



République Algérienne Démocratique et
Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de
La Recherche Scientifique
Université de Ghardaïa



Incubateur d'entreprises pour l'Université de
Ghardaïa

Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des procédés

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de
MASTER en Génie chimique dans le cadre de l'Arrêt Ministériel 1275
Certificat de fin d'études - Institution émergente / Brevet d'invention

Thème:

**Produit naturel pour l'amélioration de la
stabilité de stockage des bitumes modifiés
(Entreprise LTPS- Ghardaïa)**

Présenté par:

BOUDABIA Hadjer

MOULAY LAKHDAR Selsabil

Sous la supervision du:

Dr.Touaiti Farid

Année universitaire 2022/2023



Dédicace:

À ma mère

À mon père

À tous les professeurs et enseignants

À tous mes frères et ma sœur

À mon meilleur amie "Selsabil"

*À tous mes amis et collègues sans
exception.*

*À tous ceux qui, par un mot, m'ont
donné la force de continuer*

Boudabia Hadjer





Dédicace:

Je dédie ce modeste travail:

À Ma mère et mon père

Mes sœurs et mon frère

Mon cher amie "Kadjer "

Mon encadreur Mes collègues et

mes amies Sans exception

Moulay Lakhdar Selsabil



Remerciement:

Tout d'abord, nous exprimons notre gratitude à Allah, le Tout-Puissant, pour nous avoir accordé le courage, la volonté, la patience et la santé tout au long de nos années d'étude, et grâce à Lui, ce travail a pu être réalisé.

*Nous tenons à adresser nos vifs remerciements à notre encadreur **Dr Touaiti Farid**, qui nous a soutenus tout au long de ce travail. Sa compétence, sa disponibilité, sa gentillesse et son dévouement ont été un soutien précieux pour la réalisation de ce travail.*

Nous souhaitons également remercier chaleureusement l'ensemble du personnel du laboratoire des Travaux Publics du Sud, LTPS-Ghardaïa, pour avoir facilité la réalisation d'une grande partie de nos recherches dans un cadre professionnel excellent.

*Nos remerciements vont également à **M. Amieur Nacer, M. Boucherba Mohamed, M. Bellaouar Ibrahim** et **M. Bakouch Ibrahim**, qui nous ont permis de mener des expériences et des analyses pour nos travaux au sein du LTPS.*

*Nous exprimons nos sincères remerciements à Madame **Zebiri Ikram** d'avoir accepté d'être présidente du jury pour évaluer ce travail. Nous remercions également les enseignants Monsieur **Krimat Mohamed** et Monsieur **Fekhar Bahmed** d'avoir consacré leur précieux temps à l'examen de ce manuscrit.*

Nous tenons également à remercier les responsables du laboratoire SNV à l'université de Ghardaïa d'avoir accepté de réaliser l'extraction des huiles essentielles.

Nos remerciements vont également à tous les enseignants qui nous ont prodigué leur enseignement au cours de notre cursus de licence et de master.

Nous souhaitons également adresser nos remerciements à nos parents, à nos frères et sœurs, à nos amis et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

QU'ALLAH VOUS BENISSE

Liste des abréviations:

BMP : Bitume Modifié par polymères.

LTPS: Laboratoire des travaux publics du sud.

EPE: Entreprise Publique Economique.

C/H: Rapport atomique entre carbone et hydrogène.

ppm : Parties par million massique.

SBS : Styrène- butadiène- styrène.

EVA: Ethylène Vinyle Acétate.

LDPE/HDPE: Polyéthylène basse et haute densité.

NR : Caoutchouc naturel.

SBR: Styrène-Butadiène Rubber.

HE: Huile essentielle.

L-L: Liquide- liquide.

ρ : Masse volumique.

TBA : Température du Point de ramollissement « méthode billes et anneaux ».

DSC: Analyse calorimétrique différentielle.

Résumé

La modification du bitume avec un polymère largement connue sous le nom de bitume modifié par des polymères (BMP), exige que le polymère soit incorporé et bien dispersé dans la matrice bitumineuse à l'aide des interactions physiques ou liaisons chimiques. L'utilisation du BMP est limitée à l'échelle industrielle due à la séparation de phase entre le polymère incorporé et bitume qui est la phase majeure durant le stockage. Ce travail a pour but d'étudier ce problème dans le bitume modifié par le caoutchouc (SBR) et proposer une solution acceptable.

La stratégie adopter dans cette étude est d'utiliser les huiles aromatiques (Aniline, huile essentielle de Cannelle et huile essentielle de Clou de Girofle) comme additif pour améliorer la compatibilité chimique entre le SBR et le bitume (40/50). Le résultat obtenu à travers les analyses de température de ramollissement (TBA) et la Transition thermique (DSC) démontré le potentielle de l'utilisation de ces huiles pour résoudre le problème de stabilité au stockage.

Les mots clés: bitume, bitume modifié, malaxage, SBR, stabilité, polymère, TBA

Abstract

Modifying bitumen with a polymer widely known as polymer modified bitumen (BMP), requires that the polymer be incorporated and well dispersed in the bituminous matrix through physical interactions or chemical bonds. The use of BMP is limited on an industrial scale due to the phase separation between the incorporated polymer and bitumen which is the major phase during storage. This work aims to study this problem in rubber modified bitumen (SBR) and propose an acceptable solution.

The strategy adopted in this study is to use aromatic oils (Aniline, Cinnamon essential oil and Clue de Clove essential oil) as an additive to improve the chemical compatibility between SBR and bitumen (40/50). The result obtained through the softening temperature (TBA) and thermal transition (DSC) analyzes demonstrated the potential of using these oils to solve the problem of storage stability.

Keywords: bitumen, modified bitumen, mixing, SBR, stability, polymer, TBA

ملخص:

يتطلب تعديل البيتومين ببوليمر المعروف على نطاق واسع باسم البيتومين المعدل بالبوليمر (BMP) أن يتم دمج البوليمر وتوزيعه بشكل جيد في كتلة البيتومين من خلال التجانس الفيزيائي أو الروابط الكيميائية. استخدام BMP محدود على نطاق صناعي بسبب الانفصال الناتج بين البوليمر المدمج والبيتومين وهو في مرحلة التخزين. يهدف هذا العمل إلى دراسة هذه المشكلة في البيتومين المعدل بالمطاط (SBR) واقتراح حل مقبول.

الاستراتيجية المعتمدة في هذه الدراسة هي استخدام الزيوت العطرية (الأنيولين وزيت القرفة وزيت القرنفل) كإضافة لتحسين التوافق الكيميائي بين SBR والبيتومين (50/40). أظهرت النتيجة التي تم الحصول عليها من خلال تحليلات درجة حرارة التليين (TBA) والانتقال الحراري (DSC) إمكانية استخدام هذه الزيوت لحل مشكلة استقرار التخزين.

الكلمات الرئيسية: الزيت، الزيت المعدل، الخلط، SBR، الاستقرار، البوليمر، TBA

Liste des figures :

CHAPITRE I : Présentation de l'entreprise		Page
Figure I .1 : Laboratoire des Travaux Publique de Sud (LTPS)		3
Figure I .2 : La Structure des Laboratoires de LTPS		4
CHAPITE II: Bitumes		
Figure II.1: Bitume.....		8
Figure II.2:Principe de fabrication des bitumes		9
Figure II.3: Structure hypothétique des asphaltènes des bitumes.....		11
Figure II.4: Structure pour la fraction saturée des bitumes.....		12
Figure II.5: Structure pour la fraction aromatique des bitumes.....		12
Figure II.6: Structure pour la fraction des résines des bitumes		13
Figure II.7: Schéma de séparation chimique des constituants du bitume.....		13
CHAPITRE III : Bitumes modifiés par polymère		
Figure III.1: Travailleur appliquant un PMB en revêtement imperméable à un toit.....		20
Figure III.2: Molécule de caoutchouc naturel.....		21
Figure III.3 : Mécanismes de la dispersion d'un copolymère dans le bitume		23
Figure III.4: Microstructure d'un bitume-polymère.....		25
CHAPITRE IV : Matériaux et Méthodes		
Figure IV.1: Échantillon de bitume pur 40/50.....		29
Figure IV.2: Poudre de caoutchouc (SBR) et sa structure chimique.....		30
Figure IV.3 : Formule chimique de l'aniline.....		30
Figure IV.4 : Plante de clou de girofle.....		32
Figure IV.5 :La composition d'huile essentielle des clous de girofle.....		32
Figure IV.6 : Étapes de l'extraction par hydrodistillation.....		33
Figure IV.7 : Étapes de l'extraction L-L.....		34
Figure IV.8: Évaporateur rotative.....		34
Figure IV.9: La plante et l'huile essentielle (HE) de cannelle.....		35

Figure IV.10: Mode opératoire de la modification.....	37
Figure IV.11: Appareillage de modification (Malaxeur).....	38
Figure IV.12: Étapes de test TBA.....	41
Figure IV.13: Principe de la DSC.....	42
Chapitre V : Résultats et discussion	
Figure V.1: L'huile essentielle de clou de girofle.....	45
Figure V.2: Evaluations de la stabilité au stockage des bitumes modifiés	47
Figure V.3: Les graphes de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	52

Liste des tableaux :

CHAPITRE II : Bitumes	Page
Tableau II.1: Analyse élémentaire des bitumes issus du traitement du brut pétrolier	14
Tableau II.2: Motifs hydrocarbonés composant la molécule de bitume.....	14
Tableau II.3: Composition chimique des bitumes 40/50 selon certains chercheurs algériens	15
CHAPITRE IV : Matériaux utilisés et Méthodes d'essais	
Tableau IV.1: Propriétés physiques de l'aniline.....	31
Tableau IV.2: Les différentes masses des matériaux.....	36
CHAPITRE V: Résultats et discussion	
Tableau V.1: Les résultats des températures de Ramollissement (NF EN 1427).....	47

Table des matières:

Dédicace.....	X
Dédicace.....	X
Remercîment	X
Liste des abréviations.....	X
Résumé/Abstract/ملخص.....	X
Liste des figures.....	X
Liste des tableaux.....	X
Table des matières.....	X
Introduction générale.....	2
CHAPITRE I : Présentation de l'entreprise	
I .1.Historique.....	3
I .2.Dénomination.....	3
I .3.Informations juridique- laboratoire des travaux publics du sud, Spa.....	4
I .4. Domaine d'activité.....	4
I .5.Activité de laboratoire.....	4
I .6.Champ d'action.....	5
I .7.CONTACT.....	6
CHAPITRE II : Bitumes	
II.1.Introduction.....	7
II.2.Définition du bitume.....	8
II.3.Origine et fabrication du bitume.....	9
II.3.1Distillation.....	9
II.3.2.Le soufflage	10
II.3.3.Désasphaltage.....	10
II.3.4.Le craquage.....	10
II.4. structure et composition chimique du bitume.....	11
II.4.1. Structure des bitumes.....	11
II.4.2. Composition chimique des bitumes.....	14
II.5.Les types des bitumes.....	15
II.5.1.Les bitumes purs.....	15
II. 5.2Bitumes fluidifiés (Les cut-backs).....	15

II. 5.3 Emulsions de bitume	16
II. 5.4. Bitumes modifiés	16
II.5.5 Bitumes fluxés.....	16
II.6. Conclusion.....	16

CHAPITRE III : Bitumes modifiés par polymère

III.1. Introduction.....	19
III.2. Objectif de modification.....	19
III.3. Les polymères utilisés pour la modification.....	20
III.4. Mécanisme de la modification.....	22
III.5. Procédés de modification.....	23
III.5.1. Procédé humide « Wet Process».....	23
III.5. 2. Procédé sec «Dry Process».....	24
III.6. Stabilité de stockage.....	24
III.7. Domaine d'utilisation des bitumes modifiés.....	25
III.8. Conclusion.....	26

CHAPITRE IV : Matériaux et Méthodes

IV.1 Introduction.....	29
IV.2 Matériaux.....	29
IV.2.1 Bitume.....	29
IV.2.2 Polymère.....	30
IV.2.3. Les additifs.....	30
IV.2.3.1. Aniline.....	30
IV.2.3.2. Huile essentielle de clou de girofle.....	32
IV.2.3.3. Huile essentielle de cannelle.....	35
IV.3. Méthodes.....	35
IV.3.1 Préparation des formulations.....	35
IV.4. Méthode de Caractérisations.....	38
IV.4.1 Température de ramollissement par bille et anneau (NF EN 1427).....	39
IV.4.2. Structure par transition thermique DSC.....	42
IV.4.2.1. Définition.....	42
IV.4.2.2. Principe de l'appareil.....	42
IV.5. Conclusion.....	43

CHAPITRE V: Résultats et discussion

V .1.Introduction.....	45
V .2.Les huiles essentielles.....	45
V.3. La stabilité des bitumes modifiés.....	46
V.3.1.Caractérisation des bitumes modifiés + additif	46
V.3.1.1.Influence des additifs sur la stabilité de stockage des bitumes.....	47
V.3.1.2 Caractérisation structural des bitumes modifiés.....	51
V.3.1.2.1 Les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	51
V.4.Conclusion.....	53
Conclusion générale	54
Les références.....	55

Introduction générale

Introduction générale:

Les bitumes modifiés ont connu une croissance rapide de leur intérêt dans la construction de routes ces dernières années. Des méthodes et des techniques ont été développées pour améliorer la durabilité des routes, la modification par polymères étant la plus fréquemment utilisée. Des études ont montré que l'ajout de polymères synthétiques peut améliorer les propriétés thermiques et mécaniques du bitume. [1, 2].

Les polymères ont montré une capacité à améliorer les propriétés du bitume, notamment sa rigidité à haute température, sa résistance accrue à la fissuration à basse température, une meilleure résistance à l'humidité et une durée de vie en fatigue prolongée. Toutefois, malgré ces avantages, les polymères ont des inconvénients qui limitent leur utilisation à grande échelle dans l'industrie. Ainsi, des recherches sont en cours pour améliorer la stabilité au stockage et réduire le coût de production de ces polymères. [3]

Les polymères ajoutés au bitume font merveille pour accroître les propriétés bénéfiques de ce dernier. Cependant, les coûts élevés de ces polymères poussent les fabricants à chercher de nouveaux matériaux ayant les mêmes propriétés. Dans cette voie, les entreprises ont fabriqué plusieurs bitumes auxquels du caoutchouc provenant de pneus recyclés a été ajouté.

Ce projet visait de l'amélioration de la stabilité de stockage de ces bitumes-caoutchouc. C'est dans ce contexte que s'inscrit notre travail intitulé «Produit naturel économique pour la stabilité des bitumes modifiés » d'où nous sommes intéressés à la préparation de BMP en utilisant SBR et des huiles essentielles et l'aniline. Comme une première étape, notre étude est sur l'effet des huiles essentielles de cannelle et de clou de girofle sur les propriétés du bitume modifié.

Donc, le présent travail de recherche est présenté en cinq chapitres qui sont les suivants:

1. Le premier chapitre présente la présentation de l'entreprise LTPS Bouhraoua-GHARDAIA
2. Le deuxième chapitre présente une étude bibliographique détaillée sur les bitumes.
3. Le troisième chapitre présente certaines propriétés des bitumes modifiés tels que : les objectifs, les additifs, le mécanisme de la modification, la stabilité au stockage ...etc.

4. Le quatrième chapitre présente l'étude pratique menée et les différents matériaux utilisés ainsi que le mode de préparation des bitumes modifiés.
 5. Le cinquième chapitre présente les résultats et examine l'effet des modifications sur les propriétés physiques et rhéologiques des bitumes modifiés. Les propriétés des bitumes mesurées par essai normalisés (température Bille et Anneau et la), et des méthodes rhéologiques plus fondamentale comme le DSC.
- Enfin, la conclusion va présenter un résumé des résultats obtenus et indiquer les directions vers lesquelles ce travail pourrait être poursuivi.

CHAPITRE I: Présentation de l'entreprise

I.1.Historique:

Créé le 12 mars 1983 par le décret n° 83-186, LTP-Sud est devenu une entreprise autonome en octobre 1989, détenue par le Holding Public Réalisations et Grands Travaux. En 1998, elle a été intégrée en tant que filiale au sein du groupe LCTP.



I.2.Dénomination:

Le LTPS a pour mandat d'intervenir dans les secteurs des travaux publics et du bâtiment, avec une portée qui couvre pratiquement les trois quarts du territoire algérien. Il dispose de plusieurs sites dans différentes Wilayas, ce qui lui permet de répondre aux demandes de sa clientèle sur une grande partie du territoire national.

LTPS est une Entreprise Publique Economique (EPE) société par actions, à caractère commercial. Portée du système de gestion Le système de gestion du LTPS s'applique aux activités d'études, de contrôles, d'expertises, d'analyses et de développement. Le représentant de la direction. [4]



Figure I .1: Laboratoire des Travaux Publique de Sud (LTPS)

I.3. Informations juridique- laboratoire des travaux publics du sud, SPA:

Nature	Etablissement secondaire : Adresse légale
Année de creation	1983
Forme juridique	EPE/Spa
Effectifs de l'entreprise	De 500 à 999 employés[5]

I.4. Domaine d'activité :

En raison de la caractéristique géologique de l'Algérie et de l'immensité de son territoire, les ingénieurs sont confrontés à une grande diversité de sols et de roches dans leurs travaux d'aménagement d'infrastructures. Leur expertise est ainsi sollicitée dans pratiquement tous les projets:

- Etudes géotechniques routières
- Etudes géotechniques pour sol de fondation
- Etudes géologiques et géophysiques
- Etudes géométriques des tracés routiers
- Etudes techniques des petites retenues d'eau
- Etudes d'assainissement et d'A.E.P
- Contrôle et suivi de réalisations de routes, aéroports, ouvrages d'art et bâtiments
- Contrôle des matériaux (béton, liants hydrocarbonés, granulats, eau, etc.).

I .5. Activité de laboratoire :

Recherches appliquées, études et analyses, tous essais et contrôles relatifs aux matériaux utilisés dans les travaux publics et dans le bâtiment se rapportant au domaine, à la mise en œuvre, ainsi qu'à la stabilité et aux fondation des travaux et des construction[5] :

- Etudes de sol et définition des fondations
- Bâtiments et constructions socio-éducatif
- Constructions industrielles
- Constructions d'ouvrages d'art et de barrages.
- Infrastructures et ouvrages hydrauliques

- Etudes géotechniques
- Etude des glissements de terrains et leur suivi
- Etudes des POS
- Etablissement de cartes de risques
- Etude géotechnique des tracés routiers autoroutiers et de chemins de fer
- Contrôle et homologation des liants hydrocarbonés
- Contrôle des agrégats routiers ou autres
- Contrôle des ouvrages en béton hydraulique finis
- Terrassement, coups de chaussées
- Contrôle destructif et non destructif des ouvrages TP et hydraulique
- Contrôles d'infrastructures
- Tracés routiers, autoroutiers, chemins de fer, pistes d'aérodrome et tunnels
- Prospection et tunnels
- Prospection et recherches de matériaux;
- Hydrauliques et hydrocarbonés
- Base de données géotechnique
- Mise en place d'une base de données et établissement de carte géotechnique en milieu urbain.

I .6. Champ d'action :

Le champ d'action du LTPS couvre près de 75 % de la superficie de l'Algérie, grâce à sa présence dans plusieurs wilayas. Cette implantation stratégique lui permet de répondre efficacement aux demandes de sa clientèle sur une grande partie du territoire national.

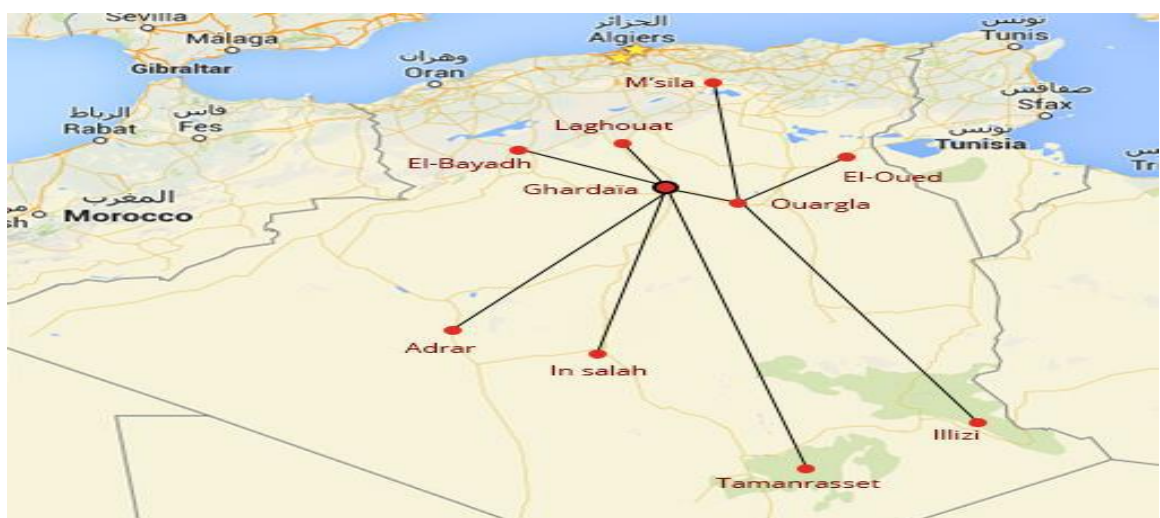


Figure I .2: La structure des Laboratoires de LTPS

Contact:

Notre organisation et nos implantations :

- LTP Sud Nouvelle zone d'activité Bouhraoua, BP-332 GHARDAIA - ALGERIE
 - +213 (0) 29 88 46 98
 - +213 (0) 29 88 22 16
 - +213 (0) 70 88 46 98
 - contact@ltps.dz

CHAPITRE II : Bitumes

II.1. Introduction :

Depuis des millénaires, le bitume est connu pour certaines de ses propriétés [3]. Hier, il était utilisé par les Égyptiens comme matériau de construction, d'imperméabilisation et de momification. Aujourd'hui, il est considéré comme un matériau thermoplastique dont les principaux avantages sont l'abondance et le faible coût. Il est utilisé dans différents domaines dont les toitures et le pavage. [7]

Le terme "bitume" en français désigne à l'origine un produit dérivé du pétrole qui peut être présent naturellement sous forme suintante dans certains pays comme le Mexique et le Venezuela, ou sous forme d'amas ou en imprégnation dans des roches poreuses, tels que Madagascar et Pont-du-Château en France. Le terme "asphalte" faisait initialement référence à des roches calcaires contenant du bitume, généralement à une proportion de 8 à 10 %, parfois plus. Ainsi, le bitume et l'asphalte sont à l'origine des produits naturels associés au pétrole. Actuellement, les bitumes et les asphaltes naturels sont rarement utilisés, sauf de manière occasionnelle pour enrichir le bitume, qui est maintenant obtenu par raffinage du pétrole.

Les liants hydrocarbonés sont des substances principalement composées d'atomes de carbone et d'hydrogène qui, lorsqu'elles sont en contact avec des particules solides comme les granulats, développent des forces d'adhésion et de cohésion, assurant ainsi une certaine rigidité et une résistance à la déformation en traction.

On distingue trois familles de liants hydrocarbonés; les liants naturels, les goudrons et les bitumes. Actuellement, on utilise principalement le bitume, mélange complexe de composés hydrocarbonés, provenant quasiment et exclusivement du traitement du pétrole brut.[8]

Dans ce chapitre Une revue bibliographique détaillée sur les bitumes: sa définition; leur Origine et les principales méthodes de fabrication; leur structure et composition chimique du bitume et ses types.

II.2. Définition du bitume :

Le bitume est un matériau très visqueux à température ambiante, présentant des viscosités dans la gamme 10^5 - 10^6 Pa.s selon son origine [9].

Les bitumes sont des substances naturelles ou obtenues par raffinage du pétrole brut. Les gisements naturels de bitume sont composés d'un mélange de bitume et de minéraux fins.[10][11]

Le bitume est un sous-produit d'hydrocarbures lourds, résidu noir de pétrole brut obtenu soit par distillation naturelle, soit par distillation en raffinerie. Les bitumes obtenus par distillation directe sont principalement utilisés dans la fabrication d'enrobés à chaud. [8]

La composition chimique du bitume demeure relativement méconnue. Cette méconnaissance est due à la grande complexité du mélange de molécules organiques et inorganiques formant ce matériau; [7] il est admis que le bitume est constitué d'une variété presque infinie de molécules organiques et inorganiques, et que chaque pétrole brut possède ses propres caractéristiques chimiques et physiques. [12] Toutefois, il est possible d'identifier certaines caractéristiques communes à tous les bitumes:

- Couleur noire
- Imperméabilité à l'eau
- Susceptibilité à la température
- Inertie chimique
- Pouvoir d'adhésion et de rétention



Figure II.1: Bitume

II.3. Origine et fabrication du bitume :

Le bitume utilisé de nos jours; il est issu de la distillation du pétrole brut, lui-même composé d'une multitude d'hydrocarbures. Lors du raffinage, le brut est d'abord chauffé par des échangeurs de chaleur avant le début de la première distillation où les hydrocarbures légers, comme l'essence et le kérosène, en sont séparés. Le bitume se trouve alors dans la fraction résiduelle de cette distillation. Ce résidu est parfois employé tel quel comme combustible, mais pour obtenir le bitume, d'autres traitements sont nécessaires. Les raffineries combinent souvent trois procédés afin d'obtenir différents grades de bitume: la distillation, la distillation sous vide et l'extraction à l'aide de solvant. Seulement quelques grades de bitume sont produits et les grades intermédiaires sont obtenus par le mélange de ces différents grades.

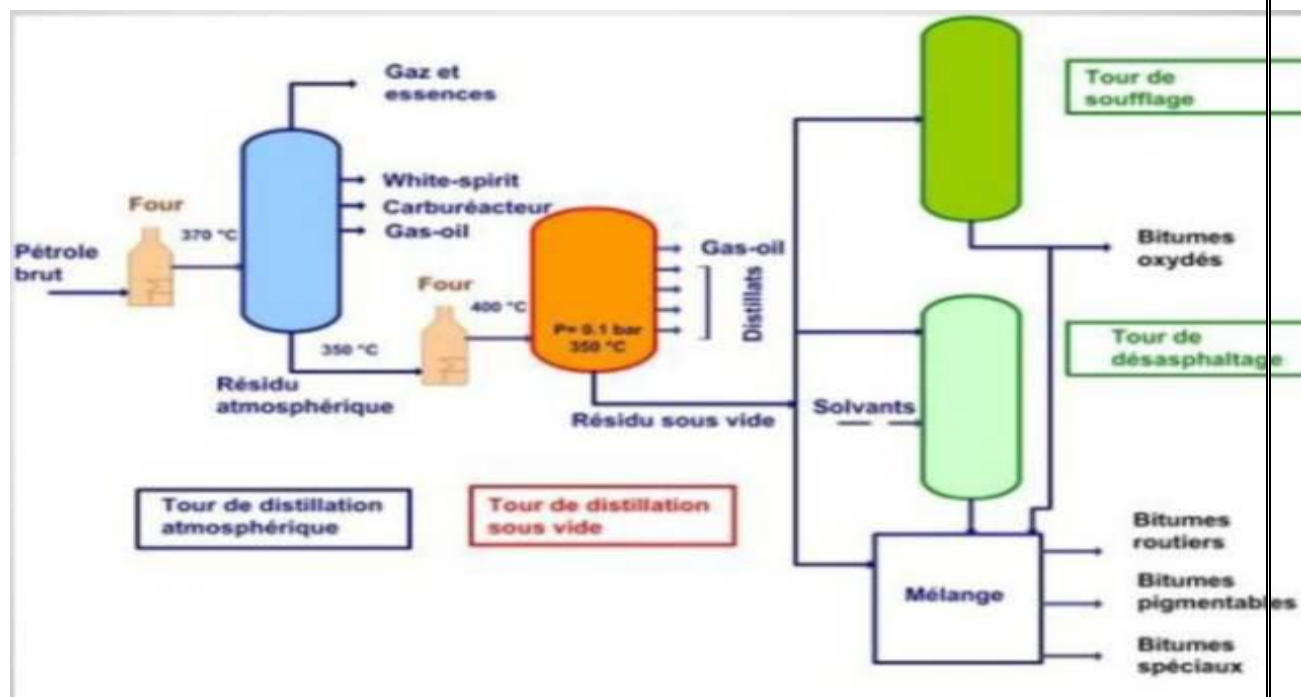


Figure II.2: Principe de fabrication des bitumes [13]

II.3.1 Distillation :

Il s'agit du processus physique d'évaporation des composants volatils pour la fabrication des bitumes dans lequel la phase gazeuse est éliminée et condensée et reste au fond de colonne du bitume. Elle se pratique en deux étapes. [15]

II.3.1.1 Distillation atmosphérique :

La distillation atmosphérique est une étape importante du raffinage du pétrole brut. Elle permet la séparation des différents hydrocarbures composant le brut en coupes, qui pourront être utilisées pour différentes applications telles que le kérosène, l'asphalte ou encore le bitume. La séparation des composants est effectuée en fonction de leur volatilité. La vapeur

est ensuite éliminée et condensée, laissant ainsi la fraction lourde au fond de la colonne. Cette dernière constitue le résidu de distillation atmosphérique, également appelé fioul lourd.

II.3.1.2. Distillation sous vide :

Est une opération qui vise à séparer les produits lourds des résidus de produits moyens en soumettant ces derniers à une deuxième phase de distillation. Cette technique de séparation utilise les mêmes principes que la distillation atmosphérique, mais dans une colonne plus petite et fermée, dont la pression est réduite. En effet, en diminuant la pression, la température d'ébullition des produits devient plus faible, ce qui permet aux produits lourds de s'évaporer plus facilement et d'être récupérés. Ainsi, le gazole est récupéré en haut de la colonne et le fioul lourd à sa base. Les résidus obtenus lors de cette distillation sous vide sont ensuite utilisés pour produire des lubrifiants.

II.3.2. Soufflage:

Bitumes oxydés ou bitumes soufflés, réservés à des usages industriels, sont obtenus par l'injection d'air dans le résidu de la distillation sous vide, à une température élevée (280 °C en moyenne). L'objectif principal de ce mode de fabrication est l'optimisation des caractéristiques du bitume.

II.3.3. Désasphaltage:

Ce procédé est utilisé lorsque les résidus de distillation sous vide contiennent une quantité élevée de fractions lubrifiantes. Il consiste à faire passer un courant ascendant de solvant à travers le résidu sous vide, permettant ainsi de dissoudre les fractions bitumineuses qui sont récupérées. La différence de solubilité des différentes fractions permet de sélectionner le solvant approprié pour obtenir le type de bitume désiré.

II.3.4. Craquage :

Est un procédé de raffinage qui a pour but de transformer, en présence d'un catalyseur, les coupes lourdes à longues chaînes d'hydrocarbures en coupes légères pour être utilisées dans la fabrication du carburant. On notera qu'à haute température (450 à 550 °C) et à pression atmosphérique, les grosses molécules hydrocarbonées sont cassées pour avoir de petites molécules ayant un indice d'octane élevé. [8]

II.4. Structure et composition chimique du bitume :

II.4.1. Structure des bitumes:

Le bitume est un mélange complexe de plusieurs hydrocarbures pouvant se classer en deux groupes:

II.4.1.1. Asphaltènes :

Sont des solides qui précipitent dans un pétrole brut ou un bitume après addition d'un solvant tel que l'heptane ou le pentane. Ils représentent généralement entre 5 et 30 % du bitume. Ce sont des composés à structure condensée, cyclique et aromatique.[16]

Les asphaltènes se présentent sous forme de solides noirs et cassants, pratiquement insolubles. Leur masse moléculaire est élevée et varie de 800 à 300 000 g/mol, en fonction de la méthode utilisée. Les Asphaltées sont constitués de carbone et d'hydrogène avec un rapport H/C généralement égale à 1,1. [17]

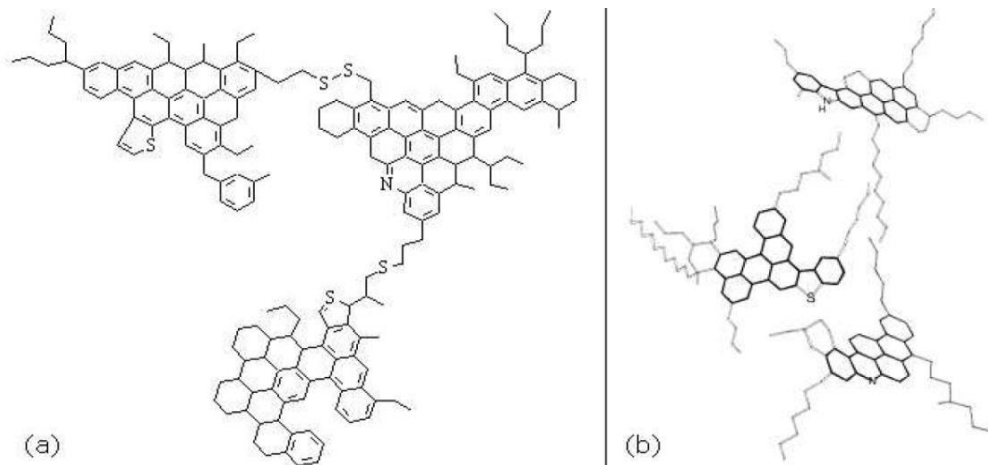


Figure II.3: Structure hypothétique des asphaltènes des bitumes, a) : d'après Yen, b) : d'après Groenzin et Mullins [18]

II.4.1.2. Maltènes :

qui sont les molécules plus légères que les asphaltènes, forment un produit huileux dans lequel les asphaltènes sont en suspension. Les maltènes peuvent être fractionnés par chromatographie liquide en trois sous-groupes d'hydrocarbures selon leur polarité croissante : saturés, aromatiques et résines. [19]

II.4.1.2. A. Saturés:

Sont des huiles incolores ou légèrement jaunâtres composées principalement de molécules paraffiniques et de cycles naphthéniques. Elles représentent généralement moins de 10% d'un bitume. Le rapport atomique C/H est de 0.5. La proportion des différentes familles

dépend de l'origine du brut, du mode de fabrication. D'une façon significative de la méthode de séparation, de grade et l'état de vieillissement du bitume.[20]

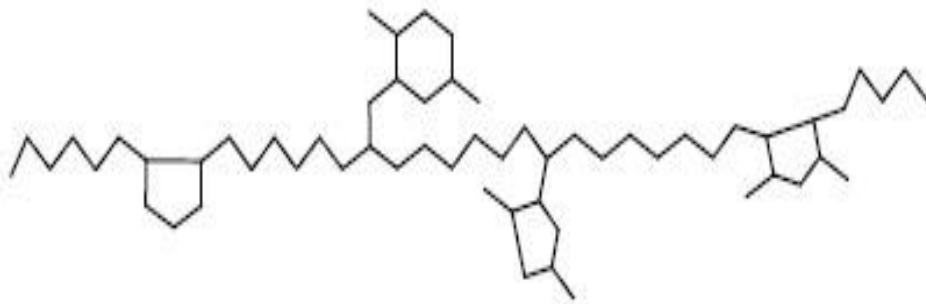


Figure II.4: structure pour la fraction saturée des bitumes.

II.4.1.2. B. Aromatiques :

Sont des huiles visqueuses de couleur rouge-brun sombre, avec 30% de leurs atomes de carbone inclus dans des cycles aromatiques. Elles représentent 50 à 70% de la composition d'un bitume. Leur masse moléculaire est du même ordre que celle des saturés.[8]

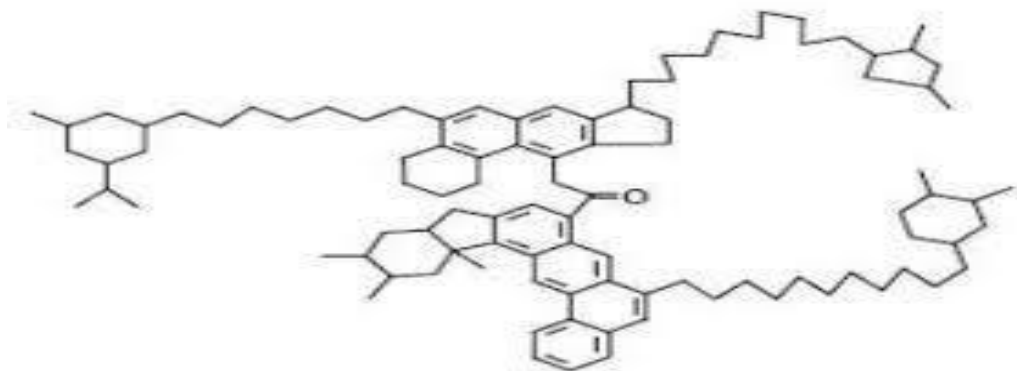


Figure II.5: structure pour la fraction aromatique des bitumes. [16]

II.4.1.2. C. Résines :

Elles ont un caractère nettement plus aromatique. La structure des résines est beaucoup plus complexe (Figure II.6) que celle des huiles et leur masse moléculaire moyenne est plus élevée. Les résines ont un rôle essentiel vis-à-vis la stabilité colloïdale du bitume. Elles ont un rôle tensioactif qui permet de stabiliser la dispersion d'asphaltées dans une matrice maltène. [21]

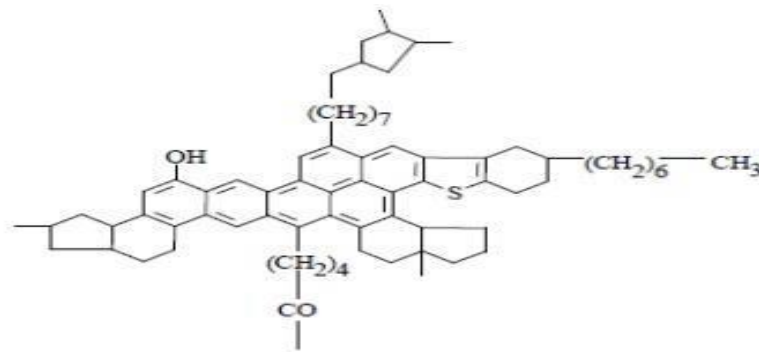


Figure II.6: structure pour la fraction des résines des bitumes [16]

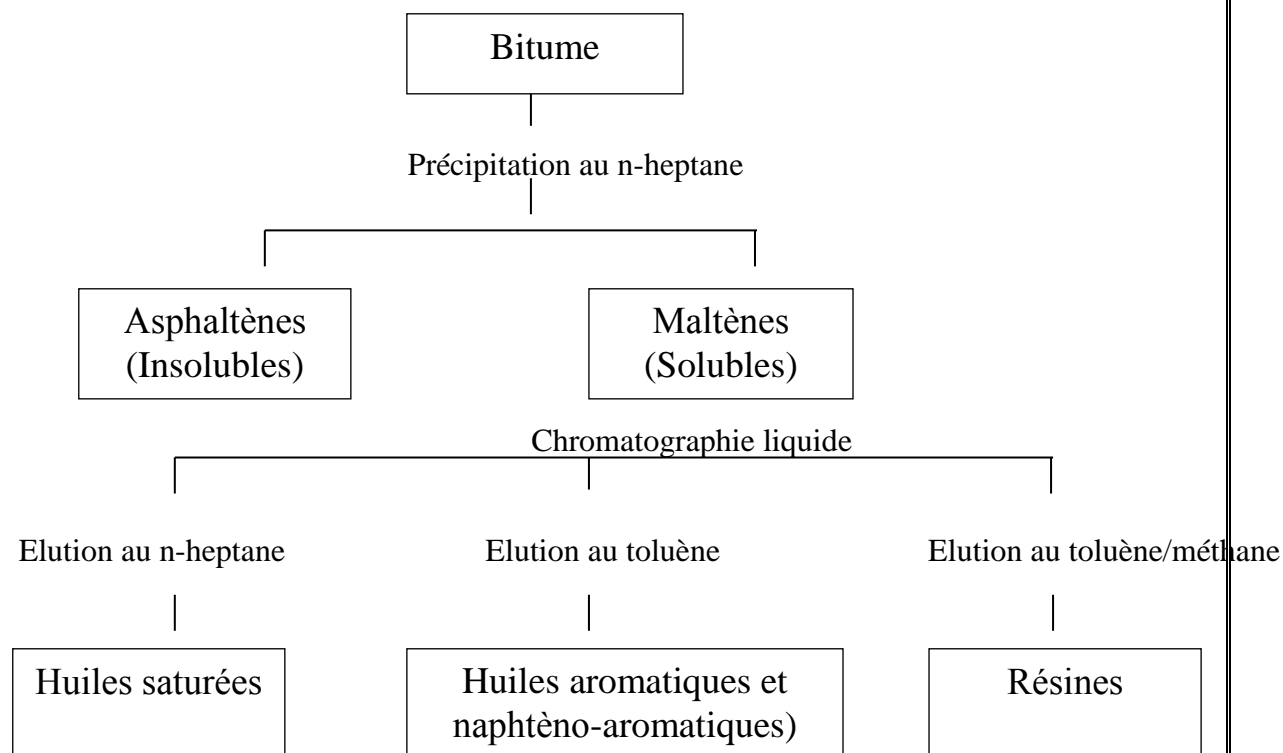


Figure II.7: Schéma de séparation chimique des constituants du bitume [22]

Par précipitation à l'heptane normal, on recueille les asphaltènes, insolubles.

A la température ambiante, les asphaltènes se présentent sous l'aspect d'un corps solide, noir, cassant, à point de ramollissement élevé.

Le pourcentage d'asphaltènes sera d'autant plus élevé que le bitume sera plus dur.

La fraction soluble dans l'heptane correspond aux maltènes, d'aspect huileux, que l'on peut séparer en trois phases par passage sur une colonne chromatographique :

- Une première élution à l'heptane normal permet de récupérer les huiles saturées.
- Une deuxième élution à l'aide de toluène conduit à récupérer les huiles aromatiques et naphthéno-aromatiques.

- Une troisième élution au moyen d'un mélange toluène/méthanol permet d'extraire les résines.

II. 4.2. Composition chimique des bitumes:

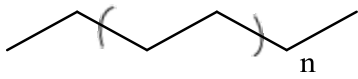
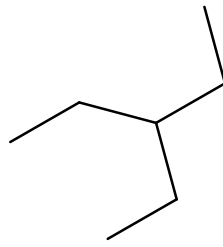
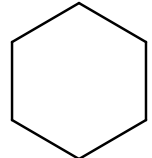
Tableau II.1: Analyse élémentaire des bitumes issus du traitement du brut pétrolier [21]

Eléments	Concentration en % en masse
Carbone	82-88
Hydrogène	8-11
Soufre	0-6
Oxygène	0-1.5
Azote	0-1
Ainsi que des traces de nombreux métaux	

On trouve également dans les bitumes des métaux : vanadium (10-2000 ppm) ou nickel (20-200 ppm) mais aussi aluminium, silicium, chrome, cuivre, zinc, plomb, ...) à l'état de traces.

Les molécules des composés des bitumes sont constituées de motifs hydrocarbonés de quatre types énumérés dans le tableau II.2, toutefois, rares sont les molécules constituées d'un seul de ces motifs.

Tableau II.2: Motifs hydrocarbonés composant la molécule de bitume [8]

<p>Paraffiniques saturés linéaires ou ramifiés (chaînes linéaires sans cycle)</p>	<p>Chaines linéaires</p>  <p>Ramifiées</p> 
<p>Naphténiques saturés cycliques (cycles à liaisons simples)</p>	

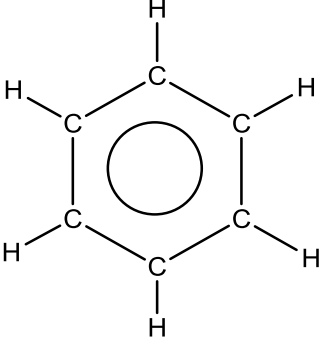
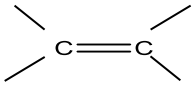
<p>Aromatiques : présence d'au moins un cycle avec doubles liaisons de type benzène</p>	 <p style="text-align: center;">Benzène</p>
<p>Oléfines : chaînes contenant une ou plusieurs doubles liaisons</p>	

Tableau II.3: Composition chimique (bitumes 40/50) selon certains chercheurs algériens [23]

Bitume	Saturés(%)	Aromatiques(%)	Résines(%)	Asphaltènes(%)
40/50	10.97 à 19.0	30.40 à 50.19	20.41 à 30.50	17.91 à 35.55

II.5. Types des bitumes :

II.5.1. Bitumes purs :

Les plus communs des bitumes routiers sont obtenus en raffinerie par distillation directe, il existe plusieurs types de classes :

- Les bitumes très durs (20/30).
- Les bitumes durs (40/50).
- Les bitumes se mi-durs (80/100).
- Les bitumes semi-mous (180/200).
- Les bitumes mous (280/300).
- Les bitumes très mous (300/350)

II. 5.2 Bitumes fluidifiés (Les cut-backs):

Pour faciliter la mise en œuvre, on réduit la viscosité en ajoutant des fluidifiants (par exemple le kérosène) qui ramollissent le bitume.

Les différentes qualités de bitumes fluidifiés utilisés sur les routes portent les dénominations suivantes exprimant les limites de viscosité à 25°C :

Les bitumes fluidifiés 0/1 et 10/15 très fluide sont utilisés pour l'imprégnation des sols.

Le 400/600 pour la réalisation de revêtements superficiels sur chemins à faible circulation.

Le 800/1400 pour le revêtement superficiel de routes à grande circulations ainsi que pour la fabrication d'enrobé à froid [24].

II. 5.3. Émulsions de bitume :

Les émulsions de bitume sont des dispersions très fines de particules de bitume dans l'eau. [25]

II. 5.4. Bitumes modifiés:

Les liants bitumineux modifiés sont obtenus par l'ajout d'un agent chimique dans le bitume de base, ce qui permet de modifier sa structure chimique ainsi que ses propriétés physiques et mécaniques.

II.5.5. Bitumes fluxés :

En incorporant un fluxant, souvent une huile, le bitume devient plus souple et peut être appliqué à une température légèrement supérieure à 100 °C. Au cours de l'application, la partie la plus légère du fluxant s'évapore, tandis que la partie la plus lourde agit comme plastifiant pour le liant.

II.6.Conclusion:

De manière générale, le terme "bitume" désigne tout mélange d'hydrocarbures issus du pétrole, qui, sous forme pâteuse ou solide, peut être liquéfié à chaud et adhère aux surfaces sur lesquelles il est appliqué. Actuellement, la consommation mondiale de bitume est d'environ 110 millions de tonnes par an [26]. Selon the "Shell bitumen hand book (2003)", il y a environ 250 utilisations de bitumes [27], la grande majorité des bitumes sont utilisés pour la construction des routes en raison de ses propriétés viscoélastiques qui contribuent au comportement mécanique de la structure de la chaussée.

CHAPITRE III : Bitumes modifiés par polymère

III.1. Introduction:

La configuration traditionnelle du bitume n'est pas suffisante pour la construction de routes, surtout avec l'augmentation des charges. Les embouteillages ainsi que l'augmentation des températures dues au changement climatique entraînent des conditions climatiques difficiles. Afin d'améliorer les performances de ces routes, des techniques de modification sont utilisées.

À basses températures, le bitume présente un comportement fragile, ce qui peut entraîner la fissuration de la chaussée. À hautes températures, il a plutôt un comportement visqueux, ce qui peut causer des problèmes d'orniérage ou des déformations permanentes de la chaussée. De plus, le bitume est un matériau sensible au vieillissement, ce qui peut entraîner une dégradation de ses propriétés au fil du temps.

L'amélioration des performances du bitume est un sujet de recherche important, qui a suscité de nombreuses études. Des expériences menées à l'échelle internationale et nationale ont montré que les propriétés de l'enrobé de la couche de roulement peuvent être améliorées en ajoutant soit un polymère, soit l'un de ses dérivés au liant lors de la modification (procédé humide), soit en ajoutant des matériaux au mélange hydrocarboné lors de l'opération de malaxage (procédé sec). Ces mélanges modifiés peuvent ensuite être appliqués aux routes pour améliorer leur durabilité et leur résistance aux conditions climatiques difficiles.

Ce chapitre expose d'une façon générale certaines propriétés des bitumes modifiés tels que : les objectifs, les additifs qui peuvent être ajoutés au bitume pour changer les caractéristiques et le comportement, le mécanisme de la modification, les procédés de modification, la stabilité au stockage et le domaine d'utilisation des bitumes modifiés.

III.2. Objectif de modification:

Le bitume modifié aux polymères (BMP) est un bitume normal avec un polymère ajouté [28]. Le but de la modification est de:

- Réduire la susceptibilité thermique [29] et la déformation permanente (l'orniérage). [30]
- D'améliorer leur résistance aux fissures à basse température [31].
- D'augmenter la cohésion maximale et/ou la «plage de cohésion » afin d'obtenir ainsi une consistance satisfaisante dans toute la gamme des températures de service.

- D'augmenter du capital de résistance des matériaux à basse température (la résistance à la fatigue). Ce capital est consommé progressivement sous les sollicitations répétées sous l'effet du trafic.
- L'amélioration de la résistance au désherbage (l'adhésivité) sur la chaussée.
- D'améliorer de la résistance au vieillissement [32] tant à la mise en œuvre que sous les conditions d'utilisation.
- Les bitumes modifiés aux polymères (BMP) constituent une solution adaptée pour la construction de chaussées sollicitées, notamment les routes à trafic lourd, les trottoirs drainants et autres revêtements. La figure III.1 illustre également l'utilisation des BMP comme charge élevée dans les revêtements.



Figure III.1: Travailleur appliquant un BMP en revêtement imperméable à un toit[28]

III.3. Polymères utilisés pour la modification :

Les additifs sont des matériaux ajoutés en petites quantités aux composants de l'enrobé pour améliorer leurs propriétés. Ils peuvent être introduits directement dans la cuve bitume ou dans le mélange au moment du malaxage. Différents types de polymères ont été utilisés comme modificateurs de bitume, notamment le SBS (Styrène Butadiène Styrène), l'EVA (Ethylène Vinyle Acétate), le LDPE/HDPE (polyéthylène basse et haute densité) ainsi que le caoutchouc. [33] [34]

III.3.1. Caoutchouc :

Actuellement, dans les applications liées aux routes, les poudrettes de caoutchouc sont de plus en plus utilisées pour modifier les propriétés de la couche d'asphalte de la chaussée, ce qui permet d'améliorer les performances intrinsèques du matériau, notamment sur le plan rhéologique, thermique et mécanique. [35]

Le caoutchouc est incorporé au moment du malaxage, où il se combine partiellement avec le bitume. Le caoutchouc se caractérise par son élasticité, son imperméabilité et sa résistance électrique. La température de fabrication est supérieure à celle du bitume pur. La masse volumique du caoutchouc est de 1,15 g/cm³.

III.3. 1.1. Caoutchouc naturel (NR):

Le caoutchouc naturel est obtenu à partir d'un liquide blanc laiteux appelé latex fourni par de nombreuses plantes.

Il existe le latex naturel provenant de certains arbres, en particulier l'Hévéa basiliens. Dans les applications routières, le latex naturel est utilisé pour ses propriétés d'adhérence et d'imperméabilité dans les couches de roulement ultramines sur un support peu déformé et avec une faible déflexion. [36] Cependant, le caoutchouc naturel est facilement oxydé et décomposé. En raison de son poids moléculaire élevé, il ne peut pas être directement dissous dans le bitume. Ainsi, une décomposition partielle et une homogénéisation mécanique sont nécessaires avant son incorporation dans le bitume.

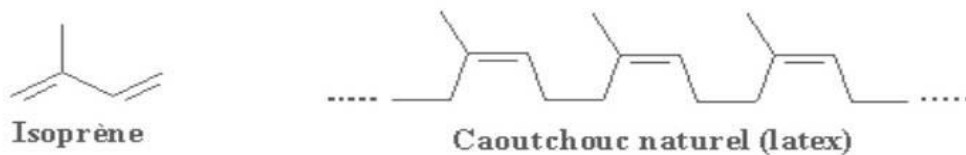


Figure III.2: Molécule de caoutchouc naturel

III.3. 1.2 Caoutchouc synthétique styrène butadiène (SBR):

En 1929, la synthèse d'un polymère de butadiène et de styrène fut réalisée avec succès en utilisant du sodium comme catalyseur. Ce polymère, connu sous le nom de SBR (Styrène-Butadiène Rubber), fut ensuite développé à grande échelle par l'industrie allemande à partir des années 1930.

Les caoutchoucs synthétiques SBR représentent plus de la moitié de la production mondiale de caoutchouc synthétique; équipe actuellement l'ensemble de nos automobiles.

En comparaison avec le NR, le SBR a une faible résistance mécanique qui nécessite le mélange de la gomme brute avec une charge de fillers tel que le carbone black pour améliorer la rigidité et la résistance mécanique. Les autres propriétés chimiques sont similaires à celles du NR avec néanmoins une meilleure résistance au vieillissement. Les coûts de production du SBR sont à peu près comparables à ceux du NR. [36]

III.4. Mécanisme de la modification:

L'amélioration des propriétés des bitumes par l'ajout de polymères est généralement attribuée au gonflement des polymères par les huiles contenues dans le bitume. Pour être utilisé comme modificateur de bitume, un polymère doit être au moins gonflable, voire soluble, dans les fractions hydrocarbonées de faibles masses moléculaires du liant [37]. Cette propriété permet de considérer le liant "bitume-polymère" comme un système à deux phases.

- Une phase polymère gonflé par une fraction huileuse légère du bitume.
- Une phase plus riche en résines et en asphaltènes que le bitume de base, qui sont les composants qui interagissent avec le polymère ajouté et qui contribuent à la modification des propriétés du bitume.

L'ajout de polymères gonflables dans le bitume permet une augmentation de la viscosité et du caractère "gel" du liant modifié. Même à faible teneur, le polymère gonflé rend le bitume plus élastique et plus résistant à l'écoulement. Ainsi, les liants modifiés sont des liants bitumineux dont la structure chimique et/ou les propriétés physiques et mécaniques ont été modifiées par l'ajout d'un polymère dans le bitume de base.

Le gonflement du polymère est, essentiellement, un processus de diffusion dans lequel les huiles (fraction maltène) du bitume migrent en particules de polymère, qui entraîne le gonflement de ce dernier [35]. Le processus de gonflement est influencé par le type de bitume, la source caoutchouc et composition, méthode de production caoutchouc, taille des particules caoutchouc et morphologie. [39 - 40]

La dispersion du polymère dans le bitume est également expliquée en tenant compte de trois paramètres influant [41]:

- **La température** : la vitesse de diffusion du bitume dans les particules de polymère augmente avec la température et modifie le moment où le cisaillement devient efficace.
- **La taille des particules** : plus elles sont petites, plus la surface de l'échange est importante et plus la vitesse de diffusion du bitume est grande dans les particules (étape 1 et 2).
- **Le cisaillement** : malgré le gonflement les molécules deviennent d'autant plus mobiles qu'elles ont été rompues (étape 3 et 4).

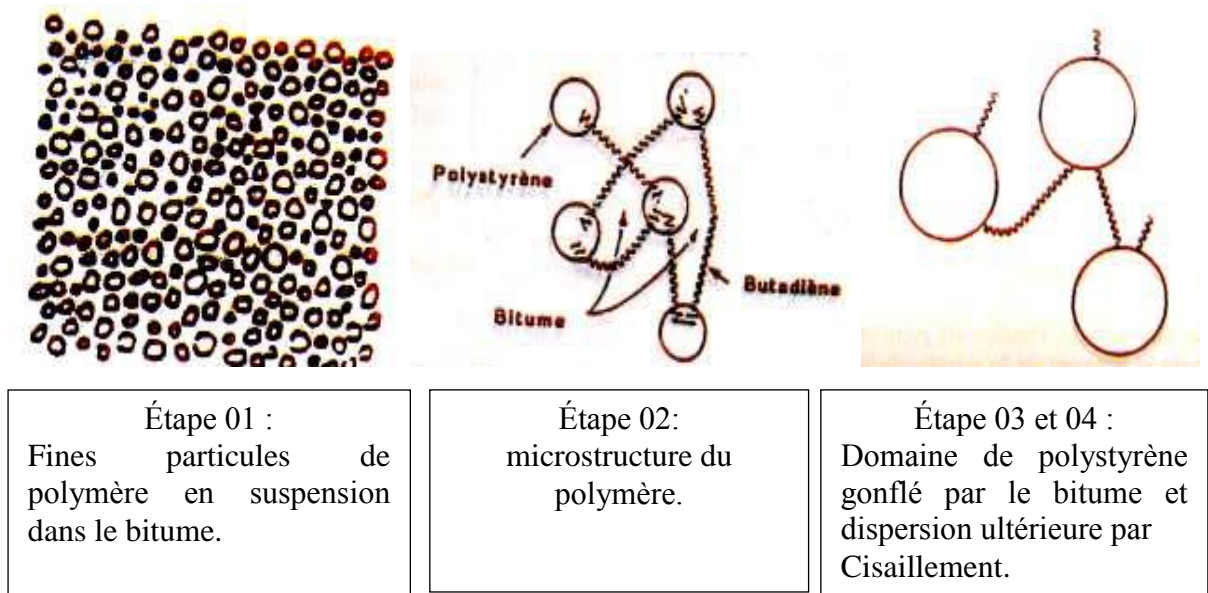


Figure III.3: Mécanismes de la dispersion d'un copolymère (polystyrène – butadiène) dans le bitume [41]

III.5. Procédés de modification:

Effectivement, il est possible de modifier les enrobés bitumineux de deux manières différentes: à sec ou par voie humide.

III.5.1. Procédé humide « Wet Process»:

Le procédé humide implique la combinaison du bitume et de la poudrette de caoutchouc à des températures très élevées, avec l'éventuelle introduction d'huiles émoullientes, aromatiques ou de polymères avant l'ajout des agrégats. Cette réaction partielle aboutit à la formation d'un liant connu sous les noms de «bitume caoutchouc» ou «asphalte caoutchouté».

Dans le procédé humide, la poudrette de caoutchouc joue un rôle de modificateur de ciment d'asphalte. Elle est mélangée préalablement avec le bitume pour former un mastic bitume-caoutchouc, avant d'être ajoutée aux granulats. Cette méthode permet aux composants du liant de réagir entre eux avant d'être mélangés aux granulats, facilitant ainsi la détermination des propriétés du liant.

Dans le procédé humide, les caractéristiques du produit bitume-caoutchouc sont largement influencées par plusieurs facteurs, notamment la qualité du caoutchouc, sa granulométrie et son taux d'utilisation, le type de solvant utilisé ainsi que sa concentration, le temps et la température de réaction, ainsi que l'énergie appliquée lors du malaxage. [8]

La température de mélange est, généralement, comprise entre 150 °C et 200 °C ou plus.

La durée de mélange (agitation mécanique, vitesse de malaxage est de 300-1500 tr/min) varie de quelques minutes à quelques heures selon le type de polymère. La durée optimale de mélange est atteinte quand les propriétés désirées du bitume-polymère sont atteintes. [37]

III. 5. 2. Procédé sec «Dry Process»:

La méthode "dry process" implique l'introduction directe de granulés caoutchouteux ou de poudre de caoutchouc dans le mélange en remplacement de la partie fine des granulats lors de la production d'enrobés à chaud. Les polymères utilisés dans ce procédé sont des polymères incompatibles avec le bitume et la granulométrie de la poudre de caoutchouc ne dépasse pas 2 mm de diamètre, avec une quantité d'environ 10 à 12 kg de caoutchouc par tonne d'enrobé. [36]

Dans la technique "dry process", le caoutchouc est mis en contact avec le bitume à des températures et des durées plus courtes que dans le procédé "wet process", ce qui limite la réaction entre le bitume et le caoutchouc. Ainsi, seules les particules fines et l'interface des particules grossières peuvent former des liaisons spécifiques pour créer un mélange bitume-caoutchouc.

III.6. Stabilité de stockage:

Plusieurs études ont montré que l'utilisation de bitume modifié plutôt que de bitume pur présente de nombreux avantages. Cependant, toutes les propriétés des mélanges bitume/polymère ne sont pas positives. L'un des principaux problèmes est l'instabilité lors du stockage.

En raison de la faible compatibilité entre le bitume et le polymère, une séparation de phases peut survenir lorsque le matériau est stocké à des températures élevées (160-200 °C) en l'absence d'agitation. Dans ce cas, une phase riche en polymère migre vers la partie supérieure du réservoir de stockage, tandis qu'une phase riche en bitume se sépare dans la partie inférieure. Cela conduit à un matériau inhomogène et peut entraîner des problèmes en raison de la viscosité extrêmement élevée de la partie contenant une très forte teneur en polymère. [42]

L'essai de stabilité au stockage peut être utilisé pour évaluer la tendance à la séparation de phases due aux problèmes de compatibilité.

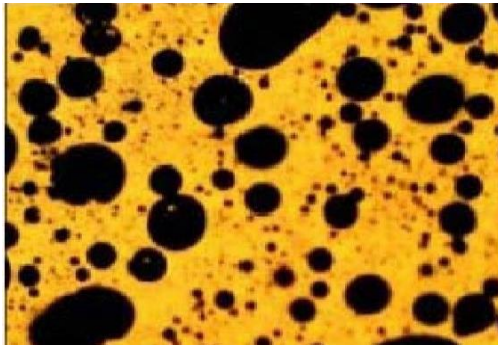
L'essai de stabilité au stockage, également connu sous le nom d'essai de décantation, peut fournir des informations précieuses pour la prévention des problèmes de compatibilité pendant le stockage et le transport des bitumes modifiés.

Le principe de cet essai consiste à maintenir un tube contenant le liant en position verticale dans un four pendant une période déterminée, puis à le refroidir et à le découper en trois parties égales. La séparation éventuelle des phases est évaluée en déterminant certaines caractéristiques, en premier lieu la température de ramollissement bille (TBA), sur les parties supérieure et inférieure du tube. Si la différence de TBA entre les parties est inférieure à 2,5°C, le bitume-polymère est considéré comme stable [43].

La stabilité au stockage des bitumes modifiés est influencée par plusieurs facteurs, tels que la nature et la quantité de polymère, la composition chimique et la structure du bitume et du polymère, la différence de densité et de viscosité entre le bitume et le polymère, ainsi que les paramètres de malaxage, tels que la durée et la vitesse d'agitation.

III.6.1 Observation microscopique:

Les méthodes d'observation microscopique sont utiles pour évaluer la dispersion du polymère dans le bitume ou l'émulsion. Cette approche repose sur le principe selon lequel les polymères gonflent avec certains composants de bitume lorsqu'ils y sont ajoutés et deviennent fluorescents lorsqu'ils sont exposés à une lumière ultraviolette. Ils émettent une lumière jaune-vert tandis que le bitume reste noir (voir figure III.4).



Bitume modifié avec 7% d'EVA



Bitume modifié avec 7% de SBS

Figure III.4: Microstructure d'un bitume-polymère [44]

III.7. Domaine d'utilisation des bitumes modifiés:

Les bitumes modifiés par des polymères sont principalement utilisés dans les couches de roulement pour améliorer la sécurité et le confort des usagers et des riverains en augmentant la résistance à l'arrachement, la résistance à l'eau, la cohésion, en réduisant l'orniérage et en assurant une durabilité élevée sous trafic intense, ainsi que des

caractéristiques de surface. Cette utilisation a permis la création d'enrobés adaptés à divers besoins, tels que les enrobés drainants, les enrobés minces, les très minces, etc.

Les enrobés de couche de liaison sont utilisés pour les routes à forts trafics ou nécessitant des performances spécifiques en termes de résistance aux déformations permanentes. Les bitumes spéciaux et les bitumes polymères sont employés pour répondre à ces exigences particulières.

Les enrobés utilisés en tant que couche d'assise pour des sites spécifiques nécessitent souvent l'utilisation de liants spéciaux, soit lorsque les études préalables de formulation avec des bitumes traditionnels ne sont pas satisfaisantes sur le plan technico-économique, soit lorsque les conditions du chantier l'exigent.

Les bitumes polymères trouvent également des applications dans d'autres domaines tels que les liants pour les enduits superficiels, les enrobés coulés à froid et les couches d'accrochage (sous forme d'émulsions), ainsi que dans la fabrication de complexes anti-remontées de fissure. [8]

III.8. Conclusion:

Ce chapitre est axé sur les études de modification des bitumes par les ajouts de manière générale et en particulier les polymères.

Les bitumes modifiés par des polymères (BMP) sont des systèmes moléculaires complexes et organisés, dont les propriétés dépendent fortement du type, de la structure et de la concentration du polymère utilisé [8] afin d'améliorer les caractéristiques du bitume pur qui ne répondent plus aux exigences actuelles, l'utilisation de polymères comme agents modifiants s'avère efficace.

Cependant, certaines conditions doivent être respectées pour optimiser cette amélioration. La modification du bitume doit permettre une réduction de la déformation permanente à haute température, une meilleure résistance à la fissuration à basse température, ainsi qu'un comportement amélioré des enrobés sous charges lourdes et répétées.

Il convient de noter que l'amélioration du liant ne se mesure pas seulement par l'amélioration d'une seule propriété de l'enrobé, mais plutôt par une combinaison de différentes propriétés.

CHAPITRE IV : Matériaux et Méthodes

IV.1 Introduction:

La modification des propriétés du bitume à l'aide de polymères est une technologie ancienne qui remonte aux années 1960. Cette technique a donné des résultats satisfaisants et s'est avérée adaptée aux applications sur le terrain, par conséquent une campagne expérimentale a été menée au laboratoire de l'université de Ghardaïa et au laboratoire des travaux publics du Sud (LTPS) afin de créer une plate-forme de savoir-faire pour aider à résoudre les problèmes techniques liés à ce domaine. Dans ce chapitre, nous présenterons les différents matériaux de base utilisés ainsi que le mode de préparation des bitumes modifiés par l'ajout de déchets de caoutchouc provenant de pneus et d'huiles aromatiques naturelles.

IV.2 Matériaux :

Les matériaux utilisés dans ce travail pratique sont constitués de bitume, de polymère et d'huiles.

IV.2.1. Le Bitume :

Le bitume pur utilisé dans notre partie expérimentale a été fourni par l'entreprise NAFTAL et est commercialisé sous le grade Ghardaïa (40/50), comme illustré dans la Figure VI.1.



Figure IV.1: Échantillon de bitume pur 40/50

IV.2.2 Le polymère :

Dans ce travail, nous utilisons une poudre de caoutchouc appelée SBR (styrène butadiène rubber). Différents types de pneus, tels que ceux utilisés pour les motos, les bicyclettes, les véhicules agricoles, les véhicules lourds, les véhicules légers et les engins de chantier, ont été collectés. Après broyage et tamisage, ces pneus sont utilisés en complément du bitume sous forme de miettes.

La taille des particules de la poudre de caoutchouc est inférieure à 80 μm , tandis que les copeaux de caoutchouc ont un diamètre de particules relativement fin, compris entre 0,1 et 1 mm. Le point de fusion de la poudre de caoutchouc est compris entre 200 et 220°C, et sa densité est de 0,8 à température ambiante.[45]

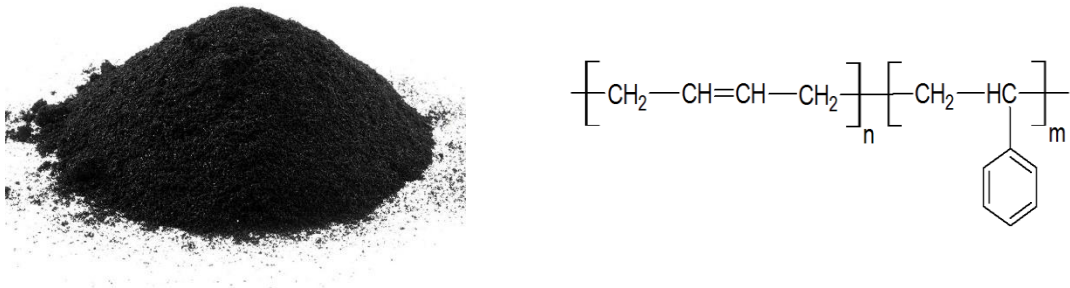


Figure IV.2: Poudre de caoutchouc (SBR) et sa structure chimique.

IV.2.3. Les additifs :

Plusieurs additifs ont été utilisés dans cette étude afin d'obtenir des bons résultats et d'améliorer les propriétés des mélanges.

IV.2.3.1. Aniline:

L'aniline est un liquide huileux, incolore lorsqu'il est fraîchement distillé, mais qui a tendance à brunir sous l'action de la lumière et de l'air. Il possède une odeur âcre caractéristique d'une amine, qui peut être détectée à des concentrations très faibles, de l'ordre de 0,5 ppm. La Figure VI.3 présente la formule chimique de l'aniline. Bien qu'elle soit légèrement soluble dans l'eau (3,5 % à 25 °C), elle est miscible avec la plupart des solvants organiques. [46]

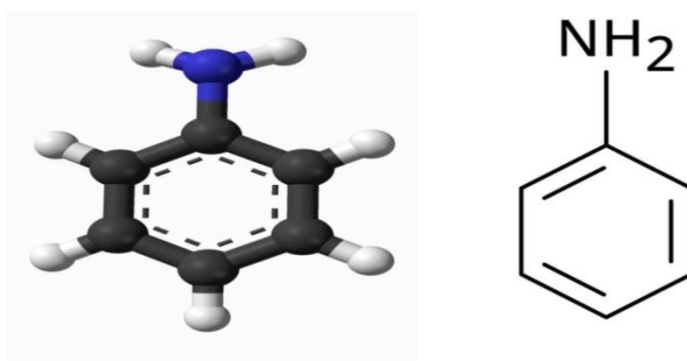


Figure IV.3 : la formule chimique de l'aniline

L'aniline, en tant qu'agent chimique, présente des propriétés intéressantes, comme indiqué dans le tableau IV.1, ce qui explique sa diversité d'utilisations dans des industries telles que l'inhibition de la corrosion, l'antioxydation, la fabrication du caoutchouc, .. etc.

Tableau IV.1: Les propriétés physiques de l'aniline [46]

Nom substance	Détails	
Aniline	Formule	$C_6 H_7 N$
	Famille chimique	Amines aromatiques
	Synonymes	Aminobenzène,phénylamine
	Etat Physique	Liquide
	Masse molaire	93,13
	Point de fusion	-6 °C
	Point d'ébullition	184 °C
	Densité	1,02
	Densité gaz / vapeur	3,3
	Pression de vapeur	0,4 hPa à 20 °C
	Point d'éclair coupelle fermée	70 à 76 °C en
	Viscosité	4,4 m. Pa .s
	Température d'auto-inflammation	615 à 630 °C

À 25 °C et 101 kPa, 1 ppm = 3,80 mg/m³.

IV.2.3.2. Huile essentielle de clou de girofle:

Le girofle (voir Figure IV.4) est un arbre endémique des Moluques du Nord (Indonésie) et était autrefois cultivé sur les îles de Trente, Tidore, Bacan et sur la côte ouest d'Halmahera. Les girofliers poussent également sur d'autres îles d'Afrique de l'Est, avec Madagascar étant la plus importante parmi celles-ci. [47]



Figure IV.4 : Plante de clou de girofle.

L'huile essentielle des clous de girofle contient principalement de l'eugénol (de 75 à 85 %), de l'acétate d'eugénol (de 4 à 10 %), du β -caryophyllène (de 7 à 10 %) et de faibles quantités d'autres composés (dont une petite quantité de vanilline), comme présenté dans la figure IV.5. L'eugénol est un composé extrait de l'huile essentielle des clous de girofle ou des feuilles de giroflier. Ce composé est largement utilisé dans certains produits médicaux et dentaires en raison de ses propriétés antalgiques et antiseptiques. [48]

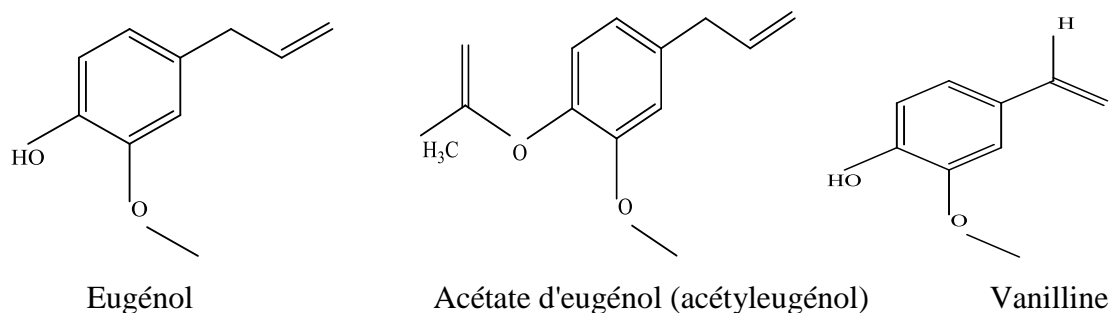


Figure IV.5 : La composition d'huile essentielle des clous de girofle

L'eugénol ($C_{10}H_{12}O_2$) est un liquide très peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'eau salée. Sa densité est légèrement supérieure à celle de l'eau ($d = 1,06$). Il présente une température de fusion de $-9^{\circ}C$ et une température d'ébullition de $253^{\circ}C$. Cependant, il est hautement soluble dans le dichlorométhane ($d = 1,33$) et dans l'éther ($d = 0,71$).

La préparation de l'huile des clous de girofle implique trois étapes majeures, comme illustré dans les Figures IV.6, IV.7 et IV.8 :

Etape 1 : Extraction par hydrodistillation :

Une quantité de 100 g de clou de girofle est broyé dans un mortier à l'aide d'un pilon, le girofle broyé est placé grâce à l'entonnoir dans un ballon de 250ml avec l'eau distillée. Après la réalisation de montage d'hydrodistillation (Figure IV.6), le chauffage est allumé (à fond au début puis le baisser au moment opportun). Après une minute le réfrigérant est alimenté en eau froide. Le distillat est récupéré directement dans un cortinaire en verre.

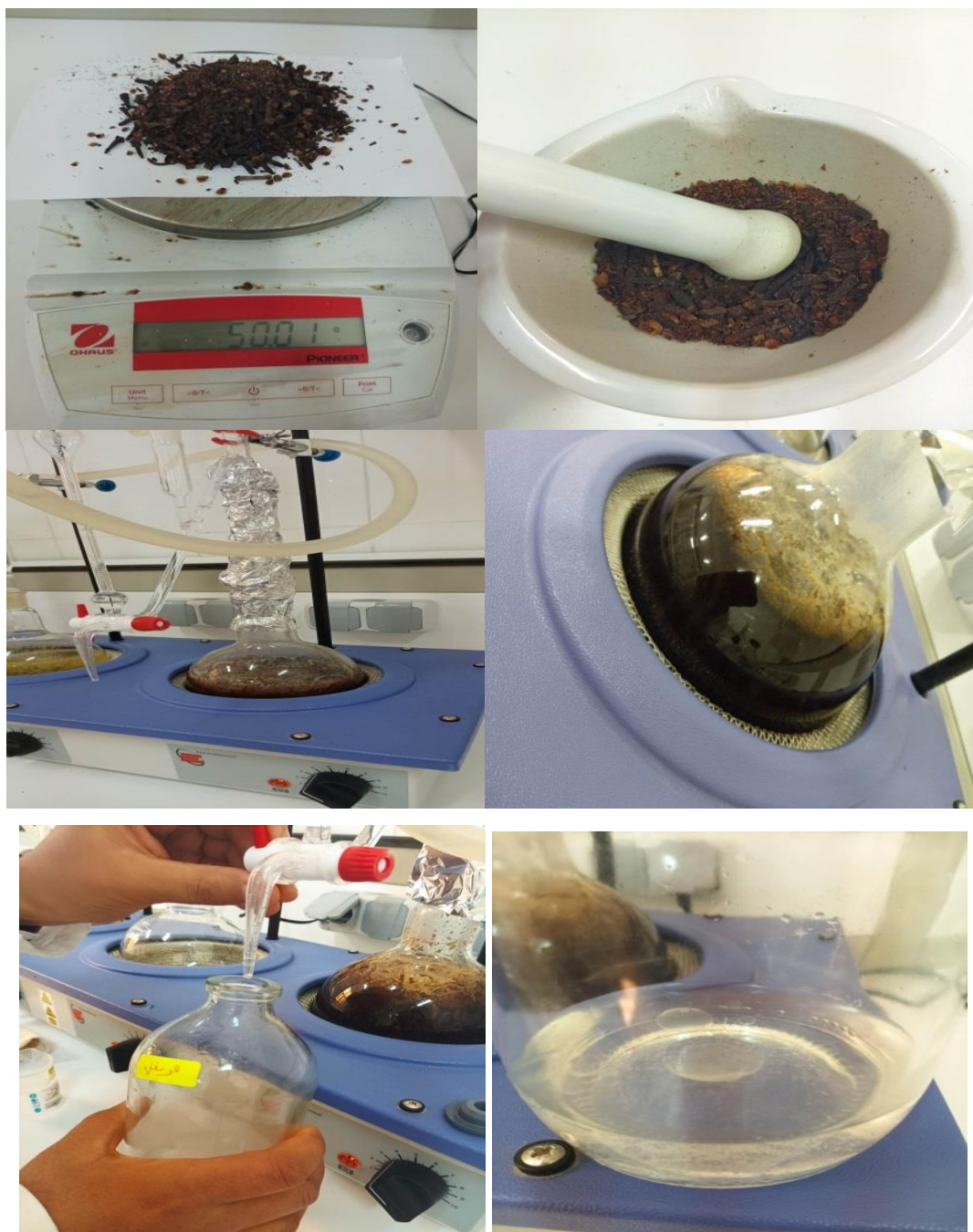


Figure IV.6 : Etapes de l'extraction par hydrodistillation.

Etape 2 : Extraction liquide -liquide (L-L) :

Le distillat obtenu ne permet pas la récupération de l'extrait par simple décantation, il est donc nécessaire d'utiliser un solvant organique pour l'extraire du mélange. Une deuxième extraction par solvant a été réalisée. Le contenu du distillat est versé dans une ampoule à décanter, puis la moitié du solvant dichlorométhane est ajoutée. L'extraction est réalisée en agitant l'ampoule pendant deux minutes tout en maintenant le bouchon, en veillant à relâcher occasionnellement la pression (le dégazage se fait avec le robinet ouvert). Le mélange est ensuite laissé en décantation, comme indiqué dans la Figure IV.7.

La phase contenant l'extrait est récupérée. Étant donné que le dichlorométhane a une densité de 1,33, la phase organique, qui est plus dense, se trouve sous la phase aqueuse car le dichlorométhane est plus dense que l'eau. Seule une deuxième extraction sera réalisée sur la phase aqueuse récupérée.

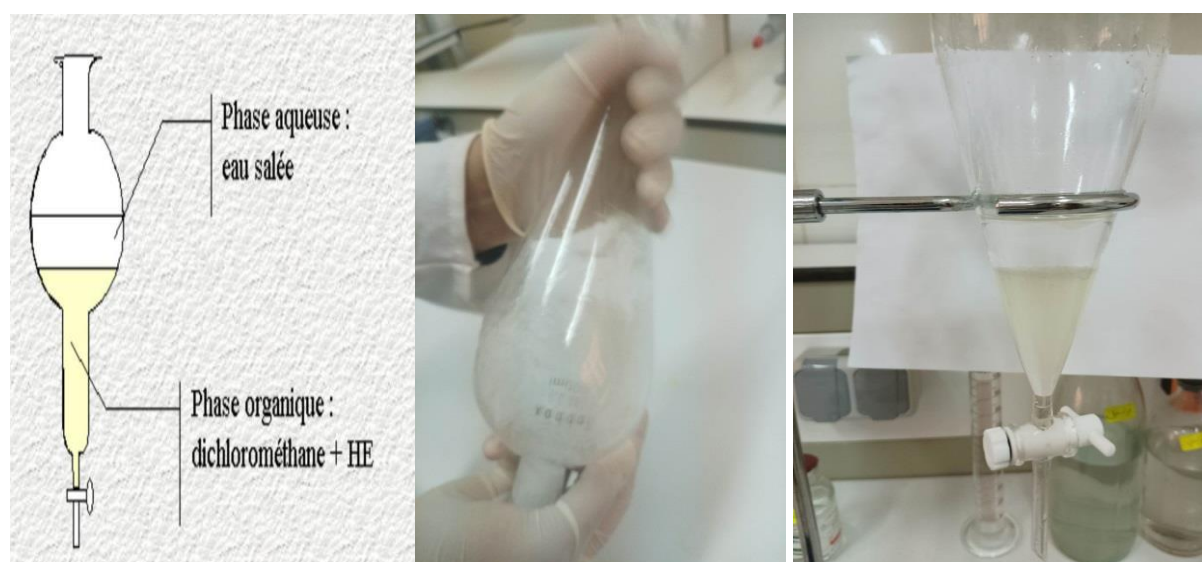


Figure IV.7 : Les étapes de l'extraction L-L

Etape 3 : Evaporation rotative :

La solution obtenue, contenant différentes molécules apolaires du clou de girofle, est concentrée à l'aide d'un évaporateur rotatif (figure IV.8). L'évaporateur permet d'éliminer rapidement un solvant par évaporation. La solution placée dans un ballon en rotation de 500ml est chauffée au bain-marie à une température de 45°C. Une pompe à vide est utilisée pour créer le vide dans le ballon, cela permet de diminuer la température d'évaporation du solvant. Ce dernier est alors récupéré dans un ballon de récupération.

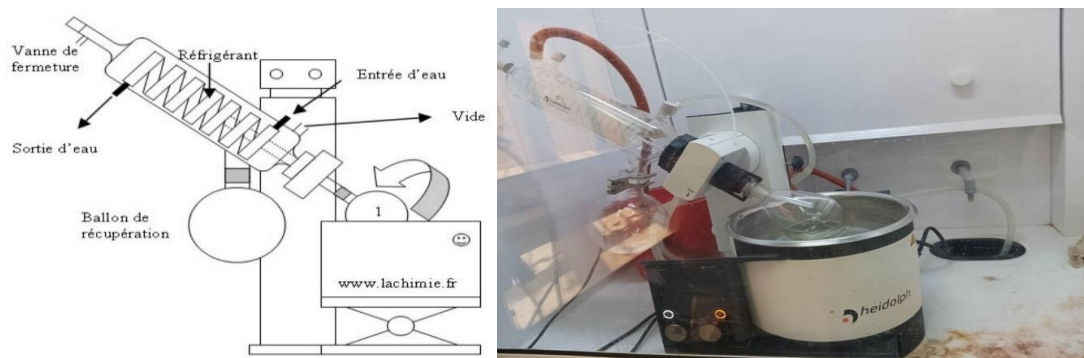


Figure IV.8: Evaporateur rotative

IV.2.3.3. Huile essentielle de cannelle :

La Cannelle (*Cinnamomum cassis*) présentée au figure IV.9, est une espèce originaire de Chine et du Japon, elle est employée en médecine chinoise traditionnelle [49]. L'huile essentielle de cannelle est jaune claire à marron ; dégage un parfum chaud et sucré, rappelant l'odeur caractéristique de la cannelle. La composition biochimique est susceptible d'évoluer en fonction des conditions de production et de la qualité de l'huile. Néanmoins, on peut se fier à cette composition pour évaluer la qualité d'une huile :

Composé chimique principal : Phénols 70 à 90 % (Eugénol)

Autres composés chimiques : Esters 5 à 10 %, (Benzoate de benzyle), Sesquiterpènes 5 à 10 % (Caryophyllène), Alcools aromatiques 1 à 7 % (Alcool cinnamique)



Figure IV.9: La plante et l'huile essentielle (HE) de cannelle

Le solution e HE de Cannelle a une point éclair de 88°C avec une densité qui varie entre 1,000 à 1,040.

IV.3. Méthodes

La modification est exécutée en mélangeant le bitume avec le polymère (caoutchouc) à des températures relativement élevées.

IV.3.1 Préparation des Formulations

Le bitume pur identifier come le grade Ghardaïa (40/50) a été mélangé à différents masses avec le caoutchouc et les additifs. Le bitume est préparé en miettes avant d'être dispersé par malaxage à chaud à une température à l'environ de 170°C. Premièrement, les mélanges (SBR+additif) ont été préparé puis ces mélanges ont été ajouté au bitume (40/50) selon le dosage présenté dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2: Les différentes masses des matériaux

	Aniline	HE de clou de girofle	HE de cannelle	Rréférence
Masse de Bitume (g)	400	240	176	240
Masse de polymère (g)	5	3	2.2	3
Masse d'additif (g)	50	30	22	

Les additifs sont premièrement chauffe dans l'étuve jusqu'à presque 100°C et on ajoute la poudrette de caoutchouc tout en mélangeant sur la plaque chauffante pendant 15 min. Au même temps, le bitume est préchauffage à 160°C dans l'étuve. Progressivement le mélange de caoutchouc est incorporé dans le récipient de bitume et homogénéisée par l'agitateur ; la plaque chauffante est réglée pour maintenir le mélange à 170°C ; les granulés de caoutchouc (Poudrettes) sont introduits sous agitation mécanique par un mélangeur avec une vitesse maximale de 600 Rpm pendant 120 min. Le mélangeur utilisé comportait un axe de 5 cm de diamètre, installé à 1 cm du fond du récipient. La préparation du mélange a été effectuée dans un récipient en tôle d'un diamètre de 11 cm, pouvant contenir environ 2 kg de bitume. Pour la préparation des échantillons nous avons utilisé un appareillage présenté à la figure IV.11.



Figure IV.10: Mode opératoire de la modification

Le dispositif clé dans le procédé de préparation des échantillons est le malaxeur (Figure IV.11) qui se compose de :

- Un agitateur électrique à hélice muni d'un variateur de vitesse de rotation allant de 50 à 2500 tr/min.
- Thermomètre allant de -50 °C à 250 °C.
- Récipient dans lequel on effectue la modification, ce dernier est équipé d'un couvercle hermétique pour empêcher l'évaporation des huiles de bitume lors du chauffage.

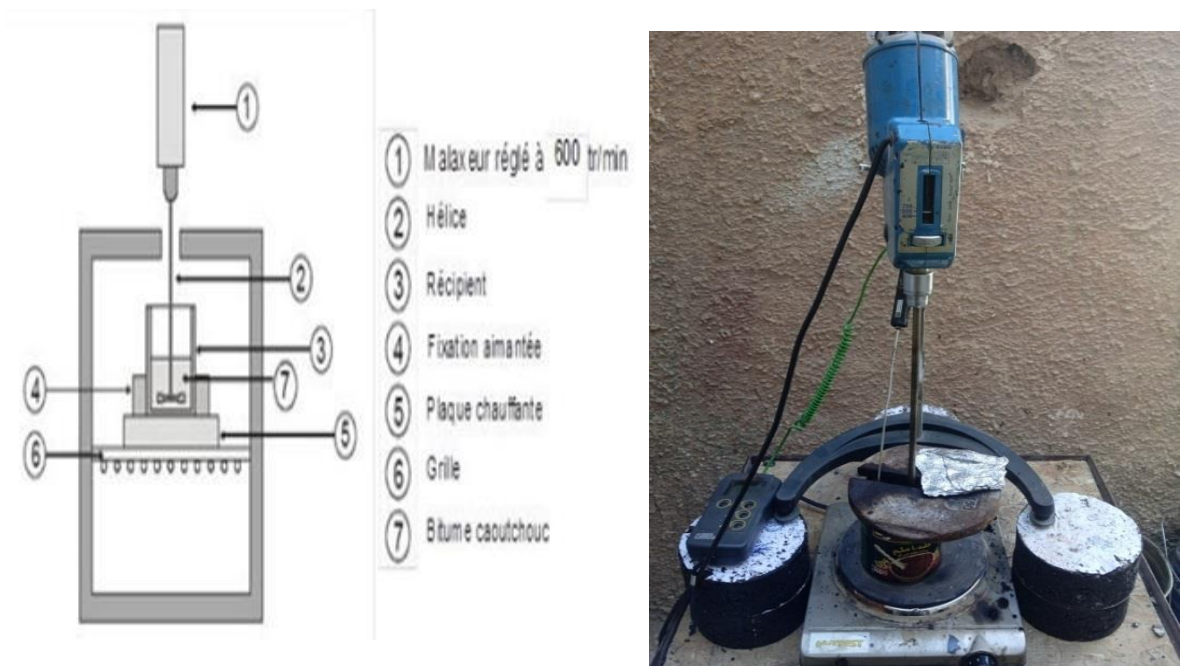
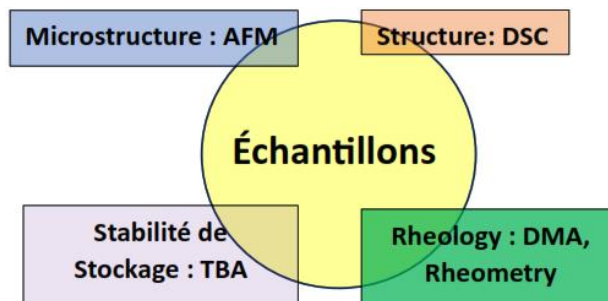


Figure IV.11: Appareillage de modification (Malaxeur)

IV.4. Méthodes de Caractérisations :

Le plan de caractérisation pour ce projet a été au commencement organiser comme indique le diagramme de dessous.



- La microstructure doit être investiguée pour avoir une idée sur la distribution des phases dans chaque échantillon. Cette opération demande l'utilisation de le microscope à force atomique (AFM) qui pourra nous donner clairement

l'emplacement de phase mou (bitume) et phase rigide (caoutchouc) par l'imagerie au mode de contraste de phase. Les échantillons ont été envoyés à CRAPC-Biskra et ils n'ont pas pu faire l'analyse.

- L'aspect rhéologique de ces matériaux bitumineux est très important parce qu'il décide des nombreux facteurs de traitement comme la température d'application, la concentration optimale de SBR ou chaque domaine d'utilisation... etc. Ces caractéristiques pouvant être analysées par la rhéométrie comme un premier choix. L'utilisation de l'analyse mécanique dynamique (DMA) peut être suffisante dans l'absence de rhéomètre. Malheureusement on n'a pas pu exécuter ce test due à l'absence de rhéométrie dans les plateformes d'analyse accessibles. Comme un deuxième choix on a contacté CRAPC -Laghouat pour exécuter le DMA, mais le manque des accessoires nécessaires pour tester les échantillons au mode de flexion nous a bloqué.

Dans notre plan de caractérisation on a peu exécuté deux tests ; la stabilité de stockage par la température de ramollissement (TBA) et les transitions de structure par calorimétrie à balayage différentiel (DSC).

IV.4.1. Stabilité de stockage

Des échantillons représentatifs de chaque formulation ont été prélevés afin d'être soumis au test de stabilité au stockage. Pour évaluer la stabilité des bitumes, nous avons employé une méthode de caractérisation connue sous le nom de "test de décantation". Ce test consiste à remplir des tubes en aluminium d'un diamètre de 4 cm et d'une hauteur de 15 cm avec du bitume, puis à les disposer verticalement dans un four à une température de 180°C pendant une durée de 72 heures. Par la suite, le tube contenant le bitume modifié est refroidi à -20°C avant d'être coupé horizontalement en trois sections égales.

Enfin, la stabilité au stockage de chaque échantillon est déterminée en mesurant le point de ramollissement des sections supérieure (Haut) et inférieure (Bas) de chaque tube. La différence de points de ramollissement (exprimée en termes de température) entre les sections supérieure et inférieure est relevée. Lorsque cette différence est inférieure à 2,5°C, l'échantillon est considéré comme présentant une bonne stabilité au stockage [45].

V.4.1.1 Température de ramollissement par bille et anneau (NF EN 1427):

L'objectif de cet essai consiste à évaluer le point de ramollissement des bitumes, qui est défini comme la température à laquelle la cohésion du bitume disparaît et où le matériau atteint une certaine consistance. Pour ce faire, deux disques plats de bitume sont préalablement moulés dans des anneaux de laiton à épaulement. Ces disques sont ensuite

chauffés dans un bain liquide, avec une augmentation de température régulée à un taux de 5°C par minute. Chaque disque soutient une bille d'acier. Le point de ramollissement (TBA), qui est la moyenne des températures atteintes par les deux disques de bitume, est déterminé en permettant à chaque bille, entourée de bitume, de descendre d'une hauteur précise de $25 \pm 0,4$ mm. [50]

En effet, plus la température de ramollissement est élevée, plus le bitume est considéré comme étant dur. Avant de procéder au test, tous les échantillons utilisés sont vérifiés afin de détecter la présence d'impuretés ou d'autres défauts qui pourraient affecter l'homogénéité des échantillons. Une quantité adéquate (au maximum un litre) de l'échantillon est prélevée à l'aide d'une lame chauffée, puis placée dans un récipient fermé avec un couvercle desserré dans une étuve pendant 2 heures. La température de l'étuve doit être maintenue entre 180°C et 200°C.

Les deux anneaux, A et B (Figure IV.12), sont chauffés sans la plaque de coulage à une température inférieure ou égale à 100°C. Une petite quantité d'agents antiadhésifs est appliquée sur la plaque de coulage. Une quantité légèrement supérieure de liant bitumineux chauffé est versée dans chaque anneau. Les échantillons sont ensuite laissés à refroidir à l'air ambiant pendant au moins 30 minutes. L'excès de liant est retiré à l'aide d'une lame chauffée afin que chaque échantillon soit de niveau et affleure le rebord supérieur de son anneau. Ensuite, l'échantillon est immédiatement placé dans le porte-anneau, évitant ainsi toute contamination de surface. [51]

IV.4.1.1.1. Mode opératoires de test:

Pour exécuter le test, tout d'abord, le bain est préparé en remplissant d'eau distillée. La température initiale du bain doit être maintenue à (5 ± 1) °C. L'appareillage comprenant les anneaux d'échantillon est assemblé en veillant à vérifier que les dispositifs de centrage des billes et la sonde de température sont correctement positionnés.

Un bécher en verre (Figure IV.12) est rempli en veillant à ce que la surface du liquide se situe à une hauteur de 50 ± 3 mm au-dessus du rebord supérieur des anneaux.

Ensuite, les deux billes d'acier sont placées au fond du bécher à l'aide de pincettes. L'appareil assemblé (bécher avec le liquide d'essai, les anneaux d'échantillon, le porte-anneau et les billes, ainsi que le dispositif de centrage des billes) est immergé dans un bain-marie à la température d'essai (5 °C) pendant au moins 15 minutes. Le bécher contenant l'appareil assemblé est ensuite retiré du bain-marie. La surface extérieure du bécher est soigneusement séchée pour éliminer toute trace de liquide, puis il est placé dans l'appareil d'essai.

À l'aide de pincettes, les billes sont saisies et placées dans chacun des dispositifs de centrage. Le processus de chauffage et l'agitateur sont activés en s'assurant que la température augmente de manière uniforme à une vitesse de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ par minute. La température indiquée par le thermomètre est enregistrée pour chaque ensemble bille et anneau au moment où le liant bitumineux entourant la bille touche la plaque inférieure si la mesure est effectuée manuellement, ou interrompt le faisceau lumineux si un appareil automatique est utilisé [51].



Figure IV.12: Les étapes de test TBA

IV.4.2. Structure par transition thermique DSC:

IV.4.2.1. Définition:

La DSC (Calorimétrie Différentiel à Balayage) est une technique qui mesure le flux de chaleur absorbé ou dégagé par un spécimen en fonction de la température ou du temps quand il est soumis à un programme de température contrôlé dans une atmosphère contrôlée [52]. Cette technique est principalement utilisée pour identifier les transitions thermiques ainsi que les changements de phase physique dans un matériau.

IV.4.2.2. Principe de l'appareil :

La calorimétrie à balayage différentiel (DSC) est une technique largement utilisée pour l'étude des réactions thermiques des polymères lorsqu'ils sont soumis à une élévation de température. Cette méthode permet d'analyser les transitions thermiques des polymères, qui sont les changements physiques se produisant lorsque le polymère est chauffé. Ces transitions comprennent la fusion des polymères cristallins ou la transition vitreuse, par exemple. La première étape de l'analyse consiste à chauffer le polymère, ce qui est réalisé dans un dispositif spécifique appelé DSC (Figure IV.13).

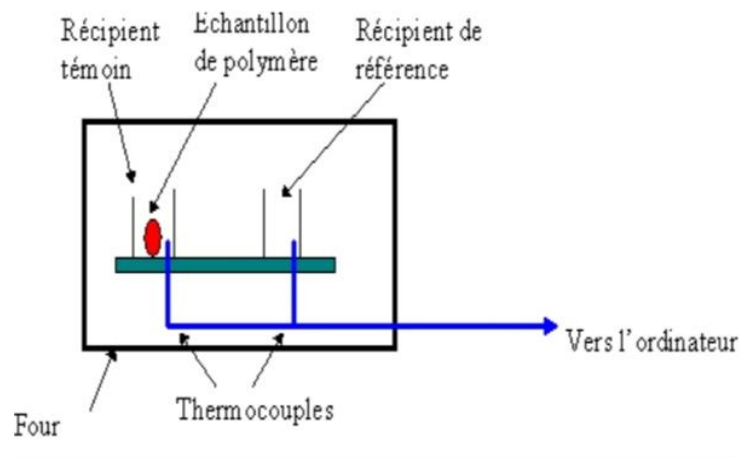


Figure IV.13: Principe de la DSC

Il y a deux récipients distincts utilisés. Le premier récipient, appelé récipient témoin, contient l'échantillon de polymère à étudier, tandis que le second récipient, la référence, reste vide. Ces deux récipients sont placés à l'intérieur d'un four dont la température augmente généralement à un rythme d'environ 10°C par minute. Chaque récipient est équipé d'un thermocouple qui est relié à un ordinateur. L'ordinateur mesure la différence de température entre l'échantillon et la référence, et la convertit en flux de chaleur.

L'échantillon de polymère représente une masse supplémentaire dans le récipient témoin par rapport au récipient de référence. La présence de cette masse supplémentaire et son "inertie thermique" entraînent une différence de température entre le récipient témoin et le récipient de référence. L'objectif de la manipulation DSC est de mesurer la quantité de chaleur supplémentaire requise pour maintenir le récipient témoin à la même température que le récipient de référence. Sur le graphique DSC, l'axe horizontal représente la température du four, tandis que l'axe vertical représente la différence de chaleur entre les récipients témoin et référence.[53]

IV.5.Conclusion:

Ce chapitre présente les différentes méthodes et modes opératoires exécutés pour compléter ce travail. Différentes tâches ont été exécutées au sein du laboratoire de recherche à la faculté de Science de la Nature et Vie de l'université de Ghardaïa et le Laboratoire des Travaux Publics de Sud (LTPS) – Ghardaïa ainsi que le Laboratoire des Analyses Physico-chimiques de Laghouat (CRAPC-Laghouat).

Une description complète est donnée pour résumer notre travail pratique en termes de préparations des échantillons, exécution des essais et analyse. Les essais réalisés dans le cadre de la présente étude se sont limités aux essais disponibles. Cependant, beaucoup de difficultés ont été rencontrées afin d'effectuer certains essais. On notera toutefois les difficultés rencontrées lors de l'opération de modification et d'adjonction de mélange dans le bitume de base qui reste une opération délicate et lente et dont les résultats expérimentaux en dépendent considérablement.

Les résultats obtenus à partir des essais réalisés sur les divers échantillons se révèlent extrêmement captivants et fournissent une mine d'informations précieuses. Ces résultats seront présentés dans le chapitre suivant, accompagnés de leur interprétation détaillée.

CHAPITRE V : Résultats et Discussion

V.1. Introduction :

Cette section concentre sur les résultats obtenus après l'exécution de travail expérimental. Le rendement obtenu des huiles essentielles est évalué brièvement avant d'aborder les effets de ces huiles sur la stabilité et les caractéristiques des bitumes modifiés. Durant la discussion du résultat on essaie de montrer le potentiel dans l'utilisation de ces agents chimiques dans la stabilisation des mélanges bitumineux pour la première fois.

V.2. Les huiles essentielles:

Il est bien connu que le rendement de l'extraction des huiles essentielle est assez faible ce que pose toujours un obstacle économique dans l'industrialisation de ces produits. Cependant, cet inconvénient pourra être surmonté vue au profites technique obtenue au long terme. Au premier temps en vas évaluer les profits techniques de ces huiles, et si les bénéfices apportés sont intéressants on peut passer à des raffinements et amélioration de cet aspect.

Le rendement d'une huile essentielle (RH) est défini comme le pourcentage de la quantité d'huile essentielle produite par rapport à la quantité de matière première utilisée. Dans cette étude expérimental une quantité de 600g de plante de clou de girofle est utilisé. Le calcul du rendement (RH) est fait selon l'équation suivant :

$$RH = (MH / Mmv) \times 100$$

Où: MH : Masse obtenu de l'huile essentielle (g)

Mmv : Masse de la matière végétale (600 g).

La Figure V.1 présente l'opération de l'évaluation du rendement d'huile essentielle (HE) de clou de girofle. Le poids de ballon (500ml) en rotation vide est mesure a 190.87g tandis que le poids de la même ballon remplie avec HE est mesuré à 223g, alors le poids net de HE est de 32.13g.



Figure V .1: L'huile essentielle de clou de girofle

Les rendements des huiles essentielle utiliser ici sont lest suivant :

- HE de clou de girofle : 5.35%
- HE de Cannelle : 2%

Conne indique précédemment les rendements sont faible. Un travail important doit être fait pour trouver une stratégie à améliorer la situation ou bien par l'invention d'une méthode nouvelle d'extraction ou bien déterminer et isoler le composer le plus important dans ces huile et trouver une source naturelle (plante...) riche de ce substance est l'exploiter.

V.3.La Stabilité des bitumes modifiés:

La stabilité de stockage des bitumes modifiés par définition réfère à la capacité de ces matériaux à maintenir (garder) leurs propriétés physiques et chimiques dans des conditions de stockage prolongées. Cela inclut la résistance à la séparation des composants, à la dégradation, à l'altération de la viscosité et à d'autres changements indésirables pouvant survenir lorsqu'ils sont exposés à des températures variées, à l'oxydation et à d'autres facteurs environnementaux. Une bonne stabilité de stockage est essentielle pour garantir la qualité et la performance des bitumes modifiés tout au long de leur durée de vie prévue.

Dans ce chapitre on présente et on discute l'effet de trois types d'additifs sur la stabilité de stockage des bitumes, il s'agit d'un produit chimique synthétique (Aniline) et deux huiles naturelle (Huile de cannelle et Huile de girofle).

V .3.1. Caractérisation des bitumes modifiés + additif

L'évaluation des propriétés et structure des bitumes modifier utiliser dans ce travail peut être établie par différentes techniques analytiques modernes. Malheureusement il faut bien admette que le travail expérimental avec ces matériaux à plusieurs obstacles à dépasser [54]. La préparation des échantillons de bitume pour l'analyse, l'hygiène et la manutention des équipements utiliser pour préparer les mélanges par exemple ont été des opérations très difficiles et long due à la nature collante et mou de ces matériaux.

La caractérisation dans ce travail est exécutée sur deux axes différents le premier aborder le problématique de ce travail (stabilité de stockage) par une méthode industrielle normaliser et la deuxième traiter le changement de la structure provoquer par l'ajout de ces agent (huiles) active.

V.3.1.1. Influence des additifs sur la stabilité de stockage des bitumes

La stabilité du différent types des bitumes a été étudié à travers la température de ramollissement (TBA). Le tableau V.1 décrit les résultats obtenus après les tests. La différence entre les températures de ramollissement de partie supérieur (Haut) et la partie inférieure (Bas) de l'échantillon pourra être selon la procédure de tests liée directement à la stabilité de stockage.

Tableau V.1: Les résultats des températures de Ramollissement (NF EN 1427)

Echantillons / Température de Ramollissement (°C)	Reference (sans additif)	Aniline	Huile de Cannelle	Huile de girofle
TBA du Partie Haut	62.5	59.7	59.7	56.9
TBA du Partie Bas	65.9	59.9	61.2	58.6
Différence (Δ TBA)	3.4	0.2	1.5	1.7

Selon les critères de stabilité déduite de la norme NF EN 1427, Lorsque la différence de température de ramollissement (Δ TBA) entre des deux endroits de l'échantillon (Haut et Bas) est inférieure à 2,5°C, l'échantillon peut être considéré comme ayant une bonne stabilité au stockage. L'échantillon modifier par l'aniline a la valeur le plus bas alors on pourra constater que cette additive donne une stabilité plus fort comparer avec les autres additifs. Les résultats ont te aussi présenter dans l'histogramme. (Figure V.2)

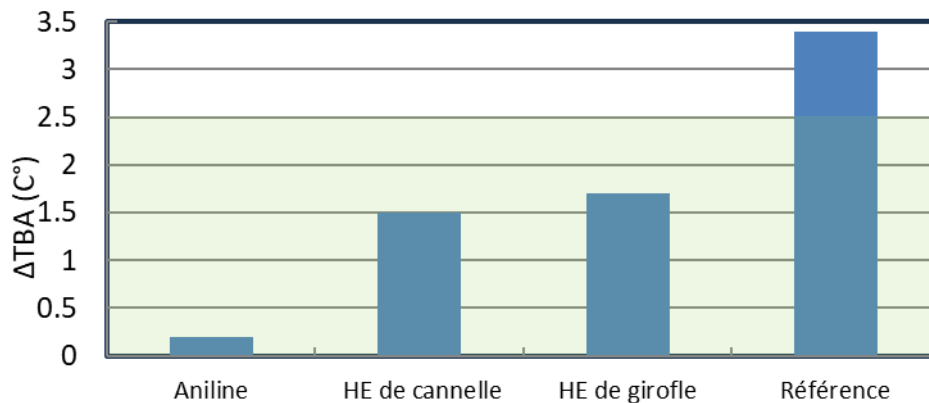


Figure V.2: Evaluations de la stabilité au stockage des bitumes modifiés

Le mélange référence est instable en comparaison avec le bitume modifié par les additifs. L'origine de ce phénomène d'instabilité est anonyme jusqu'à maintenant mais on peut suspecter plusieurs facteurs :

- 1. Séparation de phase :** Le SBR est un élastomère synthétique qui est ajouté au bitume pour améliorer ses propriétés mécaniques. Cependant, la différence dans la structure moléculaire entre le bitume (oligomères) et le SBR (polymère) peut provoquer la séparation de phase entre les deux composants. Cela signifie que le SBR a tendance à se regrouper et à former des agrégats plutôt que de se disperser uniformément dans le bitume ou vice versa. Cette séparation de phase peut entraîner une instabilité dans les propriétés du mélange, notamment sa résistance mécanique et sa stabilité de stockage.
- 2. Vieillessement :** Le bitume est un matériau qui subit naturellement un processus de vieillissement au fil du temps, en particulier lorsqu'il est exposé à des conditions environnementales défavorables telles que l'oxygène, la chaleur, les UV...etc. Le vieillissement du bitume peut entraîner une détérioration de ses propriétés physiques et mécaniques, ce qui peut se traduire par une instabilité dans le mélange modifié par SBR. [55]

Pour minimiser ces problèmes d'instabilité, des additifs tels que des huiles aromatiques peuvent être utilisés pour améliorer la dispersion du SBR dans le bitume et réduire la séparation de phase.

- **Aniline:**

Pour l'aniline donne un meilleur résultat pour la stabilité de stockage ($\Delta TBA=0.2$) à cause de ses propriétés chimiques et physiques ; donc l'aniline est un composé organique aromatique qui a la capacité de réagir avec les groupes fonctionnels présents dans le bitume et le SBR. Cette réaction chimique forme des liaisons croisées entre les molécules de bitume et les particules de SBR, créant ainsi un réseau tridimensionnel. Ce réseau renforce la structure du bitume et augmente sa résistance mécanique, notamment sa stabilité de stockage.

L'aniline peut également agir comme un antioxydant. Les bitumes sont souvent exposés à l'oxygène de l'air, ce qui peut entraîner leur oxydation et leur dégradation au fil du temps. L'aniline a la capacité de piéger les radicaux libres générés lors de l'oxydation, ce qui ralentit le processus d'oxydation du bitume et prolonge sa durée de vie utile. L'ajout d'aniline dans le bitume modifié par SBR améliore la stabilité de stockage en renforçant la structure du bitume, en ralentissant l'oxydation et en améliorant les propriétés rhéologiques.

Cela permet d'obtenir un produit final plus stable et durable, adapté à une utilisation dans les revêtements de routes et d'autres applications similaires.

- **Les huiles essentielles :**

Pour le mélange modifié par SBR+ huile essentielle de cannelle ($\Delta TBA = 1.5$), et le mélange modifié par SBR+ huile essentielle de clou de girofle ($\Delta TBA = 1.7$), donc on observe qu'il y a une différence acceptable entre les valeurs de TBA des parties supérieure et inférieure du tube, ce qui indique que le bitume -SBR conserve son homogénéité. On conclut principalement que le SBR est bien dispersé dans le bitume et l'échantillon ne subit pas de séparation de phase pendant le stockage.

L'ajout d'huiles aromatiques, telles que l'huile essentielle de cannelle ou l'huile essentielle de girofle, dans les bitumes modifiés par SBR peut être bénéfique pour améliorer leur stabilité de stockage pour plusieurs raisons :

- 1. Effet antioxydant :** Les huiles aromatiques contiennent souvent des composés phénoliques qui possèdent des propriétés antioxydantes. L'oxydation est l'un des principaux mécanismes de dégradation du bitume, et l'ajout d'huiles aromatiques peut ralentir ce processus en neutralisant les radicaux libres générés par l'oxydation. Cela aide à préserver les propriétés du bitume modifié par SBR et à maintenir sa stabilité pendant le stockage..
- 2. Effet antimicrobien :** Certaines huiles aromatiques, comme l'huile essentielle de girofle et HE de cannelle, possèdent des propriétés antimicrobiennes. Les microorganismes tels que les bactéries et les champignons peuvent se développer dans les mélanges bitume-SBR, en particulier dans des conditions environnementales favorables. La présence de ces microorganismes peut entraîner une dégradation et une instabilité du bitume. L'ajout d'huiles aromatiques ayant des propriétés antimicrobiennes peut aider à prévenir la croissance de ces microorganismes et à maintenir la stabilité du mélange.
- 3. Effet améliorateur de cohésion :** Les composés présents dans les huiles aromatiques peuvent interagir avec les polymères du SBR et le bitume, favorisant ainsi la formation de liaisons et renforçant la cohésion du mélange. Cela aide à réduire les risques de séparation de phase et de dégradation du mélange, ce qui contribue à sa stabilité de stockage.

La différence dans les résultats de stabilité de stockage des bitumes modifiés par SBR lors de l'ajout d'aniline, d'huile essentielle de cannelle et d'huile essentielle de girofle peut s'expliquer par plusieurs facteurs :

- 1) **Composition chimique** : L'aniline, l'huile essentielle de cannelle et l'huile essentielle de girofle ont des compositions chimiques différentes. Chaque composé possède des propriétés uniques qui peuvent interagir différemment avec les composants du bitume et du SBR. Ces interactions peuvent influencer la stabilité du mélange de différentes manières, notamment en termes de réactivité chimique, d'effet sur la séparation de phase et d'effet sur les propriétés mécaniques.
- 2) **Propriétés spécifiques** : Chaque composé possède des propriétés spécifiques qui peuvent influencer la stabilité du mélange de différentes manières. Par exemple, l'aniline est connue pour son effet de réticulation, ce qui peut renforcer la structure du bitume modifié par SBR. L'huile essentielle de cannelle et l'huile essentielle de girofle peuvent avoir des effets antioxydants et antimicrobiens, ce qui peut protéger le bitume contre la dégradation.
- 3) **Interactions complexes** : Les interactions entre les différents composés présents dans le bitume modifié par SBR sont complexes. Les interactions entre l'aniline, l'huile essentielle de cannelle, l'huile essentielle de girofle, le bitume et le SBR peuvent être synergiques ou antagonistes, ce qui peut conduire à des résultats variables en termes de stabilité de stockage.

Il est important de noter que la stabilité de stockage d'un mélange bitume-SBR est influencée par de nombreux autres facteurs, tels que la composition du bitume de départ, les conditions de mélange et de stockage, ainsi que les spécifications et les normes applicables.

Il est donc nécessaire de mener des études et des essais approfondis pour évaluer les performances et la stabilité de chaque formulation spécifique de bitume modifié par SBR. L'analyse rhéologique (DMA) et microstructural (AFM) devient très important à ce stage.

Les résultats montrent que le bitume modifié par les additifs présente des valeurs de point de ramollissement inférieures à celles du bitume modifié par la poudre de caoutchouc. Il est important de noter que la diminution du point de ramollissement n'est pas nécessairement indésirable dans toutes les applications.

Cela dépend des exigences spécifiques du projet ou de l'utilisation du bitume modifié par SBR. Dans certains cas, une diminution du point de ramollissement peut être acceptable ou même souhaitable, par exemple, lorsque des propriétés de flexibilité à basse température sont requises.

L'ajout d'huiles aromatiques à un bitume modifié par SBR peut entraîner une diminution du point de ramollissement, cette diminution peut s'expliquer par plusieurs raisons :

- 1) **Dilution du bitume** : L'ajout d'huiles aromatiques dans le bitume modifié par SBR peut diluer la concentration de polymères de SBR dans le mélange. Les polymères de SBR contribuent à augmenter la rigidité et la température de ramollissement du bitume. Lorsque la concentration de SBR diminue en raison de l'ajout d'huiles aromatiques, le point de ramollissement du mélange peut également diminuer.
- 2) **Effet sur la structure chimique** : Les huiles aromatiques peuvent interagir avec les composants du bitume et modifier leur structure chimique. Ces interactions peuvent affaiblir les liaisons moléculaires et réduire la cohésion du mélange, ce qui peut entraîner une diminution du point de ramollissement. Cela peut être vérifié par la différence négligeable dans le paramètre de solubilité Hansen qu'il est une indication claire de compatibilité chimique. L'asphaltène a un paramètre égal à $19.14 \text{ (MPa)}^{0.5}$, tandis que l'aniline a un paramètre de $20.1 \text{ (MPa)}^{0.5}$ et le SBR une valeur qui varie de $17-19 \text{ (MPa)}^{0.5}$. Le domaine de physique des polymères a une règle expérimentale générale qui affirme qu'une différence inférieure à 3.6 dans les paramètres de Hansen indique une compatibilité chimique. [56][57]
- 3) **Effet sur la viscosité** : Les huiles aromatiques peuvent avoir des viscosités plus faibles que le bitume et le SBR. Lorsqu'elles sont ajoutées au mélange, elles peuvent réduire la viscosité globale, ce qui peut conduire à une diminution du point de ramollissement. Une viscosité plus basse signifie que le matériau est plus fluide à des températures données, ce qui peut se traduire par un point de ramollissement inférieur.

Nous considérons ces résultats comme préliminaires, on peut conclure que la stabilité au stockage des bitumes modifiés est fortement influencée par les huiles ajoutées. Comme nous voyons on utilise un pourcentage de 1/10 entre la poudrette et l'huile, même avec ces bons résultats et valeurs acceptables que nous voulions modifier les proportions des huiles, mais malheureusement nous avons rencontré des difficultés, notamment de temps.

V.3.1.2. Caractérisation structural des bitumes modifiés :

V.2.2 .1. Les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

Le bitume modifié par SBR (sans additif) a été premièrement testé pour avoir une référence, puis deux types de bitumes modifiés sont ensuite testés (Nous avons choisi l'huile essentielle

de cannelle car elle a obtenu de meilleurs résultats que l'HE de girofle dans le test du point de ramollissement TBA).

L'analyse calorimétrique différentielle consiste à faire subir à un échantillon une variation de température dans le temps et à observer la chaleur de l'échantillon face à ces mêmes variations. Elle permet de connaître les températures où s'effectuent les différents changements de phase d'un matériau. [58]

L'analyse calorimétrique différentielle peut être utilisée pour évaluer le comportement thermique des bitumes et des mélanges de bitume polymère. Aussi, la DSC peut détecter l'effet d'une réticulation chimique au sein du bitume polymère. Si l'on connaît bien les relations qui existent entre les propriétés mécaniques et thermiques des bitumes et des polymères, l'analyse calorimétrique différentielle devient un outil précieux de formulation. [58]

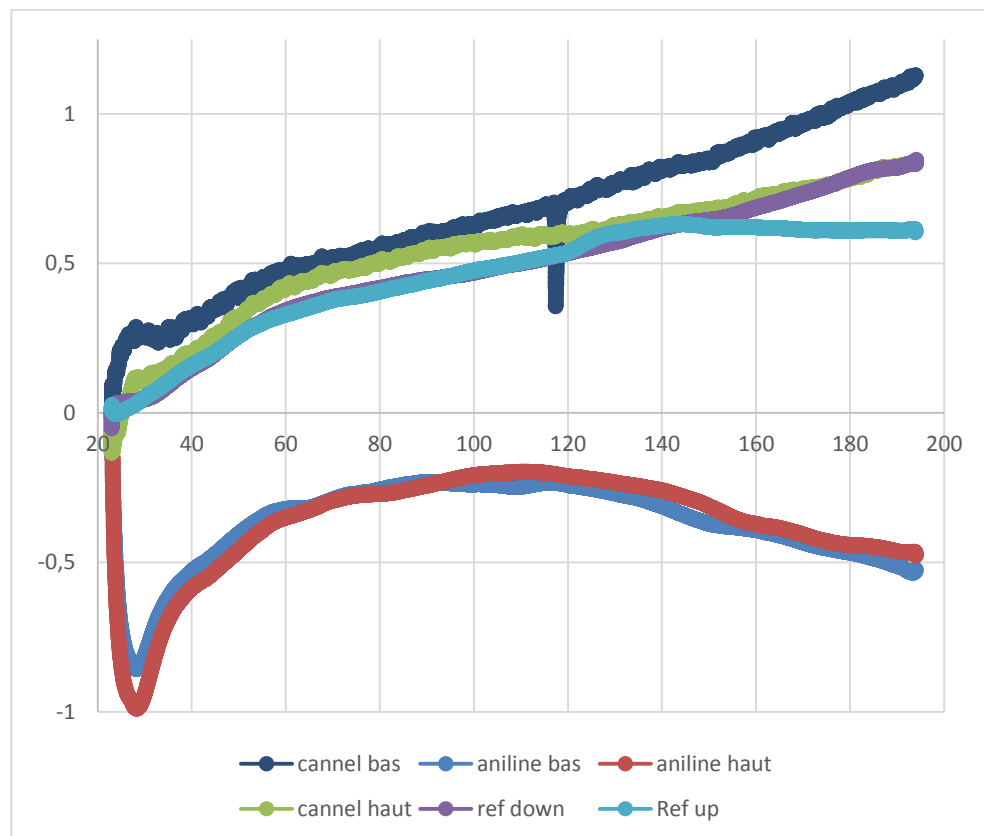


Figure V.3: Les graphes de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La DSC est une technique couramment utilisée pour étudier les transitions thermiques et les propriétés thermiques des matériaux. Selon les résultats de l'analyse calorimétrique différentielle il est possible caractériser ces bitumes, donc on remarque :

- ❖ La partie positive de graphes inclut le comportement de deux sections (haut et bas) échantillon de référence et d'HE de cannelle. La partie négative représente les

transitions thermiques de l'échantillon de l'aniline. Il est clairement observé que la zone sous le pic de l'aniline qui est généralement proportionnelle à la quantité de chaleur libérée est plus grande que ce qui existe dans les autres échantillons à la partie supérieure.

- ❖ D'après les graphes en remarque un comportement très différent entre l'échantillon de l'aniline et de l'HE de cannelle parce que les deux échantillons ont dominé le comportement de bitume.
- ❖ On remarque aussi que la référence est dans la même partie de l'HE de cannelle (partie positive) ceci explique que l'HE de cannelle est le plus proche de bitume en termes de comportement alors il est plus compatible avec la structure de bitume. Donc la compatibilité entre le bitume et l'HE de cannelle peut avoir un impact sur l'adhésion entre les matériaux.

Les graphes de DSC ont donné une idée bien claire sur la compatibilité du deux additifs avec le bitume modifié. L'aniline n'est pas totalement compatible avec le bitume modifier due différence dans la quantité de chaleur dégager Lore de ces transition (pic à 38 °C) tandis que le pic de HE de cannelle présent exactement le même comportement. Simultanément on voie que les résultats de DSC confirment celle de test de température de ramollissement car les graphes de section bas et haut présent aussi une considence claire avec la différence estimée par la différence de TBA.

Conclusion:

En conclusion, les résultats obtenus dans ce chapitre démontrent clairement que l'ajout d'huiles aromatiques, telles que l'huile essentielle de cannelle, améliore significativement la stabilité de stockage des bitumes modifiés par SBR. Cette amélioration a été évaluée à l'aide de deux tests essentiels, à savoir le test TBA le test DSC (Calorimétrie Différentielle à Balayage).

Il est important de noter que l'ajout d'huiles aromatiques doit être effectué avec soin. Le procédé d'incorporation du caoutchouc dans le bitume est donc très efficace pour augmenter la surface de contact avec le bitume.

Les résultats prometteurs ouvrent la voie à de nouvelles perspectives dans le domaine des revêtements bitumineux durables et résistants. Cependant, des études complémentaires seront nécessaires pour optimiser les concentrations d'huile aromatique, et examiner les aspects économiques et environnementaux liés à cette approche.

Conclusion générale :

En conclusion, cette thèse de master a exploré l'utilisation d'huiles aromatiques pour améliorer la stabilité de stockage des bitumes modifiés par SBR. L'objectif principal était de trouver une solution efficace pour minimiser les problèmes de séparation des phases des bitumes modifiés pendant le stockage.

La stabilité au stockage est un critère nécessaire pour l'évaluation de la possibilité de séparation polymère-bitume. Dans cette étude la stabilité au stockage est évaluée avec la différence de la valeur de point de ramollissement de la partie supérieure et inférieure.

Après avoir examiné plusieurs types d'huiles aromatiques, il a été constaté que l'huile essentielle de cannelle se démarquait en termes de performances améliorées. L'incorporation d'huile essentielle de cannelle dans les bitumes modifiés par SBR a clairement démontré son potentiel pour améliorer la stabilité de stockage. Cette amélioration globale de la stabilité suggère que l'huile peut jouer un rôle clé dans le développement de revêtements bitumineux.

En conclusion, cette recherche démontre l'efficacité potentielle des huiles aromatiques, en particulier de l'huile essentielle de cannelle, pour améliorer la stabilité de stockage des bitumes modifiés par SBR. Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives pour l'industrie des revêtements bitumineux. Cependant, il est important de continuer à approfondir les études et à évaluer les aspects économiques, environnementaux et de durabilité de cette approche afin de favoriser son adoption à grande échelle.

Les références:

- [1] AL-Ghurabi, S., Al-Humeidawi, H. (2021). Evaluation of performance of hot mix asphalt contained various sizes of Reclaim asphalt pavement and polymer modified Bitumen. *Materials Today: Proceedings*, In press.
- [2] Mustafa Kamal, M., Arifin Hadithon, K., Abu Bakar, R. (2020). Natural Rubber Modified Asphalt. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 498, 012001.
- [3] Yusoff, N. I. M., Ibrahim Alhamali, D., Ibrahim, A. N. H., Rosyidi, S. A. P., Abdul Hassan, N. (2019). Engineering characteristics of nanosilica/polymer-modified bitumen and predicting their rheological properties using multilayer perceptron neural network model. *Construction and Building Materials*, 204, 781–799.
- [4] Lombardi, B. (2005). Bitume info Aménager, construire, innover juin 2005N° spécial 1, 1-36.
- [5] Laboratoire des Travaux Publics du Sud, SPA. (n.d.). Retrieved 12 mars 2023, from <https://dz.kompass.com/c/laboratoire-des-travaux-publics-du-sud-spa/dz005804/>
- [6] Polacco, G., Stastna, J., Biondi, D., & Zanzotto, L. (2006). Relation between polymer architecture and nonlinear viscoelastic behavior of modified asphalts. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 11(4), 230-245. doi:10.1016/j.cocis.2006.09.001
- [7] Usmani, A. M. (1996). Polymer Modification of Asphalt: Chemistry and Technology. *Polymer News*, 21(8), 262-267.
- [8] Kebaïli, N. (2017). L'asphalte caoutchouc valorisation de la poudrette de caoutchouc en domaine routier (Thèse de doctorat). Université Kasdi Merbah Ouargla, Génie Civil.
- [9] Anaclet, P., Julien, V., Mariotti, S., Backov, R., & Schmitt, V. (2017). Development of dispersible and flowable powdered bitumen. *J. Clean. Prod.*, 141, 940-946. doi:10.1016/j.jclepro.2016.09.110
- [10] Crucho, J., Picado-Santos, L., Neves, J., & Capitão, S. (2019). A review of nanomaterials' Effect on mechanical performance and aging of asphalt mixtures. *Appl. Sci.*, 9(3657), 1-11. doi:10.3390/app9183657.

- [11] Al-Hadidy, A. I., Tan, Y.-q. (2009). Effect of polyethylene on life of flexible pavements. *Construction and Building Materials*, 23, 1456-1464.
- [12] Sustic, A. (1997). Amorphous Polyalphaolefins (APAOs) as Performance Improvers in Asphalt-Containing Materials. In A. M. Usmani (Ed.), *Asphalt Science and Technology* (pp. 259-277). Marcel Dekker.
- [13] Ababsa, M. (2006). Valorisation des mélanges bitume-polymère par le procédé de la pyrolyse (Soutenance de magister). Université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi.
- [14] Groupement professionnel des bitumes. (2005). Le bitume qu'est-ce que c'est ? Genèse, constitution et caractéristiques du bitume. *Bitume infos*, N° spécial.
- [15] Fethi, Z. (2021). Contribution à l'étude du comportement des bitumes modifiés par l'association du NBR et de déchets plastiques (Doctoral dissertation).
- [16] Mokhtar, D. (2012). Valorisation du bitume Algérien (Soutenance de magister). Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem.
- [17] Lesueur, D. (2002). La rhéologie des bitumes : Principes et modification. *Rhéologie*, 2, 1-30.
- [18] Groenzin, H., Mullins, O. C. (2000). Molecular size and structure of asphaltenes from various sources. *Energy and Fuel*, 14, 677-684.
- [19] Beghin, A. (2003). Apport de mesures rhéologiques et de pelage à l'analyse de la rupture de liants bitumineux (Thèse de Doctorat). Université Paris 6.
- [20] Fethi, A. (2016). Contribution à l'étude du comportement du bitume modifié au vieillissement (Doctoral dissertation, Faculté de Génie Civil).
- [21] Sarr, M. (2002). Étude du comportement des bitumes utilisés en enrobés denses au Sénégal (Projet de fin d'études). Ecole Supérieure Polytechnique de Thiès, Sénégal.
- [22] Boughamsa, W. (2008). Les Bitumes Modifiés Par Des Polymères (Mémoire de magister). Université de Skikda, Algérie.
- [23] Merbouh, M. (2010). Contribution à la modélisation du comportement rhéologique des enrobés bitumineux: Influence des conditions extrêmes de température et de trafic en fatigue (Thèse de Doctorat). Bordeaux-1, France.

- [24] Le manuel opératoire de la zone 10 - la raffinerie d'Arzew.
- [25] Gaonach, M. (2012). Mesure in-situ de la teneur en eau avec sondes dans les matériaux recyclés traités à froid avec une émulsion de bitume (Thèse de Doctorat). École de technologie supérieure.
- [26] Hallizza Asli, A., Ahmadinia, E., Zargar, M., & Karim, M. R. (2012). Investigation on physical properties of waste cooking oil - Rejuvenated bitumen binder. *Construction and Building Materials*, 37, 398-405. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.07.042.
- [27] Shell Bitumen. (2003). *The Shell Bitumen Handbook* (5e édition). Thomas Telford Publishing.
- [28] Gurram, R., & Sahoo, B. (2021). A study of modified characteristics in pavements by replacing bitumen with styrene butadiene rubber (sbr) latex. *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*, 8, 101-109
- [29] Li, J., Zhang, Y., & Zhang, Y. (2008). The research of GMA-g-LDPE modified Qinhuangdao bitumen. *Construction and Building Materials*. doi:10.1016/j.conbuildmat.2007.03.007, 22, 1067-1073.
- [30] Ahmedzade, P., Tigdemir, M., & Kalyoncuoglu, S. F. (2005). Laboratory investigation of the properties of asphalt concrete mixtures modified with TOP-SBS. *Construction and Building Materials*, 21, 626-633. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2005.12.003.
- [31] Alatas, T., & Yilmaz, M. (2013). Effects of different polymers on mechanical properties of bituminous binders and hot mixtures. *Construction and Building Materials*, 42, 161-167. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.01.027.
- [32] Haddadi, S., Ghorbel, E., & Laradi, N. (2008). Effects of the manufacturing process on the performances of the bituminous binders modified with EVA. *Construction and Building Materials*, 22, 1212-1219. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2007.01.028.
- [33] Angelone, S., Cauhape Casaux, M., Borghi, M., & Martinez, F. O. (2016). Green pavements: reuse of plastic waste in asphalt mixtures. *Green Pavements Reuse Plast. Waste Asph Mix*, (49)(5), 1655-1665.

- [34] Liang, M., Ren, S., Fan, W., & Xin, X. (2016). Storage stability and its relationship with microstructure of SBS modified de-oiled asphalt. In 4th Int. Conf. Mech. Mater. Manuf. Eng. MMME 2016.
- [35] Kebaili, N., Zerzour, A., & Belabdelouhab, F. (2015). Influence of Rubber Fine Powder on the Characteristics of the Bitumens in Algeria. In International Conference on Technologies and Materials for Renewable Energy, Environment and Sustainability, TMREES15.
- [36] Ould-Henia, M. (2005). Modélisation et prédiction du comportement rhéologique des mélanges bitume-caoutchouc [Modeling and prediction of the rheological behavior of bitumen-rubber mixtures]. Thèse de Doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- [37] Bouchouk, K. (2022). Étude et comparaison de l'orniérage des chaussées bitumineuses avec le phénomène de fatigue [Study and comparison of rutting in bituminous pavements with fatigue phenomenon] (Thèse de doctorat en Génie Civil). Université Larbi Tébessi – Tébessa.
- [38] Artamendi, I., Khalid, H., Page, G. C., Redelius, P. G., Ebels, L. J., & Negulescu, I. (2006). Diffusion kinetics of bitumen into waste tyre rubber. *Asphalt Paving Technology*, 75, 133.
- [39] Airey, G. D., Rahman, M. M., & Collop, A. C. (2003). Absorption of bitumen into crumb rubber using the basket drainage method. *International Journal of Pavement Engineering*, 4(2), 105-119.
- [40] Santagata, E., Baglieri, O., Tsantilis, L., & Dalmazzo, D. (2012). Rheological characterization of bituminous binders modified with carbon nanotubes. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 53, 546-555.
- [41] Corté, J. F., & Di Benedetto, H. (2004). Matériaux routiers bitumineux [Bituminous road materials]. Editions Lavoisier.
- [42] Polacco, G., Berlincioni, S., Biondi, D., Stastna, J., & Zanzotto, L. (2005). Asphalt modification with different polyethylene-based polymers. *Eur. Polym. J.*, 41, 2831-2844. doi:10.1016/j.eurpolym.2005.05.034
- [43] Saoula, S. (2010). Approche modéliste et valorisation des enrobés modifiés par ajout de polymères-impact sur l'environnement [Modeling approach and valorization of polymer-

modified mixtures with added polymers-impact on the environment] (Thèse de Doctorat). Université des sciences et de la technologie houari boumediene, Alger.

[44] Magramane, D. (2011). Amélioration des performances des enrobes bitumineux par la modification à base de polymères: Poudrette de caoutchouc [Improvement of bituminous mixtures performance by polymer-based modification: Rubber powder] (Mémoire de magister). Ecole Nationale Supérieure des Travaux Publics, Kouba, Alger.

[45] Lagraa, A., & Ben Messaoud, N. (2021/2022). Investigation des propriétés physico-chimique d'émulsion des bitumineuses [Investigation of physico-chemical properties of bituminous emulsions] (Mémoire de fin d'étude Master). Université de Ghardaïa.

[46] Base de données fiche toxicologique n°19, Aniline - Edition: Février 2022, sur le site

www.inrs.fr/fichetox

[47] Bisset, N. G. (1993). Herbal drugs and phytopharmaceuticals. Boca Raton, FL: CRC Press.

[48] Seconde – Sciences Physiques et Chimiques, 1ère Partie: La santé – Chapitre 4; Activité n°4.3b.

[49] Yang. (2001). Encyclopédie des Plantes Médicinales [Encyclopedia of Medicinal Plants] (2nd ed.). Larousse / VUEF.

[50] Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus). (2014). ASTM International, West Conshohocken, PA.

[51] Guide des essais LTPS N°: N-09; Essais de bitumes et liants bitumineux détermination du point de ramollissement méthode bille et anneau; 26 juin 2022; page 4-6.

[52] Skoog, D. A., Holle, F. J., & Timothy, T. (1998). Principles of instrumental analysis. New York.

[53] Lakhdar, Y. (2015). Étude de la Stabilité et de la Dégradation de Polymères et Mélanges de Polymères à Base de Styrène [Study of the Stability and Degradation of Styrene-Based Polymers and Polymer Blends] (Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en sciences: Chimie). Université Mohamed Khider – Biskra.

- [54] Bouldin, M. G., Collins, J. H., & Berker, A. (1991). Rheology and microstructure of polymer/asphalt blends. *Rubber Chemistry and Technology*, 64(4), 577-600.
- [55] Smith, J. (2023). Bitumen Aging and Its Impact on Physical and Mechanical Properties. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 32(3).
- [56] Hansen, C. H. (1967). *The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient (Thesis)*. Danish Tech. Press.
- [57] Liu, S. S., Li, X. P., Qi, P. J., Song, Z. J., Zhang, Z., Wang, K., Qiu, G. X., & Liu, G. Y. (2020). Determination of three-dimensional solubility parameters of styrene butadiene rubber and the potential application in tire tread formula design. *Polymer Testing*, 81.
- [58] Létouffé, J. M., Champion-Lapalu, L., Martin, D., Planché, J. P., Gérard, J. F., & Claudy, P. (2000). Analyse thermique de bitumes routiers modifiés par des polymères [Thermal analysis of polymer-modified road bitumens]. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 229, 13-20.