

Détermination de la teneur en paraffines des bitumes

Didier LESUEUR

Chargé de recherche
Section Liants et matériaux routiers
Division Matériaux et structures de chaussées
Laboratoire Central des Ponts et Chaussées
Centre de Nantes

Jean-Pascal PLANCHE

Chef de projet Liant bitumineux
Centre de recherche Elf Solaize

Philippe DUMAS

Chef de section
Service Chimie
Laboratoire régional des Ponts et Chaussées d'Aix-en-Provence

RÉSUMÉ

Les paraffines sont naturellement présentes dans les bitumes, en quantité qui dépend essentiellement de l'origine du brut. Leur effet sur les propriétés d'un bitume est généralement néfaste car elles induisent une forte susceptibilité thermique ainsi que des problèmes d'adhésivité liant/granulat.

S'il existe des méthodes normalisées de détermination de la teneur en paraffines, elles reposent sur une séparation chimique qui ne tient pas compte de leur structure au sein du bitume, et en particulier de leur capacité à cristalliser.

Claudy et al. ont développé une méthode pour mesurer la teneur en paraffines cristallisables d'un bitume en utilisant l'analyse calorimétrique différentielle (ACD). Dans le cadre de leur collaboration technique, le Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC) et le Groupement des producteurs de bitume (GPB) sont partis de cette base pour donner naissance à la proposition de méthode d'essai décrite dans cet article.

Le dosage des paraffines par analyse calorimétrique différentielle est présenté puis comparé aux résultats des méthodes existantes. L'analyse calorimétrique différentielle est ainsi une méthode fiable et rapide de détermination de la teneur en paraffines qui prend en compte leur état cristallisé ou non, à l'origine de la forte susceptibilité thermique des bitumes paraffiniques.

MOTS CLÉS : 31 - Bitume - Aliphatique - Essai - Adhésivité - Liant - Granulat - Mesure - Composition du mélange - Méthode d'essai.

Introduction

Les paraffines constituent une classe de composés hydrocarbonés saturés qui possèdent une faible réactivité chimique (du latin « parum affinis » : qui a peu d'affinité) dont la formule chimique générale est C_nH_{2n+2} avec n variant entre 15 et 70. Elles regroupent des molécules comme les alcanes à chaîne droite (paraffines linéaires), à chaîne ramifiée (iso-paraffines) ou cycliques saturées (cyclo-paraffines) [1]. La forte proportion de chaînes droites leur permet de cristalliser et leur point de fusion est inférieur à 70 °C, par opposition aux cires, de structure chimique identique mais de point de fusion supérieur à 70 °C [1]. Les paraffines et cires sont naturellement présentes dans le pétrole et se retrouvent ainsi au sein du bitume dans des quantités qui dépendent de l'origine du brut et du procédé de raffinage.

Du fait de l'aptitude qu'ont ces composés à cristalliser dans une plage de température qui couvre le domaine d'emploi des liants routiers, les bitumes paraffiniques ont fait l'objet de nombreuses études depuis le début du siècle. Leur comportement diffère des bitumes non paraffiniques par une forte susceptibilité thermique dans leur zone de cristallisation/dissolution (matérialisée par un comportement atypique dans le diagramme d'Heukelom [2]), une faible adhésivité et des propriétés mécaniques extrêmement sensibles à l'histoire thermique du matériau [3]. De plus, leur mise en émulsion peut poser des problèmes [3].

Les pratiques européennes sont diverses et les pays ont soit pris en compte dans leurs spécifications le rôle néfaste des paraffines (comme l'Allemagne et la France), soit au contraire rejeté complètement l'idée d'une spécification sur les paraffines (comme certains pays nordiques ou du bassin méditerranéen).

Si des normes française (NF T 66-015) et allemande (DIN 52015), reconnues au niveau européen (EN 12606-1 et -2 respectivement [4]) existent déjà, elles présentent le gros incon-

vénient d'être longues (approximativement 7 jours) et complexes. De plus, elles sont basées sur une séparation chimique qui ne tient pas compte de l'état physique cristallisé ou dissout des paraffines. Aussi, une collaboration entre le Groupement des producteurs de bitume (GPB) et le Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC) a vu le jour afin de proposer un nouveau projet de norme concernant la détermination de la teneur en paraffines cristallisables d'un bitume par analyse calorimétrique différentielle, méthode à la fois rapide (24 heures de conditionnement et 2 heures d'essai), simple et répétable. Cet article présente les points principaux de la méthode et le compare aux méthodes normalisées préexistantes.

Les paraffines dans le bitume

Mise en évidence expérimentale

La présence de paraffines dans un bitume peut être observée par des méthodes de séparation chimique, de microscopie, des techniques spectroscopiques ou physiques. Les propriétés particulières de ces matériaux proviennent notamment des phénomènes de cristallisation/dissolution des paraffines cristallisables, qui, outre la présence de cristaux de taille voisine de 15 µm, induisent une démixtion liquide-liquide à l'échelle du micron, compliquant ainsi la structure du bitume [5]. Ces effets sont particulièrement observables par microscopie en lumière polarisée et en contraste de phase lorsque la teneur en fractions cristallisables mesurées par analyse calorimétrique différentielle dépasse les 6 % [5]. À ces teneurs élevées, les paraffines génèrent des comportements atypiques dans un bitume à partir du moment où elles sont cristallisables.

Pourtant, les diverses méthodes de caractérisation décrites ci-après, et particulièrement les techniques chimiques de séparation normalisées [4], ne permettent pas de faire la part entre paraffines cristallisables et amorphes. Les méthodes physiques, au contraire, révèlent uniquement les fractions cristallisables et semblent à ce titre plus pertinentes.

Méthodes chimiques de séparation

Les méthodes chimiques de séparation reposent sur la définition suivante des paraffines : mélange d'hydrocarbures cristallisant à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans un mélange éther/éthanol (50/50 vol.) et dont le point de fusion est supérieur à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4]. Elles nécessitent l'utilisation de procédés d'extraction décrits dans la norme EN 12606, qui distingue les méthodes DIN (DIN 52015 – EN 12606-1) et AFNOR (NF T66-015 – EN 12606-2).

La méthode DIN, schématisée sur la figure 1a, consiste à distiller à l'aide d'une flamme de brûleur de laboratoire, une masse $m_B = 25\text{ g}$ du bitume à analyser et dissoudre une masse $m_E \sim 2$ à 4 g du distillat de masse totale m_D dans 25 ml d'éther puis 25 ml d'éthanol. Le mélange est refroidi à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ afin de récupérer par filtration le résidu paraffinique de masse m_A . Ce résidu

est extrait à l'essence de pétrole puis purifié à l'acétone avant d'être pesé. La teneur en paraffines x_{DIN} , exprimée en pourcentage, correspond à la proportion massique du résidu paraffinique dans le bitume initial :

$$x_{\text{DIN}} = 100 \frac{m_A m_D}{m_B m_E}$$

La durée totale de l'essai est de trois jours. Sa répétabilité est évaluée à 0,3 % massique (en valeur absolue) et sa reproductibilité à 0,5 % massique (en valeur absolue) [4].

La méthode AFNOR, schématisée sur la figure 1b, consiste à solubiliser une masse $m_1 = 1\text{ g}$ de bitume dans 70 ml d'essence de pétrole et à les mélanger, après 48 heures de stockage, filtration et nettoyage à l'essence de pétrole, avec 30 ml d'acide sulfurique concentré (2/3 sulfurique et 1/3 oléum à 60 % de SO_3) afin de séparer les fractions non saturées par sulfonation (réaction avec l'acide). La fraction saturée du bitume est alors neutralisée avec une solution alcoolique d'hydroxyde de sodium puis lavée à l'eau avant d'évaporer l'essence de pétrole. Le résidu après évaporation est dissout dans 50 ml d'éthoxyéthane puis 50 ml d'éthanol. La solution est alors refroidie à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ puis filtrée. Le filtrat, qui représente la fraction paraffinique du bitume, est lavé puis récupéré par solubilisation-évaporation dans du toluène chaud afin d'être pesé (masse m_2). La teneur en paraffine x_{AFNOR} , exprimée en pourcentage, correspond à la proportion massique du filtrat dans le bitume initial :

$$x_{\text{AFNOR}} = 100 \frac{m_2}{m_1}$$

La durée totale de l'essai est d'une semaine. Sa répétabilité est évaluée à 1 % massique (en valeur absolue) et sa reproductibilité à 2 % massique (en valeur absolue) [4].

Une comparaison entre les deux méthodes a permis de montrer qu'elles sont bien corrélées, et que la teneur en paraffines mesurée par la méthode AFNOR est deux fois supérieure à celle obtenue par la méthode DIN [3].

Si la séparation chimique des paraffines permet de doser ces molécules dans un bitume en jouant sur leur solubilité dans divers solvants, elle ne permet pas de présager de leur impact sur les propriétés du bitume, puisque leur état physique cristallisé ou non au sein du bitume n'est pas pris en compte.

Méthodes spectroscopiques

Les principales techniques spectroscopiques actuelles permettant de détecter des composés paraffiniques sont la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et principalement la résonance magnétique nucléaire (RMN) du carbone ^{13}C .

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) peut être utilisée pour repérer la présence de paraffines cristallisées qu'un dédoublement éventuel de la bande à 722 cm^{-1} permet de révéler. Cependant, le

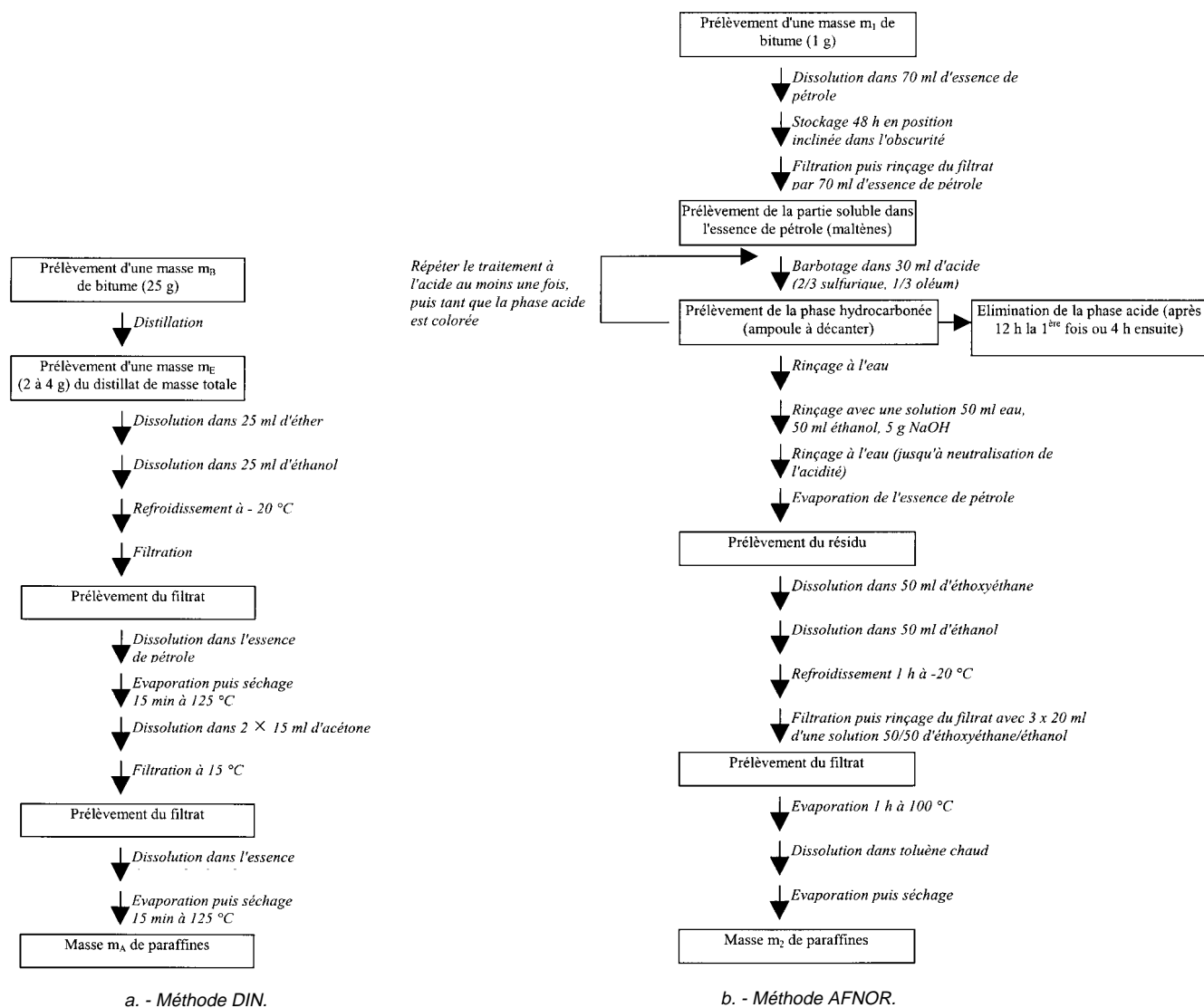


Fig. 1 - Détermination de la teneur en paraffines des bitumes.

seuil de détection est élevé et seuls les spectres de bitumes très paraffiniques présentent cette caractéristique. De plus, cette bande à 722 cm^{-1} révèle la présence de toute liaison $-(\text{CH}_2)_n-$. Elle n'est donc pas sélective quant à la paraffinicité d'un bitume, car ces segments de chaînes linéaires peuvent être raccordés à des groupements fonctionnels qui n'appartiennent pas à la famille chimique des paraffines. Aussi, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) n'est pas appropriée pour un dosage des paraffines dans un bitume.

Par contre, la résonance magnétique nucléaire (RMN) représente une méthode pertinente pour l'étude et le dosage des paraffines, et elle permet en outre, à condition de disposer d'une cellule porte-échantillon programmable en température, de suivre leur cristallisation [6, 7]. Toutefois, la résonance magnétique nucléaire (RMN) représente un équipement lourd et coûteux qui nécessite un personnel de haute technicité et peut donc difficilement devenir un outil de caractérisation systématique.

Méthodes physiques

Les méthodes physiques mettant en évidence la présence de paraffines s'appuient sur leur structure et leurs changements de structure en fonction de la température. Elles reposent donc sur leur état physique dissous ou cristallisé. La technique de référence pour mettre en évidence la présence de cristaux est la diffraction des rayons X aux grands angles, dont l'usage pour la caractérisation des bitumes remonte aux années 1950 [8].

Les cristaux paraffiniques diffractent les rayons X pour des angles de Bragg bien définis qui dépendent uniquement des conditions de température et de la longueur des chaînes [9]. Dans le cas des bitumes, les chaînes paraffiniques sont essentiellement longues ($> \text{à } \text{C}_{24}$), et seul un cristal orthorhombique, de structure identique à un cristal de polyéthylène, est observé [10]. Toutefois, cette méthode a un seuil de détection assez élevé (évalué à 4 % de fractions cristallisables mesurées par analyse calorimétrique différentielle [10]), et nécessite une

platine porte-échantillon contrôlable en température pour étudier finement le phénomène. Sinon, seules les paraffines cristallisées à température ambiante sont observées, qui représentent environ la moitié des paraffines cristallisables révélées par analyse calorimétrique différentielle [10].

Des méthodes rhéologiques sont aussi envisageables de par leur présence de plus en plus grandes dans de nombreux laboratoires travaillant sur les bitumes. Elles reposent sur le fait que la cristallisation des paraffines induit des variations de propriétés mécaniques et, en particulier, un durcissement à froid, appelé « physical hardening » dans la littérature anglophone [11]. Il a été démontré par Claudy *et al.* [12] que ce phénomène est lié en grande partie à la cristallisation des paraffines, ce qui permet d'en quantifier la teneur par des mesures mécaniques en fonction du temps de stockage [13]. Toutefois, ces méthodes, qui nécessitent des stockages de longue durée à diverses températures, mériteraient d'être optimisées sur le plan expérimental et validées par des études sur un plus grand nombre d'échantillons. Elles restent donc pour l'instant un outil de recherche plutôt qu'un outil d'usage courant.

Enfin, la méthode par analyse calorimétrique différentielle*, discutée en détail dans la suite de l'article, présente beaucoup d'avantages par rapport à toutes les méthodes citées de par sa facilité de mise en œuvre, sa fiabilité et la faible durée de l'analyse. Elle repose sur la mesure de la chaleur échangée avec l'extérieur (effet endothermique) lors de la dissolution des fractions paraffiniques cristallisées suite à un réchauffement de l'échantillon [14, 15].

Influence de la présence de paraffines sur les propriétés d'usage

Le dosage des paraffines dans un bitume intéresse la profession à cause des conséquences qu'elles ont sur les propriétés mécaniques. Outre le durcissement à froid qui fragilise les matériaux [16, 17], générant ainsi des risques accrus de fissuration thermique, la présence de paraffines modifie considérablement les propriétés mécaniques des bitumes dans leur zone de dissolution. On observe ainsi des anomalies dans les diagrammes de Black autour de la température ambiante et les températures élevées [18, 19]. Ce comportement rhéologique particulier avait déjà été observé par Heukelom dans ses diagrammes [2] qui présentent la consistance d'un bitume mesurée par les essais traditionnels (point de Fraass, pénétrabilité, température bille-anneau et viscosité), en fonction de la température. L'échelle des ordonnées est choisie de telle manière à ce que les points caractéristiques d'un bitume classique s'alignent. Aussi, lorsqu'un bitume paraffinique est représenté dans un tel diagramme, une rupture de pente est observée autour de la température de ramollissement,

* On parle aussi d'analyse enthalpique différentielle. La littérature anglophone utilise l'acronyme DSC pour Differential Scanning Calorimetry.

et le bitume se trouve alors plus mou que ce que ses caractéristiques à basse température (point de Fraass) et à l'ambiante (pénétrabilité) ne laissent présager. Ce comportement atypique s'interprète comme un risque d'orniérage, lié à une faible consistance à haute température, et s'explique par la dissolution des paraffines. En effet, si la cristallisation induit un durcissement suite à la présence de cristaux à haut module, la dissolution génère une baisse de module liée à la faible masse des paraffines qui plastifient la matrice bitume. Aussi, le durcissement n'est pas seulement lié à la présence de cristaux, mais aussi à la disparition de ces molécules plastifiantes de la matrice, d'où une augmentation de la température de transition vitreuse et de la viscosité.

Dosage des paraffines par analyse calorimétrique différentielle

Mode opératoire et recommandations

Appareillage

Il existe divers calorimètres différentiels qui comprennent systématiquement (fig. 2a) [20] :

- un four piloté en chauffage/refroidissement, balayé par un gaz de travail (généralement argon ou azote. L'hélium est déconseillé sans un contrôle très rigoureux du débit car la constante de cellule varie beaucoup avec le débit pour ce gaz), où sont placés les échantillons (fig. 2b),
- des creusets jetables en aluminium et une presse à sertir les creusets,
- un système informatique de pilotage, d'acquisition et de traitement des données.

En plus du calorimètre, la détermination de la teneur en paraffine nécessite :

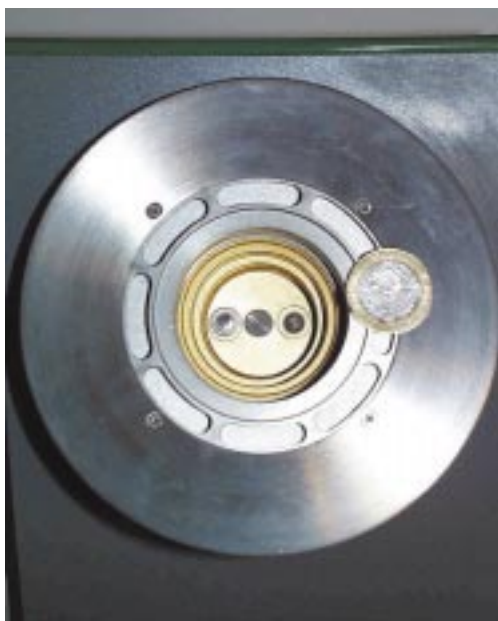
- une étuve thermorégulée entre 100 et 140 °C,
- une plaque (ou une étuve) thermorégulée à environ 75 °C,
- une balance permettant la lecture à 0,1 mg près.

Préparation de l'échantillon

La préparation de l'échantillon qui sera soumis à l'analyse calorimétrique différentielle se fait en trois étapes qui permettent de figer l'histoire thermique de l'échantillon et atteindre ainsi une quantité stable et répétable de matières cristallisées.

① **Homogénéisation.** Le récipient contenant le bitume est placé dans une étuve régulée entre 100 et 140 °C pendant 30 minutes au moins afin d'en abaisser la viscosité, puis le bitume est homogénéisé à l'aide d'une spatule. La durée et la température de chauffage sont fonction de la rigidité et de la nature du bitume. À des températures supérieures à 100 °C, toutes les paraffines du bitume sont dissoutes [5], et le traitement d'homogénéisation permet d'atteindre ainsi un état initial identique pour tous les bitumes.

Fig. 2 - Calorimètre différentiel.



a. - Vue de haut du four à l'intérieur duquel est placé un creuset vide de référence (à gauche). Le creuset contenant l'échantillon sera positionné sur le contact électrique (à droite).



b. - Le four contenant l'échantillon à tester se situe au centre.

② **Prélèvement.** Les prélèvements sont effectués immédiatement. Chaque prélèvement d'environ 30 mg est déposé dans un creuset préalablement taré puis pesé. Ce dernier est posé, pendant 30 minutes environ, sur la plaque chauffée à 75 °C ou dans une étuve, pour permettre une bonne répartition du bitume dans le creuset. Après remise à la température ambiante dans un dessiccateur, le creuset, dont le couvercle a été préalablement percé, est serti à l'aide d'une presse.

③ **Conditionnement.** Un repos d'au moins 24 heures à température ambiante est nécessaire au bitume pour qu'il retrouve un état thermodynamique initial stable à cette température [5], et le creuset contenant l'échantillon est donc placé durant au moins 24 heures à température ambiante dans un dessiccateur.

Paramètres de l'appareil

Selon l'appareil utilisé, les paramètres instrumentaux seront optimisés, en particulier les débits du gaz de travail, du gaz de protection et du fluide de refroidissement. Le gaz de travail est un gaz neutre, généralement azote ou argon. L'utilisation d'hélium n'est pas recommandée, car sa forte conductivité thermique engendre des variations importantes de la sensibilité de la cellule en fonction du débit.

L'étalonnage de l'analyse calorimétrique différentielle en enthalpie et en température doit être réalisé dans les mêmes conditions de débits de gaz et de vitesse de chauffe. Cet étalonnage se fait à partir de masses connues de standards de haute pureté généralement fournis par le constructeur, tels que le mercure, l'indium, l'étain, le bismuth, le zinc et le chlorure de césium dont les chaleurs latentes et températures de fusion sont parfaitement connues. Il est recommandé d'inclure, si possible, un étalon dont la température de fusion se situe

entre 0 et 100 °C, par exemple le biphenyl ($T_f = 69\text{ °C}$ – $\Delta H_f = 120\text{ J/g}$).

Mode opératoire

L'échantillon conditionné est introduit dans le four sous un flux du gaz de travail. L'analyse est effectuée suivant un programme thermique composé de quatre étapes :

- ① un palier isotherme de 5 min à + 25 °C,
- ② un refroidissement linéaire de + 25 °C à – 100 °C à 10 °C/min,
- ③ un palier isotherme de 5 min à – 100 °C pour obtenir l'équilibre thermique,
- ④ un chauffage linéaire de – 100 °C à + 120 °C à 10 °C/min pendant lequel est effectuée la mesure.

Résultats

L'exploitation du thermogramme formé des points expérimentaux acquis lors du chauffage linéaire à 10 °C/min (étape 4 du paragraphe précédent) est à faire suivant un protocole essayant de respecter les points suivants :

- axe des ordonnées en mW/mg (avec signal exothermique orienté positivement),
- axe des abscisses en température (°C ou K),
- niveau de lissage éventuel de la courbe à préciser,
- calcul de la température de transition vitreuse (fonction du logiciel).

Le thermogramme d'un bitume présente généralement, en température croissante, une transition vitreuse suivie d'un massif endothermique correspondant à la dissolution des matières cristallisables. L'intégration du massif endothermique, généralement effectuée par le logiciel pilotant l'appareil, est réalisée entre une ligne

de base et le signal expérimental à partir d'une température initiale T_i et jusqu'à une température finale T_f .

Le choix de la ligne de base est primordial. Il sera effectué tel que (fig. 3a et 3b) :

- la température initiale T_{bi} de la ligne de base soit le point où le signal rejoint la ligne de base de la fin de la transition vitreuse,
- la température finale T_{bf} de la ligne de base d'intégration soit prise de manière à ce que signal et ligne de base soient confondus après le massif de dissolution (généralement $T_{bf} = 95\text{ °C}$).

L'intégration se fera entre la ligne de base et le signal à partir :

- d'une température initiale T_i dont la définition dépendra de la présence ou non d'un massif faiblement exothermique juste après la transition vitreuse, correspondant à une recristallisation des paraffines n'ayant pas eu le temps de cristalliser au cours de la descente en température. En présence d'un tel massif, T_i sera définie comme le point où la ligne de base coupe le signal juste après le massif (fig. 3a). En l'absence d'un tel massif, T_i sera égale à T_{bi} (fig. 3b) ;
- d'une température finale T_f qui sera égale à T_{bf} dans tous les cas.

La teneur en fraction cristallisable (FC), exprimée en pourcentage, se calculera d'après l'aire ΔH du massif de dissolution exprimée en J/g comme :

$$FC = 100 \frac{\Delta H}{\Delta H_m},$$

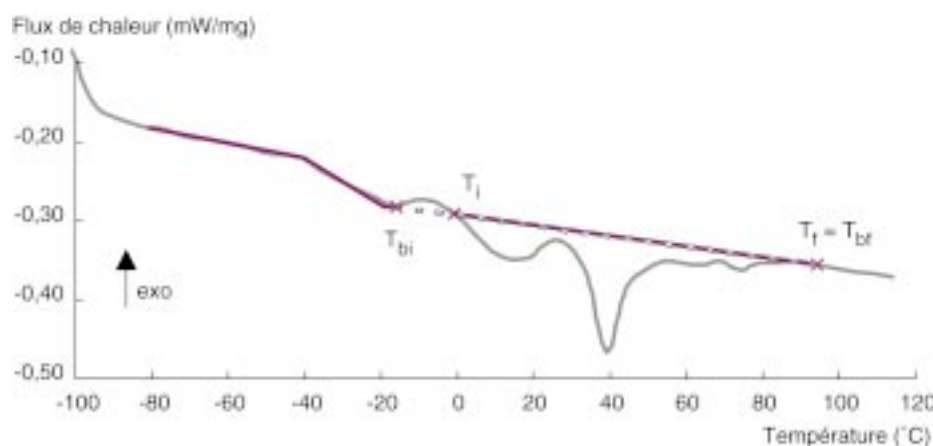
où ΔH_m est l'enthalpie moyenne de dissolution des fractions cristallisables que l'on prendra égale à 200 J/g.

Expression des résultats

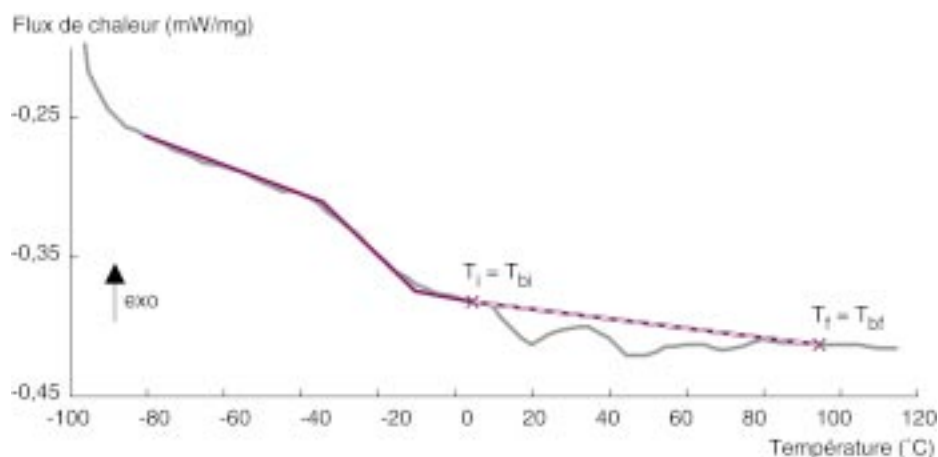
On donnera la teneur en fractions cristallisables (FC) déterminée plus haut et exprimée en pourcentage à $\pm 0,1\%$ absolu, ainsi que les températures initiale et finale d'intégration. Les courbes expérimentales seront jointes et comporteront le thermogramme complet de -100 à $+120\text{ °C}$.

Répétabilité et reproductibilité

Un essai croisé réunissant quatre laboratoires a permis de donner les résultats présentés dans le tableau I. Les laboratoires ont utilisés des appareils variés (constructeurs différents) utilisant des gaz de travail différents (argon, hélium ou azote). Les grandeurs mesurées don-



a - Présentant un massif exothermique juste après la température de transition vitreuse.



b - Ne présentant pas un massif exothermique juste après la température de transition vitreuse.

Fig. 3 - Thermogramme d'un bitume.

nées dans le tableau I sont les températures initiale et finale de dissolution (T_i et T_f), et les teneurs en fractions cristallisables (FC) mesurées sur quatre bitumes. En plus, sont donnés le nombre n de répétitions par laboratoire, l'écart-type sur la teneur en fractions cristallisées (exprimé en pourcentage absolus) au sein d'un laboratoire (répétabilité) ainsi que les moyennes et écart-type sur l'ensemble des laboratoires (reproductibilité).

Ces résultats permettent de définir une répétabilité comme la moyenne des écart-types par laboratoire et qui vaut au plus 0,5. Toutefois, les valeurs données dans le tableau I sont indicatives et mériteraient d'être confirmées, car le nombre de répétitions par laboratoire n'est parfois que de deux.

De même, une reproductibilité peut être définie comme l'écart-type sur les moyennes par laboratoire et vaut au plus 0,9.

Enfin, les résultats présentés dans le tableau I montrent l'importance du choix des températures d'intégration, en particulier celui de la température initiale, qui peut varier de pratiquement 15 °C pour le bitume 2 (laboratoires A et D). Sur certains bitumes ne présentant pas de massif exothermique, cela n'a que peu d'incidence sur les fractions cristallisables mesurées. En revanche, sur les bitumes présentant un massif exothermique comme le bitume 1, des différences de température initiale d'intégration expliquent les différences de fractions cristallisables mesurées.

Comparaison entre les méthodes AFNOR et l'analyse calorimétrique différentielle

Une comparaison des résultats entre les méthodes AFNOR et l'analyse calorimétrique différentielle est donnée dans le tableau II. Les résultats par analyse

TABLEAU I
Résultats de l'essai croisé réalisé entre quatre laboratoires

		Laboratoire A	Laboratoire B	Laboratoire C	Laboratoire D	Moyenne	Écart-type
Bitume 1	<i>n</i>	3	2	2	2		
T_i	°C	1	-9	-3	-2		
T_f	°C	95	95	95	95		
FC	%	7,7	9,8	8,3	8,7	8,7	0,9
Écart-type	%	0,1	0,2	1,0	0,4	0,5	
Bitume 2	<i>n</i>	3	2	3	2		
T_i	°C	5	2	2	-10		
T_f	°C	95	95	100	95		
FC	%	2,8	2,5	4,4	3,6	3,3	0,8
Écart-type	%	0,1	0,5	0,5	0,6	0,4	
Bitume 3	<i>n</i>	3	2	3	3		
T_i	°C	7	3	-1	-5		
T_f	°C	95	95	96	95		
FC	%	2,7	3,0	4,0	4,0	3,4	0,7
Écart-type	%	0,1	0,5	0,1	0,4	0,5	
Bitume 4	<i>n</i>	3	2	2	3		
T_i	°C	-2	0	-1	5		
T_f	°C	95	95	92	95		
FC	%	0,9	1,1	1,3	0,6	1,0	0,3
Écart-type	%	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	

TABLEAU II
Comparaison des teneurs en paraffines mesurées par les méthodes analyse calorimétrique différentielle et AFNOR sur dix bitumes A à J différant par leur grade et leur teneur en paraffines

Propriété	Unité	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Pénétrabilité 25°C	1/10 mm	50	43	90	66	175	55	61	73	194	42
TBA	°C	50,5	51	45	49	46	49	48,5	46	38	51,5
Paraffines (AFNOR)	%	4,5	5,0	5,8	5,1	6,3	5,1	6,0	4,0	4,3	3,1
FC Labo 1 (ACD)	%	6,2	5,8	8,0	6,6	8,1	4,1	6,5		5,8	3,2
FC Labo 2 (ACD)	%	6,2	5,8	7,8	6,3	7,4			6,4	5,7	
FC Labo 3 (ACD)	%	6,3	5,3	7,0	6,0	7,5	3,1		5,8		
FC (ACD) moyenne	%	6,3	5,6	7,6	6,3	7,7	3,6	6,5	6,1	5,8	3,2

calorimétrique différentielle proviennent de trois laboratoires différents utilisant des appareils variés, avec des gaz de travail de nature variable.

Le dosage des paraffines par les méthodes chimiques donne presque systématiquement une teneur plus faible que l'analyse calorimétrique différentielle, car elles excluent les parties linéaires longues de molécules non-saturées qui peuvent cristalliser mais qui ne sont pas détectées en tant que telles par les séparations chimiques.

Conclusion

L'analyse calorimétrique différentielle est donc une méthode simple, rapide et fiable de dosage des paraffines cristallisables dans le bitume. Elle présente l'avantage, sur les méthodes normalisées de séparation chimique, de tenir compte de l'état physique des paraffines et de ne révéler que celles qui cristallisent/se dissolvent dans la gamme des températures d'usage des liants routiers, c'est-à-dire celles qui ont un effet sur les propriétés d'usage des bitumes.

Remerciements. Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Groupement des producteurs de bitume et le Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.

Les laboratoires ayant participé aux essais croisés sont ceux du Centre de recherche Elf de Solaize, du Laboratoire BP-Mobil-Elf de Dunkerque, du Laboratoire régional des Ponts et Chaussées (LRPC) d'Aix-en-Provence, du Service Physico-chimie des matériaux (LCPC, Paris) et de la Division Matériaux et structures de chaussées (LCPC, Centre de Nantes).

Les auteurs tiennent à remercier MM. L. Planque (Laboratoire BP-Mobil-Elf de Dunkerque), F. Tort, D. Martin, L. Lapalu (CRES), F. Migliori (LRPC d'Aix-en-Provence) ainsi que Mme Detrez, MM. C. Such, G. Platret, J.-F. Corté (LCPC) pour leur aide tout au long de cette étude.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] *Notice technique Paraffines et cires* (1990), document Total.
- [2] HEUKELOM W. (1969), A bitumen test data chart for showing the effect of temperature on the mechanical behaviour of asphaltic bitumens, *J. Inst. Petrol*, **55**, pp. 404-417.
- [3] GPB/LCPC (1999), *Les Paraffines – Leur rôle dans le comportement des enrobés*, Rapport d'étude LCPC.
- [4] EN 12606, *Détermination de la teneur en paraffines – Partie 1 : Méthode DIN – Partie 2 : Méthode AFNOR*, mars 1998.
- [5] CLAUDY P., LÉTOFFÉ J.-M., KING G.N., PLANCHE J.-P. (1992), Caractérisation des bitumes routiers par analyse calorimétrique différentielle – Analyse thermo-optique. Corrélation entre propriétés physiques et résultats ACD, *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, **177**, pp. 45-51.
- [6] NETZEL D.A., MICHON L.C., SERRES M.L., WIESELER K.M. (1997), *NMR thermal analysis study of the amorphous, interfacial, and crystalline phases in asphalts*, Proceedings of the 25th North-American Thermal Analysis Society, Mc Lean, VA, pp. 741-748.
- [7] MICHON L.C., NETZEL D.A., TURNER T.F., MARTIN D., PLANCHE J.-P. (1999), A ¹³C NMR and DSC study of the amorphous and crystalline phases in asphalts, *Energy and Fuel*, **13**, pp. 602-610.
- [8] PFEIFFER J.P. Ed. (1950), *The Properties of Asphaltic Bitumen*, Elsevier, New-York.
- [9] NYBURG S.C., POTWOROWSKI J.A. (1973), Prediction of unit cells and atomic coordinates for the n-alkanes, *Acta Cryst.*, **B29**, pp. 347-352.
- [10] LESUEUR D. (1996), *Propriétés mécaniques des liants routiers*, Thèse INSA Lyon.
- [11] BAHIA H.U., ANDERSON D.A. (1993), Glass transition behavior and physical hardening of asphalt binders, *J. Assoc. Asphalt Paving Technol.*, **62**, pp. 93-129.
- [12] CLAUDY P., LÉTOFFÉ J.-M., RONDELEZ F., GERMANAUD L., KING G.N., PLANCHE J.-P. (1992), A new interpretation of Time-Dependent Physical Hardening in Asphalt based on DSC and Optical Thermoanalysis, *ACS Fuel Division Symposium on the Chemistry of Asphalt Aggregate Mixes*, Washington DC, August 23-28, pp. 1408-1426.
- [13] PLANCHE J.-P., MARTIN D., REY C., CHAMPION L., GÉRARD J.-F. (1997), Évaluation du durcissement physique des bitumes à froid, une autre méthode pour mesurer la teneur en paraffines, in *Essais mécaniques pour les matériaux bitumineux*, Di BENEDETTO H. et FRANCKEN L. Eds., pp. 167-171, Balkema, Rotterdam.
- [14] NOËL F., CORBETT L.W. (1970), A study of the crystalline phases in asphalts, *J. Inst. Petrol.*, **56**, pp. 261-268.
- [15] CLAUDY P., KING G.N., LÉTOFFÉ J.-M., BRÛLÉ B., PLANCHE J.-P. (1990), Caractérisation des bitumes routiers par analyse calorimétrique différentielle, *Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées*, **165**, pp. 85-92.
- [16] ANDERSON D.A. et al. (1994), *Binder Characterization and Evaluation – Part 3 : Physical Characterization*, SHRP Report A-369, National Research Council, Washington D.C.
- [17] ROMERO P., YOUTCHEFF J., STUART K. (1999), Low-temperature physical hardening of hot-mix asphalt, *Transport. Research Records*, **1661**, pp. 22-26.

- [18] LESUEUR D., GÉRARD J.-F., CLAUDY P., LÉTOFFÉ J.-M., PLANCHE J.-P., MARTIN D. (1996), A structure-related model to describe asphalt linear viscoelasticity, *J. Rheol.*, **40**, pp. 813-836.
- [19] CHAMPION L., GÉRARD J.-F., PLANCHE J.-P., MARTIN D., ANDERSON D.A. (1999), *Asphaltenic – waxy bitumens : limitations to the time-temperature superposition principle*, Compte-rendus de l'eurobitume Workshop on performance related properties for bituminous binders, Bruxelles, papier 048.
- [20] BRUN M., CLAUDY P. (1983), Microcalorimétrie, *Techniques de l'Ingénieur*, **P2**, P1200.
- EYRAUD C., ACCARY A. (1992), Analyses thermiques et calorimétriques différentielles, *Techniques de l'Ingénieur*, **P2**, P1295.

ABSTRACT

Determination of the wax content of bitumen

D. LESUEUR, J.-P. PLANCHE, P. DUMAS

Wax is naturally present in bitumen, the amount depending mainly on the origin of the crude. It generally has a harmful effect on the properties of the bitumen as it is responsible for a high level of temperature susceptibility and problems of binder/aggregate adhesion.

There are a number of standardised methods for determining wax content, but these are based on chemical separation which does not take account of its structure within the bitumen, in particular its ability to crystallise.

Claudy *et al.* have developed a method for measuring the crystallisable wax content of bitumen based on Differential Scanning Calorimetry (DSC). As part of their technical collaboration, the LCPC (Laboratoire Central des Ponts et Chaussées) and the GPB (Groupement professionnel Bitume) have used this as a basis in order to develop the test method described in this paper.

The measurement of wax content using the DSC method is described and the results compared with those obtained using current methods. DSC has been shown to be a reliable and rapid method for determining wax content. This method takes account of their crystalline or non-crystalline nature, which is responsible for the high temperature susceptibility of high wax content bitumen.