

TECHNIQUES DE CARACTERISATION DU BITUME

Les techniques analytiques les plus couramment utilisées pour l'étude des liants routiers sont :

- La diffractométrie des rayons X (DRX) ;
- La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ;
- La chromatographie de perméation sur gel (GPC),
- Le fractionnement par chromatographie sur baguettes de silice (IATROSCAN) ;
- La distillation simulée ;
- la spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES) ;
- La calorimétrie différentielle à flux de chaleur (Differential Scanning Calorimetry, DSC , Analyse Enthalpique Différentielle, AED)

Sommaire

1	Structure des asphaltènes par DRX.....	1
2	Teneur en paraffines par AED.....	2
3	Teneur en familles génériques par IATROSCAN.....	3
4	Répartition en tailles moléculaires des bitumes par GPC.....	4
5	Détermination des fonctions chimiques des bitumes par spectrométrie IRTF.....	6
6	Distillation simulée.....	7
7	Analyse élémentaire par spectrométrie ICP-AES.....	8
8	Références.....	12
9	Auteurs et relecteurs.....	14

1 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 [NF T 60-115, 2001]. Bien que cette donnée n'entre pas dans les critères de spécifications des bitumes, elle fait habituellement partie de leur carte d'identité.

Selon YEN [Yen et al, 1961], les asphaltènes sont des mélanges de molécules ayant des structures similaires mais des masses moléculaires très variables. L'étude avait pour objectif de mettre en évidence ces structures et de les caractériser à l'aide d'analyses par DRX. Cette technique permet de classer, à travers les asphaltènes, des bitumes routiers selon un critère d'aromaticité.

Cette étude est fondée sur la méthode développée par YEN [Yen et Dickie, 1967] et reprise par l'Institut Français du Pétrole [Bonnot ,1980].

La diffractométrie des rayons X permet d'établir des spectres de diffraction dont l'intensité des raies est en fonction de l'angle de diffraction. L'exploitation de la forme et de la position des pics permet d'obtenir un certain nombre de paramètres structuraux.

Les spectres expérimentales obtenues sont caractéristiques de corps amorphes et présentent deux bandes plus ou moins imbriquées. La première est caractéristique des chaînes aliphatiques et la seconde de la fraction aromatique.

Chaque courbe expérimentale est la somme de la diffusion cohérente, représentative de la structure et des effets de l'adsorption, de la polarisation, et de la diffusion incohérente ou effet Compton. A partir de ces courbes et après une

"déconvolution" des 2 bandes, il a été possible de déterminer [Millet et Platret, 1984] :

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

2 Teneur en paraffines par 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 [NF T 66-015, 2003] 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 [Buisine et al, 1993 ; Claudy et al, 1990] 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 étaient primordiales. 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 :

- 1- un palier isotherme de 5 min à 25 °C qui permet la stabilisation de l'appareillage,
- 2- une descente linéaire de 25 °C à -100 °C à 5 °C/min,
- 3- un palier isotherme de 10 min à -100 °C permettant la stabilisation thermique de l'échantillon et de l'appareillage,
- 4- une montée linéaire de -100 °C à 150 °C à 10 °min.

Les résultats, obtenus sur une série de 13 bitumes, sont satisfaisants avec de bons critères de répétabilité (coefficient de variation : 3,3 % pour une teneur ???) et de reproductibilité de la méthode d'analyse (coefficient de variation : 23 % pour l'étude d'un même échantillon de bitume par cinq laboratoires). En revanche, les résultats obtenus sont différents de ceux obtenus par extraction.

La confrontation de ce mode opératoire à celui utilisé par un autre organisme a conduit à modifier le cycle thermique d'analyse :

- 1- un palier isotherme de 5 min à 25 °C qui permet la stabilisation de l'appareillage,
- 2- une descente linéaire de 25 °C à -100 °C à 10 °C/min,

- 3- un palier isotherme de 5 min à -100 °C qui permet la stabilisation thermique de l'échantillon et de l'appareillage,
- 4- une montée linéaire de -100 °C à 150 °C à 10 °min.

Le cycle thermique retenu est présenté sur la figure 1, mentionnée dans un mode opératoire [Platret et Lavarenne ,1997 ; Platret, 1998].

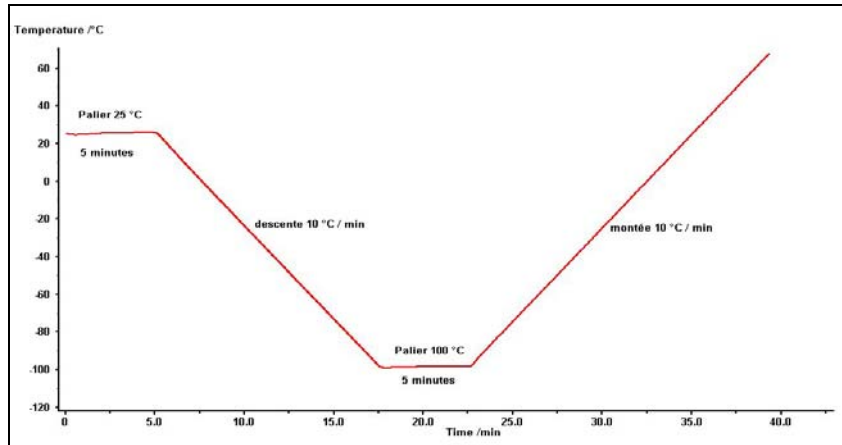


Figure 1 : Cycle thermique retenu pour la détermination de la fraction cristallisable d'un bitume.

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 1) car le début du pic de fusion est parfois difficile à déterminer selon la forme de la courbe après la transition vitreuse (figure 2).

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

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

avec :

ΔH est l'enthalpie expérimentale mesurée (J/g),

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

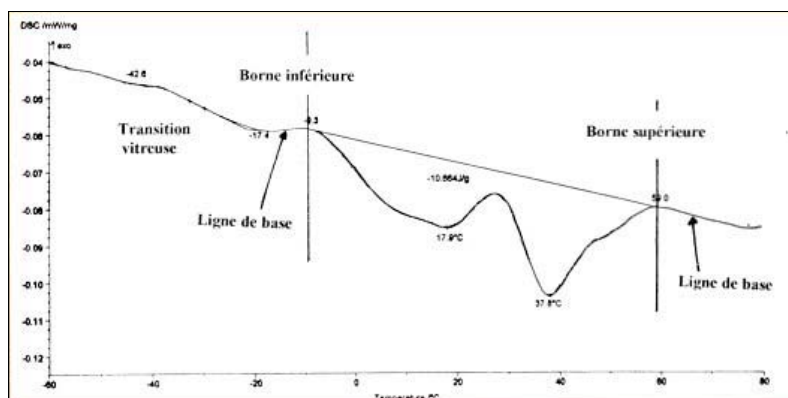


Figure 2 : Détail de la détermination des bornes d'intégration du pic de fusion des fractions cristallisables d'un bitume.

3 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) :

$$I_c = \frac{(\% \text{asphaltènes}) + (\% \text{saturés})}{(\% \text{résines}) + (\% \text{aromatiques})} \quad (2)$$

Cet indice reflète l'état de dispersion des asphaltènes dans le milieu intermicellaire. Il est important de noter que les asphaltènes ainsi définis incluent des résines polaires et ne correspondent donc pas aux asphaltènes obtenus par précipitation au n-heptane. Plus la valeur de l' I_c est élevée, plus la stabilité colloïdale du bitume est faible et plus le bitume est dit structuré. Ainsi, cette méthode d'analyse permet de classer les bitumes en fonction de leur état de dispersion (tableau 1).

Tableau 1 : Consistance des bitumes en fonction de la valeur de l'indice d'instabilité colloïdale

Type de bitume	Sol	Gel-sol	Gel
I_c	$0,1 \geq I_c$	$0,1 \leq I_c \leq 0,5$	$I_c \geq 0,5$

Un bitume de type sol aura un comportement plutôt visqueux alors qu'un bitume de type gel aura un comportement plutôt élastique. L'analyse d'un grand nombre de bitumes a révélé une corrélation directe entre la valeur de l' I_c et la largeur du spectre de relaxation défini à partir du module complexe. Il existe donc une influence entre la valeur de l' I_c et le comportement rhéologique des bitumes [Buisine et al, 1993 ; Such et al, 1994]. Toutefois, aucune relation avec les propriétés des enrobés en fatigue et en orniérage n'a été trouvée.

Cette technique, qui ne prend en compte que la concentration des familles génériques des bitumes, indépendamment de tout critère de qualité, n'explique pas totalement le comportement mécanique des bitumes. Il est reconnu que la consistance dépend également des interactions qui existent entre les molécules d'asphaltènes et les autres molécules qui interviennent dans l'équilibre micellaire. Pour rendre compte de ces interactions, on fait appel à une technique plus adaptée : la chromatographie de perméation sur gel (GPC).

4 Répartition en tailles moléculaires des bitumes par GPC

La 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 [Brûlé et al, 1987], est utilisée pour étudier la structure colloïdale des bitumes. Cette application de la GPC permet d'approcher l'image de leur structure colloïdale (figure 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.

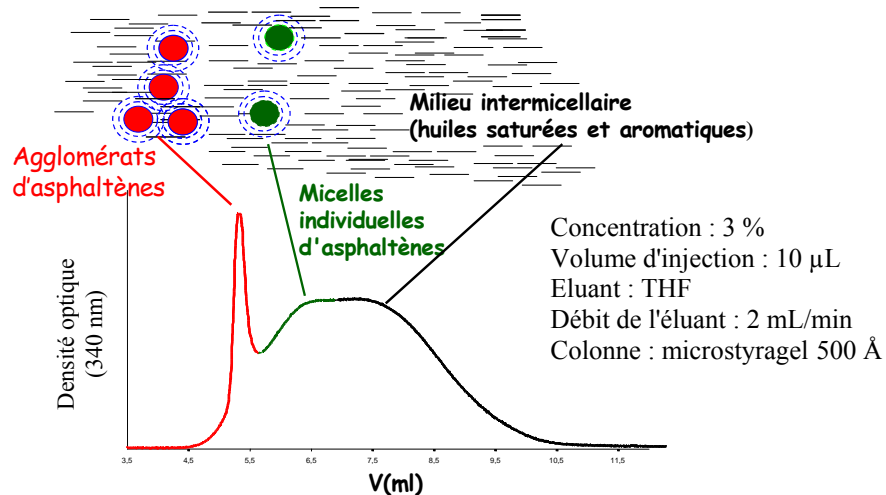


Figure 3 : Chromatogramme d'un bitume routier dans des conditions de GPC "ultra-rapide" et sa structure colloïdale [Brûle et al, 1987].

Ainsi, dans les conditions de GPC dite "ultra-rapide", la présence d'une population de très fortes tailles est le signe d'un bitume constitué d'entités fortement associées. Cette population est détectée sur le chromatogramme par la présence d'un pic que l'on appelle pic d'interaction au volume d'exclusion de la colonne et dont la surface dépend de la concentration en agglomérats.

La GPC "ultra-rapide" appliquée aux bitumes permet de définir un classement en trois types de structure selon que le bitume est constitué d'une, deux ou trois populations. Compte tenu de la diversité et du grand nombre d'échantillons, cette technique a montré que des bitumes appartenant à une même classe ne présentent pas les mêmes quantités d'associations moléculaires. De plus, il s'avère que les informations données par cette méthode n'ont qu'une valeur comparative et le classement obtenu a toujours été en accord avec d'autres, comme le classement par les modules complexes. La GPC "ultra-rapide" est donc suffisamment précise pour classer les bitumes du point de vue de leur structure mais ce n'est qu'en association avec d'autres paramètres que l'on peut dégager des tendances sur le comportement du liant dans l'enrobé. Une étude a montré que la rhéologie des bitumes était conditionnée à la fois par leur teneur en asphaltènes et par l'intensité des interactions existant au sein du bitume [Brûle et al, 1987]. En effet, la quantité d'asphaltènes n'étant pas directement reliée à la surface du pic d'interaction, une régression multiple à deux variables a permis d'établir une relation linéaire entre l'écart type du spectre de relaxation, la teneur en asphaltènes et l'intensité d'absorption de la population qui élué sous le pic d'interaction selon le modèle suivant :

$$K_{\sigma} = \frac{0,899I}{200} + 0,0348 (\% \text{asphaltènes}) + 2,08 \quad (3)$$

avec : K_{σ} l'écart-type des spectres de relaxation
Le coefficient de corrélation étant égal à 0,952.

5 Détermination des fonctions chimiques des bitumes 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...) et permet de suivre l'état d'oxydation des bitumes après vieillissement [Doumenq, 1989 ; Ramond, 1990 ; Pieri, 1994 ; Mouillet et al, 2010 ; Durrieu et al, 2007 ; Mouillet et al, 2008].

Le vieillissement des bitumes correspond à un phénomène d'oxydation qui se traduit essentiellement par l'apparition de fonctions carbonyles (C=O) vers 1700 cm^{-1} et de fonctions sulfoxydes (S=O) vers 1032 cm^{-1} [Petersen, 1986] (figure 4).

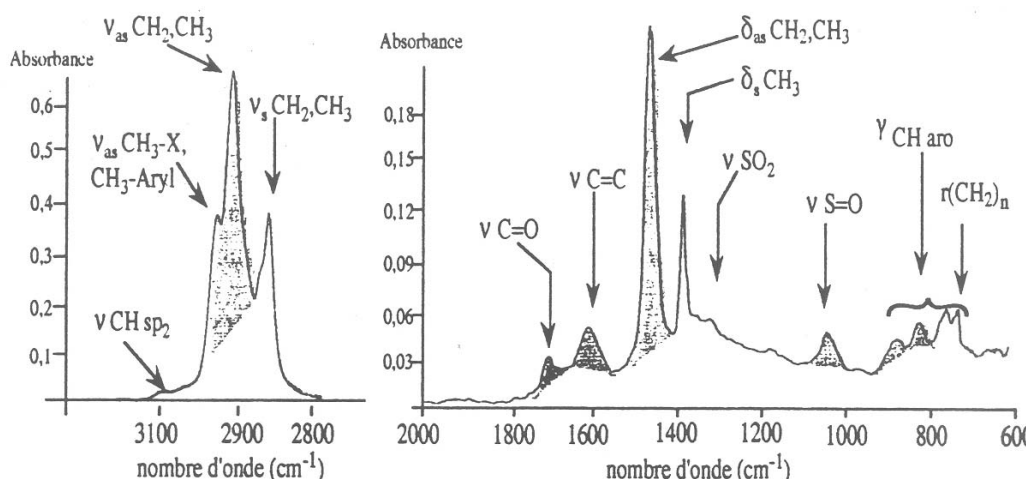


Figure 4 : Spectre d'un bitume obtenu par IRTF [Lamontagne et al, 2001]

L'état d'oxydation des bitumes est évalué en déterminant la surface du pic d'absorption caractéristique de la fonction C=O et de la fonction S=O.

Les spectres infrarouges sont réalisés à partir de films minces de bitume étalés sur une lame transparente aux rayonnements infrarouges (KBr, CsI,...) préparée selon une méthode mise au point par Pieri *et al.* (Pieri, 1994 ; Mouillet et al, 2010). Afin de palier les problèmes liés à la détermination du trajet optique dus aux variations d'épaisseur de film de liant et aux coefficients d'extinction dans le cas des systèmes chimiques complexes, les aires calculées sont utilisées dans des rapports indicateurs de la proportion relative des différentes espèces chimiques entre elles (*i.e.* CH aromatiques/CH aliphatiques, ...) ou de la proportion relative au sein de l'échantillon (*i.e.* CH aliphatiques/somme des aires des bandes intégrées, ...). Ce type d'approche, permet une détermination semi-quantitative des fonctions considérées [Doumenq, 1989 ; Ganz et al, 1990 ; Pieri, 1994 ; Mouillet et al, 1999].

En supposant que les groupements éthyles (CH₂) et méthyles (CH₃) ne sont pas significativement touchés par le vieillissement, les indices carbonyle et sulfoxyde, permettant le suivi de l'oxydation du bitume, sont déterminés comme suit :

$$\text{Indice carbonyle : } I_{CO} = \frac{A_{1700}}{A_{1460} + A_{1376}} \quad (4)$$

$$\text{Indice sulfoxyde : } I_{SO} = \frac{A_{1032}}{A_{1460} + A_{1376}} \quad (5)$$

avec A_{1700} : Aire du pic correspondant aux fonctions C=O
 A_{1032} : Aire du pic correspondant aux fonctions S=O
 A_{1376} : Aire du pic correspondant aux groupements CH_3
 A_{1460} : Aire du pic correspondant aux groupements CH_2

6 Distillation simulée

La distillation simulée est une chromatographie en phase gazeuse (CPG) dont les résultats sont traduits en point d'ébullition des produits. L'essai consiste à injecter dans une colonne capillaire pour chromatographie en phase gazeuse une quantité connue d'une solution de bitume. L'injecteur est à 100°C puis progressivement il est amené à 430°C selon une rampe de température donnée. Le solvant puis les constituants de volatilité décroissante sont portés à l'état vapeur et élués avec le gaz vecteur. Les mélanges de vapeurs entraînés sont séparés selon le principe même de la chromatographie en phase gazeuse. Le four contenant la colonne est à température ambiante puis soumise à une augmentation de température jusqu'à 430°C. Les produits ainsi élués sont détectés par ionisation de flamme. Ils sortent en fonction de leur point d'ébullition. Pour une série peu polaire et pour l'appareillage utilisé, il est possible de simuler la distillation d'hydrocarbures jusqu'à 750°C.

Selon le type de processus de fabrication, l'origine des bruts à bitume, le faciès de distillation est semblable à l'empreinte digitale du bitume considéré. Les points singuliers habituellement retenus pour la comparaison des liants sont les pourcentages de distillats à 480°C, 540°C et 750°C [Migliori et Gregoire, 1992 ; Witier et Dormal, 1994].

Les exemples de courbes de distillation de 3 bitumes de base sont reportés sur la figure 5.

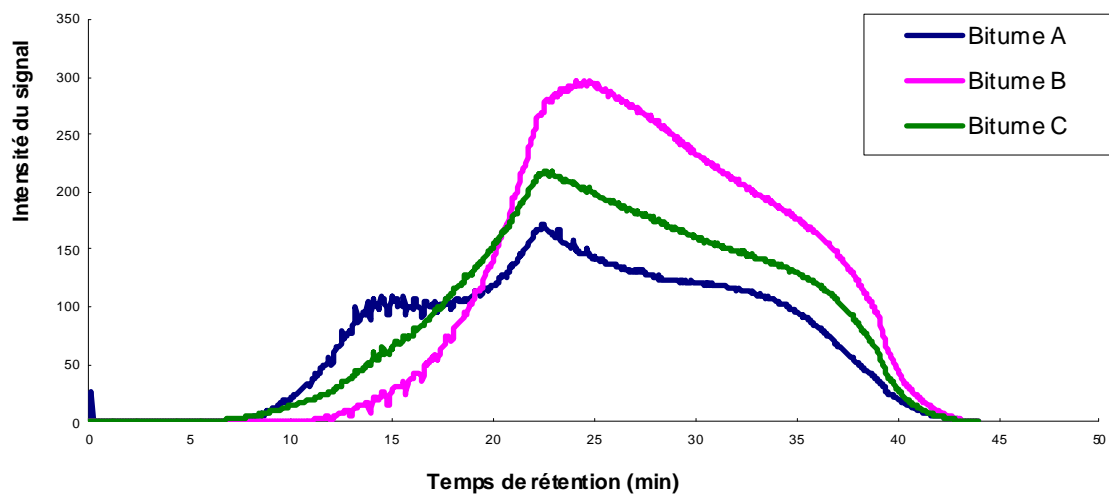


Figure 5 : Courbes de distillation des 3 bitumes de base.

La distillation simulée est une technique particulièrement intéressante pour mettre en évidence des composés de volatilité comprise entre 100 et 300°C provenant d'ajouts d'huile compatibilisante ou plastifiante. Compte tenu des très faibles quantités ajoutées, il est souvent très difficile de les doser. Il s'agit plutôt de déceler leur présence. Par contre dans le cas de liants (dont les BmP) pour les enduits, cette technique est bien adaptée pour l'identification et le dosage des fluxants ou fluidifiants. De plus elle est utile pour suivre l'évolution sur la route des produits volatils.

7 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 [NF EN 14-597, 2012]. Afin de limiter les contraintes analytiques, il existe une méthode d'analyse qui permet d'analyser les bitumes par une simple mise en émulsion [DRU 00].

7.1 Caractérisation d'émissions de résidus pétroliers

En France, Gonzalez [Gonzales- Flesca et Leoz-Garziandia, 2000] a mis en œuvre des essais préliminaires pour la caractérisation des émissions de COV et des HAP de résidus pétroliers prélevés sur des plages suite au naufrage du pétrolier Erika. Deux types d'essais ont été proposés par Gonzales: l'essai statique, sans renouvellement d'air, et l'essai dynamique, avec le conditionnement des échantillons dans une cellule d'essais avec renouvellement d'air. L'analyse a été réalisée par thermo désorption puis par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de Flamme (GC-FID).

Les prélèvements ont été réalisés sur filtre en sortie de la chambre d'essai, à l'aide d'une pompe pour analyse des HAP, pendant 330 min. Le système de prélèvement comporte un filtre en fibre de quartz de 47 mm et deux tubes de résine XAD-2 placés en série en aval du filtre. Le filtre et la résine XAD-2 ont été extraits conjointement par extraction accélérée (ASE) à haute pression et haute température avec du dichlorométhane pendant une heure environ. Après concentration sous flux d'azote, l'échantillon est analysé par HPLC en phase inverse avec détection couplée par fluorimétrie et spectromètre de masse (CG-MS).

Seuls 5 HAP de la liste de l'EPA (USA) ont été détectés, il s'agit des HAPs les plus volatils. Des facteurs d'émission massique ($\mu\text{g}/\text{Kg.h}$) ont été calculés, pour ces HAPs (Naphtalène, Acénaphène, Fluorène, Phénanthrène et Anthracène), par rapport à la masse totale de l'échantillon (90g). Les facteurs d'émission calculés sont présentés dans le tableau 2. Les autres HAP, du fait de leur forte masse moléculaire et de leur faible volatilité, n'ont pas été détectés.

Tableau2 : Facteurs d'émission des HAP calculés sur de résidus pétroliers suite au naufrage du pétrolier Erika, en France [d'après Gonzalez, 2000]

<i>HAP</i>	<i>Composés dans l'échantillon (ng)</i>	<i>Facteur d'émission ($\mu\text{g}/\text{m}^2.\text{h}$)</i>	<i>Emission massique ($\mu\text{g}/\text{Kg.h}$)</i>
Naphtalène	2795	34,57	5,6
Phénanthrène	339	4,19	0,7
Acénaphène	231	2,86	0,5
Fluorène	205	2,54	0,4
Anthracène	18	0,22	0,0

7.2 Mesures en laboratoire d'émissions de bitume

Depuis plus de dix ans, les fumées de bitume ont été étudiées par le biais de générateurs de fumées en laboratoire, parfois associés à l'étude de l'exposition des ouvriers sur les chantiers (routiers et de toiture). De façon générale, les générateurs prélèvent les fumées du bitume à l'aide de filtres (PTFE) et des résines (XAD-2) préconisés par la méthode NIOSH 5506 [Niosh, 1998]. L'analyse par chromatographie en phase liquide (HPLC) est réalisée après l'extraction des HAP par acétonitrile. Les objectifs de l'utilisation des générateurs de fumées consistent à :

- tester les fumées engendrées par rapport aux fumées existantes dans les chantiers routiers, dans des conditions bien contrôlées ;
- tester l'influence du mode de génération des fumées sur la composition des fumées produites. Ce qui est réalisé en changeant le courant de l'air sur le bitume (soufflé au lieu d'être aspiré) et en changeant les conditions d'agitation existante ;
- déterminer les facteurs associés à la mise en œuvre à chaud de produits bitumineux qui influencent l'exposition des ouvriers aux composés solubles dans le benzène (dans le cadre d'une étude des fumées) et aux HAP présents dans les fumées du bitume ;
- valider un dispositif expérimental capable de produire des fumées de bitume à différentes concentrations.
- Les générateurs des fumées existants : Selon la production de fumées, avec ou sans renouvellement du bitume chauffé, les générateurs peuvent être classés en surfaciques et volumiques. Un ensemble de cinq générateurs de fumées du bitume est présenté dans le tableau 3.

Kurek [Kurek et al, 1997] a utilisé des bitumes avec des concentrations connues en composants dangereux (préciser) (ou même sans composants dangereux). L'ambiance du chantier routier a été récréée en laboratoire dans une chambre avec des conditions contrôlées. Il est envisageable d'utiliser la même technique lors des essais d'études des fumées de l'enrobé bitumineux au laboratoire et/ou dans les centrales d'enrobage.

[Bonnet et al, 2000] a évalué la capacité, d'un nouveau système de génération de vapeur, à fournir des atmosphères stables et reproductibles des fumées de bitume à

une chambre d'inhalation. La représentativité des fumées produites à un niveau de concentration de 5 mg/m^3 a été analysée. Le générateur de fumées [Bonnet et al, 2000] simule la situation trouvée sur chantier, où un système ouvert de production de fumées entre rapidement en pseudo équilibre avec l'air ambiant. Pour caler ses données, une validation des résultats a été réalisée pour Bonnet et al. [Bonnet et al, 2000] avec le générateur de fumées développé par Brandt. Les résultats du même bitume et selon la température ont montré des profils HAP (dans la matière soluble dans le benzène (MSB)) similaires entre les deux bancs d'essai. Bonnet et al. [BIN 2000] ont conclu que les fumées engendrées peuvent être considérées comme représentatives de l'exposition des ouvriers pendant les travaux routiers.

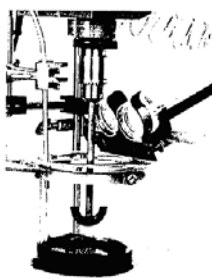
Le système de Binet et al. [Binet et al, 2002] est reproductible et les fumées de bitume prélevées dans la chambre d'échantillonnage sont représentatives des fumées auxquelles les ouvriers sont exposés lors des opérations d'épandage d'enrobé bitumineux à chaud. (en termes de profil de HAP et de distribution granulométrique de particules).

Les générateurs développés utilisent directement le bitume chaud pour produire des fumées (Figure 6). Le but est de relier les fumées engendrées avec les émissions réelle dans les chantiers routiers (ou de toiture). Enfin, il est *a priori* plus simple travailler avec le bitume seul, il ne faut pas oublier que les fumées existantes sur les chantiers routiers sont issues des enrobés bitumineux chauds. Il peut donc exister des paramètres qui peuvent influencer les émissions mais qui ne sont pas exploitables par ces générateurs de fumées de bitume existants.

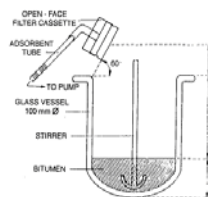
Tableau 3 : Panorama des générateurs de fumées de bitume déjà développés

Type	Générateurs surfaciques (bitume en film mince)	
	(1) Kurek et al, 1997	(2) Bonnet et al, 2000
Référence	(1) Kurek et al, 1997	(2) Bonnet et al, 2000
Objectifs	Tester le générateur de fumées par rapport aux fumées des chantiers	Vérifier la représentativité des fumées
Quantité	150 g/min	24 g/min
Type de prélèvement	Résine XAD-2 1 heure	Filtre + Résine XAD-2
Durée	4h 44min	
Flux d'air (l/min)		20
Renouvellement du bitume	Oui 150g/min	Oui
Agitation tour/min	Non	Non
Température °C	155	200
Analyse	GC/MS, GC/FID et Fluorescence	GC/MS HPLC
Conclusions	Générateur produit des fumées similaires aux chantiers	Générateur simule l'air ambiant des chantiers

Type	<i>Générateurs volumiques (bitume en masse)</i>		
Référence	(3) Kriech et al, 1992	(4) Brandt et Groot, 1999	(5) Binet et al, 2002
Objectifs	Sur les fumées engendrées : Tester l'influence du mode de génération sur leur composition Tester leur cancérogenèse	Déterminer les facteurs d'influence sur les fumées (MSB et HAP)	Tester le générateur de fumées à différentes concentrations
Quantité	6,5 kg	200 g	200 g
Type de prélèvement	Résine XAD-2	Filtre + Résine XAD-2	Filtre + Résine XAD-2
Durée	6 à 10h	6h	>6h
Flux d'air (l/min)	10	2	23
Renouvellement du bitume	Non	Non	Non
Agitation tour/min	200	400	90
Température °C	232 et 316	160	170
Analyse	GC/MS HPLC	HPLC	GC/MS
	Le mode de génération influence la composition des fumées ; 20% des fumées produites à haute température ont été cancérogènes	Seule la volatilité et la température ont une influence Relation logarithmique pour estimer les émissions de MSB (HAP)	Le générateur développé est reproductible à différentes concentrations de fumées



Brandt et Groot, 1999



Binet et al, 2002

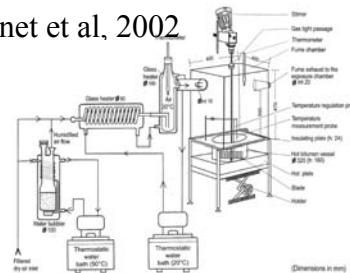


Figure 6 : schémas de principe des mesures d'émission

8 Références

8.1 Les Normes

NF T 60-115, 2001. « Produits pétroliers - Détermination de la teneur en asphaltènes (insolubles heptane) » 01 janvier 2000. Tirage 2 (2001-04-01), 11p.

NF T 66-015, 2003. « Liants hydrocarbonés - Détermination de la cohésivité à basse température - Méthode aux billes de verre ». 01 février 2003, 12p.

NF EN 14-597, 2012. « Dispositifs de régulation et de limitation de température pour les systèmes générateurs de chaleur ». 01 août 2012, 35p.

8.2 Les Publications

Binet S., Pfohl-Leszkowic A., Brandt H., Lafontaine M., Castegnaro M., 2002. « Bitumen fumes: Review of work on the potential risk to workers and the present knowledge on its origin ». *The science of the total environment*, p37–49.

Bonnet P., Binet S., Brandt H., Kriech A.J., Lafontaine M., De Groot P., 2000. « Inhalation Study on Exposure to Bitumen Fumes – Part 1 : Development and validation of the Equipment ». *Annals of Occupational Hygiene*, vol. 44, n°1, p15-29.

Bonnot L., 1980. « Détermination par diffraction X d'un facteur d'aromaticité et de paramètres structuraux des asphaltènes précipités », Rapport interne N° 27 893, mars 1980, Institut Français du Pétrole.

Brandt, H., De Groot, P., 1999. « A laboratory rig for studying aspects of worker exposure to bitumen fumes ». *American industrial hygiene association journal*, vol. 60, p182–190.

Brûle B., Ramond G., Such Ch., 1987. « Relations composition-structure-propriétés des bitumes routiers. Etat des recherches au LCPC ». *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, n°. 148, p69-81.

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., 1993. « *Thermodynamic behaviour and physico-chemical analyses of the eight SHRP bitumens.* » *Transportation Research Record*, 1386, pp 1-9.

Claudy P., King G. N., Brûle B., Planche J.P., Leyoffe J.M., 1990. « *Caractérisation des bitumes routiers par analyse calorimétrique différentielle* ». *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, Vol 165, pp. 85 - 92.

Doumenq P., 1989. « 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, 193p.

Durrieu F., Farcas F., Mouillet V., 2007. « *Influence of UV radiation on the ageing of a Styrene/Butadiene/Styrene (SBS) modified bitumen: comparison between laboratory simulations and the on site ageing* ». Fuel Vol. 86, Issue 10-11, pp. 1446-1451.

Ganz, H.; Kalkreuth, W., 1990. «The potential of infrared spectroscopy for the classification of kerogen, coal and bitumen? » *Erdöl und Kohle*, 43, 116-117.

Gonzales- Flesca Norbert, Leoz-Garziandia, 2000. « Caractérisation des émissions de COV et de HAP par des résidus pétroliers prélevés sur la zone de dépollution ». Dossier ERIKA, Rapport 4, Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, Unités d'évaluation des risques sanitaire et de la qualité de l'Air – Direction Risques chroniques, Mars 2000, 14 pages.

Kurek J., Kriech A., Wissel H. L., Osborn L. V., Blackburn G.R., 1999. «Laboratory generation and evaluation of paving asphalt fumes ». Transportation research record, p35–40.

Kriech A.J., Kurek J.T., Wissel H.L., 1999. « Effects of mode of generation on the composition of asphalt fumes : Polycyclic Aromatic Compounds ». vol. 14 & 15, p179-188.

Lamontagne J., Dumas P., Mouillet V., Kister J., 2001. « Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens ». Fuel, vol. 80, p483-488.

Migliori F., Gregoire R., 1992. « *Contribution de la distillation simulée à la caractérisation des liants hydrocarbonés* ». Bulletin de liaison des Laboratoire des Ponts et Chaussées, n°181, p47-52.

Millet J., Platret G., 1984. « Etude de la structure des bitumes : Etude des asphaltènes par diffraction de rayons X ». CRT de recherche LCPC, FAER 1-63-10, 23 p.

Mouillet V, Lamontagne J., Durrieu F., Planche J.P., Lapalu L., 2008. « Infrared microscopy investigation of oxidation and phase evolution in bitumen modified with polymers ». Fuel, vol. 87, p1270-1280.

Mouillet V, Farcas F., Battaglia V., Besson S., Petiteau C., Le Cunff F, 2010. « Identification and quantification of bituminous binder's oxygenated species Analysis by Fourier Transform InfraRed spectroscopy ». Méthode LPC n°69. 10p.

Mouillet V.; Kister J.; Martin D.; Planche J. P.; Scramoncin C.; Saury C., 1999. « Nouvelle approche de caractérisation chimique des liants modifiés par microscopie infrarouge ». Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, n°220, p13-19.

Niosh. 1998. « Benzene soluble fraction and total particulate (asphalt fume) ». Method 5042.

Petersen J. C., 1986. «Quantitative functional group analysis of asphalts using differential infra red spectrometry and selective chemical reactions - Theory and application ». Transportation Research Record, n°1096, p1-11.

Pieri N., 1994. « Etude du vieillissement simulé et in situ des bitumes routiers par IRFT et Fluorescence en excitation-Emission Synchrones ». Thèse de doctorat, Université de Droit, d'Economie et des Sciences d'Aix-Marseille III.

Platret G., Lavarenne R., 1997. « Dosage par analyse calorimétrique différentielle des fractions cristallisables dans les bitumes ». Rapport de recherche FAER 2-01-13-6, 20 p.

Platret G., 1998. « Mode Opérateur : Dosage des fractions cristallisables dans les bitumes par analyse calorimétrique différentielle ». Publication interne du Service PCM, 4 p.

Ramond G.; Such C., 1990. « Bitumes et bitumes modifiés : Relations structures, propriétés, composition ». Bulletin de Liaison Laboratoire des Ponts et Chaussées, n°168, p65-87.

Such C., Farcas F., Ramond G, Witier P, Migliori F, Planche J. P., Germaneau L., 1994. « Analyse physico-chimique de huit bitumes ». JSI, Presqu'île de Gien, du 4 au 7 octobre 1994, Ed. LCPC, vol. I, p245-255.

Witier P., Dormal G., 1994. « Apport de la chromatographie en phase gazeuse à la caractérisation des bitumes et de leurs fluxants, Journées des Sciences de l'Ingénieur ». 3-4-5-6-7 octobre 1994, Presqu'île de Giens, JSI94, 1, p221-228.

Yen T. F., J. Erdman G., Pollack S. S., 1961. « Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-Ray Diffraction ». Analytical Chemistry, vol. 33, p 1587-1594.

Yen T. F., Dickie J. P., 1967. « Macrostructures of the asphaltics fractions by various instrumental methods». Analytical Chemistry, vol. 39, p1847-1851.

9 Auteurs et relecteurs

Auteurs OFRIR2	Fabienne Farcas (IFSTTAR)
Relecture d'experts et contributeurs OFRIR2	Rabia Badreddine (INERIS), Agnès Jullien (IFSTTAR)
Relecture bureau	
Date de mise en ligne, version finale	Novembre 2013