

Étude de la modification de trois bitumes brésiliens

Guy RAMOND
Adjoint au chef de la section

Monique PASTOR
Technicienne supérieure

Bernadette ALMEIDA
Stagiaire

Section des Liants routiers - Service Chimie
Laboratoire central des Ponts et Chaussées

RÉSUMÉ

Cette étude porte sur les possibilités de modification de quelques bitumes brésiliens, par un polymère disponible dans ce pays, et les changements obtenus. Elle améliore ainsi les qualités intrinsèques du liant modifié.

Cette étude consiste à caractériser, à l'aide d'essais conventionnels et de la rhéologie dynamique, les bitumes de base, leur évolution à l'enrobage et les liants modifiés. Ces résultats sont interprétés en termes de détection et de quantification de la modification et de propriétés d'usage des liants et liants modifiés.

L'effet du polymère se détecte aisément par comparaison des espaces de Black, qui montrent les modifications structurales. Celles-ci se traduisent par une augmentation de rigidité à température de service élevée et une diminution de la susceptibilité.

Sur un plan plus général, cette étude permet de préciser l'importance du choix du bitume de base, dont les caractéristiques structurales et rhéologiques influent considérablement sur celles du bitume modifié. Cela implique que les changements les plus spectaculaires ne sont pas forcément les plus efficaces et que la formulation doit s'effectuer en fonction des caractéristiques à atteindre et non de l'intensité de la modification.

Cela implique également que le bitume modifié ne doit pas être comparé à son bitume de base, mais au liant que l'on aurait choisi en l'absence de possibilité de modification.

L'examen des facilités de stockage et de transfert de masse a été négligé, faute de connaissances des matériels et des contraintes de chantier existant au Brésil, mais la commodité d'emploi doit être prise en compte lors de la formulation.

MOTS CLÉS : 31 - Bitume - Polymère - Brésil - Essai - Structure (physicochim.) - Enrobage - Sensibilité - Ornière - Température - Rigidité - Fissuration - Fatigue (matér.) - Composition du mélange - Liant modifié.

Introduction

Cette étude s'inscrit dans le cadre d'un programme de coopération entre la Société française d'Exportation des ressources éducatives et le Conseil national de Développement scientifique et technologique du Brésil.

L'étude a consisté à caractériser, à l'aide des essais conventionnels et de la rhéologie dynamique :

- des bitumes purs,
- leur évolution à l'enrobage, simulée selon le test Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT),
- les liants obtenus après modification avec un polymère utilisé au Brésil (Coperflex TR 2040),

et à interpréter les résultats obtenus, compte tenu de notre expérience, en termes de :

- détection et quantification de la modification,
- propriétés d'usage des bitumes purs et des liants modifiés.

Bitumes testés

Trois bitumes ont été testés :

- le bitume 85/100 Réduc, qui provient de la raffinerie Réduc de Rio-de-Janeiro,
- le bitume 50/60 Asfor, qui provient de la raffinerie Asfor de Fortaleza-Cearc,
- le bitume 50/60 Rlam, qui provient de la raffinerie Rlam de Mataripe-Bahia.

Le premier est un bitume obtenu par désalphaltage et additionné d'huiles aromatiques. Les deux autres sont obtenus par distillation directe sous vide.

Résultats obtenus sur les bitumes

Caractéristiques usuelles

Les caractéristiques usuelles sont résumées dans le tableau I.

TABLEAU I
Caractéristiques usuelles des bitumes testés

Tests	Bitumes		
	Réduc	Asfor	Rlam
pénétration à 15 °C	23	21	20
pénétration à 20 °C	41	35	33
pénétration à 25 °C	77,5	60	53
pénétration à 30 °C	138,5	91	85
pénétration à 35 °C	223,5	150	138
$I_{P_{KPC}}$	- 1,44	- 0,39	- 0,29
$I_{P_{Pleifer}}$	- 1,51	- 0,52	- 0,57
T_{BA} (°C)	45	51	52
Asphaltènes (%)	9	15,6	16,3
densité	1,046	1,030	1,040

Les bitumes Réduc et Asfor pourraient rentrer dans la catégorie des 50/70 et 70/100 ; par contre, le bitume Rlam présente une température de ramollissement (T_{BA}) trop élevée pour le grade 50/70 des bitumes français [1].

Toutefois un examen plus attentif montre que :

- l'indice de pénétrabilité (IP) du bitume Réduc est très faible, ce bitume est donc très susceptible, ce qui ne surprend pas compte tenu de son mode d'élaboration ;
- la température de ramollissement du bitume Asfor se place juste à la limite haute de l'intervalle admis.

Caractéristiques rhéologiques

Sur les bitumes purs, avant toute évolution, on peut s'intéresser à :

- la structure, estimée grâce à la représentation de Black, car on sait que les évolutions les plus importantes à l'enrobage se produisent généralement sur les bitumes les plus structurés [2], [3] ;
- la sensibilité à l'orniérage, dont l'indicateur le plus pertinent semble être la partie imaginaire de la complaisance complexe J'' [4], [5], [6] et [7].

Représentation de Black

La représentation de Black, obtenue par élimination de la température et de la fréquence entre la norme du module et l'angle de phase, a été construite pour les trois bitumes (fig. 1). Cette forme de courbe maîtresse nous permet de voir que :

- les courbes de Black de ces trois bitumes présentent une bonne unicité. Ils ne contiennent donc pas ou peu, *a priori*, de produits (agglomérats d'asphaltènes, paraffines, etc.) susceptibles de fondre ou de se fractionner sous l'effet de la température et de la fréquence [3] ;
- les bitumes Asfor et Rlam ont une structure et une susceptibilité thermomécanique sensiblement équivalentes. De ce point de vue, ils correspondent aux bitumes français actuels ;
- le bitume Réduc est moins structuré et plus susceptible.

On peut définir le paramètre de structure [8], [9] par la formule :

$$R = \log (E^*_{(=0)} / E^*_{(=45)})$$

- $E^*_{(=0)}$: le module correspondant à l'angle = 0°, c'est-à-dire celui obtenu à fréquence infinie,
- $E^*_{(=45)}$: le module correspondant à l'angle = 45°, c'est-à-dire celui obtenu lorsque la pulsation est égale à l'inverse du temps moyen de relaxation.

On peut voir, sur le tableau II, que le facteur R du liant Réduc est très inférieur à celui des deux autres.

TABLEAU II
Paramètre de structure des 3 bitumes brésiliens

Bitume	Réduc	Asfor	Rlam
$E^*_{(=0)}$ (Pa)	$2,03.10^9$	$2,78.10^9$	$2,26.10^9$
$E^*_{(=45)}$ (Pa)	$1,32.10^8$	$7,26.10^7$	$5,38.10^7$
R	1,19	1,58	1,62

Complaisance complexe

La figure 2 représente l'inverse de la partie imaginaire de la complaisance complexe J'' à 7,8 Hz, pour des températures variant de 40 à 70 °C.

Le bitume Réduc présente une complaisance J'' plus grande et plus fortement croissante avec la température que les liants Asfor et Rlam.

Dans les avis techniques sur les liants modifiés [10], on considère que la borne destinée à limiter les risques d'orniérage se place, pour les liants purs, aux environs de $1 / J'' = 3.10^4$ Pa en traction compression ($|G^*| / \sin = 10^4$ Pa en cisaillement).

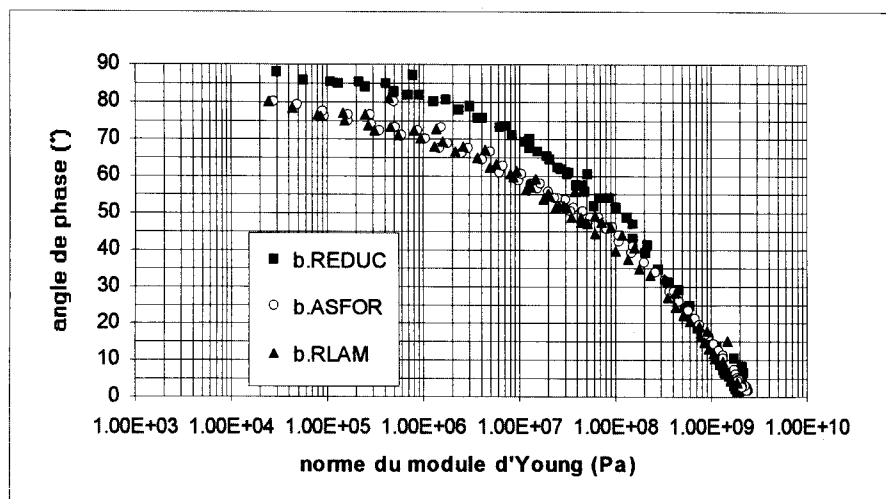


Fig. 1 -
Représentation de
Black des trois
bitumes brésiliens.

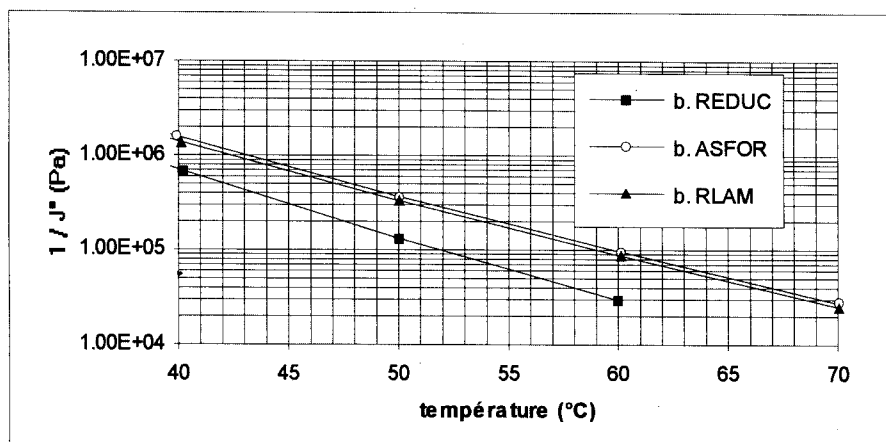


Fig. 2 -
Complaisance
complexe des trois
bitumes brésiliens.

Cette valeur serait atteinte entre :

- 59 et 60 °C pour le bitume Réduc,
- 68 et 69 °C pour le bitume Asfor,
- 68 et 69 °C pour le bitume Rlam.

La bonne utilisation de ces liants voudrait que l'on ne les utilise que pour des sites où la température de la chaussée ne dépasserait pas ces limites.

Remarque

Les figures 1 et 2 ainsi que les valeurs de R montrent que les caractéristiques rhéologiques des bitumes Asfor et Rlam sont très proches et différent notablement de celles du bitume Réduc.

Évolution à l'enrobage

Caractéristiques usuelles

Comme le montre le tableau III, tous ces bitumes sont conformes aux normes françaises en ce qui concerne leur évolution au RTFOT.

Toutefois on peut remarquer que :

- le bitume Réduc évolue fort peu,
- l'évolution du bitume Rlam se place à la limite de l'intervalle acceptable [1].

TABLEAU III
Caractéristiques usuelles des bitumes
après RTFOT

Tests	Bitumes		
	Réduc	Asfor	Rlam
pénétration à 25 °C	52	32	33
T_{BA} (°C)	48	59	60
$I_{P_{Pfeiffer}}$	-1,62	-0,28	0,07
ΔT_{BA} (°C)	3	7,5	8
pénétration résiduelle (%)	67	52	62
perte de masse (%)	< 0,01	0,5	< 0,01

Caractéristiques rhéologiques

On s'intéresse essentiellement à :

- la variation de structure due à l'évolution à l'enrobage,
- la sensibilité à l'orniérage,
- la fissuration à basse température et la fissuration par fatigue thermique.

Représentation de Black

Les courbes de Black (fig. 3) du bitume Réduc, avant et après RTFOT, sont équivalentes, le module correspondant à 45° étant, dans les deux cas, voisin de $1,5 \cdot 10^8$ Pa. Structure et susceptibilité n'évoluent donc pas de façon significative. Cela confirme les valeurs trouvées sur l'IP Pfeiffer.

L'évolution à l'enrobage simulé affecte les courbes de Black (fig. 4 et 5) des bitumes Asfor et Rlam, qui se structurent légèrement. Le module correspondant à un angle de 45° passe respectivement de :

- 10^8 à $8 \cdot 10^7$ Pa pour le bitume Asfor,
- $8 \cdot 10^7$ à $4,5 \cdot 10^7$ Pa pour le bitume Rlam.

Complaisance complexe

La figure 6 représente l'inverse de la partie imaginaire de la complaisance complexe J'' à 7,8 Hz et pour des températures variant de 40 à 80 °C. On peut encore constater, comme précédemment, que le bitume Réduc présente des valeurs de $1 / J''$ plus faibles et plus fortement croissantes avec la température que les liants Asfor et Rlam.

Dans les avis techniques sur les liants modifiés, on considère que la borne destinée à limiter les risques d'orniérage se plaçait, pour les liants après enrobage, aux environs de $1 / J'' = 9 \cdot 10^4$ Pa en traction-compression.

Cette valeur serait atteinte entre :

- 56 et 57 °C pour le bitume Réduc,
- 68 et 69 °C pour le bitume Asfor,
- 66 et 67 °C pour le bitume Rlam.

On peut voir que les températures critiques restent sensiblement identiques à celles données au § *Complaisance complexe* à propos des bitumes tels quels. Cette concordance tend à prouver que, dans cette zone de température et de fréquence, l'évolution à l'enrobage se traduit sensiblement par un triplement de $1 / J''$, hypothèse faite lors de la rédaction du guide pour des avis techniques.

Angle de phase

La variation de l'angle de phase en fonction de la température est donnée sur la figure 7. À 7,8 Hz, un angle de 45° correspond à :

- 13 °C pour le bitume Réduc 70/100 après RTFOT,

- 21 °C pour le bitume Asfor 50/70 après RTFOT,
- 21 °C pour le bitume Rlam 50/70 après RTFOT.

A priori, sous le climat français, on ne peut guère s'attendre à une évolution de plus de 10 °C, pour des bitumes de catégories 35/50 et 50/70, lors du vieillissement *in situ*. Dans ces conditions, les risques de fissuration par le haut sont faibles [11]. Bien entendu cela ne préjuge pas des évolutions sous le climat brésilien.

Remarque

S'agissant de bitumes destinés au climat brésilien, nous n'avons pas cherché à examiner les risques de fissuration à basse température.

Toutefois, la figure 7 nous montre qu'à 7,8 Hz, l'angle de 27° [4], [5] est obtenu pour des températures comprises entre 2 et 4 °C selon le bitume. Cet angle de 27° correspond à une pente de 0,3 pour les isothermes de la norme du module (en coordonnées logarithmiques), valeur du coefficient m spécifiée par le SHRP.

En appliquant les procédures décrites dans les avis techniques [9], [10], cela nous amènerait à des températures critiques inférieures à - 20 °C.

Modification par addition de polymères

La modification a été effectuée par addition de 5 % d'un polymère commercialisé au Brésil sous le nom de Coperflex TR 2040. Nous avons étudié :

- la modification en elle-même,
- les caractéristiques d'usage des bitumes modifiés, en s'attachant essentiellement, dans le cas particulier du Brésil, aux risques d'orniérage, et aux risques de fissuration par fatigue thermique.

Mise en évidence de la modification

La comparaison des figures 1 et 8 montre nettement les modifications obtenues par addition de Coperflex TR 2040.

Dans le cas du bitume Réduc et pour des modules équivalents, dans la plage allant de 10^5 à 10^6 Pa, l'angle de phase est diminué d'environ 10° ; en outre, il reste sensiblement constant. Le bitume Réduc modifié aurait pour cette plage de module le comportement d'un corps parabolique. En effet, le module complexe d'un tel corps peut s'écrire :

$$E^* = K \omega^\alpha e^{i\pi\alpha/2} = |E^*| e^{i\pi\alpha/2}$$

ω étant la pulsation et α une constante comprise entre 0 et 1.

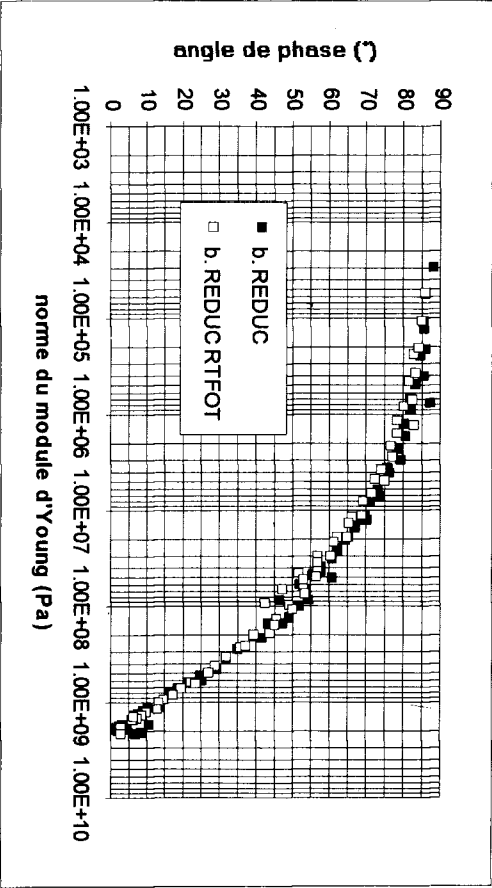


Fig. 3 -
Représentation de
Black du bitume
Réduc.

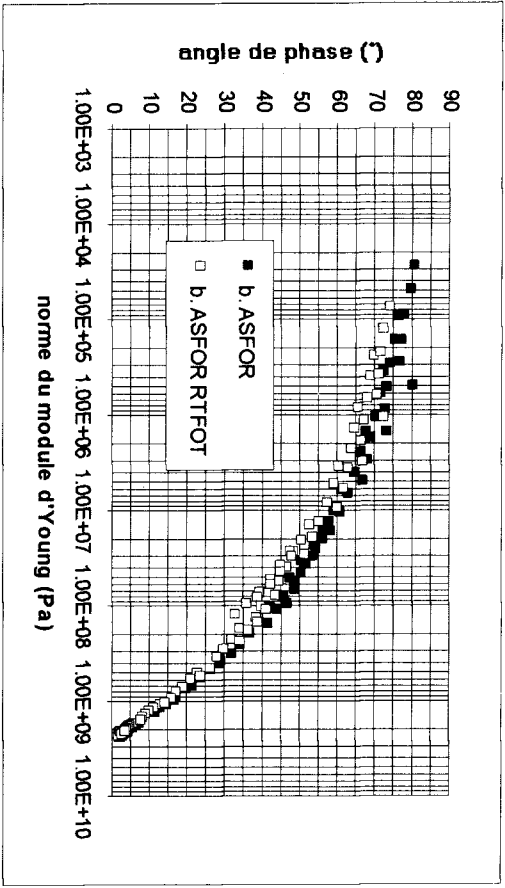


Fig. 4 -
Représentation de
Black du bitume
Asfor.

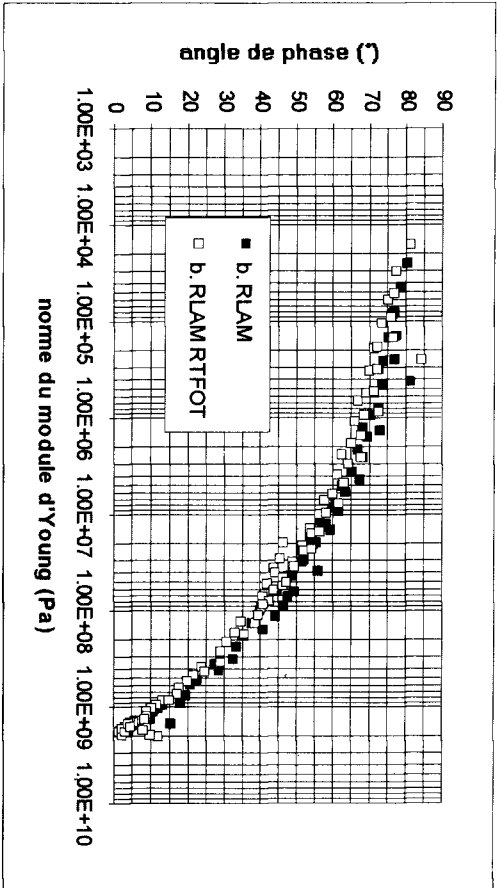
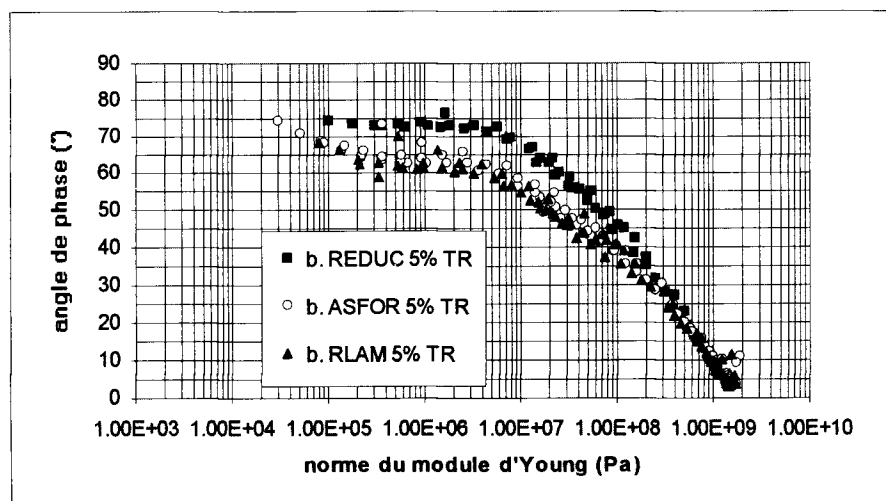
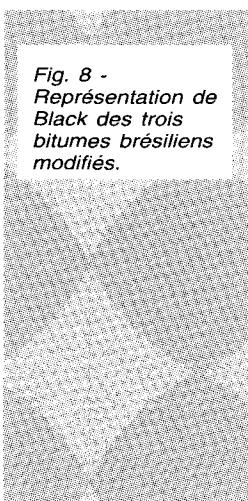
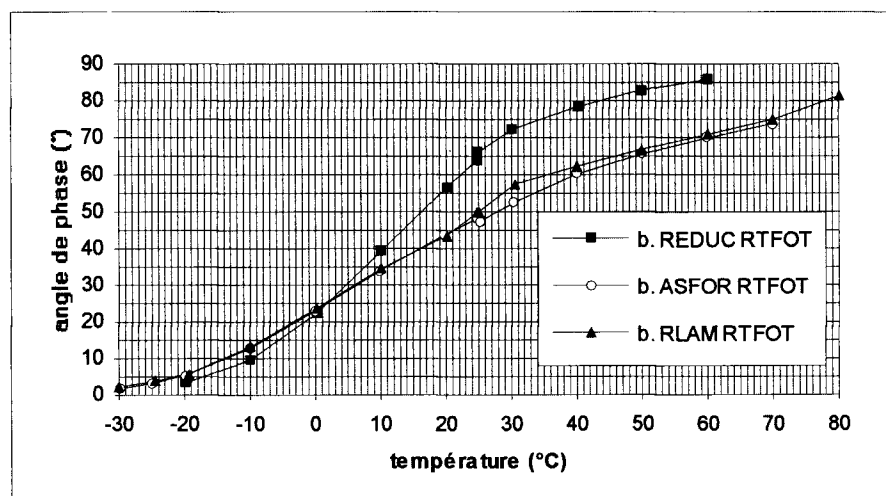
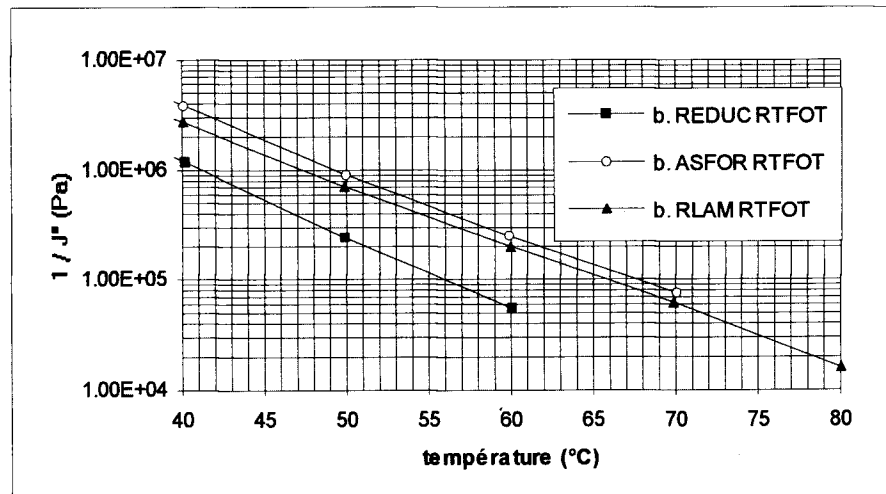


Fig. 5 -
Représentation de
Black du bitume
Rlam.



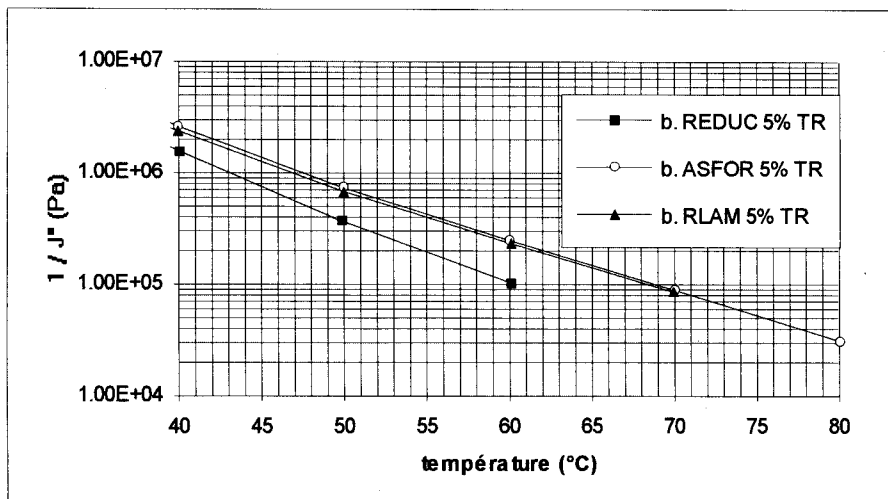


Fig. 9 -
Complaisance
complexe des trois
bitumes brésiliens
modifiés.

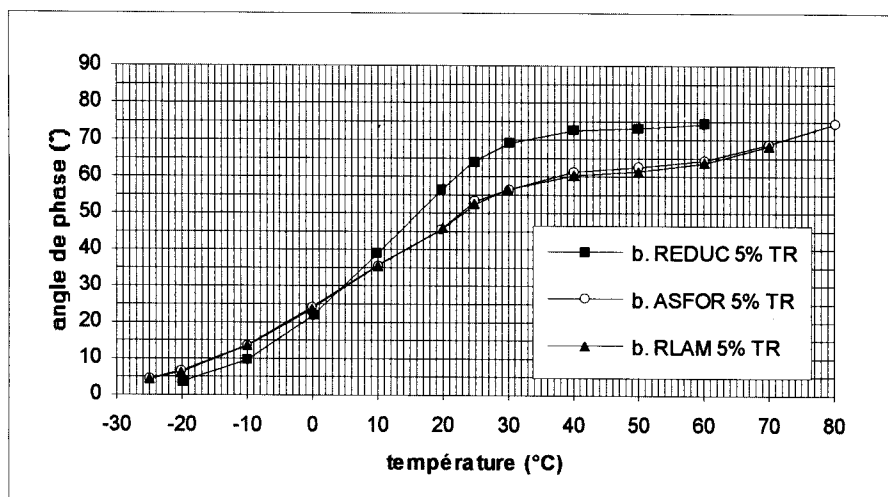


Fig. 10 -
Angle de phase
des trois bitumes
brésiliens modifiés.

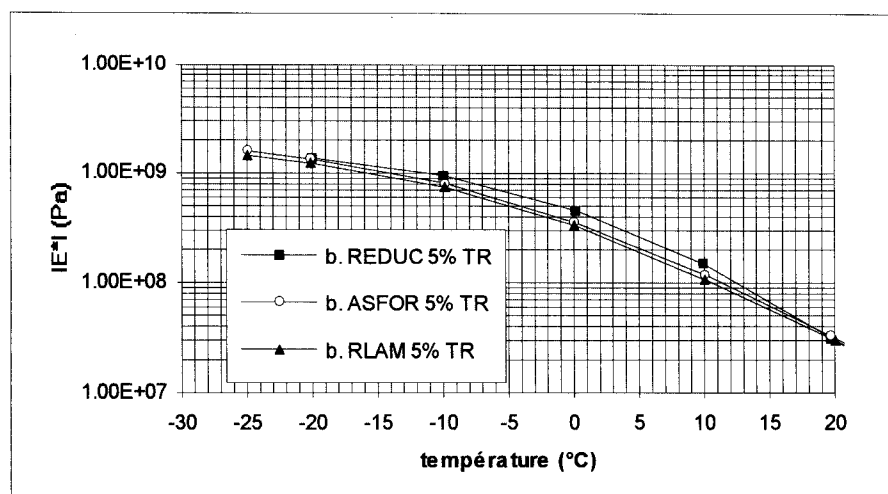


Fig. 11 -
Rigidité des trois
bitumes brésiliens
modifiés.

Cela entraîne :

$$m = d \log (|E^*|) / d \log f = d \log (|E^*|) / d \log \omega = \alpha \text{ et } \phi = \pi\alpha/2$$

L'addition de 5 % de Coperflex aux liants Asfor et Rlam provoque également une nette modification. Elle est toutefois moins spectaculaire que celle obtenue avec le bitume Réduc, à cause du caractère plus structuré des bitumes Asfor et Rlam. On peut noter, sans étonnement, que les liants Asfor et Rlam, peu différents, conduisent à des bitumes modifiés aux comportements assez semblables.

Cette évolution n'est pas que structurelle, comme le montre la comparaison des figures 2 et 9, car la partie imaginaire de la complaisance complexe diminue notablement. Au § *Complaisance complexe*, nous avons noté que $1/J''$ atteignait $3 \cdot 10^4$ Pa, à 7,8 Hz, sur les bitumes tels quels, pour :

- 59 et 60 °C en ce qui concerne le bitume Réduc,
- 68 et 69 °C en ce qui concerne les bitumes Asfor et Rlam.

Après modification, à ces mêmes températures et à 7,8 Hz, $1/J''$ arrive sensiblement à :

- 10^5 Pa pour le bitume Réduc, ce qui représente une multiplication par 3,3,
- $9 \cdot 10^4$ Pa pour les bitumes Asfor et Rlam, ce qui représente une multiplication par 3.

Remarques :

➤ De nombreux chercheurs, en particulier aux États-Unis, considèrent la modification comme efficace si $1/J''$ est multiplié par un nombre supérieur à 2,5. Dans cette hypothèse, l'addition de 5 % de Coperflex modifie efficacement les trois liants.

➤ Comme on pouvait s'y attendre, la modification du bitume Réduc, vue au travers du critère précédent, est plus importante que celles des deux autres bitumes.

Propriétés d'usage des bitumes modifiés

Résistance aux déformations permanentes

Au § *Complaisance complexe* on a montré que la borne destinée à limiter les risques d'orniérage se plaçait, pour les liants avant évolution, aux environs de $1/J'' = 3 \cdot 10^4$ Pa en traction-compression. L'examen de la figure 9 nous montre que cette valeur serait atteinte au-delà de :

- 70 °C pour le bitume Réduc modifié par 5 % de Coperflex,
- 80 °C pour les bitumes Asfor et Rlam modifiés par 5 % de Coperflex.

On note que la modification la plus importante, obtenue avec le bitume Réduc, ne conduit pas, *a priori*, au liant le plus résistant aux déformations permanentes.

Résistance à la fatigue thermique

La variation de l'angle de phase en fonction de la température est donnée sur la figure 10. À 7,8 Hz, un angle de 45° correspond à :

- 13 °C pour le bitume Réduc modifié,
- 19 °C pour les bitumes Asfor et Rlam modifiés.

Si l'on suppose une évolution au RTFOT sensiblement équivalente à celle des liants purs, soit environ :

- 4 °C pour le bitume Réduc modifié,
- 7 à 8 °C pour les bitumes Asfor et Rlam modifiés,

puis une évolution *in situ* de 10 °C maximum, comme sous le climat français, on arriverait à :

- 27 °C pour le bitume Réduc modifié,
- 36 à 37 °C pour les bitumes Asfor et Rlam modifiés.

Selon les critères définis pour la résistance à la fatigue thermique, les risques de fissuration sont minimes pour le bitume Réduc modifié, mais non négligeables pour les bitumes Asfor et Rlam modifiés sous un climat de type français.

Toutefois, ce type de raisonnement est extrêmement discutable, car il suppose :

- la validité des critères de fissuration sur les bitumes (actuellement en cours de vérification) et de leur extension aux bitumes modifiés,
- une évolution sensiblement identique, à l'enrobage et *in situ*, des bitumes et des bitumes modifiés correspondants.

Résistance à la fissuration à basse température

La figure 11 nous montre l'évolution de la rigidité des bitumes modifiés en fonction de la température entre -30 et 20 °C.

Dans les avis techniques sur les liants modifiés, on a implicitement considéré que la borne destinée à limiter les risques de fissuration à basse température se plaçait, pour les liants modifiés tels quels, aux environs de $|E^*| = 4 \cdot 10^8$ Pa en traction-compression à 7,8 Hz. Cette valeur serait atteinte à 1 °C pour le bitume Réduc modifié, et -2 °C pour les bitumes Asfor et Rlam modifiés.

La température donnant un angle de 27°, valeur correspondant à une pente m de 0,3, découle de la figure 10. Elle se situe à 3 °C pour le bitume Réduc modifié, et 2,5 °C pour les bitumes Asfor et Rlam modifiés.

Compte tenu de la correction déjà appliquée au § *Remarque*, cela correspondrait à des températures de la chaussée inférieures à -20°C , cas *a priori* peu fréquent au Brésil. On peut donc supposer que ces liants ne seront pas à l'origine de fissuration à basse température.

Si nous avons basé nos appréciations de la fragilité sur la transition mécanique correspondant au sommet de E'' à 7,8 Hz, la marge aurait été encore plus grande, car la température correspondante se place à :

- 3°C pour le bitume Réduc modifié,
- 11°C pour le bitume Asfor modifié,
- 10°C pour le bitume Rlam modifié.

Commodité d'emploi des bitumes modifiés

Les liants modifiés formulés dans cette étude sont biphasiques et peuvent présenter certains inconvénients, en particulier être sujet à des phénomènes de décantation. Outre les caractéristiques intrinsèques, il aurait été utile d'ajouter des critères permettant d'apprécier la commodité de mise en œuvre :

- commodité de stockage, ce qui implique soit une bonne conservation dans le temps de l'homogénéité, soit une remise en suspension aisée,
- facilité des transferts de masse,
- viscosité à la température préconisée d'enrobage.

Cette partie n'a pas été abordée parce qu'elle aurait nécessité une stricte définition des conditions de mise en œuvre :

- matériel disponible pour fabriquer, stocker et éventuellement remettre en suspension,

- distance entre l'unité de fabrication et le chantier,
- existence de stockages intermédiaires, etc.

Conclusions

Cette étude, sans faire appel à de nouveaux concepts, nous a permis de préciser expérimentalement un certain nombre d'éléments généralement admis concernant la formulation des liants modifiés par des polymères.

On a ainsi pu constater que les caractéristiques rhéologiques du bitume de base influaient de façon très importante sur celles du bitume modifié :

- deux bitumes aux comportements rhéologiques voisins (Asfor et Rlam), donnent naissance, par addition selon un processus déterminé d'une même quantité d'un polymère donné, à deux liants modifiés peu différents,
- deux bitumes aux comportements rhéologiques différents (Asfor et Réduc, par exemple), donnent naissance, dans les mêmes conditions, à deux liants modifiés différents.

La modification semble d'autant plus marquée que le liant de base est peu structuré, mou et susceptible. Toutefois, les modifications les plus importantes ne conduisant pas forcément aux liants modifiés les plus performants, le choix du bitume, du polymère et du dosage, doit s'effectuer en fonction des caractéristiques à atteindre et non de l'intensité de la modification.

Par ailleurs, cela implique que le bitume modifié soit comparé non pas à son bitume de base, mais au bitume que l'on aurait choisi en l'absence de possibilité de modification.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- | | |
|---|--|
| <p>[1] Norme AFNOR T65-001 (1992), Bitumes purs - Spécifications - déc.</p> <p>[2] RAMOND G., DUPERRAY B., PASTOR M., SUCH C. (1992), <i>Relations between the composition of bitumens and their rheological properties</i>, Theoretical and applied rheology, Proc. XIth international congress of rheology, Bruxelles, Elsevier, vol. 2, 1000 pages.</p> <p>[3] RAMOND G., PASTOR M., SUCH C., (1995) <i>Exploitation qualitative des mesures de module complexe, importance de la représentation de Black</i>, Séminaire Eurobitume, Bruxelles, Rapports et résumés.</p> | <p>[4] ANDERSON D.A., KENNEDY T.W. (1993), <i>Development of SHRP binder specification</i>, Proc. Asphalt Paving Technol., vol. 62, 481 pages.</p> <p>[5] <i>Standard specification for Performance Graded Asphalt Binder</i> (1993), AASHTO MP1 sept.</p> <p>[6] JOLIVET Y., MALOT M., RAMOND G., PASTOR M. (1994), Contribution des mesures rhéologiques sur liants à la prévision de l'orniérage en laboratoire, <i>Bull. liaison Labo. P. et Ch.</i>, 194, p.3.</p> <p>[7] JOLIVET Y., MALOT M., RAMOND G., PASTOR M. (1995), <i>Influence de la complaisance complexe</i></p> |
|---|--|

- des liants sur l'orniérage en laboratoire*, Séminaire Eurobitume, Bruxelles, Rapports et résumés.
- [8] ANDERSON D. A., CHRISTENSEN D.W., BAHIA H. (1991), *Physical properties of Asphalt Cement and the development of performance-related specifications*, Proc. Asphalt Paving Technol., vol. 60, 437 pages.
- [9] CHRISTENSEN D.W., ANDERSON D.A. (1992), *Interpretation of dynamic mechanical test data for paving grade asphalt cements*, Proc. Asphalt Paving Technol., vol. 61, 67 pages.
- [10] Commission générale des avis techniques (1995), *Guide technique pour l'établissement et l'instruction des demandes d'avis techniques*, protocole d'essais de module complexe sur liants bitumineux, avr.
- [11] MIGLIORI F., PASTOR M., RAMOND G., SUCH C. (1993), *Étude statistique sommaire de quelques cas de fissuration thermique*, Symposium Eurobitume, Stockholm, Rapports et résumés, 724 pages.

ABSTRACT

A study of the modification of three Brazilian bitumens

G. RAMOND, M. PASTOR, B. ALMEIDA

This study examines the possibilities of modifying some Brazilian bitumens by the incorporation of a polymer available in that country, and the changes thereby brought about in terms of improvement of the intrinsic characteristics of the modified binder.

Using conventional tests and dynamic rheology, the characteristics of the initial bitumens and how they are changed by mixing, and of the modified binders, were determined. The results were interpreted in terms of the detection and quantification of the modification and the in-service properties of the binders and modified binders.

The effect of the polymer was easily detected by comparison with Black's spaces, which revealed structural modifications reflected in greater rigidity at high temperatures in service, and a reduction in sensitivity.

More generally, the study revealed the importance of the choice of the initial bitumen.

This implies that the most marked changes are not necessarily the most effective, and that the formulation must be determined in function of the characteristics aimed at and not the degree of modification.

It also implies that the modified bitumen must not be compared with the initial bitumen, but with the binder which would have been chosen if there were no possibility of modification.

Facility of storage and bulk transfer was not taken into account, failing a knowledge of on-site equipment and conditions in Brazil, but convenience of use should be borne in mind in determining the formulation.