



LES LIANTS HYDROCARBONÉS

du mardi 15 au jeudi 17 novembre 2005

Montréal - Canada

LE BITUME

Origine du pétrole - Fabrication du bitume - Normalisation
Composition en liaison avec les bruts et les procédés - HSE

Document proposé par
Monsieur Bernard LOMBARDI
Directeur général du GPB

LE BITUME : PLAN DE L'EXPOSÉ

1. INTRODUCTION

2. PÉTROLE BRUT

3. RAFFINAGE – FABRICATION DU BITUME

4. NORMALISATION DES PRODUITS BITUMINEUX

5. CONSTITUTION – STRUCTURE – PROPRIÉTÉS

6. BITUMES SPÉCIAUX

7. HYGIÈNE-SÉCURITÉ-ENVIRONNEMENT

LE BITUME NATIF

1. INTRODUCTION

- **L'histoire contemporaine retient que le goudron de houille est le premier liant hydrocarboné employé pour l'entretien et la construction des routes.**
- **Pourquoi ?**
- **A la fin du XIX^{ème} siècle, l'apparition de l'automobile a contraint les gestionnaires des routes et des rues, à abattre la poussière engendrée par le trafic.**
- **Le goudron de houille, co-produit de la « distillation » du charbon, convenait fort bien pour cela.**

LE BITUME NATIF

1. INTRODUCTION

- **En fait, les fouilles archéologiques montrent que, des millénaires plus tôt, le bitume naturel, recueilli par les hommes à la surface du sol, était souvent mélangé à des fines minérales et constituait un mastic bitumineux utilisé pour étancher les joints dans les bâtiments et les ouvrages hydrauliques.**
- **En Mésopotamie, le bitume naturel et l'asphalte naturel, combinés à des matières fibreuses et des minéraux, servaient à parfaire l'étanchéité des toitures-terrasses, des réservoirs.**
 - **Ils consolidaient aussi les murs et scellaient les dalles posées à même les rues.**

LE BITUME NATIF

1. INTRODUCTION

- **Les Grecs et les Romains ont peu fait appel aux matériaux bitumineux et ont fortement développé l'usage des liants hydrauliques et des métaux.**
- **Nonobstant, les feux grégeois renfermaient du bitume naturel.**
- **Le goudron résultant de la pyrolyse du bois servait à calfater les navires.**
- **Il aura donc fallu attendre de l'ordre de 19 siècles pour assister au développement des très nombreuses utilisations des liants hydrocarbonés.**
- **En 2004, la consommation française de bitume a été est de 3,4 Mt :**
 - **la construction et l'entretien des routes absorbent 90 % env.**
 - **les usages dits « industriels », principalement le bâtiment, consomment 10 % env.**

LES LIANTS HYDROCARBONÉS

1. GOUDRON - BITUME

- **Le goudron n'existe pas à l'état naturel.** C'est un co-produit de la pyrolyse de matières organiques, à l'abri de l'oxygène.
- La pyrolyse du charbon (d'origine végétale) dans un four (900 °C à 1000 °C) conduit à synthétiser des produits gazeux, liquides (aqueux et huileux) et solides (coke, graphite).
- Ensuite, la distillation du goudron total donne plusieurs fractions, depuis les hydrocarbures les plus légers jusqu'au goudron ou au brai.
- Il faut noter qu'une pyrolyse conduit à la création d'hydrocarbures aromatiques en grande quantité.
- **Ainsi, ne pas confondre Goudron et Bitume !**

LE BITUME : D'OÙ VIENT-IL ?

LE BITUME EST LA COUPE LA PLUS LOURDE DE CERTAINS PÉTROLES BRUTS

- Les savants s'accordent aujourd'hui sur l'origine organique du pétrole et, plus précisément, sur son origine animale.
- Des accumulations d'organismes microscopiques provenant du plancton marin, essentiellement, se sont formées au fond de bassins sédimentaires côtiers.
- Au fil du temps, les dépôts du plancton se trouvaient enfouis sous des sédiments plus récents, constituant un milieu clos et réducteur contenant des bactéries anaérobies.
- Dans ces conditions, la matière organique n'a pas été minéralisée mais fut transformée en **kérogène** constitué de macromolécules **non-assimilables** par les micro-organismes.

2. LE PÉTROLE BRUT

FORMATION

- Les constituants du kérogène vont évoluer au cours de la subsidence du bassin sédimentaire.
L'enfoncement du bassin provoque une élévation de la température et de la pression conduisant à la rupture progressive des liaisons hétéro-atomiques (O, S, N) avec élimination de CO_2 , H_2O , N_2 , H_2S et poly-condensation des molécules restantes.
- Aux grandes profondeurs, la transformation se poursuit.
Le craquage à basse température donne, d'une part, des hydrocarbures de plus en plus légers et, d'autre part, des hydrocarbures de plus en plus lourds résultant de la polycondensation des radicaux.
- Toutes ces réactions conduisant à la formation du pétrole furent **très lentes** car l'enfouissement a demandé plusieurs dizaines de millions d'années, et l'élévation de température s'établissait à une valeur faible de l'ordre de **3 °C pour 100 mètres**.

2. LE PÉTROLE BRUT

ACCUMULATION

- La transformation du kérogène en pétrole s'est faite au sein de la roche-mère à grain très fin (argile, calcaire fin) en présence d'eau.
- La formation des gaz a fait croître constamment la pression dans la roche-mère provoquant sa micro-fissuration par où les fluides se sont écoulés.

2. LE PÉTROLE BRUT

ACCUMULATION

- **Bien souvent, ce pétrole migra vers la surface du sol :**
 - **quand cette surface a été atteinte, les hydrocarbures légers ont pu s'évaporer en laissant un gisement de produits asphaltiques plus ou moins visqueux.**
 - **si sur le parcours se trouvait une roche poreuse surmontée d'une couche imperméable, le mélange s'accumulait dans cette roche-magasin en formant un gisement de pétrole brut.**

2. LE PÉTROLE BRUT

L'EXPLORATION

- **Reconnaissance générale des bassins sédimentaires.**
- **Études géologiques sur le terrain pour rechercher l'architecture des couches et les différents faciès lithologiques susceptibles de se trouver en profondeur.**

Elles sont complétées par l'analyse photo-géologique de vues aériennes.

2. LE PÉTROLE BRUT

- **Études géophysiques pour préciser les données précédentes :**
 - **Aéro-magnétisme : analyse des perturbations du champ magnétique terrestre enregistré par un magnétomètre aéroporté.**
 - **Gravimétrie : analyse des perturbations du champ de pesanteur.**
 - **Sismique-réflexion et sismique-réfraction : connaissance de l'allure des couches et de leur profondeur par analyse des ondes réfléchies et réfractées.**

Le dépouillement de toutes les informations est long.

L'interprétation est affaire de spécialistes.

- **Les pièges présumés une fois repérés, la présence de pétrole en quantités exploitables ne se démontre qu'en y allant voir !**

2. LE PÉTROLE BRUT

LE FORAGE

- **Le forage nécessite une installation lourde et coûteuse.**
- **Principe : le trépan est vissé à l'extrémité du train de tiges qui lui applique le mouvement de rotation donné, grâce à la tige carrée, au moyen de la table de rotation (60 à 250 tr/min).**
 - **l'ensemble train de tiges et trépan pèse plusieurs dizaines de tonnes et se trouve suspendu au sommet du derrick par l'intermédiaire de la tête d'injection liée à un système de mofles.**
 - **le maître-foreur agit sur le système de levage pour faire varier le poids appliqué sur le trépan, et pilote ainsi la vitesse d'avancement du forage.**

2. LE PÉTROLE BRUT

➤ LE FORAGE

- Cet avancement se fait par coup de 9 mètres, mais lorsqu'il est nécessaire de remonter le train de tiges, la longueur de démontage est de 27 mètres.**
- Pour un forage de 2 500 mètres, la remontée du train de tiges peut se produire une centaine de fois.**
- Pour refroidir, lubrifier le trépan et équilibrer la pression, une boue spéciale est injectée par le canal interne du train de tiges.**

2. LE PÉTROLE BRUT

LE FORAGE

➤ Le suivi

- **La boue de forage est un produit complexe dont les constituants dépendent de nombreux paramètres liés au puits foré.**
- **Cette boue remonte les déblais qu'elle abandonne sur un tamis avant de retourner vers le stockage.**
- **En permanence, des géologues observent la boue qui remonte du puits et analysent les déblais. C'est là que les premiers indices d'hydrocarbures seront décelés.**

2. LE PÉTROLE BRUT

L'EXPLOITATION

➤ Le puits a trouvé du pétrole

- Essai de production qui permet de mesurer le débit aux différentes allures de production et les variations de pression correspondantes.**
- Analyse du pétrole recueilli et des fluides associés.**
- La connaissance de tous ces facteurs permet de prendre la décision de mettre ou non le nouveau gisement en exploitation.**

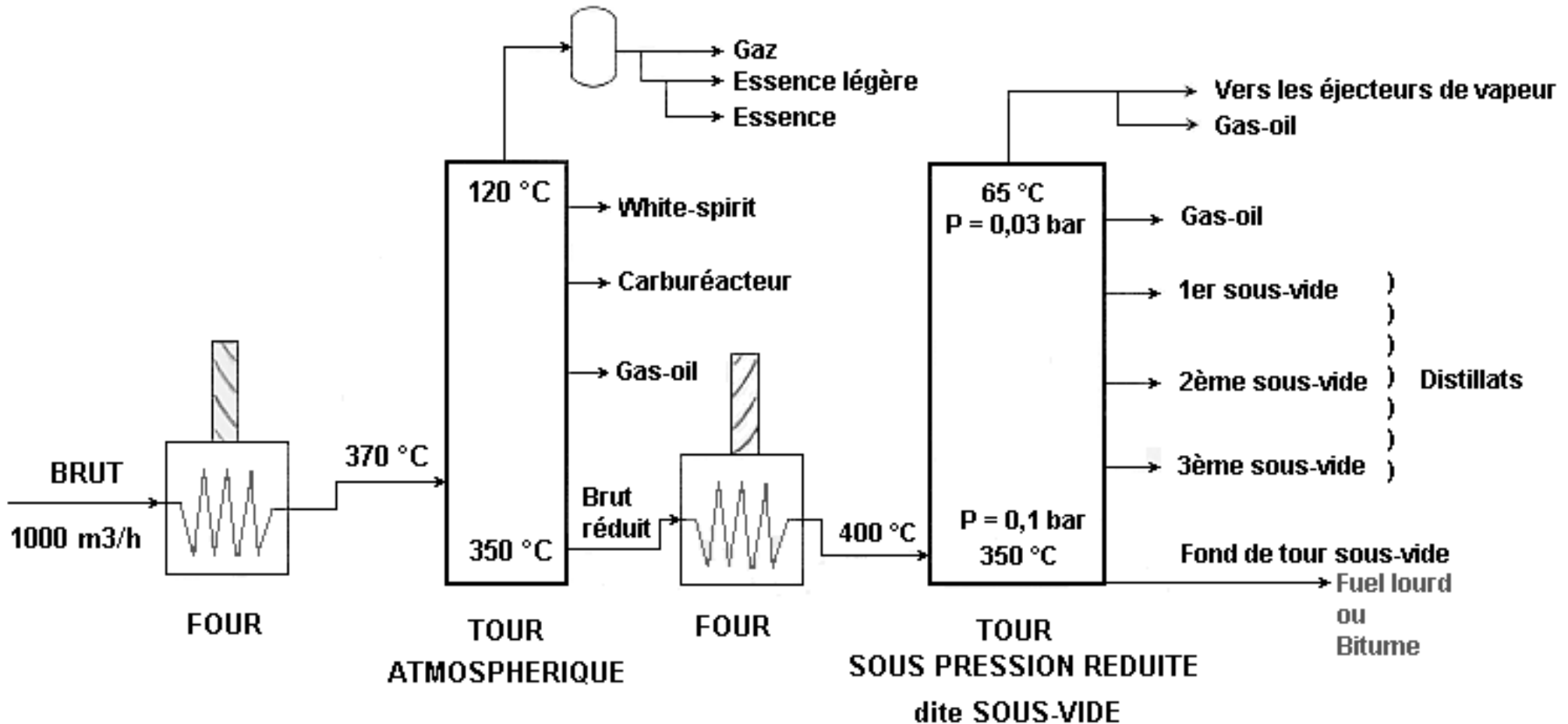
2. LE PÉTROLE BRUT

PETROLE BRUT	Masse volumique à 15 °C kg/m³	Teneur en asphaltènes au nC₇ %	Rendement en bitume sur brut %	Pénétrabilité du bitume 1/10 mm
BOSCAN	1005	10,5	79	70/100
ROSPOMARE	983	17,4	75	70/100
BACHAQUERO	975	6,4	49	70/100
TIA JUANA	897	4,0	30	70/100
SAFANIYA	892	4,5	36	70/100
ARABIAN MEDIUM	891	3,5	34	70/100
KUWAIT	867	1,4	19	70/100
ARABIAN LIGHT	858	1,3	19	160/220
KIRKUK	843	2,1	18	70/100
STATFJORD	828	0,2	0*	-

(*) par distillation

3. LE RAFFINAGE

LA DISTILLATION DIRECTE



3. LE RAFFINAGE

FABRICATION DES BITUMES « DURS » ET « MOUS »

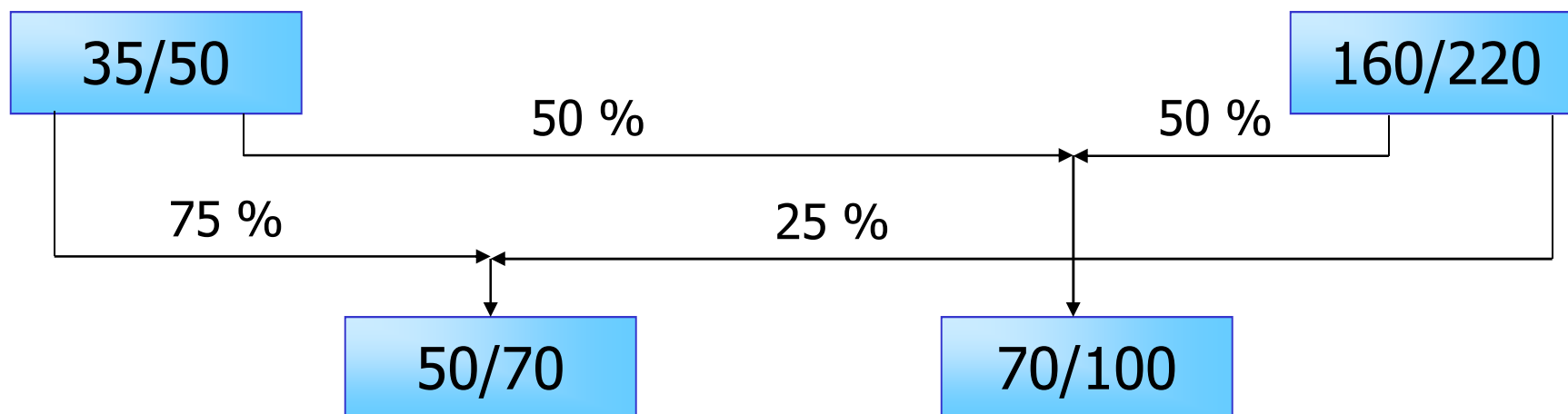
1. Fabrication du bitume « dur » (20/30 ou 35/50)

Température maxi, pression réduite, débit réduit

2. Fabrication du bitume « mou » (70/100 ou 160/220)

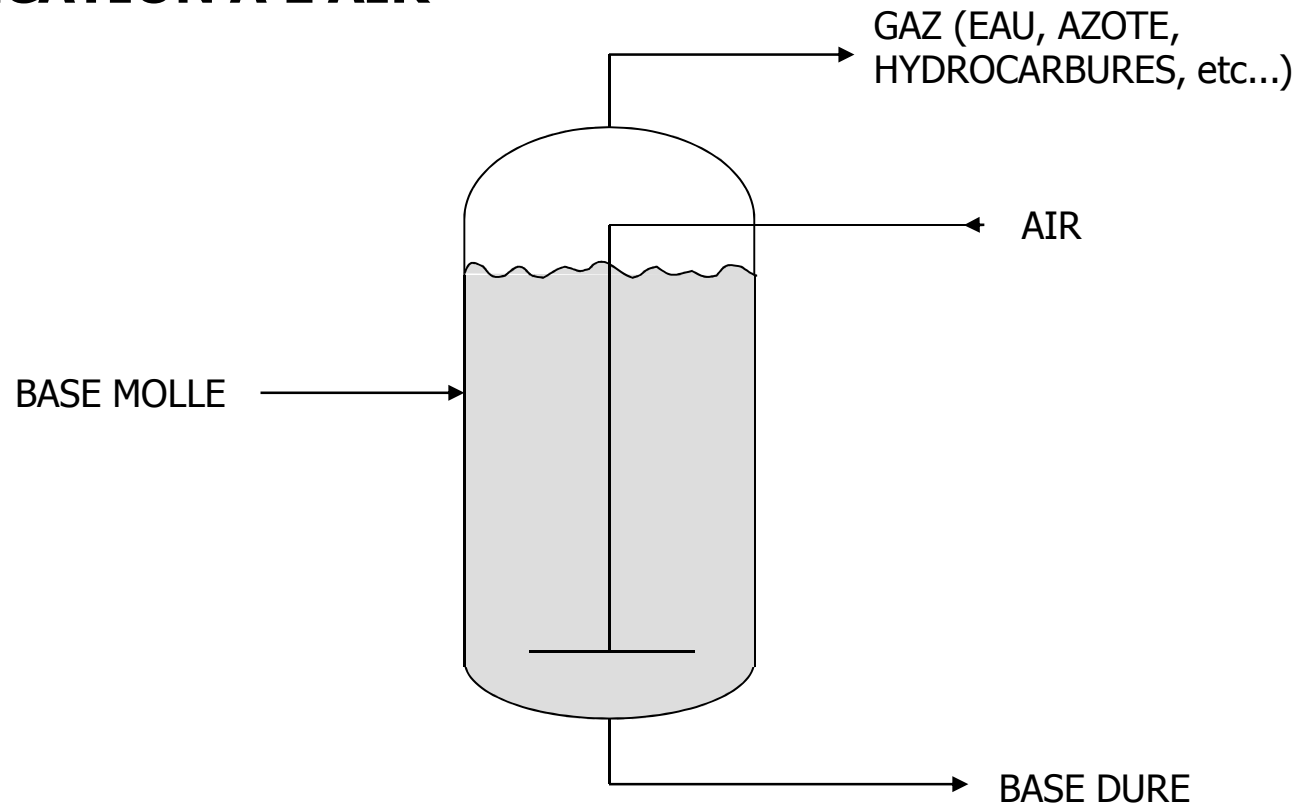
Température et pression aux valeurs moyennes, débit normal

FABRICATION DES CLASSES INTERMEDIAIRES



3. LE RAFFINAGE

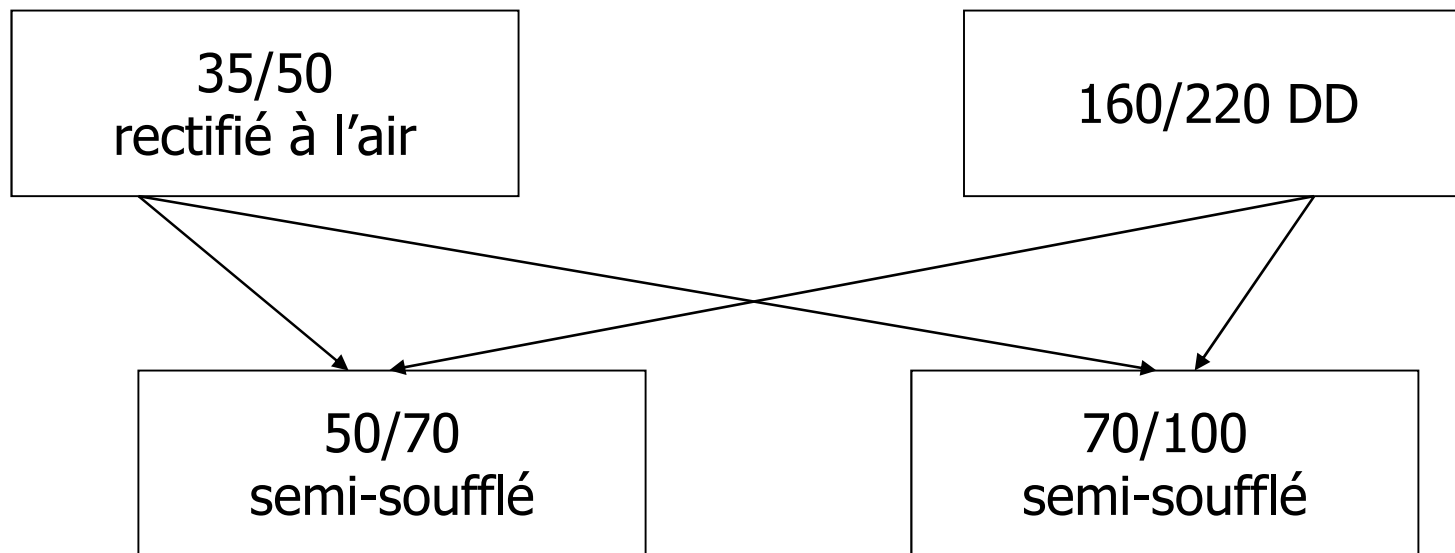
RECTIFICATION A L'AIR



La base dure est obtenue par rectification à l'air dont la réaction principale est une déshydrogénation par l'oxygène et une réticulation moléculaire

3. LE RAFFINAGE

« LE SEMI-SOUFFLAGE »



Association du caractère « SOL » du 160/220 DD
et du caractère « GEL » du 35/50 rectifié

3. LE RAFFINAGE

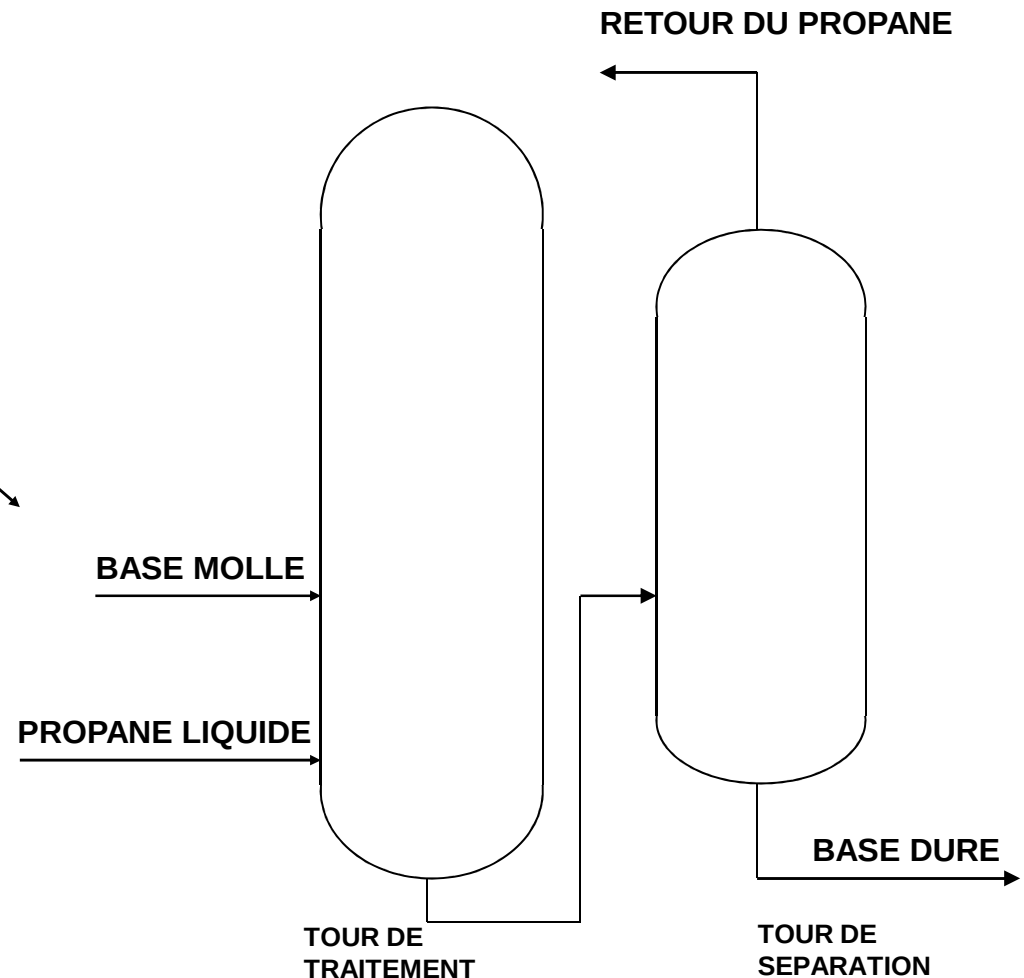
LE DESASPHALTAGE

La viscosité de la base dure dépend de la sévérité des conditions d'extraction

si $\frac{V_{\text{propane}}}{V_{\text{base molle}}}$

La viscosité de la base dure et le rendement de la base dure
Procédé lié essentiellement à la fabrication de bases lubrifiantes

- * Pénétrabilité de la base dure entre 5 & 15 0,1 mm et
- * TBA entre 60 & 70 °C.

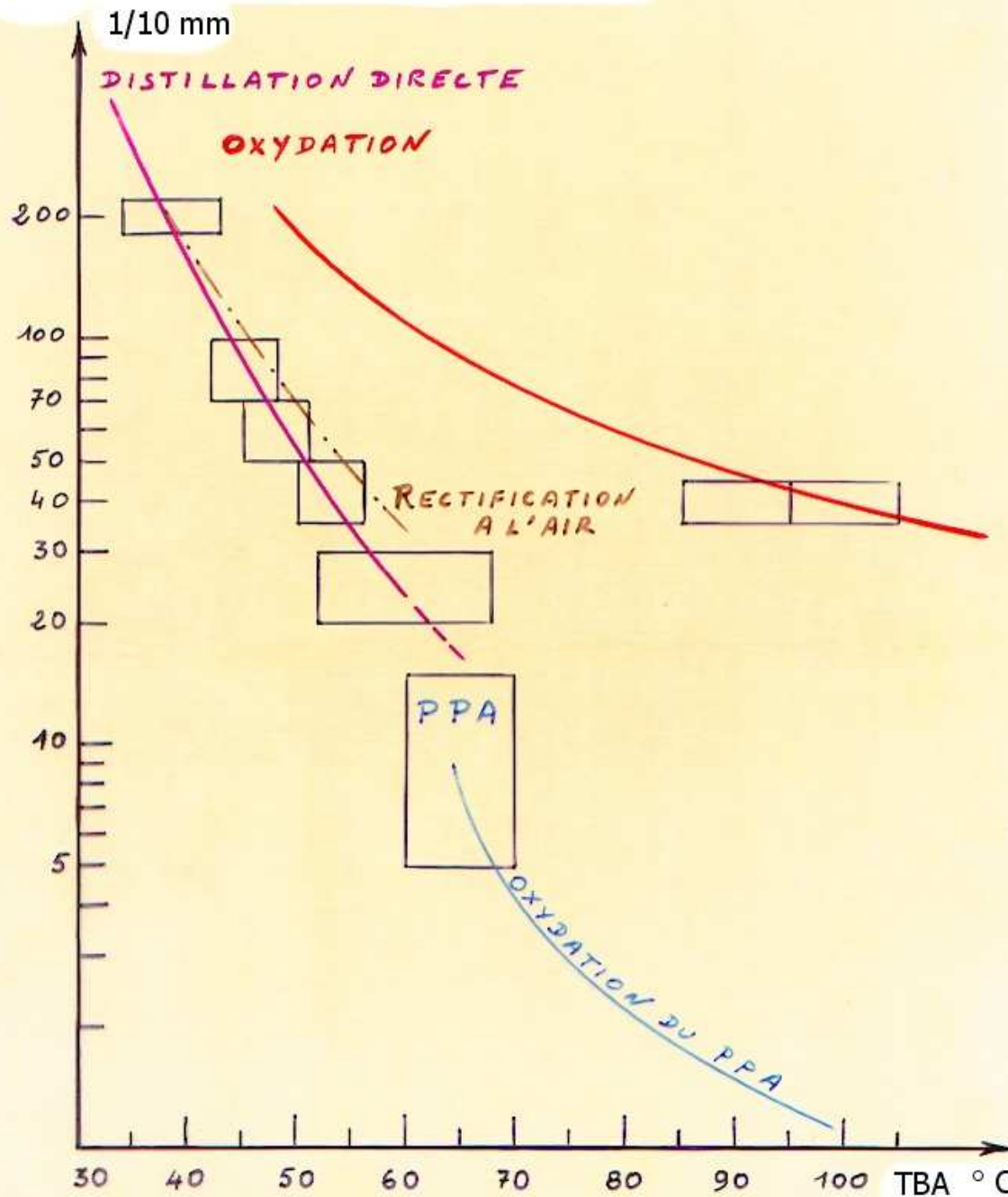


3. LE RAFFINAGE

POUR FABRIQUER DU BITUME, IL FAUT :

- **Un outil de raffinage, voire des outils.**
- **Un cocktail de pétroles bruts dont au moins un est un brut apte à donner du bitume et a reçu l 'approbation, et dont les autres n'altèreront pas la qualité du bitume.**
- **La volonté technique et commerciale qui se traduit par l'existence :**
 - d'un centre de recherches et/ou d'un laboratoire de développement**
 - d'une direction technique tournée vers les clients**
 - d'une équipe d'Ingénieurs commerciaux.**

PENETRABILITE 100 g / 25 °C / 5 s



**DIAGRAMME
PÉNÉ = f(TBA)**

4. LE BITUME EST UN PRODUIT NORMALISÉ

CE N'EST PAS UN RÉSIDU, NI UN SOUS-PRODUIT, NI etc.

➤ LES PRINCIPAUX PAYS EUROPÉENS UTILISAIENT UNE NORME DE SPÉCIFICATIONS

- Fortement inspirée des travaux conduits aux USA depuis la première guerre mondiale.**
- Chaque pays y avait apporté des modifications nécessaires pour répondre à leurs exigences.**

BITUMES PURS (1992)

NORME T 65-001 (décembre 1992)

CARACTERISTIQUES		METHODES NORMALISEES DE REFERENCE	CLASSES				
			20/30	35/50	50/70	70/100	180/220
Point de ramollissement Bille et Anneau	°C	NF T 66-00 8	55/63	50/56	45/51	42/48	34/43
Pénétrabilité à 25 °C, 100 g, 5 s	1/10 mm	NF T 66-004	20/30	35/50	50/70	70/100	180/220
Densité relative à 25 °C (au pycnomètre)		NF T 66-007	1/1,10	1/1,10	1/1,10	1/1,07	1/1,07
Perte de masse au chauffage	%	NF T 66-011					≤ 2
Pénétrabilité restante après perte de masse au chauffage	%						≥ 70
ΔT Bille et Anneau après R T F O T	°C	T 66-032	≤ 8	≤ 8	≤ 8	≤ 9	-
TBA minimale après R T F O T	°C	T 66-032	≥ 57	≥ 52	≥ 47	≥ 44	-
Pénétrabilité après R T F O T	%	T 66-032	≥ 60	≥ 60	≥ 60	≥ 55	-
Point d'éclair	°C	NF T 60-118	≥ 250	≥ 250	≥ 230	≥ 230	≥ 230
Ductilité à 25 °C	cm	NF T 66-006	≥ 25	≥ 60	≥ 80	≥ 100	≥ 100
Solubilité	%	NF T 66-012	≥ 99,5	≥ 99,5	≥ 99,5	≥ 99,5	≥ 99,5
Teneur en paraffine	%	NF T 66-015	≤ 4,5	≤ 4,5	≤ 4,5	≤ 4,5	≤ 4,5
Point de Fraass (1)	°C	T 66-026	-	-	-	≤ - 10	≤ - 13

(1) Caractéristique complémentaire, à titre indicatif

4. LE BITUME EST UN PRODUIT NORMALISÉ

- **APRÈS 9 ANS DE TRAVAIL, LA NORME NF EN 12591 EST ENFIN PUBLIÉE**

C'est une norme « volontaire » qui comporte beaucoup de particularités résultant de moult compromis.

BITUMES PURS

NORME NF EN 12591 (décembre 1999)

CARACTERISTIQUES		Méthode	Désignation des classes appropriées				
			20/30	35/50	50/70	70/100	160/220
Pénétrabilité à 25 °C, 100 g, 5 s	x0,1 mm	EN 1426	20-30	35-50	50-70	70-100	160-220
Point de ramollissement Bille et Anneau	°C	EN 1427	55/ 63	50/58	46/54	43/51	35/43
Résistance au durcissement RTFOT à 163 °C		EN 12607-1					
. variation de masse maximum, +/-	%	EN 12607-1	0,5	0,5	0,5	0,8	1,0
. pénétrabilité restante, minimum	%	EN 1426	55	53	50	46	37
. point de ramollissement après durcissement, minimum	°C	EN 1427	57	52	48	45	37
. augmentation du point de ramollissement, maximum	°C	EN 1427	8	8	8	9	11
Point d'éclair	°C	EN 22592	240	240	230	230	220
Solubilité, minimum	% (m/m)	EN 12592	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0
Teneur en paraffine, maximum	% (m/m)	EN 12606-2	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5

4. LE BITUME EST UN PRODUIT NORMALISÉ

- **LA NORME NF EN 12591 (décembre 99) EST EN COURS DE RÉVISION**
 - **Révision quinquennale.**
 - **Mise en conformité avec les règles CEN, i.e. aucune exigence nationale sauf pour des raisons climatiques.**
 - **Rédaction de la version harmonisée hEN 12591, i.e. comportant l'annexe Z permettant le marquage CE.**

4. LE MARQUAGE « CE »

- **POUR UN PRODUIT DE CONSTRUCTION, LE MARQUAGE « CE » IMPLIQUE :**
 - **Respect du mandat M 124, i.e. des exigences essentielles.**
 - **Attestation de conformité 2⁺.**
 - **Annexe Z comportant un FPC (Maîtrise de la production en usine).**
 - **Certificat « CE ».**
 - **Libre circulation du produit.**

4. LES LIANTS BITUMINEUX NORMALISÉS

- **LES BITUMES OXYDÉS – EN 13304**
- **LES BITUMES INDUSTRIELS DURS – EN 13305**
- **LES BITUMES ROUTIERS DURS – EN 13924**
- **LES BITUMES MODIFIÉS PAR DES POLYMÈRES – EN 14023**
- **LES ÉMULSIONS CATIONIQUES – EN 13808**
- **NE PAS OUBLIER LA TERMINOLOGIE – EN 12597**

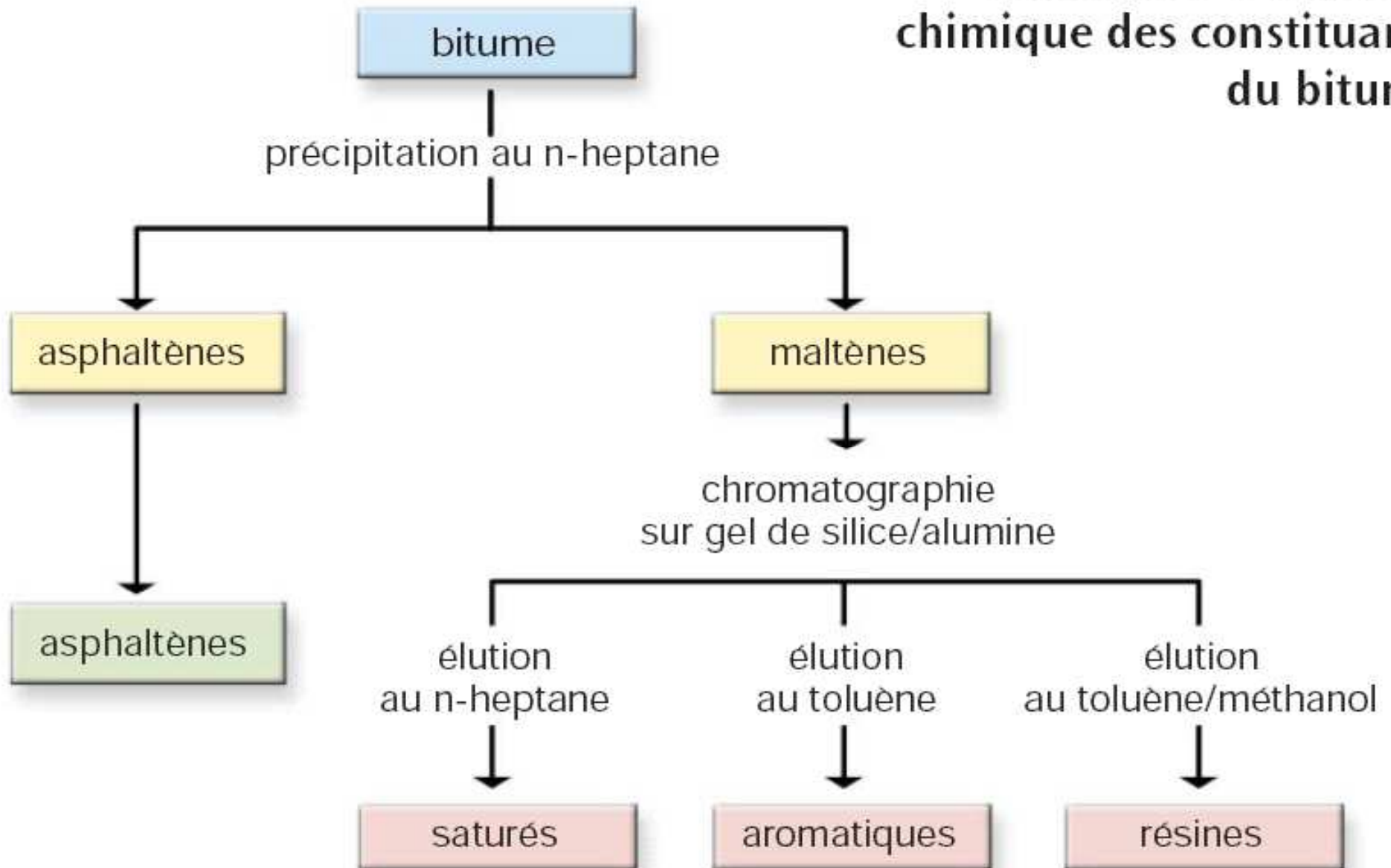
5. LE BITUME

CONSTITUTION ET STRUCTURE DES BITUMES

La première étape consiste à séparer les constituants suivant une échelle de masses moléculaires, puis suivant une échelle de « réactivité » et/ou de « mobilité ».

- **Les carbènes : insolubles dans le tétrachlorure de carbone. La teneur est généralement très faible : < 0,2 %.**
- **Les carboïdes : insolubles dans le sulfure de carbone. La teneur est généralement très faible : < 0,5 % (NF T 66-012).
Leur présence, à taux élevé, révèle que le bitume a subi un craquage.**

Schéma de séparation chimique des constituants du bitume



5. LE BITUME

LES CONSTITUANTS PRINCIPAUX

- Les **asphaltènes** : solide brun/noir obtenu par précipitation à l'aide d'un alcane normal (nC_5 , nC_6 , nC_7 , nC_8).

Le filtrat contient les maltènes.

La masse moléculaire moyenne des asphaltènes dépend de l'alcane utilisé, et se situe entre 800 et plusieurs milliers, voire dizaines de milliers.

- Les **maltènes** : ils peuvent être séparés en deux fractions ou bien plus, en couplant différentes méthodes chromatographiques et différents solvants/éluant.

Habituellement, on retient trois fractions : **huiles saturées, huiles aromatiques et naphténo-aromatiques, résines.**

5. LE BITUME

DES MÉTHODES DE SÉPARATION AVEC RÉCUPÉRATION

- **Distillation sous-vide partiel** : elle classe les produits les plus légers par ordre de point d'ébullition.
- **Précipitation dans des solvants sélectifs et sur colonne chromatographique** :
 - **trois fractions** :
 - Hubbard et Stanfield (modifiée)
As(nC_5) - Résines - Huiles saturées
 - **quatre fractions** :
 - Traxler et Schweyer
As(nC_{40} à nC_7) - Résines -
- Huiles paraffiniques - Huiles cycliques
 - Corbett
As(nC_7) - Résines - Saturés - Aromatiques

5. LE BITUME

DES MÉTHODES DE SÉPARATION PAR VOIE CHIMIQUE

- **cinq fractions : Rostler et Sternberg**

As(nC_5) puis altération des maltènes par des solutions d'acide sulfurique de plus en plus concentrées et donnant des composés basiques, fortement aromatiques, peu aromatiques et, enfin, les n-iso-cyclo-paraffines.

- **Séparation des paraffines : méthode NF T 66-015**

Elle consiste à sulfoner le bitume dans une coupe essence à l'aide d'acide sulfurique. La partie sulfonée est lavée à l'eau puis décantée. Le résidu soluble dans l'essence est recueilli par évaporation. Le dosage des paraffines est fait par précipitation de ces dernières dans un mélange 50/50 d'alcool éthylique et d'éther di-éthylique.

5. LE BITUME

DES MÉTHODES CHROMATOGRAPHIQUES PARTICULIÈRES

➤ La GPC normale (Chromatographie sur Gel Perméable)

Les travaux menés au LCPC montrent que la GPC permet d'obtenir une image de la composition du milieu, c'est-à-dire la mise en évidence des phases inter-micellaire et dispersée.

La forte dilution de la solution et la faible vitesse d'élution conduisent à une dissociation quasi-complète des structures.

D'où l'idée d'une méthode « RAPIDE »

5. LE BITUME

➤ La GPC « rapide »

Deux colonnes de μ -STYRAGEL de 10^3 et 10^4 Å

Dans ces conditions, la distribution des masses moléculaires des asphaltènes est bi-modale.

Dans le cas des bitumes « soufflés » un troisième pic apparaît.

Par ailleurs, la GPC « rapide » montre qu'il existe une certaine interaction entre les asphaltènes.

Pour exacerber cette inter-action, mise au point d'une méthode « ULTRA-RAPIDE ».

5. LE BITUME

➤ La GPC « ultra-rapide »

Elle utilise une seule colonne (10^3 Å) et permet de caractériser qualitativement l'équilibre complexe :

Molécules $\longleftrightarrow$ Micelles $\longleftrightarrow$ Agglomérats

Ainsi les molécules représentent la phase dispersante, les micelles la phase dispersée à caractère « SOL », et le « pic d'interaction » est une image de la fraction de la phase dispersée qui confère au liant son caractère « GEL ».

5. LE BITUME

➤ L'HPLC (Chromatographie Liquide à Haute Performance)

Il s'agit d'une HPLC utilisant une colonne silice C-18 et un détecteur UV.

Elle accepte le bitume tel quel avec ses asphaltènes.

Une variante consiste à précipiter les asphaltènes au nC_7 puis à injecter les maltènes sur une colonne micro-silice greffée NH_2 .

Les huiles saturées sont éluées au volume mort ; les huiles aromatiques peu retenues sont détectées en ultra-violets ; et les résines fortement absorbées sont éluées par inversion du flux de solvant.

5. LE BITUME

➤ LE « IATROSCAN » (Chromatographie sur baguette de silice)

Après séparation des asphaltènes par précipitation au nC₇ et filtration, une petite quantité de maltènes est déposée sur une baguette de silice poreuse, puis l'élution est faite par des solvants de polarité croissante allant du n-C₅ au mélange final toluène (90)/chloroforme (10).

Les résines restent au point de dépôt.

Les constituants ainsi séparés sont dosés par un détecteur à ionisation de flamme.

La méthode donne les teneurs en asphaltènes, saturés, aromatiques et résines.

5. LE BITUME

➤ LA DISTILLATION SIMULÉE

La distillation simulée par chromatographie en phase gazeuse est basée sur le principe de l'élution des constituants de l'échantillon dans l'ordre de leur température d'ébullition.

La distillation simulée permet de :

- Évaluer la volatilité des bitumes commercialisés.**
- Détecter une pollution éventuelle du bitume d'un enrobé prélevé sur chaussée suite à des désordres.**
- Analyser les bitumes fluxés et fluidifiés.**
- Caractériser les liants de régénération.**
- Suivre l'évolution des bitumes au cours de leur vieillissement.**

5. LE BITUME

DE LA NATURE DES DIFFÉRENTES FRACTIONS

- Les **asphaltènes** sont des produits solides friables plus ou moins noirs dont le point de ramollissement est compris entre 120 °C et 400 °C selon l'origine du bitume et le solvant utilisé.
 - Leur masse moléculaire est difficilement mesurable et les résultats dépendent de la méthode utilisée (cryométrie, ébullioscopie, viscosimétrie, etc).
Les auteurs considèrent que la masse moléculaire couvre un large spectre de 600 à 300 000.
 - En fait, la dispersion est liée à la fois au mode de détermination et à la forte propension à l'association des molécules entre elles.

Des observations en microscopie électronique conduisent à penser que les molécules d'asphaltènes s'agglomèrent et se disposent en un empilement de feuillets élémentaires maintenus par des électrons π .

5. LE BITUME

- **Les asphaltènes sont des composés hétérocycliques constitués de nombreux noyaux aromatiques et de cycles naphthéniques pluri-condensés comportant des chaînes latérales aliphatiques, et renfermant des hétéro-atomes (N, O, S) et des métaux (Ni, V, Fe).**
 - **Le rapport C/H voisin de 1 montre une structure extrêmement condensée.**
 - **Les métaux, dont la concentration varie de quelques unités à plusieurs centaines de mg/kg, se trouvent essentiellement sous la forme de molécules organo-métalliques et, principalement, sous forme porphyrinique.**
 - **Les hétéro-atomes sont présents dans des cycles, ou bien sur les chaînes latérales induisant ainsi des fonctions très diverses : pyridine, pyrrolidone, phtalocyanine, acide, éther, ester, cétone, quinone, phénol, furanne, thiophène, mercaptan, thio-éther, mais tout cela à des teneurs extrêmement faibles.**

5. LE BITUME

- Les **résines** : elles présentent une structure moléculaire complexe, voisine de celle de certaines molécules d'asphaltènes. La frontière asphaltènes - résines n'est pas nette car, en fonction de l'alcane utilisé, des molécules seront comptabilisées d'un côté ou de l'autre.
 - Elles renferment majoritairement des molécules naphténo-aromatiques avec des chaînes aliphatiques, et une forte proportion d'hétéro-atomes (S, N, O).
 - Le rapport C/H se situe entre 0,7 et 1, et le poids moléculaire est étalé (500 à 5000).
 - Elles se caractérisent par une forte polarité, liée en particulier aux groupements -OH, -NH, C=O, -SH, etc.

5. LE BITUME

- Les **huiles aromatiques** : elles ne contiennent pas de composés aromatiques purs ; les noyaux sont toujours substitués par des chaînes aliphatiques ou des cycles saturés, la structure prépondérante étant naphténo-aromatique.
 - Les molécules comportent de un à quatre noyaux aromatiques plus ou moins substitués par des chaînes aliphatiques et des hétérocycles dus à l'azote, l'oxygène ou le soufre.
 - Un tiers des atomes de carbone fait partie de ces structures, et le rapport C/H est de l'ordre de 0,6.
 - Quant à la masse moléculaire, elle varie de 300 à 2 000.

5. LE BITUME

- Les **huiles saturées** : elles contiennent principalement de longues chaînes paraffiniques, iso-paraffiniques, des cyclo-pentyl-paraffines et cyclo-hexyl-paraffines, et quelques alcoyl-aromatiques.

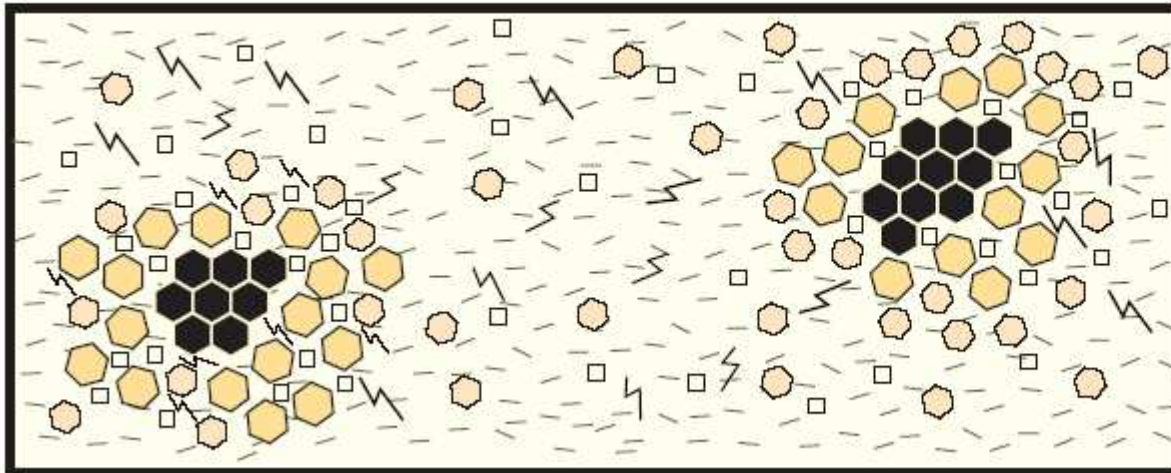
Le nombre de carbones peut varier de 20 à 70, ce qui donne une masse moléculaire variant de 300 à plus de 1000.

Le rapport C/H est de l'ordre de 0,5.

Elles sont de couleur jaune pâle et se comportent comme un lubrifiant plus ou moins cristallisé.

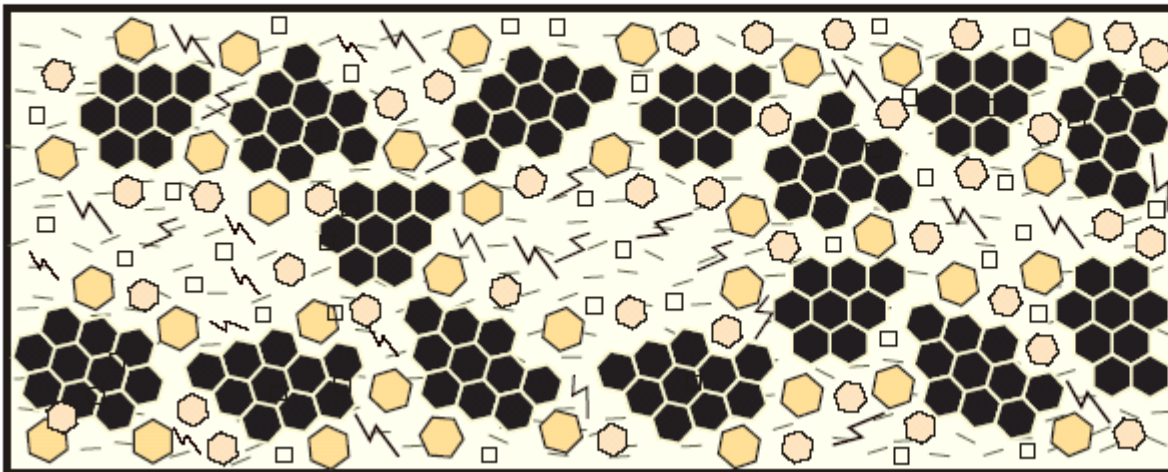
5. ÉQUILIBRE COLLOÏDAL DU BITUME

Représentation schématique d'un bitume type "SOL"



-  Asphaltènes
-  Hydrocarbures aromatiques à haut poids moléculaire
-  Hydrocarbures aromatiques à bas poids moléculaire
-  Hydrocarbures aromatiques / naphéniques
-  Hydrocarbures naphéniques / aliphatiques
-  Hydrocarbures saturés

Représentation schématique d'un bitume type "GEL"



5. LE BITUME

Le bitume est un équilibre colloïdal renfermant 4 fractions :

- **Asphaltènes**
- **Résines**
- **Huiles aromatiques**
- **Huiles saturées**

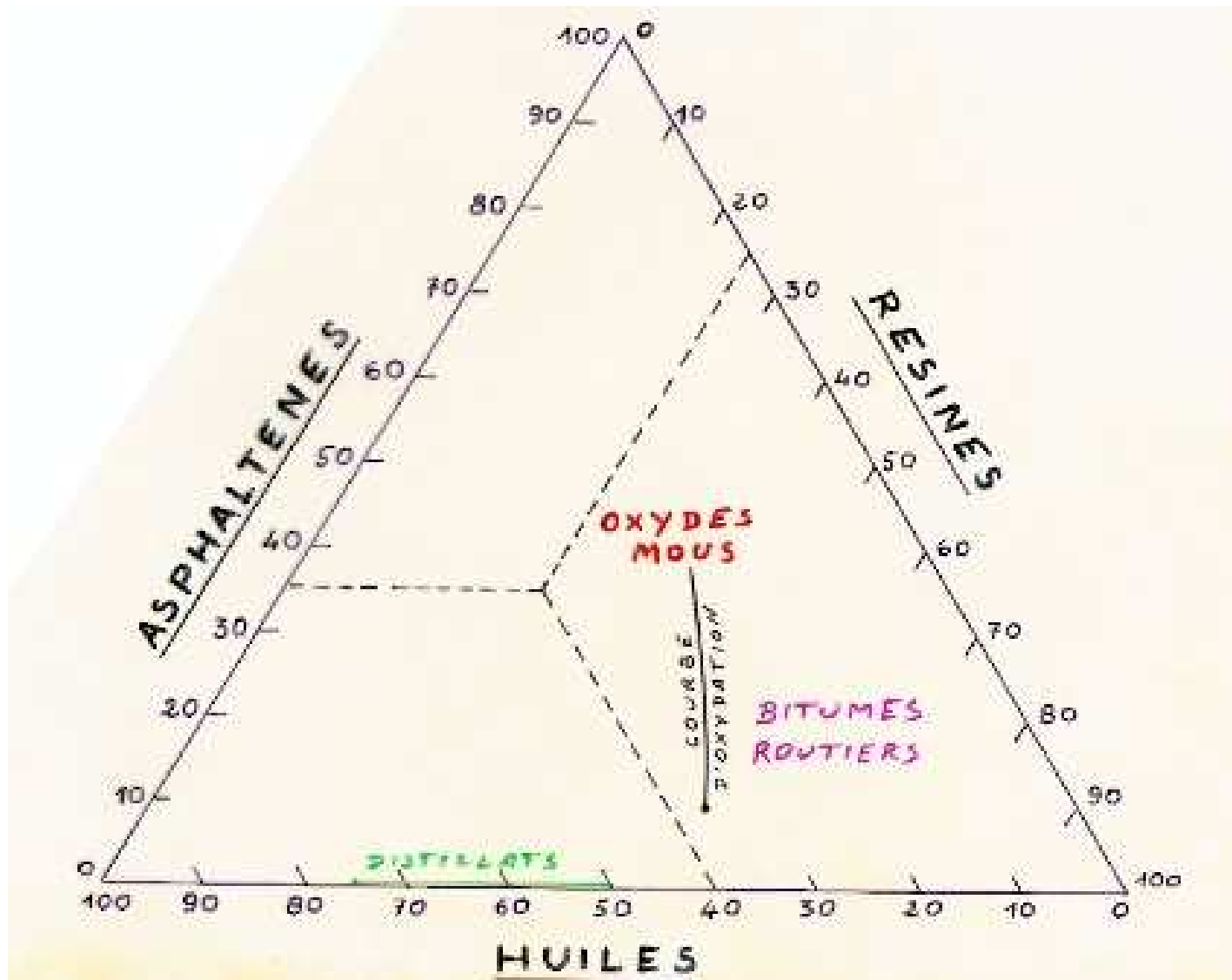
On définit le rapport d'instabilité colloïdale comme suit :

$$I_c = \frac{[As] + [HS]}{[R] + [HA]}$$

Ic croît quand le bitume passe de l'état « SOL » à l'état « GEL ».

Cette structure lui confère des propriétés « VISCO-ELASTIQUES ».

5. DIAGRAMME DE COMPOSITION



5. LE BITUME

DE L'ORIGINE DU BRUT SUR LA COMPOSITION ET LES PROPRIÉTÉS

On définit deux grandes familles :

- **Les bruts américains (Venezuela, Mexique, Californie) riches en asphaltènes, dans lesquels l'hétéro-atome prépondérant est l'azote et le métal prépondérant est le vanadium.**
 - **Ils contiennent des acides naphténiques qui leur confèrent une acidité marquée fort appréciée pour la fabrication des émulsions anioniques.**
 - **Leur densité va de 0,9 à 1.**
 - **La teneur en paraffine est faible.**

Ils sont communément appelés *Bruts naphténiques*.

5. LE BITUME

DE L'ORIGINE DU BRUT SUR LA COMPOSITION ET LES PROPRIÉTÉS (suite)

- **Les bruts du Moyen-Orient plus pauvres en asphaltènes dans lesquels l'hétéro-atome prépondérant est le soufre.
Les métaux sont en plus faible concentration.**
 - **Ils ne renferment pas de produits acides ou basiques**
 - **Leur densité va de 0,84 à 0,90**
 - **La teneur en paraffine est forte**

Ils sont communément appelés *Bruts paraffiniques*.

5. LE BITUME

RÉACTIVITE CHIMIQUE

D'une façon générale, le bitume présente une grande inertie chimique. Nonobstant, dans certaines conditions particulières, il peut réagir avec certaines substances ou préparations.

➤ L'OXYGÈNE

Il réagit avec le bitume à température élevée et à température ambiante.

- A température élevée (250/310 °C), l'oxygène réagit sur les composants de masse moléculaire élevée en déshydrogénant certains sites.

Les molécules déshydrogénées se condensent et de l'eau est évacuée.

La nature du produit final dépend de la température de la réaction. Plus la température est élevée, plus le pourcentage d'oxygène fixé au bitume est faible.

Les bitumes naphéniques présentent une réaction exothermique.

Les bitumes paraffiniques présentent une réaction légèrement endothermique.

5. LE BITUME

- A température ambiante, le bitume s'oxyde plus ou moins rapidement en fonction de la densité de lumière.**

Les réactions mises en jeu ne semblent pas être de la même nature que celles présentes lors de l'oxydation à température élevée. La teneur en oxygène fixé est plus forte mais n'intéresse que la surface du bitume en contact avec l'air.

- ❖ Néanmoins, le bitume présent dans des enrobés foisonnés et conservés 7 ans en boîte métallique fermée a évolué très fortement.**
- ❖ En revanche, le même bitume pur conservé en masse en boîte métallique fermée pendant 7 ans n'a pas évolué.**

5. LE BITUME

➤ LE SOUFRE

Il se disperse bien dans le bitume, mais réagit avec lui au-dessus de 145 °C d'une manière similaire à l'oxygène, par déshydrogénation. Dans ce cas, il y a formation d'H₂S.

Les propriétés rhéologiques du liant ainsi obtenu sont voisines de celles mesurées sur les bitumes rectifiés à l'air.

➤ LES ACIDES

H₂SO₄ : concentré, il attaque les composants aromatiques, mais dilué, il est sans action.

HCl : sous forme gazeuse, il attaque le bitume et forme des asphaltènes. En revanche, en solution aqueuse, il est sans action.

HNO₃ : concentré ou dilué, il attaque le bitume.

5. LE BITUME

➤ LES BASES

- **Diluées, elles attaquent le bitume mou à haut indice d'acide.**
- **Concentrées, elles sont sans action à température ambiante.**

6. LES BITUMES SPÉCIAUX

- **LES BITUMES « COMPATIBLES » AVEC LES POLYMÈRES.**
- **LES BITUMES MULTIGRADES.**
- **LES BITUMES ANTI-ORNIÉRANTS.**
- **LES BITUMES PIGMENTABLES ET LES LIANTS CLAIRS.**
- **LES BITUMES ÉMULSIONNABLES.**
- **CHAQUE SOUS-FAMILLE EST CARACTÉRISÉE PAR UNE COMPOSITION AJUSTÉE POUR EXACERBER UNE PROPRIÉTÉ.**

6. BITUME ÉMULSIONNABLE

- **UN BITUME ÉMULSIONNABLE EST UN BITUME QUI PEUT ÊTRE MIS EN ÉMULSION.**
 - **L'émulsion doit être de qualité ;**
 - **La catégorie de cette émulsion doit être précisée i.e. :**
 - **ANIONIQUE**
 - OU
 - **CATIONIQUE.**

6. BITUME ÉMULSIONNABLE

1. IL EST CONFORME A LA NF EN 12591.

2. IL DEVRAIT AFFICHER :

- UNE TENEUR EN SEL < 100 mg/kg ;
- UNE ALCALINITÉ < 50 mg/kg ;
- UNE VISCOSITÉ DE L 'ORDRE DE 2 POISES @ 135 °C;
- SON INDICE D 'ACIDE ;
- SA TENEUR EN ASPHALTÈNES (nC_7) ;
- SON MODE D 'ÉLABORATION (DD, PPA, rectifié etc.).

➤ **NB : UN BITUME ACIDE OU ACIDIFIÉ N 'EST PAS OBLIGATOIREMENT ÉMULSIONNABLE**

7. LE BITUME ET L'HSE

➤ LES ASPECTS H.S.E.

❖ CONTACT « BITUME - EAU POTABLE »

- Aucun échange ne s'établit entre l'eau et le bitume ;
- Les métaux, métalloïdes et les HAP ne sont pas détectables ;
- Les travaux se poursuivent dans des laboratoires étrangers pour le compte de l'organisme européen de normalisation incluant des essais de cyto-toxicité.

7. LE BITUME ET L'HSE

➤ LES ASPECTS H.S.E.

❖ FUMÉES DE BITUME – HYGIÈNE SUR LES CHANTIERS

- L'étude épidémiologique réalisée par l'IARC ne permet pas de conclure ;
- Une étude complémentaire est nécessaire pour lever les doutes liés à :
 - l'utilisation de dérivés carbochimiques ;
 - les habitudes de vie.
- Les mesures d'atmosphère sur les chantiers routiers mettent en évidence des cas où la pollution existe (limitée et très faible), sans trace du 1-hydroxypyrrène, métabolite du pyrène, dans les urines.

7. LE BITUME ET L'HSE

➤ LES ASPECTS H.S.E.

❖ LES RECOMMANDATIONS

- Respecter les températures d'application ;
- Bannir l'usage du FOD sur les chantiers, comme produit anti-adhérent et comme détachant ;
- Promouvoir l'hygiène de vie auprès des opérateurs, en les incitant à changer le linge de corps tous les jours et dès qu'ils ont été touchés par des hydrocarbures fluides ;
- Ne pas fumer en travaillant (même avant et après) ;
- Ne pas manger en travaillant ;
- Etc ...

LE BITUME

➤ **UN ANCÊTRE AU SERVICE DES HOMMES ...**

➤ **POUR ENCORE UN SIECLE AU MOINS ...**

➤ **VOUS REMERCIE.**