

Impact de l'irradiation γ sur les propriétés rhéologiques et chimiques du bitume

Mouhamad Mouazen, Arnaud Poulesquen, Florence Bart, Julien Masson, Maryline Charlot, Bruno Vergnes

▶ **To cite this version:**

Mouhamad Mouazen, Arnaud Poulesquen, Florence Bart, Julien Masson, Maryline Charlot, et al.. Impact de l'irradiation γ sur les propriétés rhéologiques et chimiques du bitume. 46ème Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Oct 2011, Nancy, France. 5 p. hal-00675592

HAL Id: hal-00675592
https://minesparis-psl.hal.science/hal-00675592

Submitted on 11 Jun 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Impact de l'irradiation γ sur les propriétés rhéologiques et chimiques du bitume

M. Mouazen[1, 2], A. Poulesquen[1], F. Bart[1], J. Masson[1], M. Charlot[1] et B. Vergnes[2]

[1] *CEA Marcoule, DEN, DTCD/SPDE/L2ED, BP17171, 30207 Bagnols sur Cèze*

[2] *MINES ParisTech, CEMEF, UMR 7635, BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex*

Résumé : L'objectif de cet article consiste à évaluer et simuler les effets de l'irradiation sur les bitumes, en particulier en terme de propriétés physico-chimiques structurales et rhéologiques. Pour cela, des irradiations γ externes ont été effectuées à différentes doses d'irradiations, allant de 1 à 7 MGy. Une augmentation de la viscosité en cisaillement et du seuil d'écoulement avec la dose a été observée. De même, les modules élastiques et visqueux (G' et G'') augmentent avec la dose, avec une augmentation plus marquée pour G', ce qui traduit un renforcement du caractère élastique, induit par les réticulations résultant de l'irradiation. Par ailleurs, un plateau à basse fréquence apparaît sur G', traduisant ainsi un comportement pseudo-solide ($G' \approx G''$) et conduisant à l'augmentation de la viscosité complexe. La réticulation du bitume, induisant son renforcement, a été confirmée par diverses techniques. L'augmentation de la température de transition vitreuse (T_g), est observée par DSC modulée. Une augmentation des fractions aromatiques, concomitante avec une décroissance des fractions aliphatiques, a été observée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), spectroscopie infrarouge (FT-IR) et diffraction de rayons X (DRX).

1. Introduction

Le bitume est un matériau organique très complexe, dont la structure chimique exacte est encore mal connue [1]. Comme pour les polymères, le caractère organique du bitume est sensible au phénomène de vieillissement. Un nombre très important d'études décrit l'évolution de ce phénomène en fonction de plusieurs paramètres tels que la température, le rayonnement UV, le temps d'extrusion [2] et l'irradiation. Des modifications structurales et chimiques [3] sont connectées au vieillissement et des modifications des propriétés viscoélastiques ont été observées.

Dans cette étude, nous allons nous focaliser sur le vieillissement du bitume sous irradiation γ. En effet, dans plusieurs pays tels que la France, la Belgique, la Grande Bretagne,… le bitume a été retenu par le passé comme matériau d'enrobage pour les déchets radioactifs.

En France, le principe d'enrobage consiste à extruder à chaud les déchets radioactifs, initialement sous forme d'une boue liquide, avec du bitume. Le mélange obtenu est ensuite déshydraté en ligne et coulé dans un fût en acier. Pendant la production et les phases d'entreposage, l'auto-irradiation (due à la présence des éléments radioactifs) induit des modifications telles que la production de gaz de radiolyse, principalement de l'hydrogène (entre 75 et 95 % selon le type de bitume). Lorsque la solubilité des gaz dans le matériau est atteinte, des bulles se forment de façon homogène, entraînant ainsi un gonflement du volume de l'enrobé [4].

Il a été observé que l'irradiation a un effet prononcé sur les propriétés physiques du bitume et des enrobés bitume, telles que la viscosité qui augmente avec la dose d'irradiation [4]. De plus, des modifications structurales sous irradiation ont été observées, comme une augmentation de la teneur en asphaltènes.

Dans ce travail, nous présentons, dans un premier temps, l'effet de l'irradiation sur les propriétés viscoélastiques du bitume pur, irradié à différentes doses d'irradiation jusqu'à 7 MGy. Ensuite, des caractérisations physicochimiques ont été effectuées afin d'une part d'expliquer les changements rhéologiques obtenus et d'autre part de comprendre l'influence de l'irradiation γ sur la chimie du bitume.

2. Effet de l'irradiation γ sur les propriétés rhéologiques du bitume pur

La Figure 1 présente l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les échantillons de bitume irradiés entre 1 et 7 MGy, à 22°C. Une augmentation de la viscosité newtonienne est observée avec la dose d'irradiation totale. La même évolution a été observée à différentes températures (50 et 70°C).

Par ailleurs, l'évolution des modules élastique G' et visqueux G'' en fonction de la pulsation ω montre une croissance de ces modules en fonction de la dose

d'irradiation, quelle que soit la température de mesure (22, 50 ou 70°C). La Figure 2 montre l'évo-

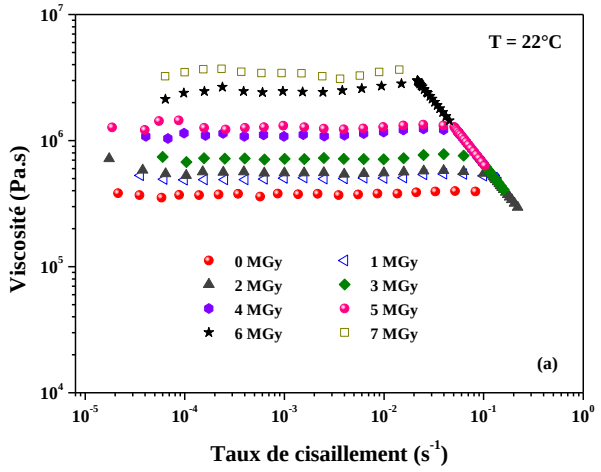


Figure 1. Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour des échantillons de bitume pur irradiés à différentes doses, allant de 0 à 7 MGy.

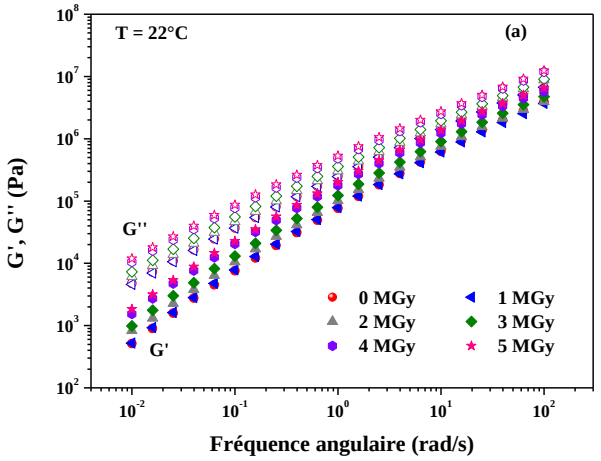


Figure 2. Module élastique *G'* et module visqueux *G''* en fonction de la pulsation pour des échantillons de bitume irradiés à différentes doses à 22°C.

lution de *G'* et *G''* en fonction de la fréquence à des doses différentes, à 22°C.

D'autre part, une diminution de l'angle de phase (tg $\delta = G''/G'$) est remarquée en augmentant la dose d'irradiation (Fig. 3). Cette diminution signifie que le module élastique est plus sensible à l'irradiation que le module visqueux. D'autre part, quelle que soit la dose d'irradiation, le module visqueux reste plus important que celui d'élasticité.

A basse fréquence et à plus haute température (50 et 70°C), un plateau apparaît sur *G'*, qui est attribué à des interactions entre les agrégats d'asphaltènes (Fig. 4). La valeur de *G'* au plateau est d'autant plus importante que l'irradiation est forte. Par contre, aucune déviation n'est remarquée sur le module visqueux *G''*. Cet effet se traduit par une forte augmentation de la viscosité complexe à basse fréquence (Fig. 5)

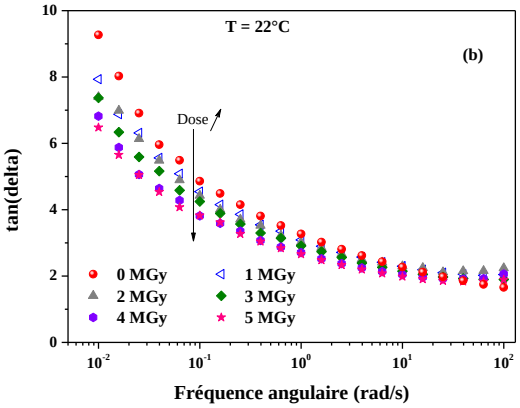


Figure 3. tg δ (G''/G') en fonction de la pulsation pour des échantillons de bitume irradiés à différentes doses à 22°C.

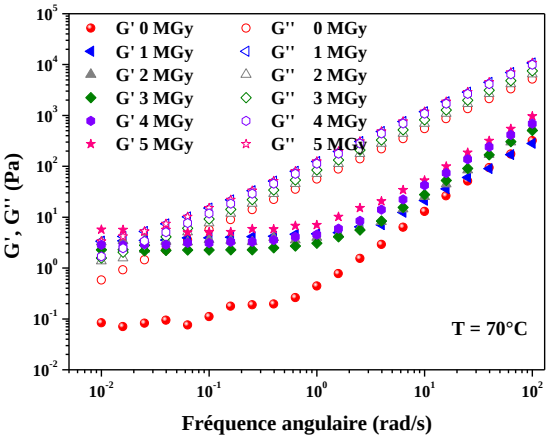


Figure 4. *G'* et *G''* en fonction de la pulsation pour des échantillons de bitume irradiés à différentes doses à 70°C ; apparition d'un point de croisement à basse fréquence.

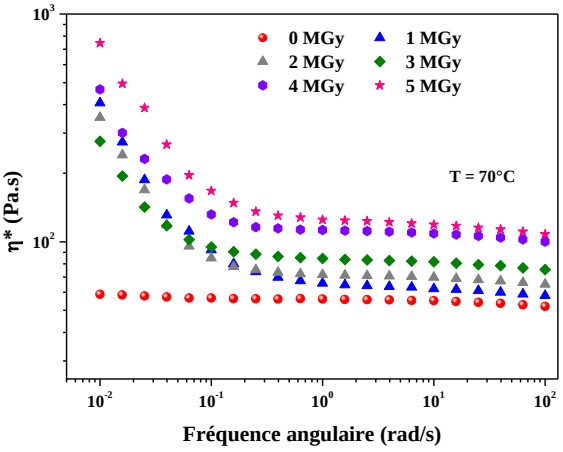


Figure 5. Viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence angulaire ω pour des échantillons de bitume irradiés à 70°C.

Il est important de rappeler l'absence de point de croisement à basse fréquence, dans cette gamme d'observation, pour l'échantillon de bitume pur non irradié. Cette apparition avec l'irradiation peut être expliquée par des modifications structurales.

3. Effet de l'irradiation γ sur la structure du bitume pur

3.1 Variation sous irradiation γ de la teneur des fractions

La séparation des molécules contenues dans les bitumes en fonction de leur polarité est une technique très souvent utilisée grâce à sa facilité de mise en œuvre. Cette méthode porte le nom de SARA (Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes). Néanmoins, le choix des solvants d'élution est un sujet controversé dans la littérature.

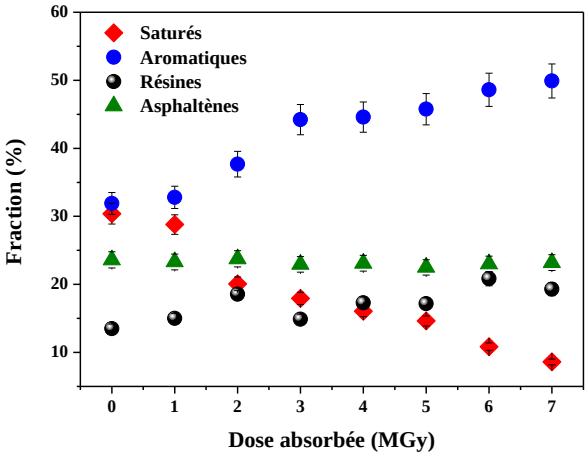


Figure 6. Evolution de la teneur en fractions du bitume en fonction de la dose d'irradiation.

La Figure 6 présente l'évolution de la teneur en fractions du bitume en fonction de la dose d'irradiation. D'après ce graphique, une augmentation de la teneur en aromatiques et résines est obtenue avec l'augmentation de la dose d'irradiation. Par contre, le pourcentage en chaînes aliphatiques (saturés) diminue de 30 % (échantillon non irradié) à 9 % pour le bitume irradié à 7 MGy. D'autre part, la teneur en asphaltènes est indépendante de la dose d'irradiation.

La teneur en saturés diminue du fait des coupures des chaînes et de la formation des gaz de radiolyse (dihydrogène et faibles alcanes), due à l'interaction entre le rayonnement γ et les aliphatiques. Par conséquent, l'irradiation entraine la création de défauts, tels que les insaturations (doubles et/ou triples liaisons C≡C) ou encore la formation de cycles aromatiques. La présence de liaisons insaturées favorise la formation d'un cycle aromatique suite à la forte délocalisation des électrons. Ce sont les réactions de *cycloaddition.* Les fractions aromatique et résine augmentent suite à la diminution du pourcentage des aliphatiques. Par conséquent, une aromatisation du bitume se produit sous irradiation γ.

3.2 Evolution des masses de fractions du bitume en fonction de la dose (SEC)

La détermination de la masse moléculaire moyenne de toutes les fractions a été réalisée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), couplée avec un réfractomètre différentiel (RI) qui produit un signal proportionnel à la masse et donc à la concentration. La Figure 7 présente l'évolution de la masse moléculaire en nombre des différentes fractions en fonction de la dose d'irradiation.

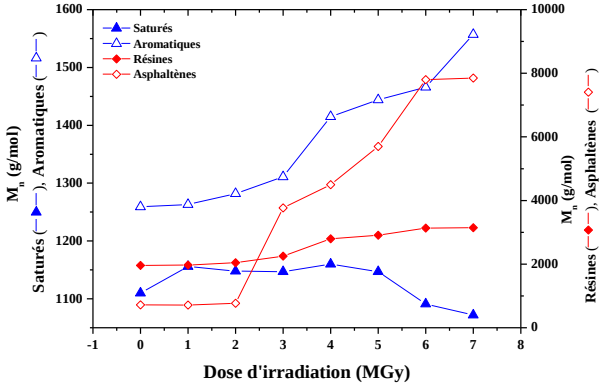


Figure 7. Evolution de la masse moléculaire en nombre des fractions de bitume en fonction de la dose d'irradiation.

Une augmentation de la masse moléculaire avec la dose est observée pour les aromatiques, résines et asphaltènes. Par contre, les masses des fractions aliphatiques n'évoluent pas avec la dose jusqu'à 5 MGy. Au-delà de 5 MGy, une diminution de masse des aliphatiques est observée.

D'après ces résultats, l'augmentation de la teneur en aromatiques et la diminution des aliphatiques dans le bitume, ainsi que l'augmentation des masses des fractions insaturées (aromatiques, résines et asphaltènes), expliquent les variations rhéologiques (viscosité) avec la dose d'irradiation, observées dans la partie 2. De plus, l'augmentation des masses des asphaltènes avec la dose pourrait expliquer l'augmentation du plateau observé sur *G'* à 50 et 70°C, ainsi que le point de croisement entre *G'* et *G''*.

3.3 Confirmation de l'augmentation des masses d'asphaltènes par diffraction des rayons X

La DRX a été utilisée dans la littérature afin de déterminer la distance entre les feuillets d'asphaltènes (d_m) et le nombre d'empilements (M) dans un cluster d'asphaltènes [5]. Deux échantillons (non

irradié et irradié à 5 MGy) ont été suivis par DRX. La Figure 8 présente les deux diffractogrammes associés à ces deux échantillons.

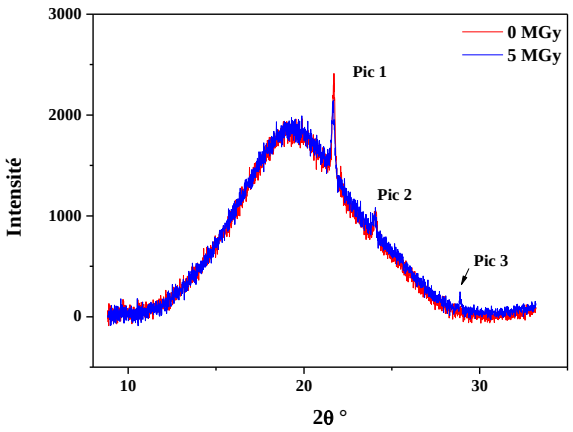


Figure 8. Diffractogrammes pour les échantillons de bitume non irradié et irradié à 5 MGy.

Le profil contient une large bande amorphe caractérisant le caractère quasi-amorphe du bitume. De plus, ces profils contiennent deux pics de cristallinité, placés à 22 et 24° en 2θ. Dans la littérature, ces pics sont attribués aux distances entre les feuillets aromatiques composants les asphaltènes. En augmentant la dose d'irradiation, un nouveau pic apparaît à 28°, produit par les portions aromatiques.

Afin de déterminer les paramètres des cristallites, la distance entre les feuillets d'asphaltènes (d_m) a été tout d'abord estimée à partir du maximum du pic, en utilisant la relation de Bragg ($n\lambda = 2\ d_m \sin\theta$). Les paramètres des cristallites pour les deux échantillons de bitume sont résumés dans le Tableau 1.

	Bitume 0 MGy				Bitume 5 MGy			
	2θ (°)	d_m (Å)	L_c (Å)	M (-)	2θ (°)	d_m (Å)	L_c (Å)	M (-)
Pic 1	21,7	4,1	7,8	2,9	21,7	4,1	7,38	2,80
Pic 2	24,1	3,7	7	2,9	24,1	3,7	12,78	4,45
Pic 3	-	-	-	-	28,9	3,1	22,75	8,35

Tableau 1. Paramètres des cristallites du bitume non irradié et irradié à 5 MGy.

L'augmentation de la dose d'irradiation conduit à une augmentation de la hauteur moyenne de la pile de feuillets aromatiques perpendiculaire au plan (L_c), de 7 à 13 Å, au même angle de diffraction (2θ = 24,1°), indiquant l'augmentation du nombre de feuillets d'asphaltènes M dans un cluster de 3 à 5. En outre, la distance d_m diminue avec l'irradiation, ce qui signifie un compactage des feuillets d'asphaltène. De plus, cette structure dense apparait clairement dans le terme M où le nombre de feuillets d'asphaltène dans un cluster est de 8,35 en moyenne par rapport à 2,9 avant irradiation.
Par conséquent, l'irradiation conduit à la création ou à la fusion de cycles aromatiques, ce qui entraine surtout une augmentation de la taille des asphaltènes et l'obtention d'une entité plus compacte (d_m plus faible).

4. Conséquences des modifications structurales sur la température de transition vitreuse T_g

Les bitumes, comme les polymères amorphes, présentent un certain nombre de propriétés communes à tous les systèmes désordonnés, telle que la présence d'une transition vitreuse T_g. La transition vitreuse dépend de cinq facteurs :

- le volume libre du polymère ;
- les forces d'attraction entre les molécules ;
- la mobilité interne des chaînes ;
- la rigidité des chaînes ;
- la longueur des chaînes.

D'après les résultats obtenus précédemment, une augmentation de la teneur en aromatiques accompagnée par une augmentation de la masse moléculaire moyenne des chaînes est observée lorsque la dose d'irradiation augmente. Par conséquent, et en se basant sur les définitions des paramètres qui peuvent influencer sur la valeur de T_g, majoritairement la rigidité, la longueur ainsi que la mobilité des chaînes, nous nous attendons à une augmentation de cette valeur avec l'irradiation. Pour confirmer ce point, des essais par DSC modulée ont été effectués sur les échantillons de bitume irradiés entre 1 et 5 MGy. La transition vitreuse a été calculée au moyen de la courbe du composant réversible (*Rev. ΔH*). Sur la Figure 9, nous présentons une courbe de DSC modulée de l'échantillon de bitume irradié à 2 MGy. Une valeur de T_g de l'ordre de -14°C est obtenue.

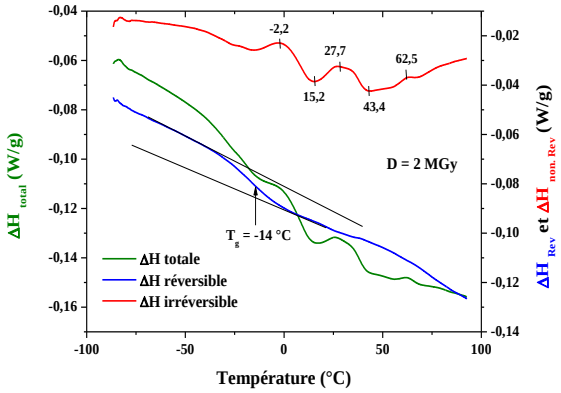


Figure 9. Evolution du flux de chaleur total, réversible et non-réversible, en fonction de la température par DSC modulée pour l'échantillon de bitume irradié à 2 MGy.

De la même façon, toutes les T_g des échantillons irradiés ont été déterminées par DSC modulée. La Figure 10 présente l'évolution de T_g en fonction de la dose d'irradiation. Une augmentation de la valeur de T_g est observée, ce qui confirme les suggestions proposées précédemment

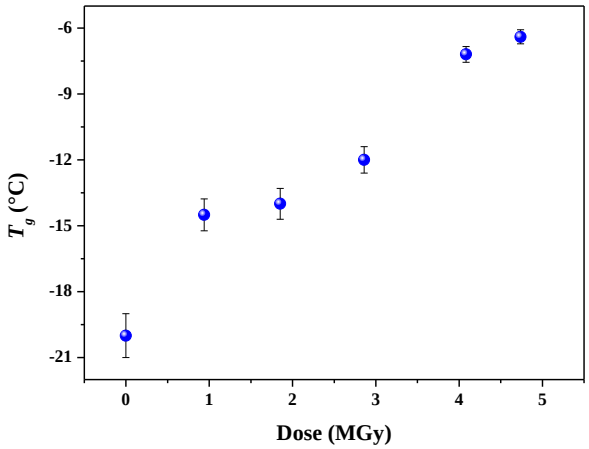


Figure 10. Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de la dose d'irradiation.

.

5. Conclusion

Un effet prononcé de l'irradiation sur les propriétés rhéologiques du bitume est mise en évidence dans ce travail. Une augmentation de la dose d'irradiation conduit à une augmentation de la viscosité newtonienne et des modules élastique *G'* et visqueux *G''* du bitume. Cette augmentation de la viscosité avec l'irradiation est due à des changements structuraux : une aromatisation du bitume (augmentation de la teneur en chaînes insaturés et cycles aromatiques, accompagnée par une diminution des chaînes aliphatiques) a lieu sous irradiation, induisant une rigidité de la structure interne du bitume correlativement à la production d'H_2. En outre, cette aromatisation du bitume est accompagnée par une augmentation des masses des aromatiques, des résines et des asphaltènes, ce qui entraîne une structure des asphaltènes plus compacte et plus dense lorsque la dose d'irradiation augmente.

6. Références

[1] Lesueur, D. *Adv. Colloid. Interf. Sci.,* 145, 42-82 (2009).

[2] Mouazen, M. *Energy & Fuels*, in press (2011).

[3] Valcke, E. *J. Nucl. Mater*., 393, 175-185 (2009).

[4] Mouazen, M. *J. Nucl. Mater*., in press (2011).

[5] Tanaka, R. *Energy & Fuels*, 18, 1118-1125 (2004).