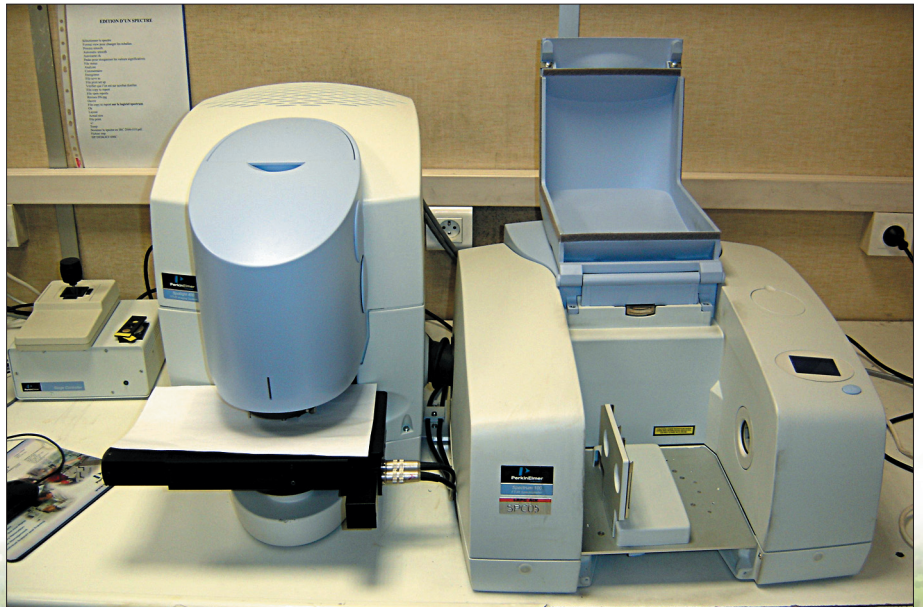


**techniques et méthodes**  
des laboratoires des ponts et chaussées



**Méthode d'essai des lpc n°69**

# **Identification et dosage des fonctions oxygénées présentes dans les liants bitumineux**

**Analyses par spectrométrie infrarouge  
à transformée de Fourier**

Conformément à la note du 04/07/2014 de la direction générale de l'Ifsttar précisant la politique de diffusion des ouvrages parus dans les collections éditées par l'Institut, la reproduction de cet ouvrage est autorisée selon les termes de la licence CC BY-NC-ND. Cette licence autorise la redistribution non commerciale de copies identiques à l'original. Dans ce cadre, cet ouvrage peut être copié, distribué et communiqué par tous moyens et sous tous formats.



Attribution — Vous devez créditer l'Oeuvre et intégrer un lien vers la licence. Vous devez indiquer ces informations par tous les moyens possibles mais vous ne pouvez pas suggérer que l'Ifsttar vous soutient ou soutient la façon dont vous avez utilisé son Oeuvre.



Pas d'Utilisation Commerciale — Vous n'êtes pas autorisé à faire un usage commercial de cette Oeuvre, tout ou partie du matériel la composant.



Pas de modifications — Dans le cas où vous effectuez une adaptation, que vous transformez, ou créez à partir du matériel composant l'Oeuvre originale (par exemple, une traduction, etc.), vous n'êtes pas autorisé à distribuer ou mettre à disposition l'Oeuvre modifiée.

## Le patrimoine scientifique de l'Ifsttar

Le libre accès à l'information scientifique est aujourd'hui devenu essentiel pour favoriser la circulation du savoir et pour contribuer à l'innovation et au développement socio-économique. Pour que les résultats des recherches soient plus largement diffusés, lus et utilisés pour de nouveaux travaux, l'Ifsttar a entrepris la numérisation et la mise en ligne de son fonds documentaire. Ainsi, en complément des ouvrages disponibles à la vente, certaines références des collections de l'INRETS et du LCPC sont dès à présent mises à disposition en téléchargement gratuit selon les termes de la licence Creative Commons CC BY-NC-ND.

Le service Politique éditoriale scientifique et technique de l'Ifsttar diffuse différentes collections qui sont le reflet des recherches menées par l'institut :

- Les collections de l'INRETS, Actes
- Les collections de l'INRETS, Outils et Méthodes
- Les collections de l'INRETS, Recherches
- Les collections de l'INRETS, Synthèses
- Les collections du LCPC, Actes
- Les collections du LCPC, Etudes et recherches des laboratoires des ponts et chaussées
- Les collections du LCPC, Rapport de recherche des laboratoires des ponts et chaussées
- Les collections du LCPC, Techniques et méthodes des laboratoires des ponts et chaussées, Guide technique
- Les collections du LCPC, Techniques et méthodes des laboratoires des ponts et chaussées, Méthode d'essai



Institut Français des Sciences et Techniques des Réseaux,  
de l'Aménagement et des Transports  
14-20 Boulevard Newton, Cité Descartes, Champs sur Marne  
F-77447 Marne la Vallée Cedex 2

Contact : [diffusion-publications@ifsttar.fr](mailto:diffusion-publications@ifsttar.fr)

[www.ifsttar.fr](http://www.ifsttar.fr)





**Identification et dosage  
des fonctions oxygénées présentes  
dans les liants bitumineux**

**Analyses par spectrométrie infrarouge  
à transformée de Fourier**

**Méthode d'essai n° 69**

**Juillet 2010**



Laboratoire Central des Ponts et Chaussées  
58, boulevard Lefebvre - 75732 Paris Cedex 15

Ce document a été rédigé par :

- Virginie MOUILLET, Directrice de recherche, service Chimie  
(Laboratoire Régional des Ponts et Chaussées d'Aix-en-Provence),
- Fabienne FARCAS, Directrice de recherche, division Physico-chimie des matériaux  
(Laboratoire Central des Ponts et Chaussées),
- Valérie BATTAGLIA, Technicienne supérieure, service Chimie  
(Laboratoire Régional des Ponts et Chaussées d'Aix-en-Provence),
- Stanislas BESSON, Technicien supérieur, division Physico-chimie des matériaux  
(Laboratoire Central des Ponts et Chaussées),
- Cédric PETITEAU, Technicien supérieur principal,  
division Structure et Matériaux pour les Infrastructures de Transport  
(Laboratoire Central des Ponts et Chaussées),
- Frank LE CUNFF, Technicien supérieur en chef, unité Techniques Routières Durables  
(Laboratoire Régional des Ponts et Chaussées de Saint-Brieuc)

Ce document est disponible au :

**Laboratoire Central des Ponts et Chaussées**

DISTC-Diffusion des éditions

58, boulevard Lefebvre

F-75732 Paris Cedex 15

Téléphone : 01 40 43 50 20

Télécopie : 01 40 43 54 95

Internet : <http://www.lcpc.fr>

Prix : **15 Euros HT**

En couverture :

Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier avec accessoire d'imagerie infrarouge.

Ce document est propriété du Laboratoire Central des Ponts et Chaussées et ne peut être reproduit, même partiellement, sans l'autorisation de son Directeur général (ou de ses représentants autorisés)

© 2010 - LCPC

ISBN 978-2-7208-2537-8

CrossRef 10.3829/me-me69-fr

1.	<b>OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION</b>	5
2.	<b>PRINCIPE</b>	5
3.	<b>PRODUITS CHIMIQUES</b>	6
4.	<b>APPAREILLAGES</b>	7
	4.1. Appareillage pour la spectrométrie IRTF	7
	4.2. Divers	7
5.	<b>MODE OPÉRATOIRE</b>	7
	5.1. Préparation des échantillons et enregistrement des spectres	7
	5.2. Quantification des espèces oxygénées	7
6.	<b>CALCULS ET EXPRESSION DES RÉSULTATS</b>	8
7.	<b>REPRODUCTIBILITÉ</b>	8
8.	<b>PROCÈS-VERBAL</b>	9
9.	<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	9



## 1. Objet et domaine d'application

Le présent mode opératoire décrit une méthode de dosage des espèces oxygénées présentes dans les liants bitumineux aux différents stades de vieillissement par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

## 2. Principe

Le dosage des fonctions oxygénées présentes dans les liants bitumineux est effectué par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en mode transmission, pour lequel l'échantillon est étalé sous forme de film sur une lamelle transparente aux rayonnements infrarouges (CsI, KBr, NaCl, ...)\*. Cette technique d'analyse a été choisie en raison de sa sensibilité, de sa facilité d'utilisation et de sa versatilité.

Après enregistrement du spectre IRTF du liant, la teneur en espèces oxygénées est déterminée par mesure de la surface des bandes d'absorption caractéristiques, plutôt que par mesure des hauteurs, afin d'intégrer globalement plusieurs vibrations de même type\*\* (par exemple, les vibrations C=O esters, acides, cétones, lactones, entre 1800 et 1635 cm<sup>-1</sup>).

Les conséquences du vieillissement des liants bitumineux par oxydation en termes d'espèces formées étant maintenant bien connues, seules les fonctions carbonyles (CO présentant une bande d'absorption infrarouge caractéristique vers 1700 cm<sup>-1</sup>) et sulfoxydes (SO présentant une bande d'absorption infrarouge caractéristique vers 1030 cm<sup>-1</sup>) sont prises en compte.

L'intégration des bandes d'absorption infrarouge conduit à des données permettant l'analyse quantitative et semi-quantitative de la composition chimique des échantillons analysés. Cette démarche s'appuie sur la loi de Beer-Lambert reliant l'intensité d'une bande à la concentration de l'espèce étudiée dans l'échantillon :

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

avec A = absorbance de la bande d'absorption,  
ε = coefficient d'extinction spécifique de la bande,  
c = concentration de l'espèce considérée,  
l = trajet optique (épaisseur de la préparation).

\* Il est à noter que le dosage des fonctions oxygénées peut également être fait en mode de réflexion totale atténuée (ATR) pour lequel l'échantillon est déposé directement sur un cristal de réflexion.

\*\* Les possibilités de traitement du signal (dérivés, déconvolution, simulation) permettent de détecter les composantes de telles bandes.



Cependant, si l'application de cette relation pour une exploitation quantitative des données infrarouges n'est pas problématique dans le cas de composés simples, il n'en va pas de même pour les systèmes chimiques plus complexes, tels les liants bitumineux, pour lesquels il est souvent difficile de :

- ❶ déterminer le trajet optique (épaisseur de la préparation),
- ❷ d'accéder aux données relatives aux coefficients d'extinction ( $\epsilon$ ) spécifiques à chaque bande d'absorption caractéristique des divers groupements fonctionnels (ces  $\epsilon$  dépendant du groupement chimique considéré, de l'environnement électronique du groupement et de la nature de l'échantillon lui-même).

Afin d'éliminer ces problèmes liés à la détermination du trajet optique et des 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, appelée analyse infrarouge semi-quantitative permet de négliger l'épaisseur de l'échantillon.

En considérant deux groupes fonctionnels A et B, le rapport des aires des bandes infrarouges correspondantes se définit, à partir de la loi de Beer-Lambert, comme fonction du rapport des concentrations des deux espèces considérées, au facteur près du rapport des deux coefficients d'extinction.

$$\text{Aire (A) / Aire (B)} = \epsilon(\text{A}) / \epsilon(\text{B}) \cdot \text{C(A) / C(B)}$$

En supposant que la variation du rapport  $\epsilon(\text{A}) / \epsilon(\text{B})$  est négligeable au sein d'une même famille d'échantillons (par exemple, d'un liant bitumineux à un autre), les rapports d'aires peuvent donc être comparés relativement d'un spectre à un autre, afin de caractériser l'évolution du rapport des concentrations.

En supposant que les groupements éthylène ( $\text{CH}_2$ ) à  $1460 \text{ cm}^{-1}$  et méthyle ( $\text{CH}_3$ ) à  $1375 \text{ cm}^{-1}$  ne sont pas significativement modifiés par l'oxydation des liants, les quantités de fonctions oxygénées sont déterminées de façon semi-quantitative en calculant les deux indices structuraux suivants :

➤ **Indice Carbonyle :**

$$I_{CO} = \frac{\text{Aire centrée autour de } 1700 \text{ cm}^{-1}}{\text{Aire centrée autour de } 1460 \text{ cm}^{-1} + \text{Aire centrée autour de } 1375 \text{ cm}^{-1}}$$

➤ **Indice Sulfoxyde :**

$$I_{SO} = \frac{\text{Aire centrée autour de } 1030 \text{ cm}^{-1}}{\text{Aire centrée autour de } 1460 \text{ cm}^{-1} + \text{Aire centrée autour de } 1375 \text{ cm}^{-1}}$$

### 3. Produits chimiques

Dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) qualité « spectrosol ».

## 4. Appareillages

### 4.1. Appareillage pour la spectrométrie IRTF

- Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (domaine spectral minimal :  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $600\text{ cm}^{-1}$ ).
- Un logiciel d'acquisition et de traitement des spectres infrarouges permettant de déterminer les surfaces des bandes d'absorption.
- Une lamelle transparente aux rayons infrarouges dans le domaine spectral de l'étude (d'iodure de césium (CsI), de bromure de potassium (KBr) ou de chlorure de sodium (NaCl) par exemple).

### 4.2. Divers

- Une étuve réglable dans une plage de température de  $80\text{ °C}$  à  $180\text{ °C}$ .
- Une balance précise à  $0,1\text{ mg}$ .
- Petit matériel de laboratoire (plaques chauffantes, verrerie, spatules, etc.).

## 5. Mode opératoire

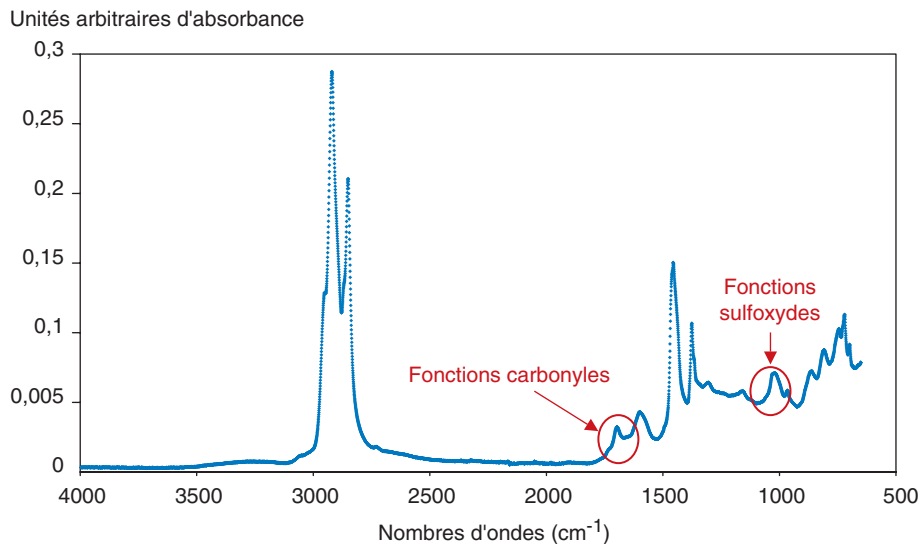
### 5.1. Préparation des échantillons et enregistrement des spectres

L'échantillon de bitume est préparé selon la norme NF EN 12594 « Bitumes et liants bitumineux – Préparation des échantillons d'essai » : le liant est chauffé à une température suffisamment élevée pour en abaisser sa viscosité puis celui-ci est homogénéisé à l'aide d'une spatule. Le dosage des fonctions oxygénées est effectué par spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) en mode transmission, avec deux possibilités de préparation des échantillons :

- ① une goutte de liant chaud est déposée sur une lame transparente au rayonnement infrarouge (KBr, NaCl ou CsI) puis étalée à l'aide d'une spatule de sorte à obtenir un film d'échantillon transparent aux rayons infrarouges ;
- ② une solution de liant dans du dichlorométhane qualité « spectrosol » est préparée à une concentration de  $30\text{ g/L}$  à partir d'une prise d'essai de  $100\text{ mg}$  [Pieri, 1994] ou à une concentration de  $170\text{ g/L}$  à partir d'une prise d'essai de  $500\text{ mg}$  [Durrieu, 2004]. Ces solutions sont ensuite directement utilisées pour être analysées en spectrométrie IRTF selon la « technique de la lame sèche » [Smith, 1966], consistant à déposer une certaine quantité de solution ( $25\text{ }\mu\text{L}$ ) sur une lamelle infrarouge (KBr, NaCl ou CsI) puis à évaporer le solvant afin d'obtenir un film mince homogène d'échantillon transparent aux rayons infrarouges. L'évaporation totale du dichlorométhane est vérifiée par l'absence de la bande infrarouge à  $1265\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre IRTF. En mode transmission, les spectres sont enregistrés entre  $4000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  avec une accumulation de 32 spectres et une résolution de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

### 5.2. Quantification des espèces oxygénées

Le spectre de liant obtenu comporte deux bandes d'absorption caractéristiques des principaux groupements fonctionnels oxygénés : les fonctions carbonyles ( $\text{C}=\text{O}$ ) autour de  $1700\text{ cm}^{-1}$  et les fonctions sulfoxydes ( $\text{S}=\text{O}$ ) autour de  $1030\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 1).



**Figure 1**

*Spectre IRTF d'un bitume routier.*

## 6. Calculs et expression des résultats

Indiquer la teneur moyenne sur trois déterminations exprimée en pourcentage (%) à une décimale.

➤ **Teneur en Carbonyle :**

$$\text{CO (\%)} = 100 \times I_{\text{CO}} = 100 \times \frac{\text{Aire centrée autour de } 1700 \text{ cm}^{-1}}{\text{Aire centrée autour de } 1460 \text{ cm}^{-1} + \text{Aire centrée autour de } 1375 \text{ cm}^{-1}}$$

➤ **Teneur en Sulfoxyde :**

$$\text{SO (\%)} = 100 \times I_{\text{SO}} = 100 \times \frac{\text{Aire centrée autour de } 1030 \text{ cm}^{-1}}{\text{Aire centrée autour de } 1460 \text{ cm}^{-1} + \text{Aire centrée autour de } 1375 \text{ cm}^{-1}}$$

## 7. Reproductibilité

• *Teneur en Carbonyle*

À partir des résultats obtenus dans quatre laboratoires chacun ayant réalisé cinq déterminations, l'écart type de reproductibilité (R) du dosage d'une fonction carbonyle est de 1,3.

### • *Teneur en Sulfoxyde*

À partir des résultats obtenus dans quatre laboratoires chacun ayant réalisé cinq déterminations, l'écart type de reproductibilité (R) du dosage d'une fonction sulfoxyde est de 1,2.

## 8. Procès-verbal

Le rapport d'essai doit au moins contenir les informations suivantes :

- le nom ou le code des échantillons avec toutes les informations se rapportant à son marquage,
- les coordonnées de la personne ou de l'organisme qui a demandé les essais,
- la date de la demande et de la réception des échantillons,
- le nom du laboratoire réalisant les essais,
- la date des essais,
- la méthode d'identification utilisée,
- les teneurs en fonctions carbonyles et/ou sulfoxydes exprimées en pourcentage,
- les conditions d'analyses si elles sont différentes de celles décrites dans cette méthode d'essai.

## 9. Références bibliographiques

AFNOR Norme NF EN 12594, *Bitumes et liants bitumineux – Préparation des échantillons d'essai*, juin 2007.

DOUMENQ P., GUILIANO M., MILLE G., KISTER J., *Approche méthodologique directe et continue du processus d'oxydation des bitumes par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier*, Anal. Chim. Acta, 1991, n° 242, pp. 137-41.

LAMONTAGNE J., *Vieillessement des bitumes modifiés polymères à usage routier par simulations et techniques spectroscopiques*, Thèse de l'Université d'Aix-Marseille III, 2002, 238 p.

MOUILLET V., *Spectroscopies des liants routiers : nouvelles approches macroscopique et microscopique*, Thèse de l'Université d'Aix-Marseille III, 1998, 283 p.

PIERI N., *Étude du vieillissement simulé et in situ des bitumes routiers par IRTF et Fluorescence UV en mode Excitation-Emission Synchrones*, Thèse de l'Université d'Aix-Marseille III, 1994, 214 p.

PIERI N., PLANCHE J. P., KISTER J., *Caractérisation structurale des bitumes routiers par IRTF et fluorescence UV en mode excitation-émission synchrones*, Analysis, 1996, n°24, pp. 113-122.

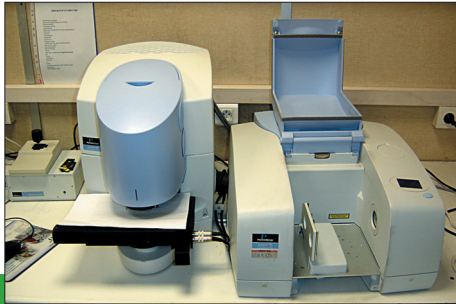
RUAU O., *Applications de la microspectroscopie IRTF en modes transmission et réflexion spéculaire à la caractérisation chimique des matières organiques*, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1996, 319 p.

SMITH C. D., SCHUETZ C. C., HODGSON R. S., *Relationship between chemical structures and weatherability of coating asphalts as shown by infrared absorption spectroscopy*, I. & EC. Product Research and Development, vol. 5, (2), june 1966.

WITIER P., DORMAL G., *Identification et dosage des polymères présents dans les liants bitumineux modifiés - Analyses par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier et chromatographie d'exclusion stérique*, Mode opératoire interne LCPC – service chimie, mars 1994.



Document publié par le LCPC	sous le numéro C1502537
Conception et réalisation	LCPC-DISTC, Marie-Christine Pautré
Infographie	LCPC-DISTC, Philippe Caquelard
Impression	Jouve N°
Dépôt légal	3e trimestre 2010



Les bitumes routiers subissent lors de leur « cycle de vie » des réactions de vieillissement qui se traduisent par un durcissement du matériau. Ce vieillissement, principalement dû à l'oxydation des structures chimiques, en présence de l'oxygène de l'air, est irréversible et peut se produire à différentes températures et périodes, durant le malaxage avec les granulats, lors de la pose de l'enrobé ainsi que lors de la vie utile du revêtement routier. La conséquence de ce phénomène est une modification de la constitution chimique du bitume par augmentation de la teneur en groupements polaires à base d'oxygène (cétones, sulfoxydes, acides, alcools). Le suivi de ces transformations chimiques induites au sein des bitumes est réalisé par la technique analytique de spectroscopie infrarouge renseignant sur la nature et la concentration des groupements fonctionnels et structuraux présents. Cette méthode d'essai se propose donc d'identifier et de doser les espèces oxygénées présentes dans les liants bitumineux par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en utilisant une approche semi-quantitative basée sur le calcul de deux indices relatifs aux fonctions carbonyles et sulfoxydes.

The road bitumen undergoes, during their service life, an ageing process that leads to a material's hardening. This ageing, mainly due to the oxidation of the bitumen chemical structures, in the presence of the air oxygen, is irreversible and can occur at different temperatures and periods, during the aggregates coating, the laying of the bituminous material and during the road service life. The result of this phenomenon is a modification of the chemical composition by an increase of polar functions content containing oxygen (ketones, sulfoxides, acids, alcohols). The monitoring of these bituminous binder's chemical changes is performed using the analytical technique of infrared spectroscopy which gives information on the nature and the content of existing functional and structural groups. For this purpose, the present test method aims at identifying and quantifying the bituminous binder's oxygenated species by Fourier Transform InfraRed spectroscopy using a semi-quantitative approach based on the definition of two indexes related to carbonyles and sulfoxydes functions.