

La structure chimique des bitumes pétroliers

Le bitume routier est un produit d'origine pétrolière qu'il convient de qualifier de « complexe ». Il est composé de nombreuses familles moléculaires dont la distribution des masses molaires est extrêmement étendue (entre 300 et 100 000 g/mol). La composition de ce continuum moléculaire et la structure physico-chimique de ce matériau dépendent de l'origine des pétroles bruts utilisés, de leur mode de fabrication ainsi que de l'ajout éventuel d'additif (polymère, acide, etc.). Les caractéristiques mécaniques (thermo-susceptibilité, rigidité, résistance à la fissuration) sont fonction de ces différents paramètres. Ces structures physico-chimiques évoluent avec le temps selon un processus de vieillissement, principalement par oxydation (lors de son enrobage et de son utilisation sur route). Le mécanisme de vieillissement a bien sûr un impact sur les performances mécaniques.

Le bitume

Selon la spécification européenne EN 12597 [1], le bitume est défini comme un matériau pratiquement non volatil, adhésif et hydrophobe, dérivé du pétrole brut ou présent dans l'asphalte naturel, qui est entièrement soluble dans le toluène ou presque ($\geq 99\%$ pour un bitume routier (EN 12591 [2])), et très visqueux ou presque solide à température ambiante.

Diverses natures de pétroles bruts existent mais ils ne sont pas tous nécessairement propres à produire du bitume – des bruts trop légers peuvent avoir un rendement insuffisant en bitume. Les deux étapes obligatoires pour la fabrication d'un bitume sont la distillation atmosphérique et la distillation sous vide.

La distillation atmosphérique permet de séparer le pétrole brut en coupes d'hydrocarbures. En effet, celui-ci est composé de différents hydrocarbures conduisant à diverses utilisations (kérosène, bitume...). La séparation des différents constituants s'effectue selon leur volatilité grâce à l'utilisation d'un gradient thermique. En fond de colonne, la température est élevée (350-380 °C) et diminue graduellement jusqu'à atteindre 110-150 °C en tête de colonne. Les différentes fractions sont soutirées à des points précis de la colonne. La phase vapeur est éliminée et condensée. La fraction lourde, restant au fond de colonne, constitue le résidu de distillation atmosphérique (fioul lourd). Elle doit être recueillie, réchauffée et traitée pour acquérir les propriétés requises pour un bitume.

La distillation sous vide consiste à utiliser une pression réduite (4 à 5 kPa en tête, 13 kPa en fond) à l'intérieur de la tour de distillation, afin de poursuivre la séparation des constituants du pétrole sans les dégrader thermiquement. L'opération est menée jusqu'à obtention des caractéristiques désirées. Lors de ce processus de distillation, les composés volatils sont éliminés sans que des modifications importantes des structures chimiques n'aient lieu ; les bitumes ainsi préparés sont dits « de distillation directe ».

Caractérisation physico-chimique

Composition chimique

Selon leur origine et leur mode de fabrication, les bitumes sont des mélanges complexes de composés hydrocarbonés de structures chimiques et de masses molaires très diverses. Ils

contiennent en moyenne 80 à 85 % de carbone, 10 à 15 % d'hydrogène, 2 à 3 % d'oxygène, jusqu'à 6 % de soufre et 1 % d'azote. Divers métaux sont également présents à l'état de traces, comme le nickel, le vanadium, le fer et le silicium. La présence de ces différents éléments est liée à l'origine du pétrole brut.

Les premiers travaux sur la composition chimique du bitume, au XIX^e siècle, ont permis de séparer les constituants en fonction de leur solubilité dans le n-heptane. En 1837, Boussingault a défini les asphaltènes comme étant les composés insolubles dans le n-heptane et les pétrolènes (aujourd'hui appelés les maltènes), les espèces solubles [3].

Actuellement, le bitume est donc analysé en termes de fractions SARA (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes). Le pourcentage des différentes fractions SARA peut être obtenu par précipitation dans le n-heptane selon la norme NF T 60-115 (asphaltènes), puis par un couplage entre la chromatographie sur baguette de silice et la détection à ionisation de flamme (latroscan) [4] qui permet de séparer les différents types de maltènes (saturés, aromatiques, résines) au moyen d'éluants successifs.

Les saturés représentent 5 à 20 % des fractions SARA du bitume [5]. Elles contiennent quelques alcanes linéaires cristallisables (10 à 15 %) [PLA 97]. Leur masse molaire est faible (300 à 2 000 g/mol). Ces fractions sont essentiellement constituées d'hydrocarbures aliphatiques linéaires, ramifiés et naphthéniques.

Les aromatiques représentent entre 40 et 60 % des fractions SARA – cette famille est en général la plus importante [5]. Elles sont composées de molécules où les noyaux aromatiques condensés sont associés à des cycles naphthéniques et à des chaînes aliphatiques. La masse molaire de ces composés est semblable à celle des aromatiques (300 à 2 000 g/mol).

Les résines représentent 13 à 25 % des fractions SARA [5]. Elles sont composées par des cycles aromatiques, naphthéniques et hétérocycliques. Leur composition chimique est proche de celle des asphaltènes [6], mais avec des masses molaires plus faibles (500 à 50 000 g/mol [7]).

Les asphaltènes représentent de 5 à 25 % des fractions SARA [5]. Cette teneur se rapporte à la définition des asphaltènes comme insolubles dans le n-heptane (NF T 60-115). La présence d'hétéroatomes (N, O, S) leur confère un caractère polaire fort. Généralement, des métaux de transition (de quelques ppm à quelques dixièmes de % de Ni, Va, Fe...) sont intégrés aux asphaltènes sous forme de métalloporphyrines (macrocycles hétérocycliques). Leur masse molaire est la plus élevée des différentes familles de bitumes (1 000 à 100 000 g/mol).

Les saturés, aromatiques et résines constituent la fraction maltène du bitume, soluble dans le n-heptane, par opposition à la fraction asphaltène, insoluble dans le n-heptane.

Structure

Le bitume est un mélange de molécules chimiquement complexes. Un même pétrole brut peut produire des bitumes de grades différents selon la norme NF EN 12591 [2]. Un bitume « dur » est généralement très asphalténique, alors qu'un bitume « mou » possède généralement plus de saturés [8-9]. La compréhension de la structure des bitumes est importante car elle va influencer sur les propriétés mécaniques du matériau.

Association des asphaltènes au sein des bitumes

Les asphaltènes étant constitués de plages aromatiques polycondensées (6 à 8 noyaux), leur « microstructure » décrite par le modèle de Yen [YEN 91] est représentée par un empilement de feuillets élémentaires dont la cohésion est assurée par des interactions entre les électrons π des plages aromatiques polynucléiques et des interactions intramoléculaires par repliements d'enchaînements hydrocarbonés formant ainsi des structures organisées. En effet, les feuillets unitaires s'associent en créant des structures de type graphitique appelées empilements ou micelles en présence de solvant (figure 1). Cette structure en type de feuillets, dont l'organisation est de type cristalline, serait constituée de 4 à 6 plages aromatiques avec une taille de cristaux de l'ordre de 2 à 5 nm.

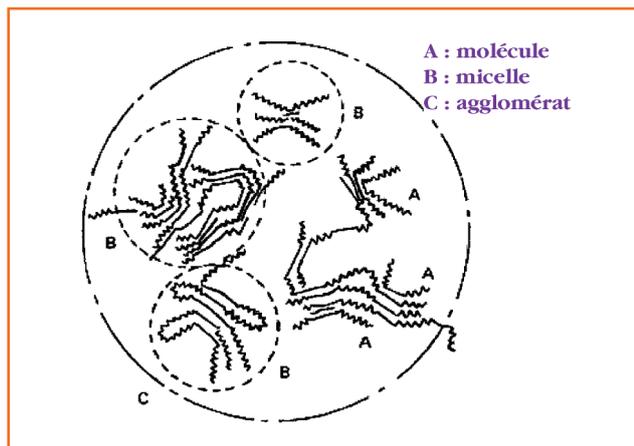


Figure 1 - Macrostructure des asphaltènes [YEN 72].

Le degré d'agrégation des asphaltènes dépend de paramètres tels que la température, la concentration ou la nature chimique du solvant. Lors d'une élévation de température, la diminution de la masse molaire des asphaltènes résulte de la dissociation progressive des agrégats asphalténiques. L'attraction entre asphaltènes a été attribuée à des interactions de van der Waals.

Modélisation de la structure

Nellensteyn a proposé pour le bitume une structure colloïdale pour laquelle les asphaltènes absorbent la fraction la plus lourde des maltènes, c'est-à-dire les résines, et forment des micelles, tandis que les huiles aromatiques et saturées représentent la phase intermicellaire [10]. Actuellement, le modèle colloïdal est le seul qui permet d'expliquer au mieux les propriétés particulières du bitume [11].

Dans le cas contraire, si les résines ne sont pas en quantité suffisante ou n'ont pas le caractère d'un solvant adéquat pour « peptiser » les micelles, les asphaltènes sont plus ou moins floclés. Cela conduit à une structure irrégulièrement ouverte de micelles liées ensemble où les vides internes sont remplis d'un fluide intermicellaire de constitution mixte. Ce système est qualifié de gel et possède les caractéristiques des liquides non newtoniens (figure 2). Les bitumes dits « soufflés » ou oxydés

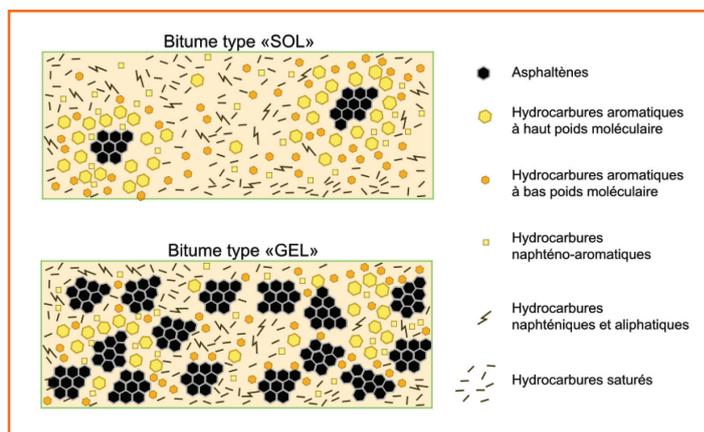


Figure 2 - Représentations schématiques d'un bitume type sol et d'un bitume type gel.

rentrent dans cette dernière catégorie : des phénomènes de déshydrogénation, de polymérisation des asphaltènes et des résines leur donnent un caractère de composés thixotropes.

Le degré de peptisation des asphaltènes influe de façon importante sur la viscosité du bitume, ce qui conduit à des viscosités plus faibles pour les bitumes de type sol (asphaltènes bien peptisés) que pour ceux de type gel. De tels effets décroissent avec la température. Le caractère gel de certains bitumes peut disparaître quand ils sont chauffés à haute température. Une structure intermédiaire est la structure sol/gel à laquelle appartient la majorité des bitumes. Dans ce cas, les divers agrégats de micelles ou de diverses formations structurales d'asphaltènes baignent dans un milieu plus structuré que le milieu sol, mais moins structuré que le milieu gel. De plus, l'ajout d'adjuvants peut modifier l'équilibre colloïdal existant et donner à un bitume de type gel une structure plus sol, et inversement.

Références

- [1] AFNOR, norme NF EN 12597, Bitumes et liants bitumineux – Terminologie, **2002**.
- [2] AFNOR, norme NF EN 12591, Bitumes et liants bitumineux – Spécifications des bitumes routiers, **2009**.
- [3] Boussingault J.B., Mémoire sur la composition des bitumes, *Annales de Chimie Physique*, **1837**, *64*, p. 141.
- [4] Leroy G., Bitumen analysis by thin layer chromatography (IATROSCAN), *Proceedings 4th Eurobitume Congress*, **1989**, p. 166.
- [5] Such C., Francken L., Lesage J., Les matériaux de chaussées traités aux liants hydrocarbonés, *Les liants hydrocarbonés*, Hermes Science, **2002**.
- [6] Koot J.A., Speight J.G., Relation of petroleum resins to asphaltenes, *Fuel*, **1975**, *54*, p. 179.
- [7] Yen T.F., Structural differences between asphaltenes isolated from petroleum and from coal liquid, *Adv. Chem.*, **1982**, *195*, p. 39.
- [8] Pfeiffer J.P., Saal R.N.J., Asphaltic bitumen as colloid systems, *J. Phys. Chem.*, **1939**, *43*, p. 139.
- [9] Traxler C., Rheology and rheological modifiers others than elastomers: structure and time, *Bituminous materials: Asphalts, Tar and Pitches*, A.J. Hoiberg (ed.), **1964**, *1*, p. 143-211.
- [10] Nellensteyn F.J., The constitution of asphalt, *Journal of the Institute of Petroleum Technology*, **1924**, *10*, p. 311.
- [11] Lesueur D., The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2009**, *145*, p. 42.

Cette fiche a été réalisée par **Emmanuel Chailleux**, chargé de recherche (emmanuel.chailleux@ifsttar.fr), et **Ferhat Hammoum**, directeur de recherche, responsable du Laboratoire Matériaux pour les Infrastructures de Transport (ferhat.hammoum@ifsttar.fr), LUNAM-IFSTTAR-MIT, Route de Bouaye, CS4, F-44344 Bouguenais Cedex.

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par un comité éditorial mené par Jean-Pierre Foulon et Michel Quarton (contact : bleneau@lactualitechimique.org). Elles sont regroupées sur une page dédiée du site (www.lactualitechimique.org/spip.php?rubrique11).