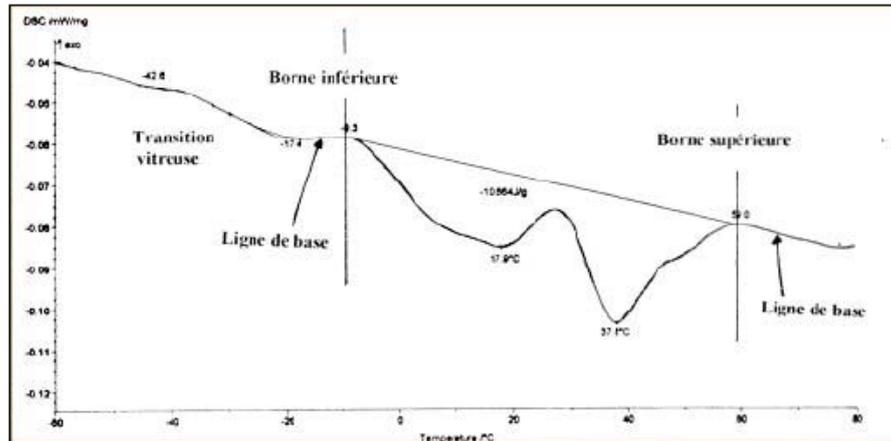
Le calcul de la teneur en matières cristallisables est effectué comme suit :

$$\text{Paraffines (\%)} = \Delta H \text{ (J/g)} / \Delta H_m \text{ (J/g)} \times 100 \text{ (1)}$$

Avec :

$\Delta H$  est l'enthalpie expérimentale mesurée (J/g),

$\Delta H_m = 200 \text{ J/g}$  est l'enthalpie moyenne de fusion des paraffines cristallisables.



**Figure III. 2 : Détail de la détermination des bornes d'intégration du pic de fusion des fractions cristallisables d'un bitume [46].**

### III.5. Teneur en familles génériques par IATROSCAN

Pour mieux connaître la composition chimique des bitumes, on fait appel à la chromatographie sur baguettes de silice (IATROSCAN) qui est aujourd'hui une méthode très utilisée. Cette technique permet de séparer les bitumes en quatre fractions de polarité différente (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes) appelées familles génériques. Grâce à la mise au point d'un mode opératoire par un groupe de travail réunissant les entreprises utilisatrices de bitumes, l'analyse des bitumes par IATROSCAN peut être réalisée sans qu'une séparation préalable par précipitation des asphaltènes soit nécessaire. La quantification des quatre familles permet de calculer la valeur de l'indice d'instabilité colloïdale ( $I_c$ ). [46]

### III.6. Répartition en tailles moléculaires des bitumes par GPC

La Chromatographie à phase gazeuse (GPC) est classiquement utilisée pour séparer les molécules d'un mélange en fonction de leur taille. Toutefois, lorsque cette technique est appliquée à l'analyse de solutions contenant des espèces susceptibles de se dissocier (ce qui est le cas des asphaltènes), le chromatogramme que l'on obtient ne s'interprète plus aussi facilement en termes de distribution en taille moléculaire. Une application particulière de la GPC, développée au LCPC par Brûlé [53], est utilisée pour étudier la structure colloïdale des bitumes.

Cette application de la GPC permet d'approcher l'image de leur structure colloïdale (figure III. 3). Pour cela, afin de limiter la rupture des liaisons intermoléculaires par solvatation, les bitumes sont analysés à des concentrations et à des débits d'éluant élevés.

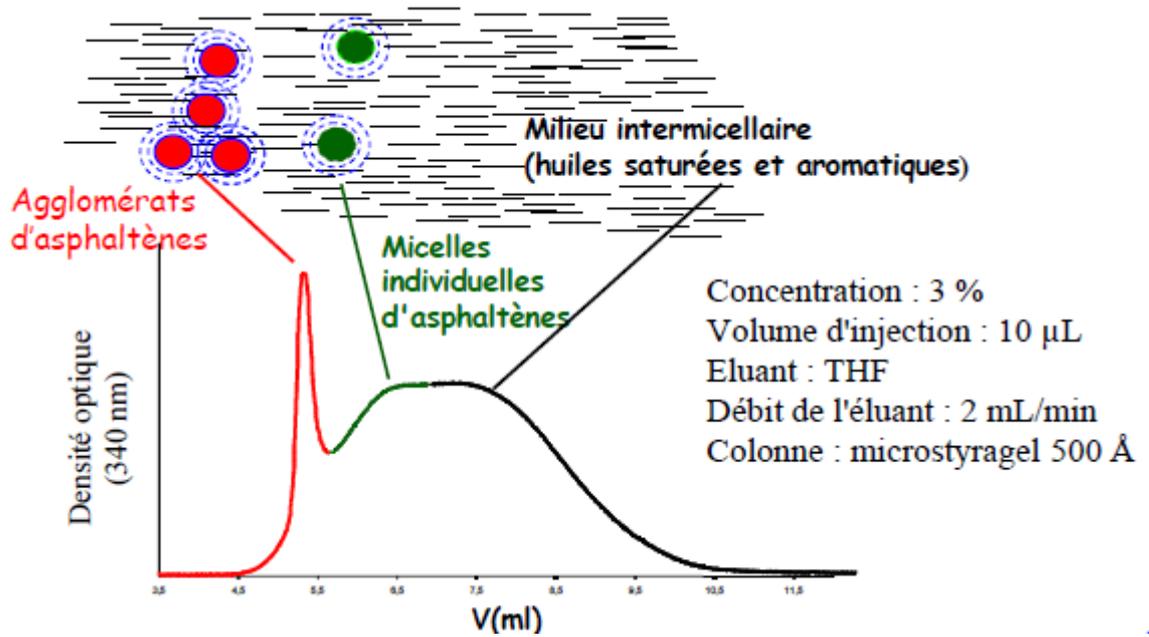
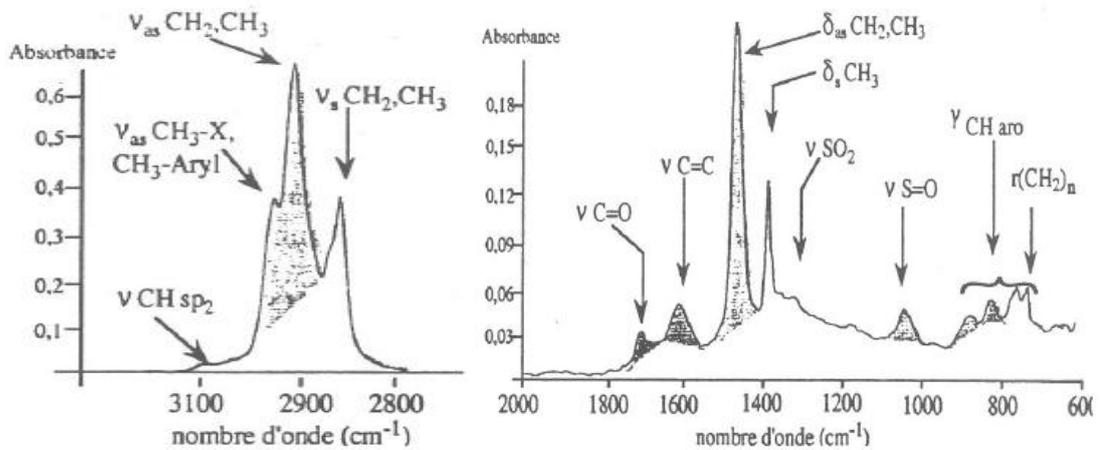


Figure III. 3 : Chromatogramme d'un bitume routier dans des conditions de GPC "ultra-rapide" et sa structure colloïdale [53].

### III.7. Détermination des fonctions chimiques par spectrométrie IRTF

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans l'échantillon analysé. Elle est utilisée pour classer la composition des bitumes en termes de fonctionnalités (aliphaticité, aromaticité, substitution, ramification...etc.) et permet de suivre l'état d'oxydation des bitumes après vieillissement [54].



- 1) Bitume pur non oxydé
- 2) Bitume oxydé

Figure III.4 : Spectre d'un bitume obtenu par IRTF [55]

### III.8. Analyse élémentaire par spectrométrie ICP-AES

La détermination des teneurs en Ni, V, S et P représente un moyen de distinguer les bitumes en fonction de leur origine, voire de leur mode de fabrication (TIS 84). Le dosage de ces éléments peut être réalisé soit en milieu organique soit en milieu aqueux après minéralisation [56]. Afin de limiter les contraintes analytiques, il existe une méthode d'analyse qui permet d'analyser les bitumes par une simple mise en émulsion [56].

### III.9. Pénétrabilité à l'aiguille

Cet essai, permet d'apprécier la consistance d'un bitume, par mesure de l'enfoncement à une température de 25°C d'une aiguille normalisée chargée à 100g dans un échantillon de bitume durant un intervalle de temps de 5 secondes. La pénétrabilité est alors la distance parcourue par l'aiguille, exprimée au 1/10e de millimètres mesurée par un pénétromètre (figures III.5).[57]



Figure III.5 : Appareillage et principe d'essai [57 ].

### III.10. Point de ramollissement bille et anneau (NFT66-008)

Cet essai détermine la température à laquelle un produit bitumineux atteint un certain degré de ramollissement dans les conditions normalisées. Le bitume est liquéfié par chauffage et versé dans deux anneaux en laiton de dimensions normalisées, puis refroidi à la température ambiante. Une bille d'acier est placée au centre de l'échantillon puis l'ensemble est chauffé progressivement à raison de 5°C par minute [58].

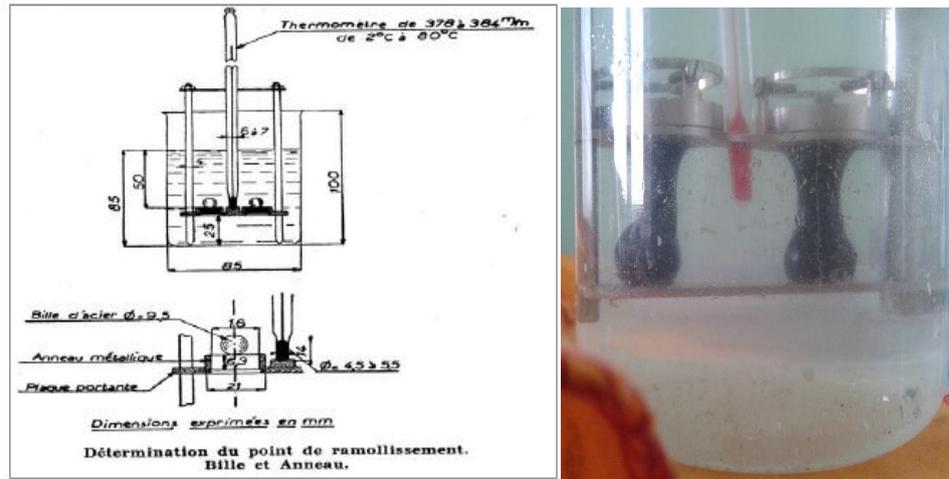


Figure III.6. Schéma de principe de l'essai TBA[58]

La température correspondant à l'instant où la bille d'acier touche la plaque inférieure est le point de ramollissement bille et anneau (TBA) du bitume considéré (figure I.9). La TBA ainsi obtenue caractérise la susceptibilité thermique du matériau; plus la température bille-anneau est faible, plus est susceptible le bitume[58].

### III.11. Essai RTFOT (NF T 66-032)

L'essai RTFOT (RollingThin Film Oven Test) est un test simulant l'oxydation du bitume lors du mélange de ce dernier avec les agrégats rocheux. Le bitume placé en film mince est régulièrement exposé à un flux d'air chaud dont le débit est contrôlé. Les propriétés habituelles du liant sont ensuite mesurées (pénétrabilité, température de ramollissement bille-anneau). Ces valeurs après RTFOT qui sont plus proches de celles du liant extrait de l'enrobé, sont comparées à celles obtenues auparavant.

A l'enrobage, les granulats chauffés aux environs de 160°C sont mis en contact avec le bitume chaud qui se répartit en film mince autour du granulat, favorisant ainsi un vieillissement du liant. L'essai RTFOT est employé pour évaluer jusqu'à quelle limite le bitume est abimé lors de la confection de l'enrobé. L'essai reproduit assez bien l'oxydation et les pertes de matières volatiles qui apparaissent dans la centrale d'enrobage et lors de la mise en œuvre (Figure III.7)[59].

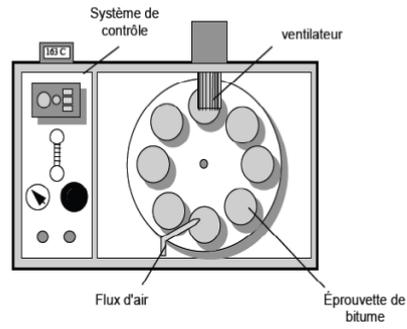


Figure III.7. Schéma de principe de l'essai RTFOT[59].

# **CHAPITRE IV**

## **PARTIE**

### **EXPÉRIMENTALE**

## IV.1.Introduction

La caractérisation physico-chimique de bitume dans ce travail expérimental nécessite un ensemble des essais exécutés au sein du laboratoire des travaux publique sud (LTPS). Dans cette étude deux bitume purs noté A et B, prélevée de NAFTAL Ghardaïa ont été caractérisés dans le but d'identifier la composition afin de construire une base de données pour classer les bitume fournis par NAFTAL. Cette recherche étudie les propriétés suivantes:

- Propriétés physiques: Pénétrabilité, TBA et la densité
- Propriétés Chimiques: Solubilité, teneur en Asphaltène, et teneur en maltène.

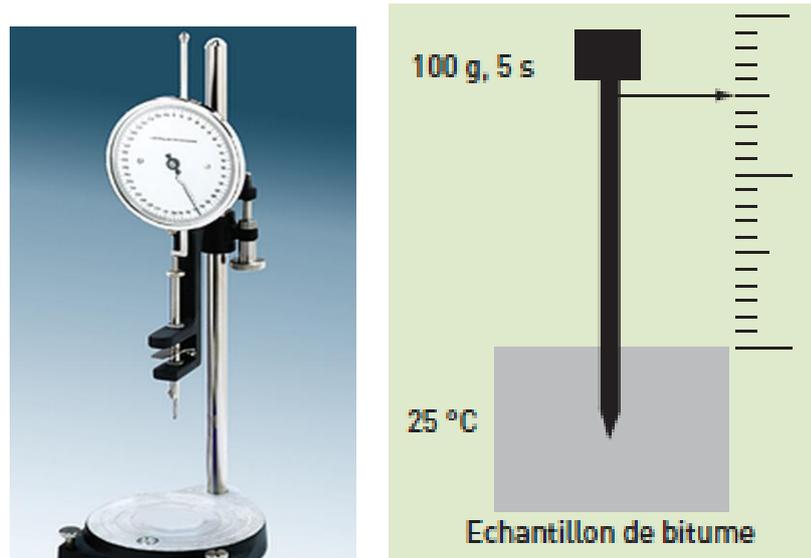
## IV.2.Les méthodes

Suivant l'exemple de l'industrie Française où les bitumes sont caractérisés par un certain nombre d'essais normalisés dont les plus pratiqués sont la pénétrabilité à l'aiguille et le point de ramollissement bille et anneau, qui permettent d'apprécier leur consistance[60].

### IV.2.1.Test de Pénétrabilité

La pénétrabilité est la mesure de l'enfoncement de la pointe dans un échantillon de bitume. Ce test nous donne une idée sur l'intégrité du bitume et le niveau de cohésion qu'il possède [60].Le matériel nécessaire pour réaliser cet essai comprend:

- Un pénétromètre: dispositif permettant à une porte – aiguille de se déplacer verticalement sans frottement mesurable pour déterminer la pénétration de l'aiguille au dixième de millimètre près (Figure IV-1). Le porte-aiguille qui pèse 50g doit pouvoir se démonter facilement du dispositif. Pour exécuter le test, il faut prévoir une masse additionnelle de 50g qui peut se fixer sur le porte-aiguille pour avoir une pénétration due au poids de l'ensemble à 100 g.
- L'échantillon est chargé sur un récipient cylindrique, à fond plat, en verre ou en métal. La profondeur interne du récipient doit être supérieure à au moins 10 mm à la pénétration attendue et elle ne doit pas être inférieure à 35 mm. Son diamètre intérieur ( $\Phi$ ) doit être au moins de 55 mm et au plus de 70 mm.



**Figure IV.1. Pénétrömètre et la mesure de la pénétrabilité**  
[60]

Dans le cas d'un produit bitumeux, l'échantillon à tester est d'abord porté à une température de 80 à 90 °C au-dessus du point de ramollissement attendu. Puis, il est refroidi à la température ambiante (entre 15 et 30°C) pendant 60 à 90 min. Les échantillons sont ensuite placés dans un bain-marie à température constante (15 ou 25°C) pour une durée égale à celle du refroidissement, puis l'essai est réalisé.

L'aiguille est abaissée lentement jusqu'à ce que sa pointe coïncide avec son image réfléchiée par la surface de l'échantillon, puis le porte-aiguille est libéré pendant le laps de temps prescrit et descend par gravité. L'aiguille s'enfonce alors dans l'échantillon de bitume. On mesure la profondeur d'enfoncement à l'issue du temps prescrit

#### **IV.2.2. Point de ramollissement (TBA)**

Les bitumes n'ont pas de point de fusion franc ; leur consistance décroît progressivement lorsque la température s'élève. Pour cette raison, la détermination du point de ramollissement doit être faite en suivant une méthode bien définie, pour obtenir des résultats comparables. Cette méthode s'appelle la température Bille – anneau valable dans une plage de température de 28°C à 150°C [61].

La méthode utilise une bille d'acier de 3,5 g et de 9,5 mm de diamètre est placée sur un petit disque de bitume posé sur un anneau de métal de 19 mm de diamètre immergé dans l'eau distillée.

L'ensemble est chauffé à vitesse constante ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Le point de ramollissement bille et anneau (TBA) est la température à laquelle le poids de la bille imprime à l'échantillon une déformation verticale de 25 mm.

Le point de ramollissement noté doit correspondre à la moyenne des températures auxquelles les deux disques de bitume se ramollissent suffisamment pour permettre à chaque bille, enveloppée de liant bitumineux, de descendre d'une hauteur de  $25 \pm 0.4$  mm [61].

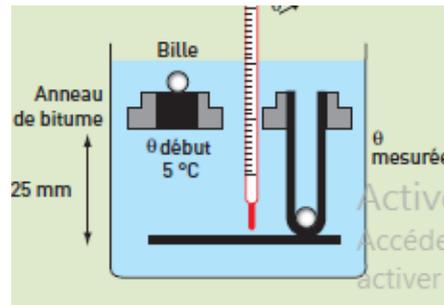


Figure IV.2. Principe d'essai de TBA [61].

#### IV.2.3. Densité relative à $25^{\circ}\text{C}$

La densité relative des produits bitumineux est le rapport de la masse volumique de produit à une température précisés, à celle d'un égal la masse volumiques d'eau à la même température.

L'essai est réalisé à l'aide d'un pycnomètre de 25 ml, ce qui utilise pour mesurer quatre masse durant l'essai, ces mesures sont :

- Masse de pycnomètre et son bouchon propres et secs à la balance de précision (0,001g).
- Masse de pycnomètre rempli de l'eau distillée portée à  $25^{\circ}\text{C}$  et l'immerger pendant 30 min dans un bain réglé à  $25^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ .
- Masse de pycnomètre et son contenu (bitume rempli 1/3 de pycnomètre et bouchon) à la température  $25^{\circ}\text{C}$ .
- Masse de pycnomètre et son contenu (1/3 de bitume rempli et 2/3 eau distillé et bouchon) à la température  $25^{\circ}\text{C}$ . [63]

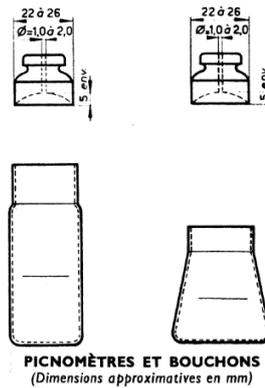


Figure IV.3. Dimensions de pycnomètre d'essai [62].

### IV.3. Dispositif chimique

#### IV.3.1. Solubilité sur toluène

Un échantillon de liant bitumineux est dissous dans un solvant. Cette solution (contenant l'échantillon dissout) est filtrée par filtre de 40 à 80 micromètre diamètre d'ouverture.. Le produit insoluble est lavé, à l'eau distillée [63].

#### IV.3.2. Teneur asphaltene et maltène (méthode de séparation)

Le bitume contenant quatre fractions génétiques définies dans les chapitres précédemment, l'essai de séparation base sur la précipitation de bitume dans n-heptane et séparés en asphaltènes insolubles et le maltène solubles dans le solvant utilisé.

Les maltène peuvent ensuite absorbées sur l'alumine calcinée et fractionnée à des fractions aromatiques saturées, aromatiques naphthéniques et aromatiques polaires élution vers le bas par solvant dans une colonne de chromatographie sur verre.[64]

#### IV.3.3. DSC

Le DSC conventionnel est une technique d'analyse thermique, dans laquelle la différence dans le débit de chaleur entre l'échantillon et une référence inerte est mesurée en fonction du temps et de la température, l'échantillon et la référence étant soumis à des conditions contrôlées de temps, de température, d'atmosphère et de pression. Le schéma typique d'un analyseur calorimètre différentiel est montré dans la figure suivante:

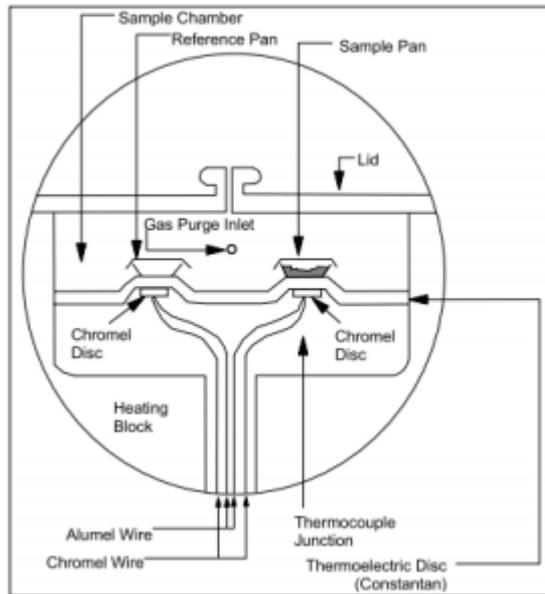


Figure IV.4: Schéma typique DSC (TA Instruments)[65].

Dans ce design, un disque métallique est la source primaire du transfert de chaleur. L'échantillon contenu dans une cuvette métallique et la cuvette vide servant de référence sont placés sur des plateformes formées dans le disque de constantan. Quand la chaleur est transférée par le disque, le flux de chaleur différentiel à travers l'échantillon et la référence est mesuré par des thermocouples formés par la jonction du disque de constantan et des disques de chrome couvrant le dessous des plateformes [65].

L'essai est réalisé sur les deux bitumes, et aussi sur les asphaltènes extrait depuis les deux bitumes. Les tests sont exécutée avec une vitesse de 10 °C/min.

# **CHAPITRE V**

## **RÉSULTATS, DISCUSSIONS**

### V.1. Propriétés physiques

Les résultats de propriétés physiques sont présentés au Tableaux V.1. L'analyse effectuée sur les deux bitumes purs de NAFTAL (A et B) montre une variabilité des résultats.

**Tableau V.1. Résultats de propriétés physiques**

Bitume	Pénétrabilité (1/10 mm)	Point de ramollissement (°C)	densité relative à 25°C
<b>A</b>	<b>36.47</b>	<b>50.15</b>	<b>1.033</b>
<b>B</b>	<b>32.00</b>	<b>51.59</b>	<b>1.051</b>

#### V.1.1. La pénétrabilité.

Les conditions d'essai sont prescrites dépendent de la classe et type des bitumes, ces conditions sont la température, la charge appliquée et la durée d'application de la charge qui sont comme suit:

- 25 °C, 100 g et 5 seconds pour des valeurs de pénétration inférieures à  $500 \pm 0,1$  mm (notre cas);

D'après les résultats le bitume B présente une valeur hors de fourchette de caractérisation des bitumes purs, contrairement le bitume A qui est conforme au classe 35/50.

D'autre part, on note que la valeur de pénétration de bitume B est inférieure à celle de bitume A, ce qui signifie que le bitume B est plus dur (plus consistant).

#### V.1.2. Point de ramollissement (TBA)

D'après les résultats des deux bitumes, et contrairement à la pénétrabilité les deux bitumes présentent des valeurs s'insèrent dans la fourchette de caractérisation présentée dans § 1.1.1 [50 – 58 °C] ; l'autre part la valeur de bitume B est supérieure à celle du bitume A, ce qui signifie que le bitume B est plus résistant à la variation de température, et sa sensibilité thermique est faible par rapport au bitume A .

#### V.1.3. Densité relative à 25°C

Les deux bitumes présentent des valeurs de densité conformément à la norme de spécification (1.00 et 1.10), selon les valeurs mesurées on conclut que le bitume A est plus dense que le bitume B.

## V.2. Propriétés Chimiques

Les résultats de propriétés chimiques sont présentés au Tableaux V.2.

**Tableau V.2. Résultats de propriétés chimiques**

Bitume	Solubilité(%)	Teneur en Asphaltène (%)	Teneur en Maltène (%)
<b>A</b>	<b>96</b>	<b>52.6</b>	<b>47.4</b>
<b>B</b>	<b>91</b>	<b>49.4</b>	<b>50.6</b>

L'analyse des constituants présente un Taux d'Asphaltène élevée dans les deux bitumes, le bitume A qui le plus dur contient plus d'asphaltène comparativement au bitume B, et tant que les Asphaltènes sont des particules solubles non sensibles à la température, il donne au bitume A moins de sensibilité thermique.

Les deux bitumes A et B caractérisent des bitumes Gel très visqueux, ce dernier à une relation positive avec le taux Asphaltène et négative avec le taux de maltène.

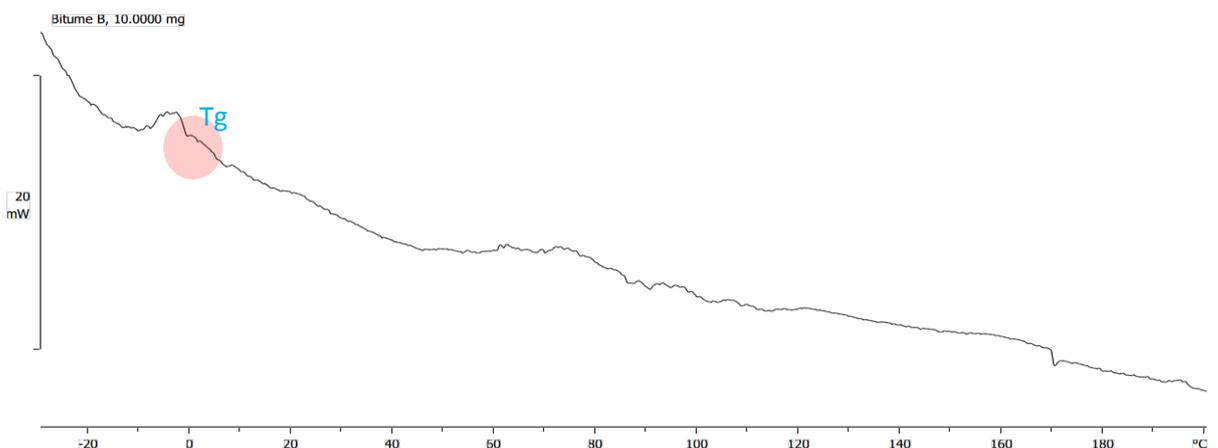
### V.2.1. Solubilité sur toluène

La solubilité de bitume dans le toluène est un paramètre important dans l'échelle industrielle, et spécialement le contrôle qui est basé sur la solubilité de bitume sur des solvants dans des opérations d'extraction. Selon la spécification de la norme EN 12591, le taux de solubilité doit être supérieur ou égal à 99.5 % et ce n'est pas le cas avec les deux bitumes.

### V.2.2. Teneur Asphaltène et maltène (méthode de séparation)

Les deux échantillons présentent des teneurs en asphaltène élevées et supérieures à 25 % ce qui signifie que les deux bitumes sont fortement gel en comportement (très visqueux).

### V.2.3. calorimétrie à balayage différentiel



**Figure IV.1 : Courbe DSC de bitume B.**

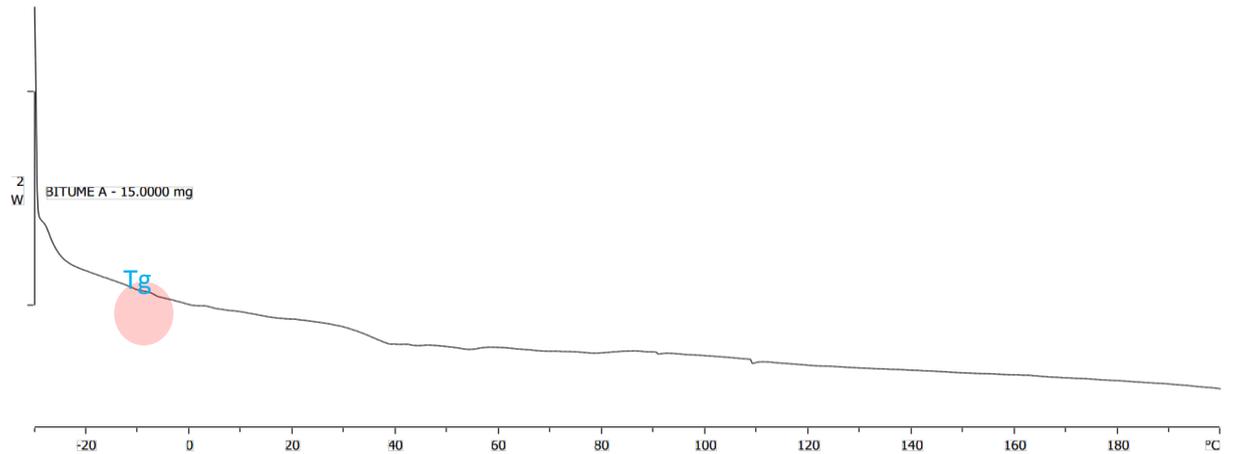


Figure IV.2 : Courbe DSC de bitume A.

La zone du transition vitreuse (Tg) pour le bitume B exist a environ -5 °C tandisque que la transition au bitume A exist a une temperature inferieur a environ -10 °C. Ceci est tout a fait en accord avec les resultats des penetration car le bitume A est plus mou (visqueux) que le bitume B (elastique), puis l'aiguille penetrant a fond dans le bitume mou (Tableau V.1).

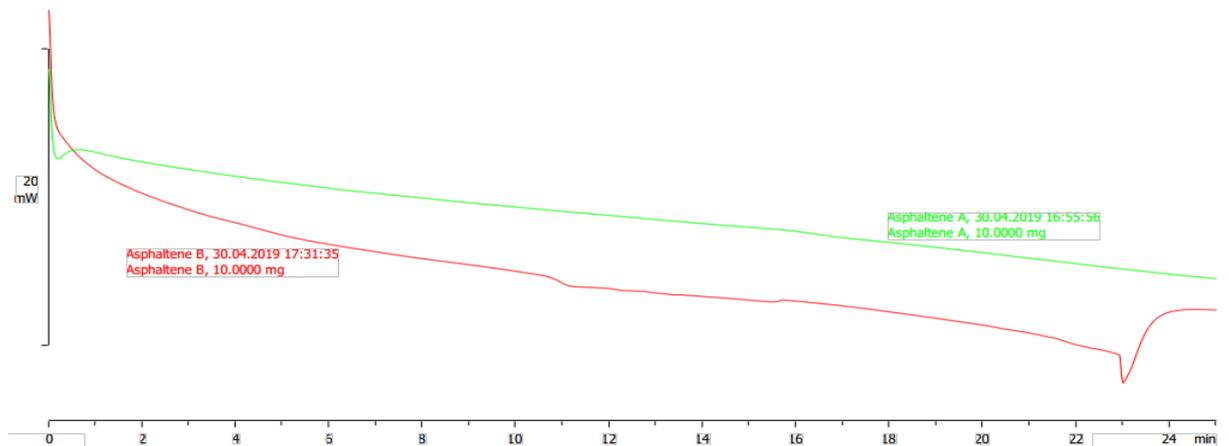


Figure IV.3 : Courbe DSC de asphaltene de bitume A (vert) et B (rouge) avec débit thermique de 10°C/min

On peut clairement observer la différence de comportement thermique de ces deux courbes, les verts montrent un niveau d'énergie plus élevé par rapport à la courbe rouge. Sachant que les groupes aromatiques induisant une résistance plus élevée à la température et aux fluctuations thermiques, cela indique que l'asphaltène de bitume A a une concentration plus élevée de groupes aromatiques que l'asphaltène du bitume B. Cependant, nous avons besoin d'une enquête approfondie utilisant FTIR pour obtenir des résultats conclusif sur ce point.

## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

Le bitume, a un rôle important dans la fabrication, représente dans une cohésion et adhésivité des granulats, au but de former des chaussées résistantes et durables. Ce rôle est reposé sur la composition physico – chimique du bitume et la rhéologie de ce matériau.

Les techniques de séparation permettent de caractériser l'équilibre complexe des bitumes, et l'établissement de relations expérimentales entre la composition, la structure chimique et le comportement du bitume, ce domaine est le sujet de notre recherche d'où conclue :

- On a réussi à réalisés une première expérience de séparation des composants de bitumes algériens à en 02 parties, soluble et non soluble dans des solvants particuliers comme n-heptane, et hexane.
- L'expérience réalisée montre que le bitume algérien à une grande solubilité dans le toluène, mais reste inférieure aux recommandation et spécification européenne.
- Il y'a une relation importante entre le taux d'asphaltene et les caractéristiques essentielles de la méthode européenne, la sensibilité thermique et la dureté.

D'autre part ,nous recommandations sont les suivants:

- Une recherche plus détaillée sur la composition de bitumes, utilisant des techniques de chromatographie et spectroscopie à infra rouge (FTIR) pour une bonne évaluation entre les structures de bitumes algériens et leurs caractéristiques spécialement rhéologique.
- Réalisation des essais plus importants pour une meilleure compréhension des structures des bitumes.

**RÉFÉRENCES**

**BIBLIOGRAPHIQUES**

## Références bibliographiques

### Références bibliographiques

[1] Boussingault J.-B. Mémoire sur la composition des bitumes. Ann. Chim. Phys., 64, 141-151 (1837).
[2] Branthaver J. F., Petersen J. C., Robertson R. E. et al. Binder Characterization and Evaluation – vol. 2 Chemical Characterizations. SHRP ReportA-368 (National Research Council, Washington DC, 1994)
[3] Fabienne Farcas, Rabia Badreddine, Agnès Jullien, TECHNIQUE DE CARACTERISATION DU BITUME, 2013 .
[4] Nicéphore Niepce, ‘‘Le bitume histoire d’un matériau routier’’, France, 2011.
[5] Bernard Lombardi, ‘‘Numéro spécial-1 bitume Info’’, France. ,2005
[6] J.P. Wauquier ,’’ Le raffinage du Pétrole : Pétrole Brut, Produits Pétroliers, Schémas de Fabrication’’, Editions Techniq, Paris 1994
[7] P. Wuithier, ‘‘Le pétrole, Raffinage et Génie chimique I’’, Science et Technique du Pétrole, 1972
[8] Total compagnie française de raffinage ‘‘ les bitume ‘‘
[9] G.AESTELC ; SMADJARR ; LAMIHAN.A ‘‘contribution à la connaissance des propriétés des bitumes routiers ‘‘ revue Générale des routes et Aérodrômes ; 1971.
[10] CORBETT L.W ‘‘composition of asphalt based on generic fractionation using solvent deasphalting , elution –adsorption chromatographie and densimétrique caractérisation ‘‘, 1969.
[11] BESTOUGEFF; M.A., C.R. Acad. SC.; 1966.
[12] SUATONI J.C., GARBER H.R., DAVIS B.E., ‘‘Hydrocarboné Group types in Gazoline – Range matériels by HPLC’’, J .of chromatographie SCI, 1975.
[13] REICHERT C, GRANT L, ‘‘Liquide Chromatographie Chemical Glass Analysés of Bitumen and Heavy Petroleum Crudes’ ’, ACS ,Division of Fuel Chemiseries ,1978.
[14] SUZUKI Y, TAKENCHI T, ‘‘Rapid Analysis Of Fuel Oil Constituents’’ Meeting annuel

## Références bibliographiques

de la Société Japonaise Pour l'Analyse Chimique ,1972.
[15]BRULE B,' 'Contribution de la GPC à la caractérisation quantitative des bitumes structure colloïdale, thèse Docteur-Ingénieur, Université de paris ,1977.
[16]Anne DONY,' 'Liant bitumes –Polymères De la fabrication à la mise en œuvre en enrobés :influence de la nature bitume sur leurs propriétés mécaniques, leur micromorphologie et leur stabilité thermique ' ,étude et recherche des points et chaussées,2014.
[17] BRION Y, ' 'Structure colloïdale des bitumes-Relation entre Composition, Structure, comportement ' 'Rapports des Laboratoires ,1984.
[18]SERGIENKO S.R, DAVYDOV E, R, DELONE I, O, TETERINA M, P, ' 'Composition et Propriétés de composés à hauts poids moléculaires de Pétroles bruts ' 'Gostropekhizdat, 1956.
[19]R. A. Gardner ,H. F. Hardman,A. L. Jones,R. B. Williams , <i>Journal of Chemical &amp; Engineering Data</i> 1959, 4, 2, 155-159 (Article) <b>Publication Date (Print):</b> April 1, 1959Characterization of Thermal Diffusion Fractions of Petrolenes from a Mid-Continent Asphalt
[20]WITHERSPOON P, A. WINNIFORD R,S ,' 'Fundamental Aspects of Petroleum Geochemistry ,1967.
[21]BESTOUGEFF M,A, MOUTON Y ,' 'Bitumes et Enropés bitumineux ' 'Bull , liaison des LPC,1977
[22]BRULE B,' 'Liants modifiés par les polymères pour les enduits et enrobés spéciaux'' Rapport des Laboratoires, PC 6 ,1986.
[23]KOLBANOVSKAJA A, S, MIHAJLOV, ' 'les bitumes routiers'' Transport, moscou ,1973.
[24]DRON R, BESTOUGEFF M ,A , VOINOVITCH I,A ,1978, rapport de recherche LCPC.
[25] Emmanuel chailleux, ferhathammoum, ' 'la structure chimique des bitumes pétroliers'' , l'actualité chimique, un point sur n°25,2014.

## Références bibliographiques

- [26] BRÛLÉ B., MIGLIORI F., " Application de la chromatographie sur gel perméable (GPC) à la caractérisation de bitumes routiers et de leur susceptibilité au vieillissement artificiel", Bulletin de liaison ponts et chaussées, N°123 , 1983.
- [27] DONY A, "Liants bitumes-polymères. De la fabrication à la mise en oeuvre en enrobés" : influence de la nature du bitume sur leurs propriétés mécaniques, leur micromorphologie et leur stabilité thermique, Etude et recherches des laboratoires des ponts et chaussées Série chaussée CR15,1991.
- [28] BRÛLÉ B., RAMOND G., SUCH C, "Relations composition-structure-propriétés des bitumes routiers". Etat des recherches au LCPC, Bulletin de liaison ponts et chaussées, N°148, 1987.
- [29] CHEBIL S,"Etude des liants bitumineux modifiés par le noir de carbone et le charbon de bois pyrolytiques, sous-produits de la décomposition thermique sous vide des pneus et du bois hors d'usage", Mémoire de maîtrise sciences appliquées Université de Sherbrooke. , 1996.
- [30] OULD HENIA, "Modélisation et prédiction du comportement rhéologiques des mélanges bitume caoutchouc", Thèse de docteur ès sciences Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, 2005.
- [31] FARCAS F., PLATRET G, "Méthodes physico-chimiques pour la caractérisation de matériaux du génie civil et le suivi de leur vieillissement", Laboratoire des Ponts et Chaussée L.C.P.C, 2007.
- [32] J.B. Boussingault, "Mémoire sur la composition des bitumes", Ann. Chim. Phys, V. 64 , 1837.
- [33] D. Lesueur," La Rhéologie des Bitumes: Principes et Modification, Rhéologie", 2002.
- [34] J-F. Masson, L. Pelletier, P. Collins," Rapid FTIR method for quantification of styrene Butadiene type copolymers in bitumen", Journal of Applied Polymer Science, V. 79, 1034-1041, 2001.
- [35] P. Claudy, J.M. Létoffé, G. N. King et al, "Characterization of paving asphalts by differential scanning calorimetry ", Fuel Sci. Techn. Int, V. 9, 71-92, 1991.

## Références bibliographiques

- [36] J.P. Planche, P. Claudy, J.M. Létoffé, "Characterization of asphalts by thermoanalysis, Science and Technology" J. Youtcheff Ed. Marcel Dekker, New York , 2002.
- [37] Salah mokrani " " preparation et caracterisation d'un charbon actif a partir d'un bitume d'origine petroliereactivation par voie chimique" ; université OUM EL BOUAGHI ,algérie,2011 .
- [38] J. M. Swanson, 1942, A contribution to the physical chemistry of the asphalts, J. Phys.Chem, V. 46, 141-150.
- [39] H. Lian, J.R.Lin, T. F. Yen, "Peptization studies of asphaltene and solubility parameterspectr" a, Fuel, V. 73, 1994.
- [40] J. G ,Marcel Dekker. "Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum, Marcel Dekke" r, NewYork,1991 .
- [41] L. Michon, D. Martin, J.P. Planche et al, " Estimation of average structural parameters <sup>13</sup>C of birumens by nuclear magneticrésonance spectroscopy" , Fuel, V. 76, 9-15, 1997.
- [42]P.W. Jennings, M.A. Desando, M.F. Raub et al,"NMR spectroscopy in theCharacterization of weightselectedasphalts" , Fuel Sci. Techn. Int, V. 10, 887-907, 1992.
- [43]AJOUR et al,"Constitution et propriétés physico-mécaniques des bitumes, Journées d'information Bitumes et enrobés bitumineux" , pp 21-139, Paris., 1971.
- [44] HARLIN M," Le bitume : Propriétés, caractéristiques, essais de laboratoire et spécifications" , Formation continue E.N.P.C. Session Couche de roulement, Paris, 1992.
- [45] PLANCHE J-P., MARTIN D CHAVEROT P, "Les relations composition-micro structure-propriétés des liants : les avancées de ELF, Bitume actualités" , N°101,2000.
- [46] NF T 60-115," Produits pétroliers - Détermination de la teneur en asphaltènes (insolubles heptane)" , 2000.
- [47] Yen T. F., J. Erdman G., Pollack S. S. " Investigation of the structure of petroleumasphaltenes by X-Ray Diffraction " . AnalyticalChemistry, vol. 33., 1961.
- [48] NF T 66-015. " Liants hydrocarbonés - Détermination de la cohésivité à bassetempérature - Méthode aux billes de verre " , 2003.

## Références bibliographiques

<p>[49] Buisine J. M., Joly G., C. Such G., Farcas F., Ramond G., Claudy P., Letoffe J. M.; King G. N., Planche J. P., L. Germaneau L. ‘‘Thermodynamicbehaviour and -chemical analyses of the eight SHRP bitumens. ‘‘Transportation Resarch Record., 1993.</p>
<p>[50] Claudy P., King G. N., Brûle B., Planche J.P., Leyoffe J.M. ‘‘Caractérisation des bitumes routiers par analyse calorimétrique différentielle’’, Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, Vol 165., 1990.</p>
<p>[51] Platret G., Lavarenne R. ‘‘ Dosage par analyse calorimétrique différentielle des fractions cristallisables dans les bitumes ‘’. Rapport de recherche FAER 2-01-13., 1997.</p>
<p>[52] Platret G. ‘‘ Mode Opératoire : Dosage des fractions cristallisables dans les bitumes par analyse calorimétrique différentielle ‘’. Publication interne du Service PCM., 1998.</p>
<p>[53] Brûle B., Ramond G., Such Ch. ‘‘ Relations composition-structure-propriétés des bitumes routiers. Etat des recherches au LCPC ‘’. Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, n°. 148., 1987.</p>
<p>[54] Doumenq P, ‘‘ Apport de l'infrarouge à transformée de Fourier et du couplage chromatographie gazeuse / infrarouge à transformée de Fourier à l'étude de systèmes chimiques complexes ‘’. Thèse de l'Université d'Aix-Marseille III., 1989.</p>
<p>[55] Lamontagne J., Dumas P., Mouillet V., Kister J. ‘‘Comparison by Fourier transforminfrared (FTIR) spectroscopy of differentageingtechniques: application to road bitumens’’. Fuel, vol. 80, 2001.</p>
<p>[56] NF EN 14-597, ‘‘ Dispositifs de régulation et de limitation de température pour les systèmes générateurs de chaleur’’, 2012.</p>
<p>[57] NF T66-004, 1999. « Essai de pénétrabilité à l’aiguille ».</p>
<p>[58] ] NFT66-008, 2000. « Essai point de ramollissement – Méthode bille et anneau »</p>
<p>[59] NF T 66-032, 2001. « Essai de durcissement de liant – Méthode RTFOT »</p>
<p>[60]<a href="http://www.wihit p.fr/">http://www.wihit p.fr/</a>’Classement –des- bitume ‘‘qualite-du bitume</p>
<p>[61]<a href="https://vialab.fr/fr/produits /bitume/point-de-ramollissement-des-bitumes-tba">https://vialab.fr/fr/produits /bitume/point-de-ramollissement-des-bitumes-tba</a></p>

## Références bibliographiques

---

[62]NA 5224, 1993. « Essai de densité relative »

[63]NF EN 12592-2007 « Essai de durcissement de liant – Méthode RTFOT »

[64]D4124-01, 2001 « Separation of asphalte into four fraction »

[65]CARDONA Misael , ‘’caractérisation des propriétés du bitume oxydé afin d’évaluer ses risques d’ignition’’ ,2014.