



**HAL**  
open science

# Comportement thermique d'enrobés bitumineux de déchets radioactifs

Georges Matta

► **To cite this version:**

Georges Matta. Comportement thermique d'enrobés bitumineux de déchets radioactifs. Matériaux. Université Côte d'Azur, 2023. Français. NNT : 2023COAZ4020 . tel-04125766

**HAL Id: tel-04125766**

**<https://theses.hal.science/tel-04125766>**

Submitted on 12 Jun 2023

**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.



$$\rho \left( \frac{\partial v}{\partial t} + v \cdot \nabla v \right) = -\nabla p + \nabla \cdot T + f$$

$$e^{i\pi} + 1 = 0$$

# THÈSE DE DOCTORAT

## Comportement thermique d'enrobés bitumineux de déchets radioactifs

**Georges MATTA**

Institut Chimie de Nice (ICN)

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA)

**Présentée en vue de l'obtention  
du grade de docteur en Chimie**  
d'Université Côte d'Azur

**Dirigée par :** Nicolas SBIRRAZZUOLI

**Co-encadrée par :** Nicolas COURTOIS

**Soutenue le :** 08 Mars 2023

**Devant le jury, composé de :**

Dr. Loïc FAVERGEON, Maître de Recherche,  
Mines Saint-Étienne, Rapporteur

Dr. Gaëlle FONTAINE, Professeure des  
Universités, Centrale Lille, Rapporteur

Dr. Rodica CHIRIAC, Ingénieure de recherche,  
Université Lyon 1, Examinatrice

Dr. Christophe DEN AUWER, Professeur des  
Universités, Université Côte d'Azur, Examinateur

Dr. Mouhamad MOUAZEN, Responsable  
développement GPL et bitume, TotalEnergies,  
Invité

Dr. Jean-Baptiste CHAMPENOIS, Ingénieur  
chercheur, CEA, Invité



# Comportement thermique d'enrobés bitumineux de déchets radioactifs

Jury :

Rapporteurs :

Dr. Loïc FAVERGEON, Maitre de Recherche, Mines Saint-Étienne

Dr. Gaëlle FONTAINE, Professeure des Universités, Centrale Lille

Examineurs :

Dr. Rodica CHIRIAC, Ingénieure de recherche, Université Lyon 1

Dr. Christophe DEN AUWER, Professeur des Universités, Université Côte d'Azur

Membres invités :

Dr. Mouhamad MOUAZEN, Responsable développement GPL et bitume, TotalEnergies

Dr. Jean-Baptiste Champenois, Ingénieur chercheur, CEA

Co-encadrant :

Dr. Nicolas COURTOIS, Ingénieur chercheur, CEA

Directeur de thèse :

Dr. Nicolas SBIRRAZZUOLI, Professeur des Universités, Université Côte d'Azur



## Résumé

La production d'énergie d'origine nucléaire génère des effluents aqueux lors du traitement du combustible nucléaire usé. Le principe de retraitement de certains effluents repose sur l'insolubilisation des radionucléides qu'ils contiennent par coprécipitation, au moyen de sels ayant une affinité chimique particulière avec eux. La suspension résultante est qualifiée de « boue ». Cette boue est ensuite immobilisée dans une matrice bitumineuse au moyen d'un procédé d'extrusion en température, qui permet l'évaporation de l'eau contenue dans la boue et assure un mélange intime entre les sels ainsi recristallisés et la matrice. Les enrobés bitumineux résultants peuvent donc être décrits comme une dispersion de sels inorganiques au sein d'une matrice bitumineuse.

Ces sels peuvent cependant présenter une réactivité exothermique suite à des interactions qui peuvent se produire avec la matrice bitumineuse ou entre les différentes espèces qui les constituent. Il est donc nécessaire d'apporter des éléments de connaissance à l'étude de sûreté relative au risque d'incendie inhérent aux déchets bitumés pendant toute leur durée de vie (transport, entreposage, stockage).

Ainsi, ce travail vise à étudier le comportement des enrobés bitumineux soumis à un chauffage externe afin d'obtenir des éléments de compréhension physico-chimiques et thermocinétiques liés à leur dégradation, dans l'objectif d'alimenter leur dossier de connaissances. Toutefois, les enrobés bitumineux incorporant une grande variété d'espèces chimiques, la compréhension de leur comportement thermique peut s'avérer complexe.

Cette étude a donc été menée de manière préliminaire sur la matrice bitumineuse seule et des enrobés simulés incorporant uniquement des sels de nitrates. Des données expérimentales ont été acquises au moyen d'analyses thermiques (différentielle et thermogravimétrique), puis ont été modélisées par des méthodes isoconversionnelles afin d'obtenir les paramètres thermocinétiques associés au comportement des matériaux étudiés. La nature des gaz émis au cours de la décomposition thermique a également été déterminée par couplage avec une chromatographie en phase gazeuse. Les matériaux ont été caractérisés avant et après chauffage, par diverses techniques de caractérisation du solide telles que la spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage.

Lorsque le bitume pur est sollicité thermiquement en condition anaérobie, un événement endothermique causé par sa pyrolyse est observé. En condition aérobie, le bitume est le siège de plusieurs phénomènes : deux étapes exothermiques d'oxydation à basse température (LTO), suivies d'une étape endothermique de craquage par dépôt de combustible (FD) et une étape exothermique d'oxydation à haute température (HTO). Les énergies d'activations associées à la pyrolyse et l'étape FD, obtenues par modélisation isoconversionnelle des données expérimentales, présentent des valeurs proches.

L'étude du comportement thermique d'enrobés simplifiés incorporant des sels de nitrates (de sodium ou de magnésium) en condition anaérobie a permis de mettre en évidence une réactivité exothermique. Cette exothermicité est accrue pour le bitume contenant du nitrate de sodium. À de faibles degrés de conversion, le bitume incorporant du nitrate de sodium présente un comportement similaire à celui du bitume pur sollicité en condition anaérobie. Lorsque le degré de conversion augmente et que les nitrates sont disponibles pour être engagés dans les réactions d'oxydo-réduction, l'enrobé présente un comportement similaire à celui du bitume pur sollicité en condition aérobie. Ces résultats suggèrent un rôle de combustible pour le bitume et de comburant pour les nitrates.

Mots clefs : bitume, déchets radioactifs, analyse thermique, analyse cinétique, énergie d'activation



## Abstract

The production of nuclear energy generates aqueous effluents during the treatment of spent nuclear fuel. The principle of reprocessing of certain effluents is based on the insolubilization of the radionuclides contained in these effluents by co-precipitation, using salts having a particular chemical affinity for them. The resulting suspension is called «sludge». This sludge is then immobilized in a bituminous matrix by means of a temperature extrusion process, which allows the evaporation of the water contained in the sludge and ensures an intimate mixing between the salts thus recrystallized and the matrix. The resulting bitumen mixes can therefore be described as a dispersion of inorganic salts within a bituminous matrix.

However, these salts can present an exothermic reactivity following interactions that can occur with the bituminous matrix or between the different species that constitute them. It is therefore necessary to bring elements of knowledge to the safety study related to the risk of fire inherent in the bituminous waste throughout their life (transport, storage, disposal).

Thus, this work aims to study the behavior of bituminous mixes under external thermal stress in order to obtain elements of physicochemical and thermokinetic understanding related to their degradation, with the objective of feeding their knowledge file. However, bituminous mixes incorporate a wide variety of chemical species, and understanding their thermal behavior can be complex.

This study was therefore conducted in a preliminary manner on pure bitumen and on simulated bituminous mixes incorporating only nitrate salts. Experimental data were acquired by means of thermal analysis (differential and thermogravimetric) and then modeled by isoconversional methods in order to obtain the thermokinetic parameters associated with the behavior of the studied materials. The nature of the gases emitted during thermal stress was also determined by coupling with gas chromatography. The materials were characterized before and after thermal sollicitation, by various solid-state characterization techniques such as infrared spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy.

When pure bitumen is thermally stressed under anaerobic conditions, an endothermic event caused by its pyrolysis is observed. Under aerobic conditions, the bitumen is the site of several phenomena: two exothermic stages of low temperature oxidation (LTO), followed by an endothermic stage of cracking by fuel deposition (FD) and an exothermic stage of high temperature oxidation (HTO). The activation energies associated with the pyrolysis and FD step, obtained by isoconversional modeling of the experimental data, show close values.

The study of the thermal behavior of simplified bitumen incorporating nitrate salts (of sodium or magnesium) under anaerobic conditions has revealed an exothermic reactivity. This exothermicity is increased for bitumen containing sodium nitrate. At low conversion degrees, the bitumen incorporating sodium nitrate shows a behavior similar to that of pure bitumen under anaerobic conditions. As the degree of conversion increases and nitrates are available to be engaged in redox reactions, bituminous mixes exhibit a behavior similar to that of pure bitumen stressed under aerobic conditions. These results suggest a role of fuel for the bitumen and oxidizer for the nitrates

Keywords: bitumen, radioactive wastes, thermal analysis, kinetic analysis, activation energy



## Remerciements

Ce travail de trois ans réalisé au sein du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives est le résultat de l'association de nombreuses personnes que je souhaiterai remercier.

Mon premier remerciement s'adresse à mon directeur de thèse Nicolas Sbirrazzuoli, merci pour ton support scientifique ainsi que moral pendant cette période. Merci pour la grande confiance et le soutien permanent que tu m'as accordé. Enfin je te remercie pour tous les bons moments partagés surtout lors de mes déplacements à Nice.

Je tiens à remercier profondément mon chef de laboratoire, Stéphane Perrin qui a participé à l'encadrement de la thèse et qui a été présent pendant les périodes difficiles vécues. Je n'oublierai jamais ta motivation !

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Jean-Baptiste Champenois pour son encadrement, son aide, ses remarques constructives, ses critiques bienveillantes ainsi que pour sa motivation. Merci pour les bons moments partagés ensemble les vendredi soir au Pipeline.

Et maintenant j'adresse de chaleureux remerciements à mon co-encadrant de thèse, Nicolas Courtois pour son attention de tout instant sur mes travaux, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. Son énergie, son humanité, sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. J'ai pris un grand plaisir à travailler avec lui.

Mes remerciements vont également aux membres de jury qui, en dépit de leurs responsabilités, ont bien voulu donner de leur temps et m'honorer de leur participation afin de parfaire ce travail de recherche.

Je désire grandement remercier l'ensemble des membres de mon laboratoire LCBC (Laboratoire d'études des Ciments et Bitumes pour le Conditionnement) à Marcoule.

Je souhaite remercier Arnaud Leclerc pour tout ce qui m'a appris au laboratoire. Tu es vraiment une personne exceptionnelle !

Je remercie également Adrien Gerenton pour son aide sur les essais de la DSC modulée et Karine Ressayre pour les essais d'irradiation.

Je désire grandement remercier mes collègues thésards et postdoc qui sont devenus ma petite famille avignonnaise et avec qui j'ai partagé de très bons moments et souvenirs : Rachel, Aline, Hicham, Birsan, Gabriel, Sébastien, Richard, Hugo, Ali H, Charles B, Pauline, Benoit, Laura, Abdelaziz et Matthieu. And now i save the best for the last ;) : je m'adresse à ma bestie, à une vraie amie Jihane. Merci pour tous les bons moments, la folie, les éclats de rire, ton écoute, ta gentillesse et pour ton soutien pendant la thèse. Et je remercie aussi mon frère Charles Reeb pour les bons moments partagés ensemble et pour les fous rires.

Je remercie également la communauté libanaise à Avignon : Ali M, Sara, Elenora, Maryam, Kassem, Hamza, Mohammad, Tania, Ali H, Rita, Joséphine, Claudine, Hiba, Zeinab, Hicham, Nagham, Boushra, Elias, qui malgré la distance de ma famille et de mon pays m'a fait me sentir comme chez moi.

Je remercie aussi la communauté libanaise que j'ai rencontrée pendant mon stage à Montpellier et qui est devenue ma famille en France : Sara, Maya, Syreina, Joelle (el mar3ouche), Petros (my brother), Marleine, Elia, Ghenwa, Elissa, Rana, Ali D, Maroun (khaye). Je me permets de remercier des personnes parmi-eux qui étaient les plus proches de moi et m'ont rendu ces 3 années souples.

Je m'adresse tout d'abord à Ghenwa, ma sœur, une personne exceptionnelle, bienveillante, généreuse, super gentille, courageuse, aimable, qui donne sans compter. Je te remercie pour ta présence permanente pendant cette période, merci de m'avoir supporté parfois ;), merci pour l'organisation de beaucoup d'évènements surtout pendant la dernière période (à Barcelone). Merci pour ta folie, ton sourire et ton

esprit. Tu as rendu ma vie tellement meilleur grâce à ton amitié. Je ne te souhaite que le bonheur. Je m'adresse ensuite à Cynthia a true friend, une personne dont j'ai vécu beaucoup de moments surtout pendant le Master 2 à Montpellier, merci pour ta présence, pour les crazy moments, merci pour les éclats de rires, je suis tellement reconnaissant de t'avoir parmi mes amis proches. Merci pour le beau couple Elia et Marleine pour votre soutien et votre amitié. Merci pour les belles aventures planifiées et pour les longs roadtrips et les pauses pipi et les crises de faim. Je tien à remercier Petros et Maroun, merci pour tout, pour votre soutien, présence et bienveillance. J'admire beaucoup notre amitié.

J'aimerais ensuite passer à mon cercle précieux au Liban, aux personnes qui ont rendu mes vacances inoubliables, pleines de joie et d'aventures : mon groupe WANGS (Mona, Maria, Marguerita, Charbel, Anthony), Myriam, Chloé et Carla. C'est réconfortant de penser qu'il y a encore des gens comme vous spéciales, aimables, fidèles, généreux et positives. Merci d'avoir toujours été là, quelle que soit la distance qui nous séparait. Merci pour votre écoute et de m'avoir toujours soutenu. Vous avez rendu ma vie tellement meilleure grâce à votre amitié. Les bons amis sont une bénédiction. Vous êtes la plus grande bénédiction de tous.

Je m'arrête à remercier Anthony, une personne inappréciable, qui pour moi est un one of a lifetime friend and brother. C'est difficile de dire merci à une personne qui mérite bien plus que de simples mots. Merci d'être celui sur qui je peux toujours compter. Tu es le meilleur ami que je puisse avoir. Merci d'être resté à mes côtés. Je ne pourrai jamais te remercier pour tout ce que t'as fait pour moi. Tu es l'une des rares personnes qui m'a aidé à devenir ce que je suis aujourd'hui. Merci pour ça. Tu as rendu ma vie tellement meilleure grâce à ton amitié.

Mes remerciements finaux et non les moindres vont à toute ma famille : mon père Naji, ma mère Suzanne, mes deux frères Elie et Charbel, ma belle-sœur Sally et mon petit neveu Lucas. Un grand merci à ma mère et mon père, pour leur amour, leurs conseils ainsi que leur soutien inconditionnel, à la fois moral et économique, qui m'a permis de réaliser les études que je voulais. Ce modeste travail est le fruit de tous les sacrifices que vous avez déployés pour mon éducation et ma formation. Je vous aime.

Pour mes deux frères, vous avez toujours été là pour moi. Vous êtes l'épaule sur laquelle je peux m'appuyer, le mur derrière lequel je peux me cacher en cas de danger. Je suis si heureuse de ne pas avoir à affronter cette vie sans vous. Je vous remercie, car vous êtes des êtres incroyables et je vous adore. Puissent nos liens fraternels se consolider et se pérenniser encore plus.

À mon neveu Lucas, avoir un neveu est le plus beau cadeau qu'un frère puisse vous faire. Tes petites mains, ton envie de parcourir le monde, ton enthousiasme, tes sourires, tes yeux brillants sont incomparables. Tu as apporté beaucoup de bonheur à notre famille. Je t'aime.

# Table des matières

<b>Index des figures.....</b>	<b>XIII</b>
<b>Index des tableaux.....</b>	<b>XVII</b>
<b>Liste des symboles .....</b>	<b>XIX</b>
<b>Liste des abréviations.....</b>	<b>XXI</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>23</b>
<b>Chapitre 1: Etat de l'art .....</b>	<b>29</b>
1. Présentation et caractéristiques physiques, chimiques et physico-chimiques des bitumes.....	31
1.1 Provenance naturelle et industrielle des bitumes et principales applications .....	31
1.2 Présentation des principales caractéristiques chimiques des bitumes.....	32
1.3 Description physico-chimique du bitume.....	36
2. Comportement thermique des bitumes.....	38
2.1 Présentation des caractéristiques thermiques des bitumes.....	38
2.2 Description du comportement thermique des bitumes sous diazote.....	39
2.3 Description du comportement thermique des bitumes sous air .....	51
3. Description des enrobés bitumineux, de leur comportement thermique et problématique de la thèse .....	58
3.1 Présentation de la production des boues de coprécipitation et de leurs principales caractéristiques chimiques .....	58
3.2 Description du procédé de fabrication des Fûts d'Enrobés Bitumineux et de leur composition .....	58
3.3 Description des potentielles réactions exothermiques pouvant intervenir lors du chauffage des enrobés bitumineux .....	60
3.4 Problématique de la thèse.....	62
<b>Chapitre 2: Matériels et méthodes.....</b>	<b>65</b>
1. Préparation des échantillons.....	67
1.1 Bitume utilisé pour l'étude .....	67
1.2 Protocoles d'élaboration des enrobés .....	67
1.3 Irradiation gamma .....	70
2. Caractérisation des échantillons .....	71
2.1 Extraction de sels .....	71
2.2 Analyse structurale.....	72
2.3 Analyse thermique.....	73
3. Méthodes thermocinétiques.....	79
3.1 Méthode de Kissinger.....	82
3.2 Méthode différentielle de Friedman .....	83
3.3 Méthode intégrale non linéaire avancée NLN .....	84
4. Récapitulatif des essais menés .....	85
<b>Chapitre 3: Comportement thermique d'un bitume pur sous atmosphère inerte et oxydante .....</b>	<b>87</b>
1. Comportement du bitume pur sous atmosphère inerte (diazote).....	89
1.1 Analyse thermogravimétrique .....	89
1.2 Analyse thermique différentielle .....	91
1.3 Analyse des gaz émis par GC-MS.....	94
1.4 Détermination de l'énergie d'activation de la pyrolyse du bitume pur .....	97
1.5 Analyse du résidu par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	101
2. Comportement du bitume pur sous atmosphère oxydante (air).....	102
2.1 Influence de la vitesse de chauffe sur le comportement thermique du bitume .....	102
2.2 Influence du débit d'air sur le comportement thermique du bitume.....	116
3. Conclusion .....	119
<b>Chapitre 4: Étude du comportement thermique du système simplifié Bitume-Nitrate .....</b>	<b>125</b>
1. Étude du comportement thermique d'enrobés contenant du nitrate de sodium.....	125
1.1 Influence du protocole de préparation des enrobés sur leur morphologie et leur comportement thermique .....	125
1.2 Influence de la vitesse de chauffe sur le comportement thermique d'un enrobé incorporant du NaNO <sub>3</sub> .....	132
1.3 Influence de la teneur en sels sur le comportement thermique des enrobés contenant du NaNO <sub>3</sub> .....	139
1.4 Caractérisation des produits de dégradation des enrobés contenant du NaNO <sub>3</sub> .....	146
1.5 Influence de l'irradiation sur le comportement thermique des enrobés incorporant du NaNO <sub>3</sub> .....	153
1.6 Récapitulatif .....	155
2. Étude du comportement thermique d'enrobés contenant du nitrate de magnésium .....	159
2.1 Caractérisation de l'enrobé après extrusion.....	159

2.2	Étude préliminaire du comportement thermique d'un enrobé incorporant du $Mg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ ...	160
2.3	Influence de la vitesse de chauffe sur le comportement thermique d'un enrobé incorporant du $Mg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ .....	164
2.4	Influence de la teneur en sels sur le comportement thermique des enrobés contenant du $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .....	171
2.5	Caractérisation des produits de dégradation des enrobés contenant du $Mg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ .....	175
2.6	Influence de l'irradiation sur le comportement thermique des enrobés incorporant du $Mg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ .....	182
2.7	Récapitulatif .....	185
3.	Bilan du chapitre .....	187
	<b>Conclusion finale et perspectives .....</b>	<b>191</b>
	<b>Références .....</b>	<b>199</b>

## Index des figures

Figure 1: Méthode chromatographique de séparation du bitume : SARA [3] .....	33
Figure 2 : Représentations schématiques des structures saturées dans le bitume [3] .....	34
Figure 3 : Représentations schématiques des structures aromatiques dans le bitume [3] .....	35
Figure 4 : Exemple d'une molécule de résine dans le bitume [3] .....	35
Figure 5 : Représentation schématique d'asphaltènes dans le bitume [6] .....	36
Figure 6 : Structure colloïdale du bitume [27].....	37
Figure 7 : Courbes TG et DTG de la pyrolyse du bitume à différentes vitesses de chauffe sous N <sub>2</sub> (75 mL/min) [34].....	39
Figure 8 : Courbes TG et DTG du bitume 40/50 à différentes vitesses de chauffe sous N <sub>2</sub> (50 mL/min) [37] .....	40
Figure 9 : Courbes TG et DTG du bitume 20/30 à différentes vitesses de chauffe sous N <sub>2</sub> (50 mL/min) [37] .....	40
Figure 10 : Courbes TG et DTG d'un bitume extrait de sables bitumineux exploitables en surface en Alberta (20°C/min, N <sub>2</sub> (50 mL/min)) [39].....	41
Figure 11 : Courbes TG et DTG d'un bitume obtenu auprès de Shell Bitumen en Chine (5°C/min, N <sub>2</sub> (50 mL/min)) [40].....	42
Figure 12 : Courbes TG de la pyrolyse du bitume récupéré à partir de du réservoir de sable pétrolier d'Athabasca à différentes vitesses de chauffe sous N <sub>2</sub> (45 mL/min) [41].....	43
Figure 13 : Courbes TG et DTG du bitume de chez McAsphalt Industry Limited à 40°C/min sous différents atmosphères (N <sub>2</sub> , air à 20 mL/min) [46] .....	43
Figure 14 : Profils TG-DTG-DSC des bitumes nommés A et B (10 °C/min , N <sub>2</sub> (40 mL/min)) [47] .....	44
Figure 15 : Courbes TG-DTG-DSC des composants SARA du bitume A (10 °C/min , N <sub>2</sub> (40 mL/min)) [47] .....	45
Figure 16 : Courbe DSC d'un bitume extrait de sables bitumineux exploitables en surface en Alberta (10°C/min, N <sub>2</sub> (40 mL/min)) [39].....	47
Figure 17 : Spectre FT-IR représentatif des substances volatiles émises lors de la décomposition thermique du bitume. ....	48
Figure 18 : Analyses Py-GC-MS d'un bitume 60/80 et de ses fractions SARA [47] .....	51
Figure 19 : Courbes ATG (ligne continue) et DTG (ligne discontinue) du bitume nigérien [57]. ....	52
Figure 20 : Courbes DTG et DSC du bitume de chez McAsphalt Industry Limited à 5 et 40°C/min sous différents atmosphères (N <sub>2</sub> , air à 20 mL/min) [46] .....	56
Figure 21 : Absorbance des gaz évolués dans les spectres FT-IR pour le bitume sous air à 14 °C/min [73].....	57
Figure 22 : Courbes TG-DTG-DSC du NaNO <sub>3</sub> (5 °C/min, N <sub>2</sub> ) .....	61
Figure 23 : Courbes ATG/ATD du Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O sous N <sub>2</sub> , 10°C/min [90] .....	62
Figure 24 : Préparation par mélange manuel d'un échantillon de bitume incorporant du NaNO <sub>3</sub> .....	68
Figure 25 : Photographie et représentation schématique de l'extrudeuse ZSK25 .....	68
Figure 26 : Enrobé incorporant 25% de NaNO <sub>3</sub> conditionné dans un pot en aluminium à moitié rempli, après irradiation à 1 MGy .....	70
Figure 27 : Dispositif d'ATG couplée à l'ATD [96].....	74
Figure 28 : Dispositif du couplage ATG-DSC/IST/GC-MS.....	76
Figure 29 : Schéma d'un appareil de couplage GC-MS .....	77
Figure 30 : À gauche, vue en coupe du microcalorimètre C80 de Setaram. À droite, la thermopile composée de bagues de 38 thermocouples [98] .....	78
Figure 31 : Schéma d'un signal obtenu par microcalorimétrie différentielle [74] .....	79
Figure 32 : Courbes TG et DTG du bitume pur à 10°C/min, sous N <sub>2</sub> .....	89
Figure 33 : Courbes TG et DTG du bitume pur à différentes vitesses de chauffe, sous N <sub>2</sub> .....	90
Figure 34 : Courbes ATD et DTG du bitume à différentes vitesses de chauffe, sous N <sub>2</sub> .....	92
Figure 35 : Courbes ATD et DTG du bitume à 10°C/min, sous N <sub>2</sub> .....	93
Figure 36 : Espèces gazeuses détectées lors de l'analyse ATG-DSC/IST/GC-MS du bitume à 5°C/min sous N <sub>2</sub> en fonction de la température : a) alcanes linéaires et ramifiés, b) alcanes cycliques, c) alcènes linéaires et ramifiés, d) alcènes cycliques, e) composés benzéniques, f) autres .....	95
Figure 37 : Représentation de Kissinger des pics de DTG et ATD associés à la pyrolyse du bitume sous N <sub>2</sub> .....	98
Figure 38 : Dépendance de l'énergie d'activation effective (E <sub>α</sub> ) avec le degré de conversion α et les barres d'erreur correspondantes pour la pyrolyse du bitume. Carrés rouges : E <sub>α</sub> méthode FR, croix noires : méthode NLN.....	100
Figure 39 : Spectre infrarouge du bitume 70/100 avant et après traitement thermique (500°C) .....	101
Figure 40 : Courbes de TG et DTG du bitume à 10°C/min, sous air.....	103

Figure 41 : Courbes TG et DTG du bitume à différentes vitesses de chauffe, sous air .....	104
Figure 42 : Rapport des pertes de masses associées aux étapes FD et HTO du bitume sous air en fonction de la vitesse de chauffe.....	106
Figure 43 : Courbes ATD et DTG du bitume obtenues à 10°C/min, sous air .....	107
Figure 44 : Courbes ATD du bitume à différentes vitesses de chauffe, sous air .....	108
Figure 45 : Espèces gazeuses détectées lors de l'analyse ATG-DSC/IST/GC-MS du bitume à 5°C/min sous air en fonction de la température : a) alcanes, b) alcènes, c) aldéhydes, d) cétones, e) composés benzéniques, f) plusieurs fonctions chimiques, g) autres .....	111
Figure 46 : Représentation de Kissinger des pics de DTG et ATD des différentes étapes associées à la combustion du bitume sous air .....	114
Figure 47 : Dépendance de l'énergie effective ( $E\alpha$ ) avec le degré de conversion ( $\alpha$ ) pour l'oxydation du bitume. Triangles rouges : $E\alpha$ calculé selon la méthode FR, cercles verts : $E\alpha$ calculé selon la méthode NLN .....	115
Figure 48 : Courbes TG et DTG du bitume à 5°C/min et différents débits d'air .....	116
Figure 49 : Courbes ATD du bitume à 5°C/min et différents débits d'air .....	118
Figure 50 : Énergie du pic exothermique associée à la région HTO du bitume à 5°C/min et différents débits d'air .....	118
Figure 51 : Schéma récapitulatif du comportement thermique du bitume sous diazote .....	121
Figure 52 : Schéma récapitulatif du comportement thermique du bitume sous air .....	121
Figure 53 : Distribution granulaire du NaNO <sub>3</sub> broyé .....	125
Figure 54 : Clichés MEBE d'enrobés incorporant environ 20% massique de NaNO <sub>3</sub> , élaborés par mélange manuel (1) et par extrusion (2).....	126
Figure 55 : Courbes TG et DTG (5°C/min, sous N <sub>2</sub> ) d'enrobés incorporant des cristaux de NaNO <sub>3</sub> de différentes tailles .....	127
Figure 56 : Pertes de masse normalisées par la masse de bitume, du bitume pur et d'enrobés incorporant du NaNO <sub>3</sub> préparés manuellement et par extrusion (5°C/min, sous N <sub>2</sub> ) .....	129
Figure 57 : Courbes ATD d'enrobés incorporant du NaNO <sub>3</sub> à différentes tailles de particules préparés manuellement et par extrusion à 5°C/min, sous N <sub>2</sub> .....	130
Figure 58 : Courbes ATD du bitume pur, du NaNO <sub>3</sub> pur et d'un enrobé incorporant 30% de NaNO <sub>3</sub> préparé manuellement à 5°C/min, sous N <sub>2</sub> .....	131
Figure 59 : Courbes TG et DTG d'un enrobé incorporant 30% de NaNO <sub>3</sub> préparé manuellement à différentes vitesses de chauffe, sous N <sub>2</sub> .....	133
Figure 60 : Courbes ATD et DTG d'un enrobé incorporant 30% de NaNO <sub>3</sub> préparé manuellement à différentes vitesses de chauffe, sous N <sub>2</sub> .....	134
Figure 61 : Thermogramme d'un enrobé incorporant 30% de NaNO <sub>3</sub> obtenu à 0,1°C/min par microcalorimétrie Calvet (sous N <sub>2</sub> ).....	136
Figure 62 : Représentation de Kissinger des données de DTG et ATD obtenues pour un enrobé incorporant 30% de NaNO <sub>3</sub> (vitesse de chauffe variable, sous N <sub>2</sub> ).....	137
Figure 63 : Comparaison de la dépendance de l'énergie effective ( $E\alpha$ ) avec le degré de conversion $\alpha$ lors de la décomposition thermique du bitume pur sous N <sub>2</sub> et sous air avec modélisation par FR (carrés bleus et pentagones mauves, respectivement), d'un enrobé incorporant 30% de NaNO <sub>3</sub> sous N <sub>2</sub> avec modélisation par FR et NLN (triangles oranges et hexagones verts, respectivement) .....	138
Figure 64 : Courbes TG (5°C/min, sous N <sub>2</sub> ) d'un enrobé incorporant différents teneurs en NaNO <sub>3</sub> .....	139
Figure 65 : Pertes de masse du bitume pur et d'enrobés incorporant différents teneurs en NaNO <sub>3</sub> normalisées par la masse de bitume initiale (5°C/min, sous N <sub>2</sub> ) .....	140
Figure 66 : Courbes DTG (5°C/min, sous N <sub>2</sub> ) d'un enrobé incorporant différents teneurs en NaNO <sub>3</sub> ...	140
Figure 67 : Courbes ATD (5°C/min, sous N <sub>2</sub> ) d'un enrobé incorporant différents teneurs en NaNO <sub>3</sub> ...	141
Figure 68 : Courbes DTG et ATD (5°C/min, sous N <sub>2</sub> ) du bitume pur et d'enrobés incorporant différents teneurs en NaNO <sub>3</sub> .....	142
Figure 69 : Thermogrammes d'enrobés incorporant différents teneurs en NaNO <sub>3</sub> obtenu à 0,1°C/min par microcalorimétrie Calvet (sous N <sub>2</sub> ).....	143
Figure 70 : Énergie du pic exothermique d'enrobés incorporant différents teneurs en NaNO <sub>3</sub> en fonction de la teneur en NaNO <sub>3</sub> recalculée à des vitesses de chauffe variable, sous N <sub>2</sub> .....	145
Figure 71 : Espèces gazeuses détectées lors de l'analyse GC-MS (5°C/min, sous N <sub>2</sub> ) d'un enrobé contenant 20% de NaNO <sub>3</sub> : a) alcanes linéaires et ramifiés, b) alcanes cycliques, c) alcènes linéaires et ramifiés, d) alcènes cycliques, e) composés benzéniques, f) autres .....	147
Figure 72 : Spectres infrarouge d'un enrobé incorporant 25% de NaNO <sub>3</sub> préparé par extrusion, avant et après traitement thermique à 500°C .....	151
Figure 73 : Diffractogrammes d'un enrobé incorporant 25% de NaNO <sub>3</sub> préparé par extrusion avant et après traitement thermique à 300°C et à 500°C.....	152

Figure 74 : Courbes ATG et DTG (5°C/min, sous N <sub>2</sub> ) d'un enrobé incorporant 25% de NaNO <sub>3</sub> irradié jusqu'à 4 MGy,.....	153
Figure 75 : Courbes ATD (5°C/min, sous N <sub>2</sub> ) d'un enrobé incorporant 25% de NaNO <sub>3</sub> , irradié jusqu'à 4 MGy.....	154
Figure 76 : Schéma récapitulatif du comportement thermique sous diazote d'un enrobé incorporant du NaNO <sub>3</sub> .....	157
Figure 77 : Diffractogramme d'un enrobé incorporant environ 20% de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O, élaboré par extrusion.....	159
Figure 78 : Courbes TG et DTG (5°C/min, sous N <sub>2</sub> ) du bitume pur, du Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O pur et d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O.....	161
Figure 79 : Courbe DTG (5°C/min, sous N <sub>2</sub> ) d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O préparé par extrusion.....	162
Figure 80 : Courbes ATD et DTG du bitume pur, du Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O pur et d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O préparé par extrusion à 5°C/min, sous N <sub>2</sub> .....	163
Figure 81 : Courbes TG et DTG d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O préparé par extrusion à différentes vitesses de chauffe, sous N <sub>2</sub> .....	164
Figure 82 : Courbes ATD d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O préparé par extrusion à différentes vitesses de chauffe, sous N <sub>2</sub> .....	166
Figure 83 : DTG d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O préparé par extrusion à 5°C/min, sous N <sub>2</sub> .....	168
Figure 84 : Représentation de Kissinger des pics de DTG associés à la décomposition thermique d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O préparé par extrusion sous N <sub>2</sub> .....	169
Figure 85 : Comparaison de la dépendance de l'énergie d'activation effective (E <sub>α</sub> ) avec le degré de conversion α lors de la décomposition thermique : a) du bitume pur sous N <sub>2</sub> et sous air avec modélisation par FR (carrés bleus et pentagones mauves, respectivement), d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O sous N <sub>2</sub> avec modélisation par FR et NLN (cercles verts, losange rouges, respectivement) et b) d'un enrobé incorporant 30% de NaNO <sub>3</sub> sous N <sub>2</sub> avec modélisation par FR (triangles noirs), d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O sous N <sub>2</sub> avec modélisation par FR et NLN cercles verts (cercles verts, losange rouges, respectivement) .....	170
Figure 86 : Courbes TG (5°C/min, sous N <sub>2</sub> ) d'un enrobé incorporant différents teneurs de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O.....	171
Figure 87 : Courbes DTG (5°C/min, sous N <sub>2</sub> ) d'un enrobé incorporant différents teneurs de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O.....	172
Figure 88 : Courbes ATD et DTG (5°C/min, sous N <sub>2</sub> ) d'enrobés incorporant différents teneurs de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O.....	172
Figure 89 : Thermogrammes obtenus par microcalorimétrie Calvet d'enrobés incorporant différents teneurs en Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O (0,1°C/min, sous N <sub>2</sub> ) .....	173
Figure 90 : Diffractogramme du Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> extrait d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O, séché dans l'étuve à 50°C.....	174
Figure 91 : Espèces gazeuses détectées lors de l'analyse GC-MS en fonction de la température d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O : a) alcanes linéaires et ramifiés, b) alcanes cycliques, c) alcènes linéaires et ramifiés, d) alcènes cycliques, e) composés benzéniques, f) autres .....	176
Figure 92 : Spectres infrarouge d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O préparé par extrusion avant et après traitement thermique .....	179
Figure 93 : Diffractogrammes d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O préparé par extrusion après traitement thermique à 300°C et 500°C.....	181
Figure 94 : Courbes ATG et DTG (5°C/min, sous N <sub>2</sub> ) d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O irradié jusqu'à 4 MGy .....	182
Figure 95 : Courbes ATD (5°C/min, sous N <sub>2</sub> ) d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O irradié jusqu'à 4 MGy.....	184
Figure 96 : Schéma récapitulatif du comportement thermique sous diazote d'un enrobé incorporant du Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> hydraté .....	186



## Index des tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques du bitume Azalt 70/100 (Total) [27].....	67
Tableau 2 : Composition élémentaire du bitume Azalt 70/100 (Total) [27] .....	67
Tableau 3 : Caractéristiques de l'appareil C80 fourni par Setaram .....	78
Tableau 4 : Récapitulatif des enrobés utilisés lors de notre étude ainsi que leurs différents essais .....	85
Tableau 5 : Paramètres des courbes TG/DTG du bitume à différentes vitesses de chauffe, sous N <sub>2</sub> .....	91
Tableau 6 : Paramètres des courbes ATD du bitume à différentes vitesses de chauffe, sous N <sub>2</sub> .....	92
Tableau 7 : Température du pic de DTG et ATD du bitume à différentes vitesses de chauffe, sous N <sub>2</sub> .....	98
Tableau 8 : Grandeurs extraites suite à l'exploitation des courbes de TG et ATD de la pyrolyse du bitume par la méthode de Kissinger à différentes vitesses de chauffe, sous N <sub>2</sub> .....	99
Tableau 9 : Grandeurs extraites suite à l'exploitation des courbes de TG du bitume à différentes vitesses de chauffe, sous air .....	105
Tableau 10 : Grandeurs extraites suite à l'exploitation des courbes de l'ATD du bitume à différentes vitesses de chauffe, sous air .....	109
Tableau 11 : Grandeurs extraites suite à l'exploitation des courbes de TG et ATD de l'oxydation du bitume par la méthode de Kissinger à différentes vitesses de chauffe, sous air .....	114
Tableau 12 : Paramètres des courbes TG et DTG (5°C/min, sous N <sub>2</sub> ) d'enrobés incorporant des cristaux de NaNO <sub>3</sub> de différentes tailles.....	127
Tableau 13 : Températures des pics observés par ATD (5°C/min, sous N <sub>2</sub> ) pour des enrobés incorporant du NaNO <sub>3</sub> dont la distribution granulaire varie.....	131
Tableau 14 : Énergie du pic exothermique d'enrobés incorporant de NaNO <sub>3</sub> préparés manuellement et par extrusion à 5°C/min, sous N <sub>2</sub> .....	132
Tableau 15 : Paramètres des courbes TG/DTG d'un enrobé incorporant 30% de NaNO <sub>3</sub> préparé manuellement à différentes vitesses de chauffe, sous N <sub>2</sub> .....	134
Tableau 16 : Énergie du pic exothermique déterminée par ATD d'un enrobé incorporant 30% de NaNO <sub>3</sub> préparé manuellement à différentes vitesses de chauffe, sous N <sub>2</sub> .....	135
Tableau 17 : Paramètres issus de l'analyse par microcalorimétrie Calvet à 0,1°C/min d'un enrobé incorporant 30% de NaNO <sub>3</sub> préparé manuellement.....	136
Tableau 18 : Grandeurs déterminées suite à l'application de la méthode de Kissinger aux données expérimentales obtenues par ATG et ATD pour un enrobé incorporant 30% de NaNO <sub>3</sub> (vitesse de chauffe variable, sous N <sub>2</sub> ) .....	137
Tableau 19 : Énergie du pic exothermique déterminée par ATD d'un enrobé incorporant différentes teneurs en NaNO <sub>3</sub> à 5°C/min, sous N <sub>2</sub> .....	141
Tableau 20 : Paramètres issus de l'analyse par microcalorimétrie d'enrobés incorporant différentes teneurs en NaNO <sub>3</sub> à 0,1 °C/min .....	144
Tableau 21 : Paramètres des courbes TG/DTG (5°C/min, sous N <sub>2</sub> ) d'un enrobé incorporant 25% de NaNO <sub>3</sub> irradié jusqu'à 4 MGy .....	154
Tableau 22 : Paramètres des courbes ATD (5°C/min, sous N <sub>2</sub> ) d'un enrobé incorporant 25% de NaNO <sub>3</sub> , irradié jusqu'à 4 MGy .....	155
Tableau 23 : Paramètres des courbes TG/DTG d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O préparé par extrusion à différentes vitesses de chauffe, sous N <sub>2</sub> .....	165
Tableau 24 : Paramètres des courbes ATD d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O préparé par extrusion à différentes vitesses de chauffe, sous N <sub>2</sub> .....	167
Tableau 25 : Grandeurs déterminées par la méthode de Kissinger appliquée aux données de DTG pour un enrobé incorporant 20% de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O (différentes vitesses de chauffe, sous N <sub>2</sub> ).....	169
Tableau 26 : Paramètres issus de l'analyse par microcalorimétrie Calvet d'un enrobé à différentes teneurs en Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O préparé par extrusion à 0,1 °C/min et des essais d'extraction du Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	174
Tableau 27 : Paramètres des courbes TG/DTG (5°C/min, sous N <sub>2</sub> ) d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O irradié jusqu'à 4 MGy.....	183
Tableau 28 : Paramètres des courbes ATD (5°C/min, sous N <sub>2</sub> ) d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O irradié jusqu'à 4 MGy.....	184



## Liste des symboles

A : facteur préexponentiel

$\alpha$  : degré de conversion

$\beta$  : vitesse de chauffe

$\frac{d\alpha}{dt}$  : vitesse de réaction

E : énergie d'activation

$E_\alpha$  : énergie d'activation isoconversionnelle

$f(\alpha)$  : modèle de réaction

H/C : rapport molaire hydrogène sur carbone

$k(T)$  : constante de vitesse

$\lambda$  : conductivité thermique (W/m.K)

m/z : rapport masse sur charge

R : constante universelle des gaz



## Liste des abréviations

ATG-ATD : analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle

ATG-DSC/IST/GC-MS : analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse calorimétrique différentielle couplée à l'interface de stockage couplée à la chromatographie gazeuse à détection par spectrométrie de masse

CIGEO : centre de stockage en couche géologique profonde

COVs : composés organiques volatils

DMA : analyse mécanique dynamique

DRX : diffraction des rayons X

DTG : derivative thermogravimetry

FA : faible activité

FD : fuel deposition

FEB : fûts d'enrobés bitumineux

f.e.m : force électromotrice

FR : Friedman

FT-IR : spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier

HA : haute activité

HF : heat flow

HTO : high temperature oxidation

ICTAC : International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry

ISC : in situ combustion

LTO : low température oxydation

$m_0$  : masse initiale

MA : moyenne activité

MEBE : microscopie électronique à balayage environnementale

$m_f$  : masse finale

$M_r$  : masse relative

$m_t$  : masse à un instant t

NO<sub>x</sub> : famille des oxydes d'azote

PEX : plan d'expérience

Ppm : partie par million

Py-GC-MS : Pyrolysis gas chromatography mass spectrometry

RH : hydrocarbures

ROOH : hydroperoxyde

SARA : saturés, aromatiques, résines, asphaltènes

STEL : station de traitement des effluents liquides

$T_f$  : température finale

TFA : très faible activité

$T_{max}$  : température maximale

$T_{offset}$  : température de fin de réaction

$T_{onset}$  : température de démarrage de réaction

$T_p$  : température où se situe l'extremum du pic considéré

VC : vie courte

VL : vie longue

# **Introduction générale**



En France, le nucléaire est la première source de production d'électricité. Cette industrie produit différents types d'effluents radioactifs qui sont classés selon leur activité radiologique (haute activité HA, moyenne activité MA, faible activité FA et très faible activité TFA) et leur période radioactive (vie courte VC et vie longue VL). La matrice utilisée pour l'immobilisation de ces déchets ainsi que leur exutoire dépendent de leur activité et leur période. Certains déchets de faible et moyenne activité à vie longue (FMA-VL) sont enrobés dans du bitume et conditionnés dans des fûts métalliques, constituant ainsi les fûts d'enrobés bitumineux (FEB).

Les déchets concernés, initialement sous forme d'effluents liquides aqueux, sont produits suite au retraitement du combustible usé et contiennent majoritairement des espèces solubilisées telles que des nitrates et des traces de radionucléides. Ils sont ensuite traités par un procédé de coprécipitation, qui a pour objectif d'insolubiliser les radionucléides à l'aide d'ajouts successifs de sels inorganiques ayant une affinité chimique particulière avec eux. Le système biphasique ainsi obtenu est constitué d'une fraction liquide décontaminée et d'une fraction solide contenant les radionucléides insolubilisés. La majorité de la fraction liquide est éliminée par filtration, afin de réduire le volume de déchet à conditionner. La fraction solide en suspension dans la phase liquide n'ayant pas été éliminée est qualifiée de boue.

Le bitume a été choisi comme matrice de conditionnement pour ces boues. L'enrobage de la boue dans le bitume s'effectue au moyen d'un procédé de co-extrusion qui est opéré à une température proche de 160°C. Cette température de fonctionnement permet d'une part de fluidifier le bitume et de faciliter l'incorporation et la dispersion de la boue en son sein, et d'autre part d'évaporer l'eau initialement contenue dans la boue, ce qui conduit à la précipitation des espèces initialement solubilisées (nitrate de sodium, notamment). Les enrobés bitumineux ainsi produits peuvent être décrits comme une dispersion de sels inorganiques dans une matrice bitumineuse.

La nature des sels de coprécipitation utilisés à la Station de Traitement des Effluents Liquides (STEL) de Marcoule a varié selon la période de production des FEB. Cinq périodes de production majeures ont ainsi été définies selon la nature des sels de coprécipitation utilisés, la composition chimique des enrobés bitumineux produits dépend donc de leur période de production.

Ce procédé de conditionnement a été employé à partir de 1966 et actuellement, quelques dizaines de fûts sont annuellement produits sur le site de Marcoule. Au total, environ 60 000 fûts d'enrobés bitumineux ont été produits. Ceux-ci sont entreposés dans l'attente de leur stockage définitif, l'exutoire de référence envisagé pour les enrobés MA-VL étant le stockage dans le Centre Industriel de stockage GÉOlogique (CIGÉO), à 500 m de profondeur.

Dans le cadre de la demande d'autorisation de création de CIGÉO, il est notamment nécessaire d'apporter des éléments de connaissance relatifs au comportement thermique des FEB, pour étayer la

démonstration de sûreté vis-à-vis du risque incendie en condition de stockage. En effet, au cours d'un chauffage externe, une potentielle libération d'énergie peut se produire au sein des FEB, résultant de réactions exothermiques entre leurs différents constituants. Il est ainsi nécessaire d'évaluer la contribution de cette libération d'énergie à l'auto-échauffement des FEB lors d'un chauffage externe.

La démonstration de sûreté relative au comportement thermique des FEB repose en partie sur la quantification par microcalorimétrie de l'énergie pouvant être libérée lors d'un chauffage, pour l'ensemble des FEB produits au cours des différentes périodes. Pour ce faire, une démarche par plans d'expériences (PEX) a été établie, afin de prédire le comportement thermique des FEB sur la base de la connaissance de leur composition chimique. Cette partie de la démarche de sûreté repose donc sur la description statistique du comportement thermique des FEB.

Ce travail de thèse a pour objectif d'apporter des éléments de connaissance complémentaires à la démarche actuellement mise en œuvre, basée sur la description ainsi que la compréhension des phénomènes prenant place lorsque les FEB sont soumis à un chauffage externe. La démarche retenue dans le cadre de cette thèse consiste à décrire dans un premier temps le comportement thermochimique d'un système simplifié, le bitume pur, puis d'augmenter progressivement le niveau de complexité de ce système pour en améliorer la représentativité vis-à-vis des FEB réels, en incorporant certains sels constitutifs des enrobés (sels de nitrate) et en prenant en compte l'effet d'irradiation qu'ils subissent.

Ces différents systèmes sont étudiés par diverses techniques d'analyse thermique, sur des plages de températures plus étendues que la démarche de sûreté actuellement établie. Les données ainsi obtenues sont modélisées par différentes méthodes cinétiques afin de déterminer des paramètres cinétiques permettant de décrire le comportement thermique des systèmes étudiés, tels que des énergies d'activation.

Il est ainsi d'intérêt d'apporter des éléments de compréhension en répondant aux questions suivantes :

- 1) Comment se comporte le bitume utilisé comme matrice d'enrobage lorsqu'il est sollicité thermiquement ?
- 2) Quel est le comportement thermique du bitume en présence de sels de nitrate ?
- 3) Comment la nature des sels et leur taux d'incorporation dans le bitume influence le comportement thermique des enrobés ?
- 4) Quelle est l'influence de l'irradiation sur le comportement thermique des enrobés ?

Afin de répondre à ces questions, ce manuscrit sera constitué des quatre chapitres décrits ci-après.

Le **premier chapitre** est dédié à une étude bibliographique sur le bitume, sa fabrication, sa composition chimique et moléculaire ainsi que ses différentes propriétés physico-chimiques et thermiques. Les différentes applications du bitume, en particulier dans l'industrie nucléaire, sont par la suite présentées. Le comportement thermique du bitume pur, évalué par différentes techniques d'analyse thermique, sera

décrit en milieux anaérobie et aérobie. Le procédé de production des enrobés bitumineux est ensuite présenté : nature du bitume employé pour l'enrobage des boues, mode opératoire utilisé pour l'extrusion des enrobés... Enfin, des données issues de la littérature quant au comportement thermique des sels purs seront présentées.

Le **second chapitre** décrit les différents protocoles expérimentaux employés pour la fabrication des enrobés et présente les techniques de caractérisation utilisées lors de cette étude. Enfin, les différentes méthodes cinétiques utilisées dans ce travail pour modéliser le comportement thermique du bitume et du bitume incorporant des sels de nitrate seront présentées.

Le **troisième chapitre** détaille les résultats obtenus suite à la caractérisation du bitume pur par analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle (ATG-ATD) dans différentes conditions : différentes vitesses de chauffe, différentes atmosphères (diazote et air) et différents débits de gaz. Des attributions sont proposées pour les événements thermiques observés et les énergies d'activation associées sont déterminées. Des analyses des gaz sont menées pour le bitume sollicité sous les deux atmosphères et des analyses structurales sont réalisées sur le résidu obtenu après traitement thermique.

Le **quatrième chapitre** est consacré à l'étude du comportement thermique des systèmes simplifiés incorporant des sels de nitrate : du nitrate de sodium ou du nitrate de magnésium. Ces deux sels ont été choisis afin d'évaluer l'influence du cation accompagnant les nitrates ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) sur le comportement thermique de ces systèmes. Pour ce faire, ils sont caractérisés par ATG-ATD ainsi que par microcalorimétrie, sous atmosphère inerte (diazote). Des analyses de gaz et structurales complémentaires sont réalisées pour chaque système afin de compléter la démarche de compréhension du mécanisme réactionnel. Des essais ont été menés à différentes vitesses de chauffe afin de déterminer les paramètres thermocinétiques. L'influence de la quantité et de la taille des cristaux de sels incorporés dans le bitume sur le comportement thermique des enrobés a également été étudié. Enfin, le comportement thermique d'enrobés ayant subi une irradiation externe a été évalué.



# Chapitre 1: Etat de l'art

## Table des matières

<b>Chapitre 1: Etat de l'art .....</b>	<b>29</b>
1. Présentation et caractéristiques physiques, chimiques et physico-chimiques des bitumes.....	31
1.1 Provenance naturelle et industrielle des bitumes et principales applications .....	31
1.2 Présentation des principales caractéristiques chimiques des bitumes.....	32
1.3 Description physico-chimique du bitume.....	36
2. Comportement thermique des bitumes.....	38
2.1 Présentation des caractéristiques thermiques des bitumes.....	38
2.2 Description du comportement thermique des bitumes sous diazote.....	39
2.3 Description du comportement thermique des bitumes sous air .....	51
3. Description des enrobés bitumineux, de leur comportement thermique et problématique de la thèse .....	58
3.1 Présentation de la production des boues de coprécipitation et de leurs principales caractéristiques chimiques .....	58
3.2 Description du procédé de fabrication des Fûts d'Enrobés Bitumineux et de leur composition .....	58
3.3 Description des potentielles réactions exothermiques pouvant intervenir lors du chauffage des enrobés bitumineux .....	60
3.4 Problématique de la thèse.....	62

Les enrobés bitumineux peuvent être décrits comme une dispersion de sels inorganiques dans une matrice bitumineuse. Après avoir décrit et défini ce qu'est un bitume, tant du point de vue physique, chimique et physico-chimique, les caractéristiques de son comportement thermique sont décrites. Dans un second temps, le comportement thermique des principaux sels inorganiques constituant les enrobés bitumineux est décrit. Enfin, l'état des connaissances et les lacunes sur le comportement thermique des enrobés bitumineux sont présentées et découlent des principales problématiques ayant structuré ce travail de thèse.

# 1. Présentation et caractéristiques physiques, chimiques et physico-chimiques des bitumes

## 1.1 Provenance naturelle et industrielle des bitumes et principales applications

Le bitume est défini comme un matériau adhésif, imperméable dérivé du pétrole brut, ou présent dans l'asphalt naturel, qui est complètement ou presque complètement soluble dans le toluène et très visqueux ou presque solide à température ambiante dans les spécifications européennes actuelles [1]. Jusqu'au début du XX<sup>ème</sup> siècle, l'asphalt ou le bitume utilisé était un produit naturel. Les premiers gisements naturels ont été découverts dans la mer morte (ou mer salée). Vers les XIII<sup>ème</sup> et XIV<sup>ème</sup> siècle de l'ère commune, les plus grands gisements de surface d'asphalt naturel au monde ont été découverts sur l'île de Trinidad ainsi que sur les côtes du Venezuela. L'asphalt naturel existe également sous forme de roches, c'est-à-dire de roches (principalement calcaires) enrichies en bitume. Ce type d'asphalt est connu sous le nom d' « asphalt rocheux » [2]. Outre l'asphalt naturel, il existe aussi l'asphalt artificiel, qui est un résidu de distillation fractionnée de pétrole brut, simplement appelé « bitume » ou « asphalt » aujourd'hui.

Industriellement, les bitumes peuvent être fabriqués par plusieurs méthodes telles que la distillation directe et le soufflage, qui seront décrit ci-dessous.

Le processus de distillation du pétrole est un processus de chauffage dans lequel ses composés sont séparés par distillation atmosphérique sur une colonne suivant leurs points d'ébullition, à typiquement 315°C [3], [4]. Les composés légers sont récupérés en haut de colonne et ceux lourds en bas de colonne. Les résidus lourds issus de la distillation atmosphérique sont affinés à une température légèrement plus élevée (350–425°C), sous vide à des pressions de l'ordre de 1–10 kPa. Le produit de fond de cette seconde distillation est appelé résidu court ou « short residue », qui est utilisé pour fabriquer le bitume. Les propriétés (surtout la viscosité) et le rendement du matériau résultant, parfois appelé bitume de distillation directe, dépendent de l'origine du brut et des conditions de fabrication [1], [3], [5], [6].

D'autres techniques existent pour l'obtention du bitume à partir du pétrole, comme le soufflage ou « air blowing technique ». Il s'agit d'un processus d'oxydation du pétrole pendant quelques heures à 200–275°C, où de l'air est utilisé comme réactif oxydant et assure une agitation et un mélange du résidu, ce qui augmente la surface et la vitesse de réaction [3]. Le principal effet du soufflage est qu'il convertit certains constituants du bitume de poids moléculaire relativement faible (maltènes ou résines) en composés de haut poids moléculaire (asphaltènes) [7], [8]. Le résultat est une réduction de la pénétration du bitume avec une augmentation du point de ramollissement, ce qui a pour effet d'améliorer la sensibilité à la température du bitume soufflé à l'air [3]. Le soufflage reste le meilleur procédé pour fabriquer des bitumes très durs, notamment utilisés pour l'imperméabilisation.

Les propriétés du matériau obtenues suite à l'utilisation de ces différentes méthodes de fabrication dépendent de l'origine du pétrole et des conditions opératoires utilisées [1], [3], [9].

Le bitume, qui présente de bonnes propriétés d'imperméabilisation, est utilisé dans une large gamme d'applications civiles, notamment dans la construction de systèmes d'étanchéité et dans le pavage [10]. Des produits nommés « bitumes modifiés » peuvent être fabriqués en ajoutant un polymère au bitume, par mélange mécanique ou réaction chimique. Ceux-ci sont utilisés pour les applications de toiture et de génie civil, ce procédé améliorant les propriétés thermiques et mécaniques du bitume [11], [12]. Les technologies de moussage du bitume consistant à injecter de l'eau dans le bitume chaud sont considérées comme des technologies de revêtement efficaces sur le plan énergétique et environnemental, en terme d'émission de CO<sub>2</sub> [13].

Enfin, depuis les années soixante, le bitume est utilisé dans le cadre du conditionnement de déchets nucléaires de faible et moyenne activité à vie longue, qui sont générés lors du processus de retraitement du combustible nucléaire usé. La première étude approfondie sur l'utilisation du bitume dans le domaine de la gestion des déchets nucléaires a été réalisée en 1958, au laboratoire national Oak Ridge aux États-Unis [14].

En Europe, les premières études sur la bituminisation des déchets radioactifs ont été menées au Centre de Recherche pour l'Énergie Nucléaire à Mol, en Belgique et au Centre de Production de Plutonium sur le site de Marcoule en France, dans les années 60 [15].

## **1.2 Présentation des principales caractéristiques chimiques des bitumes**

D'un point de vue chimique, les bitumes peuvent être présentés comme un assemblage d'un grand nombre de molécules hydrocarbonées, rendant une définition chimique unique impossible [16].

D'un point de vue élémentaire, le bitume se compose principalement de carbone (généralement 80–88% en masse) et d'atomes d'hydrogène (8–12% en masse). La teneur totale en atomes de carbone et d'hydrogène est généralement supérieure à 90% en masse, avec un rapport molaire hydrogène (H)/carbone (C) autour de 1,5. Ce rapport H/C est donc intermédiaire entre celui des structures aromatiques (le benzène présente un rapport H/C=1) et celui des alcanes saturés (H/C ~2). En outre, des hétéroatomes tels que le soufre (0–9% en masse), l'azote (0–2% en masse) et l'oxygène (0–2% en masse) sont généralement présents. Des traces de métaux sont aussi trouvés, les plus prépondérants étant typiquement le vanadium (jusqu'à 2000 ppm) et le nickel (jusqu'à 200 ppm) [1]. La composition élémentaire du bitume dépend initialement de sa source brute. D'après la composition chimique du bitume, la majorité d'hydrocarbures présents amène les bitumes à constituer un milieu réducteur.

D'un point de vue moléculaire, le bitume est un mélange complexe de différentes familles de molécules organiques de haute masse moléculaire, généralement compris entre 500 et 5000 g/mol. Ces familles de molécules sont :

- Les saturés,
- Les aromatiques,
- Les résines,
- Les asphaltènes

La teneur du bitume en chacune de ces familles est classiquement déterminée par la méthode SARA. Cette méthode et chacune de ces familles est décrite plus précisément ci-dessous.

La séparation chromatographique du bitume est utilisée depuis les années 1970, divisant généralement le bitume en quatre fractions basées sur leur polarité [17]. La phase stationnaire et la phase mobile appropriées sont sélectionnées dans cette méthode. Selon le degré d'adsorption et la polarité des matériaux séparés, le bitume peut être facilement et efficacement séparé [18]. La méthode par solubilité (méthode SARA) consiste dans un premier temps à précipiter les asphaltènes en utilisant des alcanes tels que le n-heptane puis dans un second temps à séparer par chromatographie les fractions des constituants solubles. De cette manière, le bitume est séparé en quatre grands groupes chimiques : saturés, aromatiques, résines, asphaltènes (Figure 1) [10], [19]. La polarité de ces quatre fractions augmente dans l'ordre suivant : saturés < aromatiques < résines < asphaltènes.

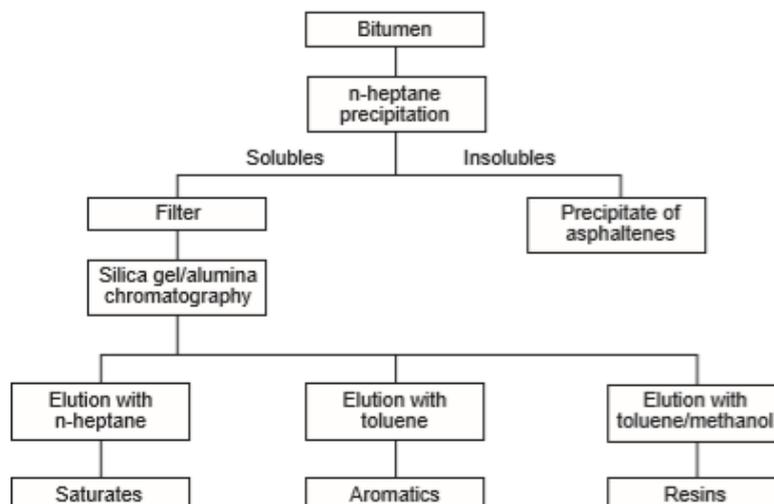


Figure 1: Méthode chromatographique de séparation du bitume : SARA [3]

### 1.2.1 Saturés

Les saturés sont constitués d'hydrocarbures aliphatiques à chaîne simple ou ramifiée ainsi que de composés cyclo-aliphatiques (Figure 2). Ce sont des huiles visqueuses non polaires de couleur paille ou incolore. Cette fraction possède le poids moléculaire moyen le plus faible, autour de 600 g/mol. Le rapport molaire H/C de la fraction saturée est d'environ 2. Leur paramètre de solubilité, déterminé par l'approche de Hildebrand, varie entre 15 et 17 MPa<sup>0.5</sup> et leur densité à 20°C est d'environ 0,9 g/cm<sup>3</sup> [1], [20]. Le paramètre de solubilité  $\delta$  déterminé par l'approche de Hildebrand fournit une estimation numérique du degré d'interaction entre les matériaux et rend compte de la solubilité des matériaux non polaires tels que de nombreux polymères. Ainsi les matériaux présentant le même paramètre de solubilité  $\delta$  sont susceptibles d'être miscibles. Le paramètre de solubilité  $\delta$  s'exprime en cal<sup>1/2</sup> cm<sup>-3/2</sup> ou bien en J<sup>1/2</sup> m<sup>-3/2</sup>, équivalente à P<sup>1/2</sup>. Cette fraction constitue 5 à 20% du bitume [3]. Ils ont cependant un effet significatif sur l'adhésion du bitume aux agrégats qui peuvent y être incorporés, sa fragilité à basse température et sa résistance au vieillissement [21].

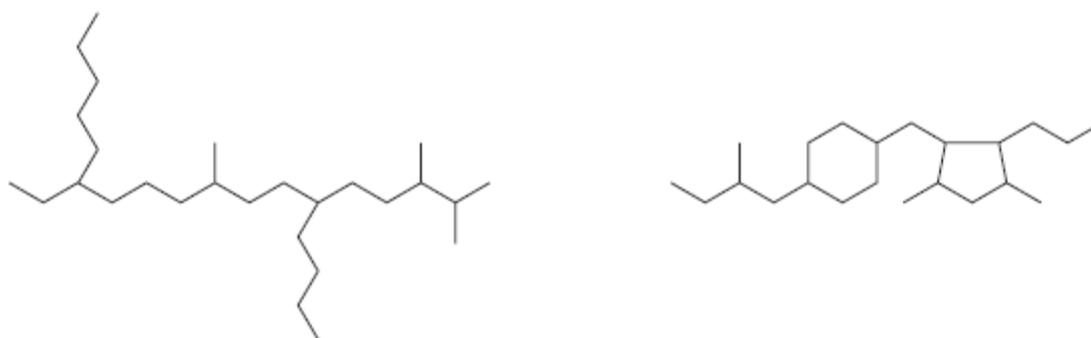


Figure 2 : Représentations schématiques des structures saturées dans le bitume [3]

### 1.2.2 Aromatiques

Les aromatiques (aussi nommés aromatiques naphténes) comprennent les composés aromatiques et naphténiques de faible poids moléculaire dans le bitume. Ils sont les constituants les plus abondants d'un bitume avec les résines, puisqu'ils représentent 30 à 45 % en masse du bitume [22]. Ce sont des liquides visqueux de couleur brun foncé. Le rapport H/C de la fraction aromatique varie de 1,4 à 1,6. Le poids moléculaire moyen est de l'ordre de 570-900 g/mol. Ils sont constitués de chaînes carbonées apolaires attachées à des systèmes cycliques insaturés (aromatiques). Leur paramètre de solubilité varie entre 17 et 18,5 MPa<sup>0.5</sup> et leur densité à 20°C est inférieure à 1 g/cm<sup>3</sup> [1], [3], [20].

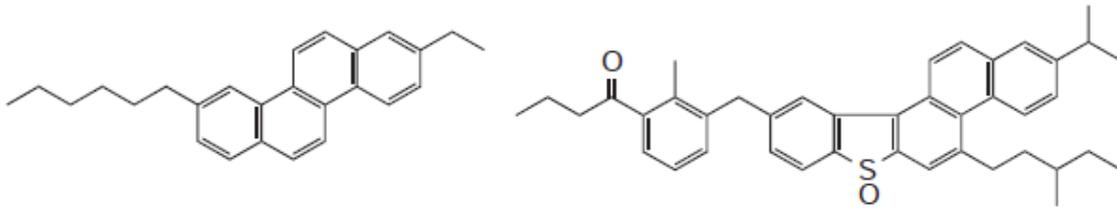


Figure 3 : Représentations schématiques des structures aromatiques dans le bitume [3]

### 1.2.3 Résines

Les résines (nommées aromatiques polaires) sont solubles dans le n-heptane. Elles peuvent être nombreuses (30-45 % en masse [22]). Selon le solvant utilisé, elles peuvent être plus nombreuses que les aromatiques. Elles sont majoritairement composées d'hydrogène et de carbone et contiennent un petit nombre d'atomes d'oxygène, de soufre et d'azote (Figure 4). Elles sont de couleur brun foncé, solides ou semi-solides et étant de nature polaire, fortement adhésives. Les résines sont des agents dispersants pour les asphaltènes et jouent un rôle crucial dans la stabilité du bitume, puisqu'elles agissent comme un stabilisateur pour les asphaltènes [1]. La proportion de résine par rapport aux asphaltènes régit le caractère en solution du bitume : soluble (sol) ou gélifiqueux (gel). Les résines séparées du bitume ont un poids moléculaire compris entre 780 et 1400 g/mol et un rapport atomique H/C de 1,4 à 1,7. Leur paramètre de solubilité varie entre 18,5 et 20 MPa<sup>0.5</sup> et leur densité à 20°C est proche de 1,07 g/cm<sup>3</sup> [1], [3], [20]. Les résines assurent la stabilité, l'adhésion, la plasticité et la ductilité du bitume [6].

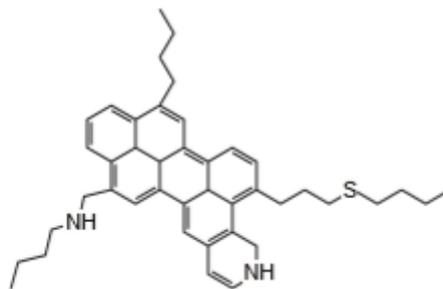


Figure 4 : Exemple d'une molécule de résine dans le bitume [3]

### 1.2.4 Asphaltènes

Les asphaltènes sont probablement la fraction du pétrole et du bitume la plus étudiée. Il s'agit de solides amorphes, noirs ou bruns, insolubles dans le n-heptane contenant, en plus du carbone et de l'hydrogène, des atomes d'azote, de soufre et de l'oxygène. Ils sont responsables de la couleur noire du bitume. Ils sont généralement considérés comme des matériaux aromatiques hautement polaires et complexes, de poids moléculaire assez élevés. La gamme de poids moléculaire varie entre 800 et 3500 g/mol. Le rapport H/C varie de 0,98 à 1,6. La taille des asphaltènes varie de 2 à 12 nm [23]. La teneur en asphaltènes a un effet significatif sur les caractéristiques rhéologiques et physiques du bitume.

L'augmentation de la teneur en asphaltènes produit un bitume plus dur avec une pénétration plus faible, une température de ramollissement plus élevée et par conséquent, une viscosité plus élevée. La teneur des asphaltènes est influencée par le nombre de carbone constitutifs des alcanes présents dans le bitume, de sorte que plus la longueur de chaîne des alcanes augmente, plus la teneur en asphaltènes diminue [24]. Les asphaltènes constituent 5 à 25% du bitume [1], [3], [20]. Ils sont également connus pour s'auto-associer (s'agréger) dans des solutions. En terme de processabilité, l'agrégation des asphaltènes peut entraver la conversion des résidus lourds en produits plus légers et favoriser la formation de coke [25].

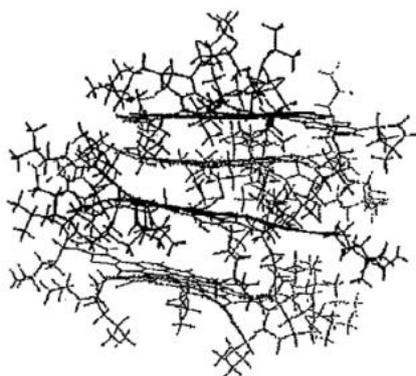


Figure 5 : Représentation schématique d'asphaltènes dans le bitume [6]

Les asphaltènes, résines, aromatiques et saturés qui constituent le bitume présentent donc une grande influence sur ses propriétés physiques et mécaniques [6]. Comme déjà mentionné le rendement de bitume ainsi que la proportion des fractions qui le composent dépendent de la nature du pétrole brut.

### 1.3 Description physico-chimique du bitume

Du point de vue de la physico-chimie, décrit dès les années 1920, le bitume est considéré comme un système colloïdal composé de micelles d'asphaltènes de haut poids moléculaire dispersées dans un milieu huileux de bas poids moléculaire (maltènes) [3]. Les maltènes regroupent les fractions saturées, aromatiques et résines décrites ci-dessus. Il en résulte une structure biphasique, les asphaltènes étant dispersés dans une matrice maltène [26] (Figure 6). Dans la matrice de maltènes, les résines sont préférentiellement placées autour des micelles d'asphaltènes (de taille variant de 15 à 30 nm [27]) stabilisant ainsi la dispersion [28]. Ces résines aromatiques agissent donc comme une couche de solvation stabilisante. La stabilité d'une telle suspension est fonction des facteurs suivants : la concentration des résines dans la solution, les sites d'asphaltènes en surface occupés par les molécules de résines et les conditions de l'équilibre entre les résines en solution et celles à la surface de l'asphaltène [27].

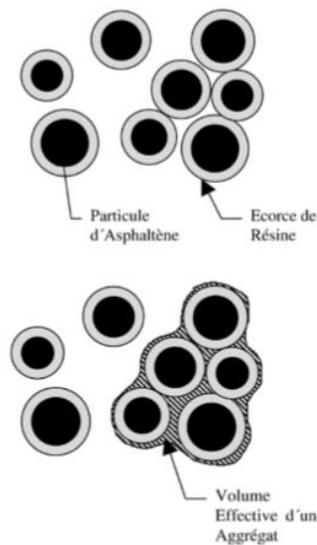


Figure 6 : Structure colloïdale du bitume [26]

D'un point de vue rhéologique, cette chimie et physico-chimie font du bitume un liquide viscoélastique et son comportement rhéologique dépend fortement de la température, des vitesses de cisaillement et d'extension et du temps. À des températures élevées (160 – 180°C), le bitume se comporte comme un fluide de faible viscosité quasi newtonien (la viscosité est de l'ordre de quelques mPa.s). Au fur et à mesure que la température baisse, son comportement rhéologique ressemble à celui d'un fluide viscoélastique non newtonien rhéofluidifiant (la viscosité diminue à mesure que le taux de cisaillement augmente) tandis que les composantes élastiques (module de cisaillement, résistance au cisaillement, etc...) sont améliorées [29], [30].

Le bitume est généralement classé en fonction de l'indice de pénétration. Ce test effectué à 25°C consiste à insérer une aiguille standardisée dans un échantillon de bitume sous une charge constante de 100 g-force (1,02 N) pendant 5 s. L'indice de pénétration ou plus simplement la pénétration, est la profondeur de pénétration de l'aiguille exprimée en dixièmes de millimètre. L'indice de pénétration est lié à la viscosité et est l'une des propriétés les plus couramment utilisées pour classer les liants bitumineux [29].

La résistance mécanique du bitume est importante à basse température lorsqu'il devient progressivement plus dur et dépasse une certaine limite de température. Dans cet état, la résistance à la rupture est de  $4 \cdot 10^6$  Pa, ce qui est faible par rapport à d'autres matériaux d'ingénierie tel que l'acier et le béton. La température à laquelle le bitume devient cassant dépend de ses propriétés rhéologiques, ou la dureté du bitume [10].

## 2. Comportement thermique des bitumes

Les bitumes présentent une bonne stabilité thermique jusqu'à 250°C sous atmosphère inerte et atmosphère oxydante. Au-delà de ces températures, des phénomènes de décomposition interviennent et diffèrent selon l'environnement dans lequel les bitumes sont thermiquement sollicités. Dans cette section, les principales caractéristiques thermiques du bitume sont présentées. Le comportement thermique des bitumes, tel que décrit dans la littérature par diverses techniques d'analyse thermique, est ensuite détaillé, ainsi que les produits issus de la décomposition thermique des bitumes, identifiés par des techniques telles que la chromatographie gazeuse (gaz chromatography, GC) à détection par spectrométrie de masse (Mass spectrometry, MS) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) en phase gazeuse. Ce comportement thermique est détaillé pour deux atmosphères différentes, en condition aérobie et anaérobie.

### 2.1 Présentation des caractéristiques thermiques des bitumes

La chaleur spécifique des bitumes est une fonction linéaire de la température dans la plage de 0 à 300°C, ce qui montre qu'ils ne possèdent pas de transition (transition solide-solide ou fusion) sur cette plage de température [15].

La conductivité thermique  $\lambda$  est une grandeur physique caractérisant le comportement des matériaux lors du transfert thermique par conduction. Elle représente l'énergie (quantité de chaleur) transférée par unité de surface et de temps sous un gradient de température de 1 Kelvin ou 1 degré Celsius par mètre. Elle est exprimée en  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

La conductivité thermique est pratiquement la même pour tous les bitumes. Elle diminue légèrement avec la température (environ 1 % pour 10°C). On considère généralement une conductivité thermique de  $0,23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [15].

La conductivité du bitume et son évolution en fonction de la température est approximée par un polynôme du second degré présenté par la formule suivante [31] :

$$\lambda(T) = 3 \times 10^{-7} T^2 + 8 \times 10^{-4} T + 0.1459 \quad 1.1$$

Plus la valeur de  $\lambda$  est petite, plus le matériau est isolant. Les matériaux considérés comme isolants thermiques ont des  $\lambda$  inférieurs à  $0,060 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Le bitume possède une faible conductivité thermique, de l'ordre de  $0,15\text{-}0,17 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , alors que les métaux comme le cuivre et l'aluminium sont des bons

conducteurs ( $\lambda = 380 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $\lambda = 230 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ , respectivement). Cela est dû au mouvement des électrons libres qui sont prépondérant dans les métaux.

## 2.2 Description du comportement thermique des bitumes sous diazote

Au-delà de  $300^\circ\text{C}$ , lorsque les bitumes sont sollicités thermiquement sous diazote, un phénomène de pyrolyse intervient. La pyrolyse (également appelée thermolyse ou craquage thermique) est la décomposition thermochimique des molécules hydrogénocarbonnées à des températures élevées, en l'absence d'oxygène [32]. Les phénomènes de décomposition issus lors du chauffage du bitume sont classiquement étudiés par différentes techniques d'analyse thermique telles que l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse calorimétrique différentielle (differential scanning calorimetry, DSC). Les produits de décomposition thermique sont également caractérisés par couplage de ces techniques d'analyse à d'autres techniques telles que la GC-MS [33] ou la FT-IR en phase gazeuse [34].

### 2.2.1 Analyse thermogravimétrique

Tout d'abord l'analyse thermogravimétrique d'un bitume fabriqué par Bitumar Montreal mené par Cardona *et.al* [33] (Figure 7) montre une valeur finale de perte de masse de 80% à  $500^\circ\text{C}$  avec la présence de deux épaulements dans les courbes thermogravimétriques différentielles (DTG) à toutes les vitesses de chauffe, impliquant par la suite que le bitume se décompose thermiquement en trois étapes. La première étape (avec  $T_{\text{max}}$  du pic DTG de  $250^\circ\text{C}$ ) correspond à la volatilisation des fractions d'hydrocarbures les plus légères du bitume. La deuxième étape à partir d'environ  $400^\circ\text{C}$  peut présenter la pyrolyse du bitume et la troisième étape, qui représente une petite fraction du bitume, se situe aux alentours de  $450^\circ\text{C}$ . L'augmentation de la vitesse de chauffage déplace la courbe TG et de DTG vers une température plus élevée [33].

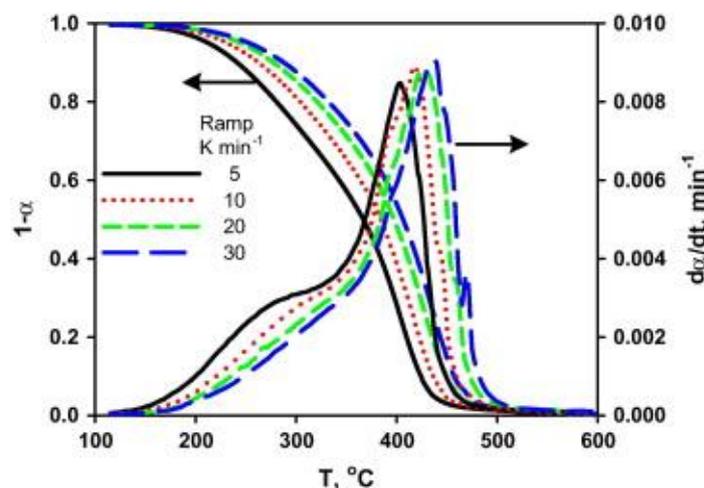


Figure 7 : Courbes TG et DTG de la pyrolyse du bitume à différentes vitesses de chauffe sous  $\text{N}_2$  (75 mL/min) [33]

Park *et al.* [35] ont montré aussi deux étapes de décomposition thermique du bitume (provenant de l'extraction de sable pétrolifère en Alberta) : la première, entre 50 et 350°C, correspond à la dévolatilisation des composés organiques légers et la seconde étape, entre 350 et 600°C, est due à la décomposition carbonée des matières organiques lourdes [35].

Benbouzid *et al.* [36] ont étudié le comportement thermique d'un bitume pur de degré de pénétration 40/50 et d'un bitume oxydé 20/30 (à partir de l'oxydation du bitume 40/50) par analyse thermogravimétrique. Les courbes de TG et de DTG (Figure 8) pour le bitume 40/50 à différentes vitesses de chauffe indiquent une unique perte de masse, ce qui suggère que les réactions ayant lieu lors de la pyrolyse du bitume sont convoluées. On trouve qu'à 500°C on atteint un plateau avec une perte de 65% en masse de la masse initiale du bitume. Au fur et à mesure que la vitesse de chauffe augmente, les courbes sont déplacées vers des températures plus élevées.

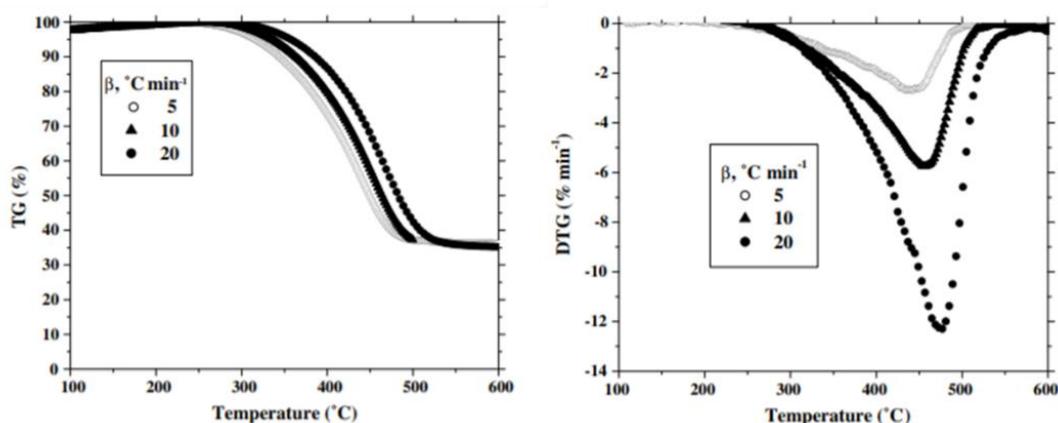


Figure 8 : Courbes TG et DTG du bitume 40/50 à différentes vitesses de chauffe sous N<sub>2</sub> (50 mL/min) [36]

Le bitume oxydé 20/30 présente en ATG deux étapes différentes de décomposition thermique observable par la courbe DTG (Figure 9) : la première concerne la décomposition des fractions oxydés, la deuxième étape présente les mêmes paramètres cinétiques et les caractéristiques de la pyrolyse de celles du bitume 40/50.

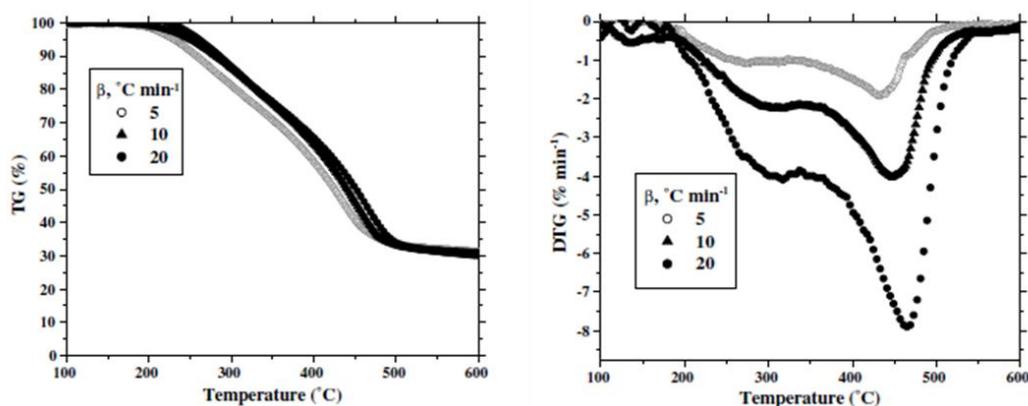


Figure 9 : Courbes TG et DTG du bitume 20/30 à différentes vitesses de chauffe sous N<sub>2</sub> (50 mL/min) [36]

Jing-Song *et al.* [37] ont travaillé sur plusieurs types de bitume avec des teneurs en carbone et hydrogène proches. L'analyse thermogravimétrique (sous flux d'azote (500 mL/min)) en allant jusqu'à 650°C de ces 4 types de bitume montre un comportement thermogravimétrique proche avec une perte supérieure à 80% dépendante du type de bitume. Dans un autre sens le rendement des composés volatils dépend du type du bitume. La pyrolyse de ces différents bitumes se fait en deux étapes :

- entre 250 et 425°C : première phase de production des composés volatils. Dans cette gamme de température, des liaisons chimiques sont détruites et certaines molécules gazeuses sont produites ;
- entre 425 et 530°C : deuxième phase de production des composés volatils. Avec cette température élevée, il y a rupture des liaisons chimiques plus fortes que précédemment et donc décomposition des chaînes longues en chaînes plus petites en phase gazeuse. Le résidu final est un résidu solide : le coke [37].

Zhao *et al.* [38] ont montré 3 étapes de perte de masse partiellement convoluées pour un bitume qui a été extrait des sables bitumineux exploitables en surface en Alberta, de rapport H/C = 1,5 avec 3,1% d'humidité (Figure 10). La première perte entre 30 et 110°C due à l'évaporation de l'eau et d'autres composés de faible poids moléculaires (perte de 1,8% en masse), la seconde perte entre 110 et 380°C de 43,7% et la troisième perte entre 380 et 600 °C de 44,3% [38].

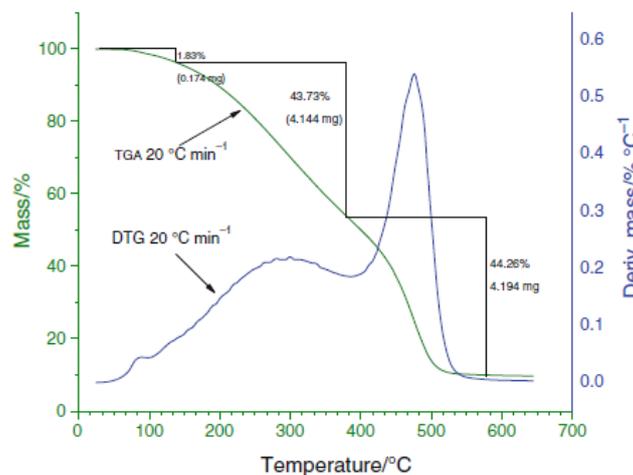


Figure 10 : Courbes TG et DTG d'un bitume extrait de sables bitumineux exploitables en surface en Alberta (20°C/min, N<sub>2</sub> (50 mL/min)) [38]

Xu *et al.* [39] ont étudié la décomposition thermique du bitume (produit en Chine contenant essentiellement du carbone et d'hydrogène) par ATG (5°C/min, N<sub>2</sub> (100 mL/min)) couplée à un spectromètre infrarouge. Les résultats (Figure 11) montrent que :

- en dessous de 300°C se présente une perte de masse négligeable de 1,4 % due à l'évaporation de l'eau et des composés de faible masse moléculaires ;

- le processus de décomposition du bitume se déroule en une seule étape attribuée à la volatilisation des composants du bitume comme les saturés, aromatiques, des hydrocarbures légers et de la décomposition des asphaltènes. Ils ont montré aussi qu'à partir de 500°C la perte de masse est négligeable et le résidu final est formé de cendres et d'un résidu solide de carbone impur obtenu à partir du bitume après élimination des matières volatiles [39] ;
- à partir de l'analyse FT-IR les produits de décomposition sont : des hydrocarbures, méthanol, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, de l'acide formique, des phénols et des carbohydrates.

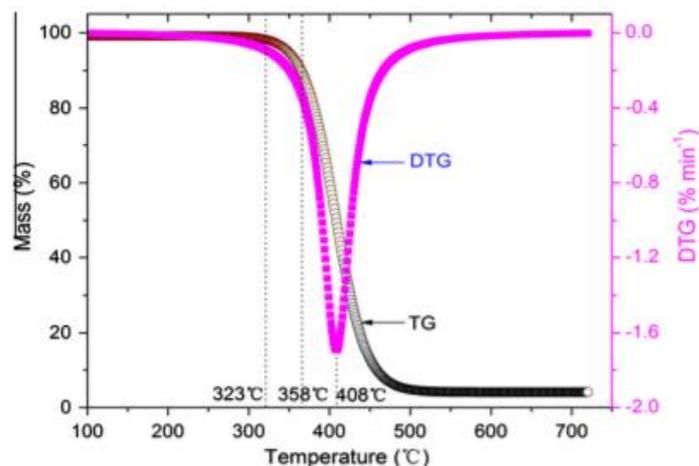


Figure 11 : Courbes TG et DTG d'un bitume obtenu auprès de Shell Bitumen en Chine (5°C/min, N<sub>2</sub> (50 mL/min)) [39]

Murugan *et al.* [40] ont rapporté une décomposition thermique à deux étapes pour la pyrolyse d'un bitume provenant de la raffinerie Althabasca en Canada. La première perte de masse correspond à 30% de la valeur finale de perte alors que la seconde étape correspond à 70% de la perte due à la pyrolyse du bitume. Les résultats cinétiques sont basés sur l'expression empirique d'Arrhénius. Ils ont trouvé des différences considérables sur les deux valeurs de l'énergie d'activation correspondant pour chaque étape de décomposition. L'énergie d'activation de la première étape de début de pyrolyse est plus petite que celle de la deuxième étape, indiquant que les composés volatils présents dans le bitume pourraient être de deux catégories différentes avec des degrés de volatilisation variables. Ceci montre que la première perte de masse implique une décomposition des produits avec de faibles liaisons, ce qui définit une énergie d'activation petite, alors que la pyrolyse (seconde étape) implique la décomposition des produits de forte liaisons nécessitant une énergie d'activation plus importante. L'effet de la variation de la vitesse de chauffe a été étudié. Trois vitesses de chauffe sont choisies pour l'analyse : 5-10-20°C/min sous N<sub>2</sub> (45 mL/min) en allant jusqu'à 800°C. La Figure 12 présente leurs résultats :

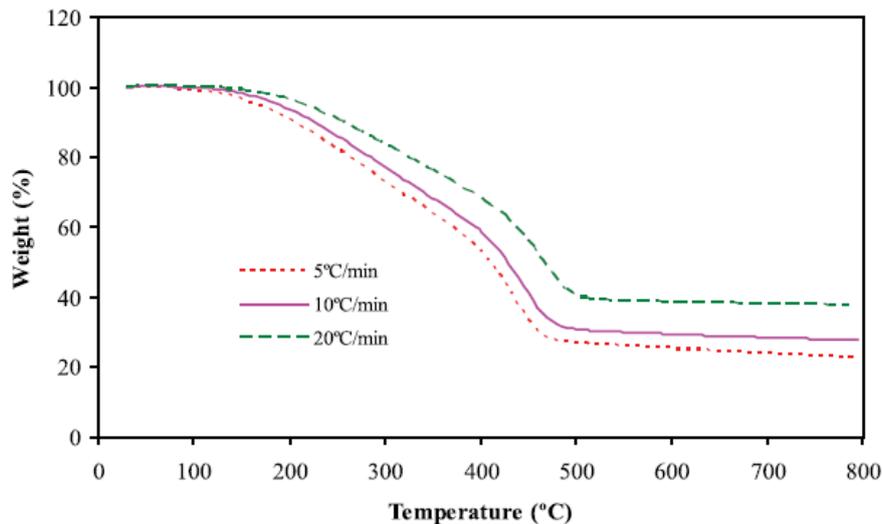


Figure 12 : Courbes TG de la pyrolyse du bitume récupéré à partir de du réservoir de sable pétrolier d'Athabasca à différentes vitesses de chauffe sous  $N_2$  (45 mL/min) [40]

Ces résultats montrent que la vitesse de chauffe a un effet significatif sur la quantité du résidu final, sachant que les trois courbes présentent un même profil thermogravimétrique avec des décalages à des températures plus élevées en augmentant la vitesse de chauffe. Ceci peut être expliqué par le fait qu'à des vitesses de chauffe plus faibles, le chauffage du bitume se fait lentement, c'est-à-dire que le transfert de chaleur dans toute la matière est plus efficace. Ainsi le bitume a un temps de réaction plus long, de sorte que les produits volatils ont suffisamment de temps pour diffuser dans la matrice. Avec ce transfert de chaleur, les phénomènes de craquage thermique auront lieu, amenant à une volatilisation importante des composés et finalement à une perte de masse plus importante, donc une quantité du résidu final moins importante qu'à des vitesses plus élevées [40]–[44].

A.B Zaroni *et al.* [45] ont étudié l'effet de l'atmosphère sur le comportement thermique du bitume. Ils ont montré une différence de profil thermogravimétrique pour un bitume sous  $N_2$  et sous air (Figure 13).

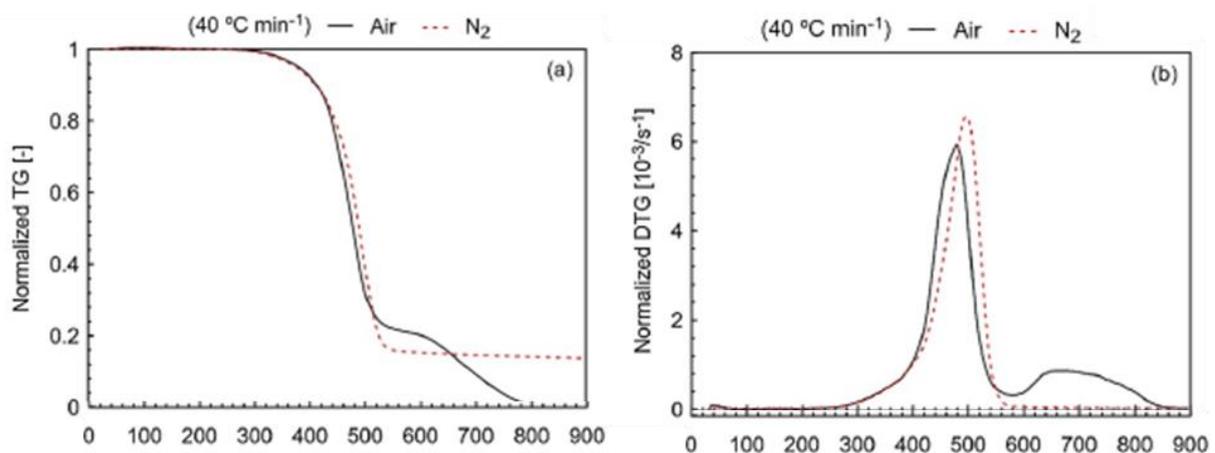


Figure 13 : Courbes TG et DTG du bitume de chez McAsphalt Industry Limited à  $40^\circ\text{C}/\text{min}$  sous différents atmosphères ( $N_2$ , air à 20 mL/min) [45]

Sous  $N_2$  on observe deux étapes de décomposition thermique, ce qui a également été observé par Murugan *et al.* [40] avec un pic de DTG entre 350 et 500°C correspondant à la pyrolyse du bitume.

Pour corréler le comportement thermique du bitume à ses fractions (saturés, aromatiques, résines et asphaltènes), Yang *et al.* [46] ont suivi la décomposition thermique de deux types de bitume et de leurs constituants (fractions SARA) par analyse thermogravimétrique. La différence entre ces deux types de bitume est la fraction de ses constituants. Le bitume type A contient des fractions résines et asphaltènes en plus grande proportion que le bitume type B. Les analyses thermogravimétriques (Figure 14) à 10°C/min, sous  $N_2$  (40 mL/min) montrent que le bitume A contenant les fractions de résines et asphaltènes en plus grande proportion que le bitume B (composants relativement stables) présente une meilleure stabilité thermique à 550°C.

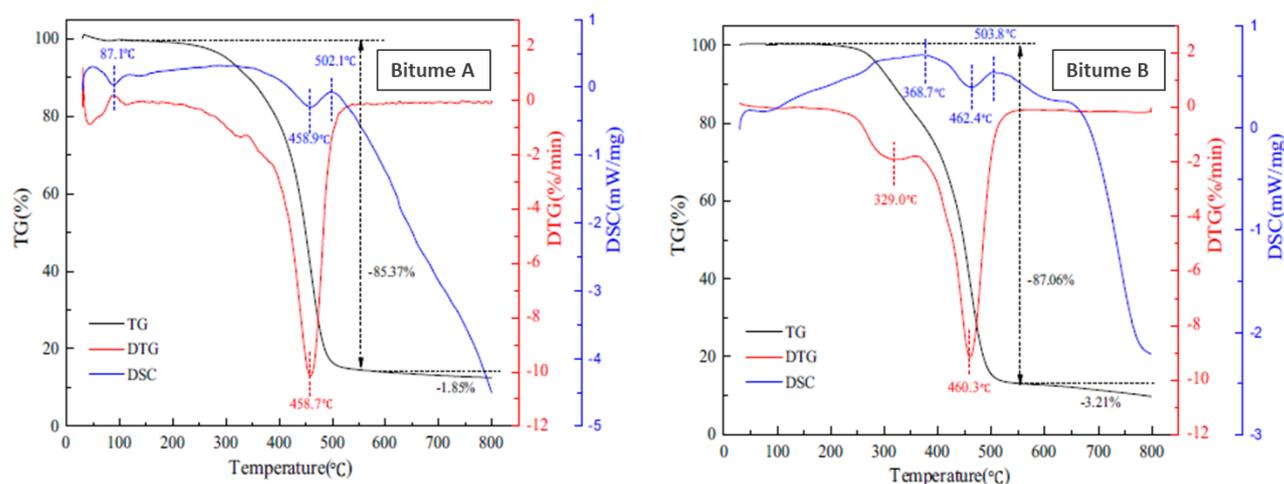


Figure 14 : Profils TG-DTG-DSC des bitumes nommés A et B (10 °C/min ,  $N_2$  (40 mL/min)) [46]

Les fractions du bitume sont après extraits et suivies thermiquement. La Figure 15 montre l'analyse thermogravimétrique des fractions du bitume A (conditions opératoires : vitesse de chauffe : 10°C/min sous  $N_2$  (40 mL/min)) :

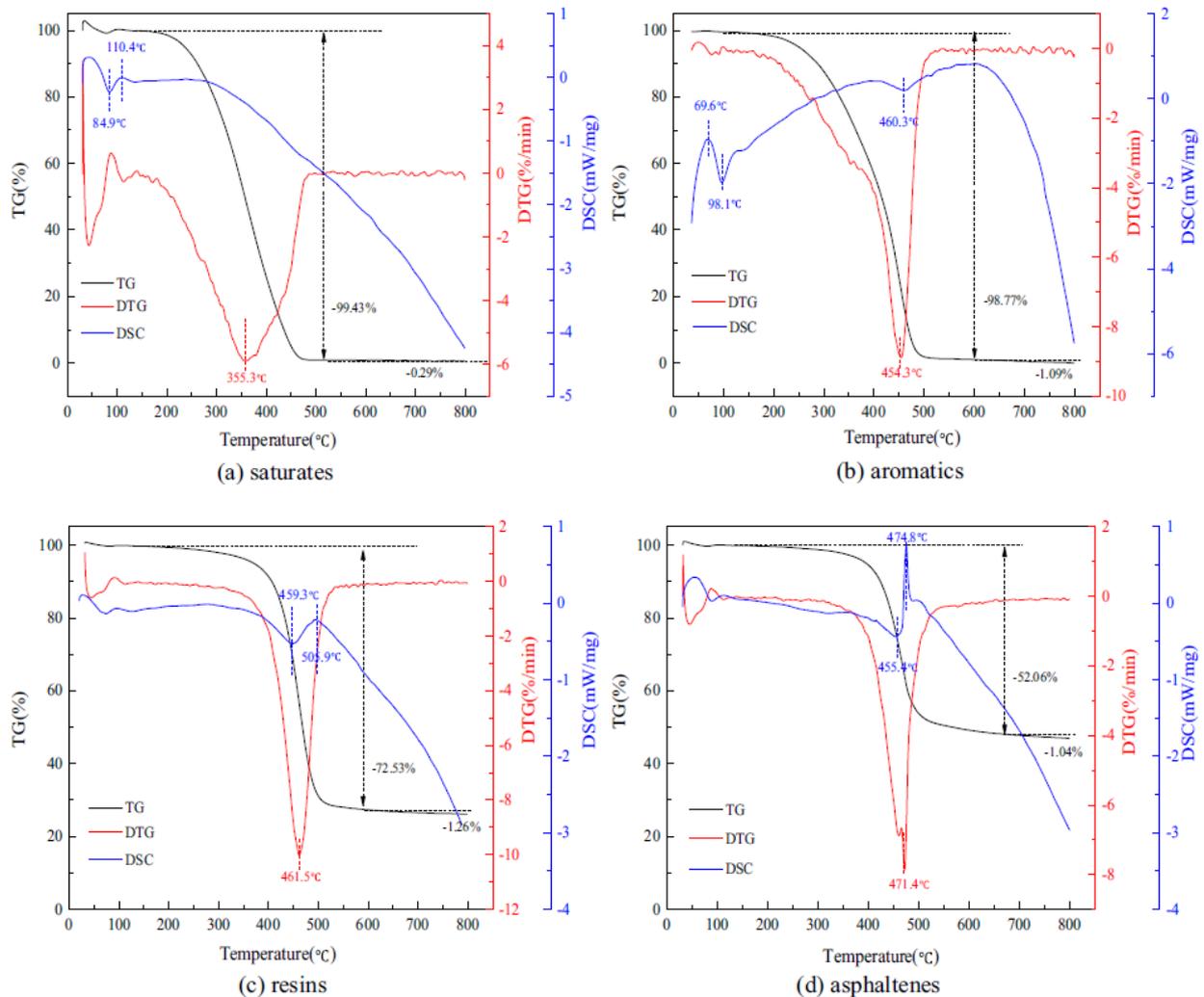


Figure 15 : Courbes TG-DTG-DSC des composants SARA du bitume A (10 °C/min , N<sub>2</sub> (40 mL/min)) [46]

Si l'on compare les quatre composants sur la Figure 15, on constate une perte de masse significative de saturés et aromatiques observée autour de 200°C, et une perte de masse de 95% pour tous ces composants à 500°C. Les résines sont des composants relativement stables, présentent une perte de masse de 72,53% à 600°C. Les asphaltènes qui sont les composants les plus stables ont une perte de masse de 52,06% à 650°C et une légère perte de masse de 1,04% à la température entre 650 à 800°C [46].

D'après ce résultat, on conclut que la stabilité thermique augmente progressivement des saturés, aromatiques, résines jusqu'aux asphaltènes. Les petites chaînes moléculaires des saturés et les chaînes latérales associées dans les aromatiques sont facilement rompues à des températures élevées, tandis que les composants macromoléculaires relativement stables (résines et asphaltènes) contiennent un grand nombre de cycles aromatiques qui ne peuvent pas être ouverts à haute température [46]–[49].

Après cette synthèse, plusieurs informations peuvent être tirées :

- le bitume contient de grandes molécules complexes, notamment des hydrocarbures aromatiques, des saturés, des résines et des asphaltènes. Les saturés sont constitués d'alcane à longues chaînes auxquels sont attachés des groupements alkyls, ainsi que de composés cyclo-aliphatiques, tandis que les constituants des asphaltènes sont composés de composés aromatiques polycycliques, qui contiennent des hétéroatomes;
- la stabilité thermique du bitume dépend de sa provenance et de ses fractions ;
- le mécanisme de décomposition du bitume comprend la rupture des liaisons chimiques dans les chaînes de molécules ;
- les premières réactions qui auront lieu à basse température sont les réactions de groupements latéraux et peuvent avoir lieu avant la rupture de la chaîne. Lorsque la température est basse, seules les liaisons chimiques faibles sont détruites et certains produits gazeux légers tels que CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub> sont générés lors de la décomposition thermique ;
- après l'élimination des groupes latéraux, la seconde étape est la scission de chaînes. Cette étape implique la rupture des chaînes moléculaires et des liaisons chimiques fortes au fur et à mesure que la température augmente. Ceci induit la rupture des grosses molécules en phase gazeuse en petites molécules. Ces ruptures de chaîne peuvent se produire à l'extrémité de la chaîne ou à des endroits aléatoires de la chaîne. Les scissions en bout de chaîne entraînent la production de fragments de petite taille. Les scissions de chaînes aléatoires conduisent à la formation de fragments de petite taille et d'oligomères ainsi qu'une variété d'autres produits chimiques ;
- une autre réaction qui pourra avoir lieu pendant la décomposition thermique est la réticulation, qui implique la création de liaisons entre deux chaînes polymères adjacentes. Ainsi elle amène à la formation de nouvelles chaînes avec un poids moléculaire plus élevé, donc moins volatilisable ;
- l'un des principaux types de réaction impliquant des chaînes ou des groupes latéraux est la réaction de cyclisation. Deux groupes latéraux adjacents réagissent pour former une liaison entre eux, ce qui conduit à la production d'une structure cyclique.

En conclusion : la décomposition thermique du bitume comprend la rupture des chaînes aliphatiques en formant des produits gazeux. D'autres types réactions interviennent pendant la pyrolyse telles que la réticulation et la cyclisation qui impliquent l'aromatisation et la condensation des structures conduisant à la formation d'un résidu insoluble, le coke solide.

### **2.2.2 Analyse calorimétrique différentielle**

La pyrolyse du bitume a également été étudiée par analyse calorimétrique différentielle (DSC).

Zhao *et al.* [38] ont étudié la pyrolyse d'un bitume en surface en Alberta, de rapport H/C = 1,5 avec 3,1% d'humidité, suivant les conditions opératoires suivantes : température finale = 600°C, vitesse de

chauffé = 10°C/min et flux de diazote = 40 mL/min. Les résultats (Figure 16) montrent la présence de deux pics endothermiques :

- Le premier à 290°C avec une énergie de 14 J/g
- Le second pic à 445°C avec une énergie de 83 J/g.

Ces deux transitions endothermiques sont dues à la pyrolyse du bitume.

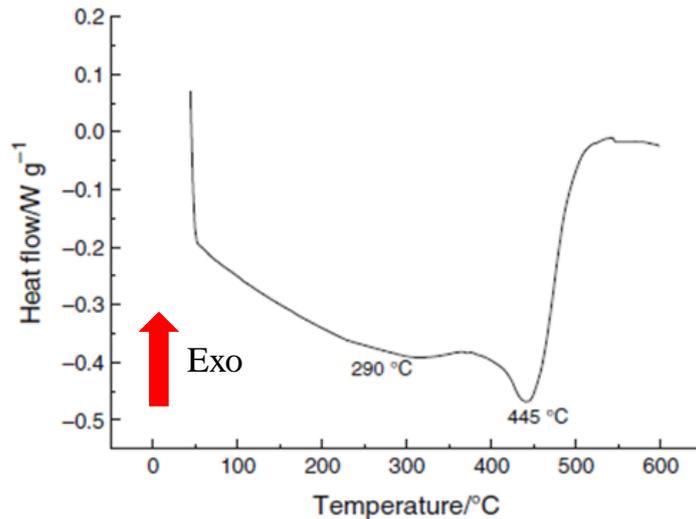


Figure 16 : Courbe DSC d'un bitume extrait de sables bitumineux exploitables en surface en Alberta (10°C/min, N<sub>2</sub> (40 mL/min)) [38]

### 2.2.3 Description des principaux gaz formés lors du chauffage du bitume

En raison des problèmes environnementaux, l'étude de l'évolution de l'émission des produits gazeux issus du bitume est important. XU *et al.* [39] ont étudié la pyrolyse du bitume par ATG, couplée à une spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier équipée d'une cellule à gaz (FT-IR). Cette technologie est utile non seulement pour déterminer les comportements de perte de masse sous chauffage externe, mais aussi pour évaluer la composition et la distribution des produits gazeux libérés en fonction de la température. En effet, la FT-IR peut identifier les groupes fonctionnels caractéristiques des produits gazeux de grande taille et des petites molécules gazeuses (par exemple, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, etc.) formés.

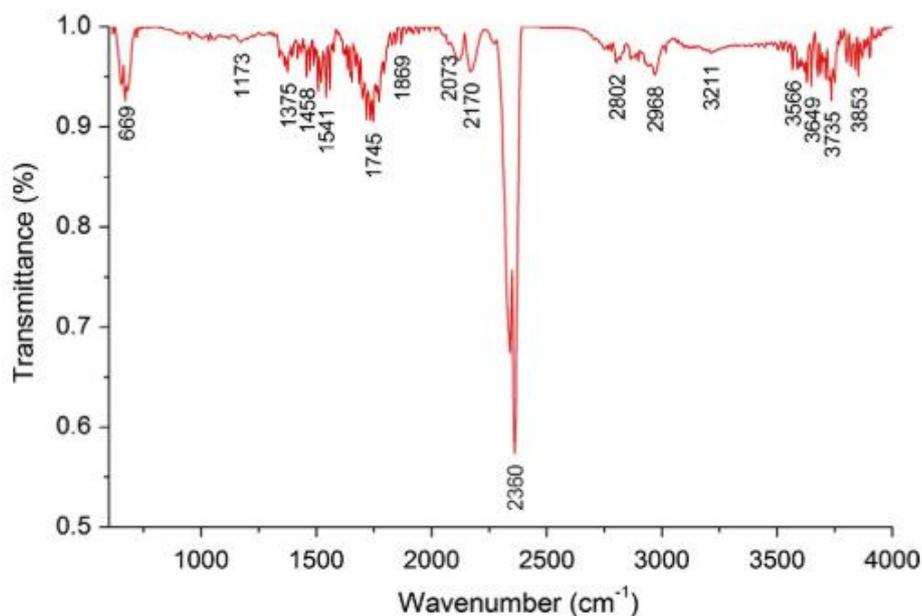


Figure 17 : Spectre FT-IR représentatif des substances volatiles émises lors de la décomposition thermique du bitume.

Leurs résultats (Figure 17) montrent de nombreux volatils et groupes fonctionnels qui sont libérés. Des pics à  $3211\text{ cm}^{-1}$ ,  $2802\text{ cm}^{-1}$ ,  $1548\text{ cm}^{-1}$ ,  $1370\text{ cm}^{-1}$  montrent la présence des hydrocarbures. Des groupements  $\text{CH}_4$  à  $2968\text{ cm}^{-1}$  proviennent du craquage des groupes méthoxyle ( $-\text{O}-\text{CH}_3$ ). Plusieurs pics montrent aussi la présence des chaînes alcanes de faibles poids moléculaires qui correspondent donc aux composés organiques légers qui sont émis au début de la pyrolyse (comme les bandes d'élongation symétrique et asymétriques et la déformation des groupements  $-\text{CH}_2-$ ). Un des gaz émis en quantité importante est le  $\text{CO}_2$  avec des bandes d'élongation asymétrique à  $2400-2240\text{ cm}^{-1}$ . Le dégagement de  $\text{CO}_2$  est dû au craquage et au reformage des groupes carbonyles et carboxyles. La bande caractéristique à  $699\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la déformation hors du plan de la liaison C-H. On retrouve des pics liés aux alcènes insaturées à faible intensité à  $1642\text{ cm}^{-1}$  et  $3080\text{ cm}^{-1}$ . Des pics correspondant à des traces de  $\text{SO}_2$  et  $\text{CO}$  sont présents. Plusieurs pics indiquent aussi la présence des aromatiques ( $1458\text{ cm}^{-1}$ ,  $1600\text{ cm}^{-1}$ ,  $3050\text{ cm}^{-1}$ ,  $3211\text{ cm}^{-1}$ ). Ils ont pu détecter aussi la présence des alcools et phénols, et plusieurs pics caractéristiques de dégagement de  $\text{NO}_2$  ( $1375\text{ cm}^{-1}$ ,  $1388\text{ cm}^{-1}$ ,  $1511\text{ cm}^{-1}$ ).

A partir des analyses FT-IR, la décomposition thermique du bitume implique le dégagement de composés comme les hydrocarbures, des alcools, phénols, des composés aromatiques, des acides,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  [39]. Les profils de FT-IR des produits dégagés en fonction du temps sont étudiés et montrent que :

- l'intensité de transmittance de  $\text{CO}_2$  dégagé est dominante par rapport aux autres composés ;
- l'évolution de la vapeur d'eau est compliquée et montre plusieurs étapes de dégagement au cours du temps. Le processus de formation de  $\text{H}_2\text{O}$  peut correspondre à l'évaporation de l'eau, la formation de volatils primaires et la réticulation d'hydrocarbures. D'un autre côté, le principal

effet de l'eau générée au cours de la décomposition thermique est l'hydrolyse des composés aliphatiques qui cause la scission des chaînes lorsque la température augmente ;

- le profil de dégagement d'autres composés comme le CO et le CH<sub>4</sub> montre aussi que le dégagement se fait à plusieurs étapes en fonction du temps. Ceci indique que l'émission de ces composés se fait à partir de différentes compositions dans la matrice bitumineuse à diverses plages de température.

Hao *et al.* [50] ont aussi étudié le comportement de craquage thermique et les caractéristiques d'évolution des produits gazeux pour deux types de bitume par ATG-FTIR. Leurs résultats montrent que la décomposition thermique se fait en deux étapes : volatilisation et pyrolyse. Pour la réaction principale (pyrolyse), les produits gazeux libérés étaient similaires pour les deux types de bitume et sont notamment CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, hydrocarbures aliphatiques légers (n° de carbone > 2) et des aromatiques légers. La température de début de libération du CO<sub>2</sub> était la plus basse que celle des autres produits gazeux en raison de la scission et du reformage des groupes fonctionnels thermolabiles contenant de l'oxygène. La formation de CO était principalement attribuée au craquage des composés thermostables contenant de l'oxygène et à la réaction de Boudouard (réduction du dioxyde de carbone par le carbone solide en monoxyde de carbone gazeux). La température initiale pour libérer le CO à proximité de 400°C était nettement supérieure à celle du CO<sub>2</sub>, mais identique à celle de ces hydrocarbures (c'est-à-dire CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, hydrocarbures aliphatiques légers en C<sup>2+</sup> et aromatiques légers). La génération de ces hydrocarbures a été principalement attribuée au clivage des structures de la chaîne aliphatique et des liaisons pontées aliphatiques.

D'autres analyses de thermogravimétrie couplées à une spectrométrie de masse ont été effectuées par Zhao *et al.* [38] sur le bitume. L'avantage de ce couplage est que l'évolution de la masse des espèces peut être obtenue et ces pics (avec le rapport m/z) peuvent être mis en correspondance avec les étapes de perte de masse [34], [38]. Suivant les résultats obtenus par Zhao *et al.* [38] on conclut que :

- la majorité des produits de dégradation du bitume correspondent aux fragments d'alcane, alcènes, aux composés aromatiques, au CO<sub>2</sub> et des composés inorganiques comme H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S ;
- le dégagement de vapeur d'eau est fait tout au long du processus de dégradation du bitume via des réactions de déshydratation. Le dégagement au début en dessous de 150°C est dû à la présence d'humidité dans l'échantillon. Le dégagement de la vapeur d'eau continue et atteint un maximum à 480 °C qui peut provenir des réactions de réticulation des hydrocarbures ;
- le dégagement de CO<sub>2</sub> est observé entre 300 et 600°C et présente deux pics à 400 et 540°C respectivement ;
- les fragments d'alcane et d'alcènes présentent deux pics : le premier d'intensité moins faible avec un maximum de température à 130°C et un autre pic avec une intensité élevée à 480°C.

Ces données nous mènent à conclure que :

- les composants majoritaires émis lors de la pyrolyse du bitume sont : les alcanes, alcènes, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O ;
- ces données sont cohérentes avec la littérature, parce que la pyrolyse du bitume présente au début une perte de masse qui n'est pas importante due à la dégradation des hydrocarbures légers et de l'eau ce qui est montré par Zhao *et.al* [38]. Des pics caractéristiques de l'eau et des hydrocarbures légers à des faibles températures sont observés correspondant donc à cette faible perte de masse ;
- les autres pics paraissant à plus haute température (température qui aboutit à la rupture des liaisons fortes) présentant une perte de masse importante, montrent une émission importante des gaz comme l'eau (à 480°C), le CO<sub>2</sub> (à 400-540°C) et des alcanes et alcènes (à 480°C). Ces gaz sont dégagés à cause de la rupture des liaisons et donc la scission des grosses molécules en phase gazeuse en petites molécules ;
- d'autres gaz sont émis mais en quantité très faible comme le dioxyde de soufre, le sulfure d'hydrogène et le sulfure de carbonyle (le soufre se présentant en faible quantité dans le bitume)[34], [38].

Zhou *et al.* [34] ont présenté une étude concernant l'élimination des composés organiques volatils par adsorption en ajoutant des biochar qui sont des charbons d'origine végétales obtenus par pyrolyse de biomasse de matière organique d'origine diverse. C'est donc un résidu solide poreux à forte teneur en carbone. Ces études se focalisent sur la pyrolyse du bitume et sur la comparaison du bitume avec des mélanges contenant différents types de biochar. Le bitume choisi présente un indice de pénétration 80/100 à 25°C. La pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse (Py-GC-MS) a été utilisée pour évaluer les émissions des composés organiques volatils (COVs) du bitume. C'est une méthode d'analyse qualitative et semi-quantitative, qui est appliquée pour analyser la composition et la distribution des produits de pyrolyse du bitume et de ses composants. Les résultats peuvent être présentés sous forme d'un graphique de l'abondance des ions et du temps de rétention, où chaque pic représente une substance correspondante. Les principaux composés du bitume étaient les alcanes, allant de C13 à C21. Le pic caractéristique le plus intense a été observé pour le tétradécane C<sub>14</sub>H<sub>30</sub> [51].

Pour corréler la perte de masse en ATG avec la volatilisation des composants formant le bitume, Yang *et al.* [46] ont étudié la composition et la distribution des produits de pyrolyse des 4 composants du bitume séparés par la méthode SARA (saturés, aromatiques, résines, asphaltènes). Des analyses Py-GC-MS sont faites sur le bitume et ses composants (Figure 18). Les résultats montrent une complexité importante des produits de pyrolyse pour le bitume et ses composants. En comparant les chromatogrammes des quatre composants du bitume, on peut constater que le nombre de pics des composants légers (saturés et aromatiques) est bien inférieur à celui des composants lourds (résines et asphaltènes). Cela signifie que les produits de pyrolyse des composants lourds sont plus complexes que

ceux des composants légers. On peut également constater que le temps de rétention des produits de pyrolyse des saturés et des aromatiques sont principalement supérieurs à 20 min contrairement à ceux des résines et des asphaltènes. En général, un temps de rétention plus long indique des produits de pyrolyse de poids moléculaire plus élevé. Ces résultats appuient le mécanisme de pyrolyse du bitume, commençant par la rupture des liaisons présentes dans les composants légers (saturés et aromatiques) et leur volatilisation, arrivant ensuite aux composants de poids moléculaires plus élevés (résines et asphaltènes) où le craquage des liaisons se fait à une température plus élevée, favorisant la production des gaz avec un temps de rétention important et impliquant d'autres mécanismes, comme la réticulation qui amène à la formation de char [46].

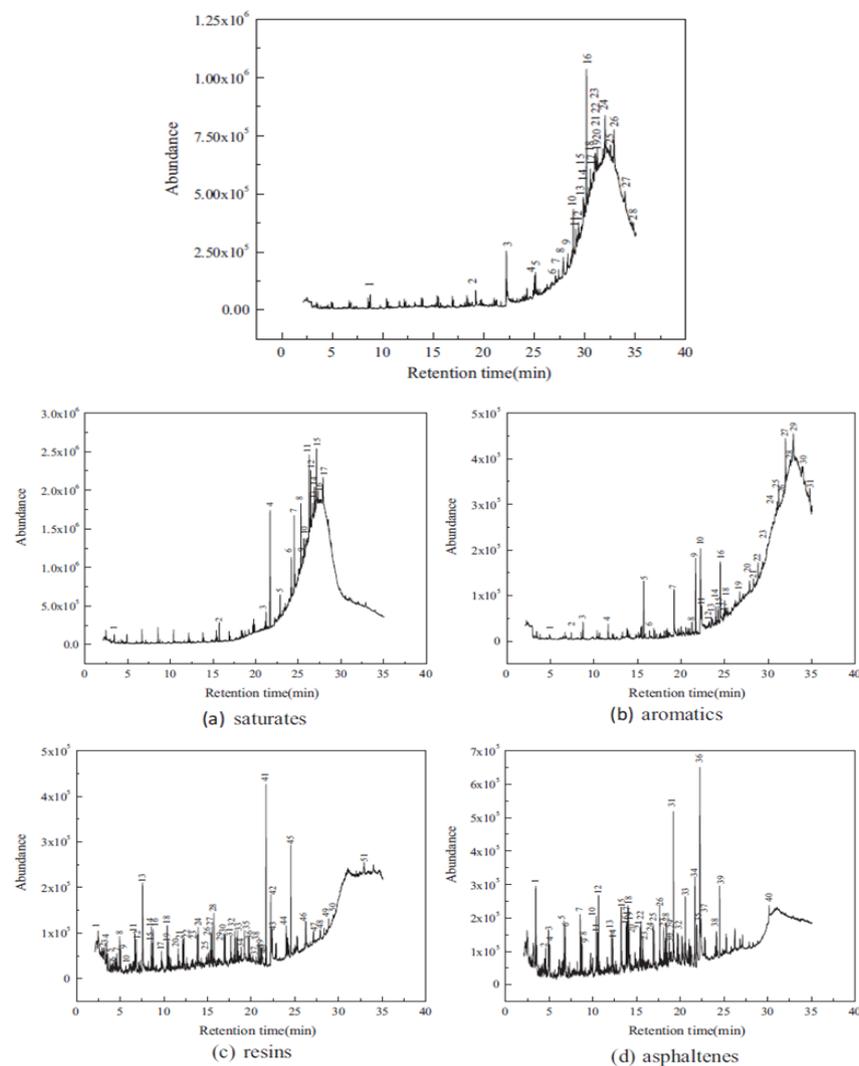


Figure 18 : Analyses Py-GC-MS d'un bitume 60/80 et de ses fractions SARA [46]

## 2.3 Description du comportement thermique des bitumes sous air

Ces dernières années, l'application de l'analyse thermique pour étudier le comportement de combustion des pétroles bruts a été largement reconnue par les analystes en particulier dans l'industrie pétrolière

pour la production de l'énergie thermique [52]. Les méthodes importantes pour déterminer le comportement de combustion et la cinétique de réaction des pétroles sont les techniques d'analyse thermique telles que l'ATG, ATD et DSC.

### 2.3.1 Analyse thermogravimétrique

D'une façon générale, sur la base d'études antérieures [53], [54], le processus de réaction du bitume peut être classé en trois intervalles variables sur la base des courbes TG/DTG : LTO, FD et HTO. Kök *et al.* [55] ont utilisé l'analyse thermogravimétrique et calorimétrique différentielle (DSC) pour caractériser les propriétés de pyrolyse et de combustion de deux pétroles bruts lourds de densité différentes. Sous air, ils ont observé aussi la présence de trois régions de réaction différentes : LTO, FD et HTO. En effet, la perte de masse finale pour les deux types de pétrole est d'environ 100%.

La caractérisation thermique de deux types de bitumes issus de deux types de pétroles nigériens (Ilubinrin et Oloda) dans un milieu oxydant a été étudiée par Sonibare *et al.* [56] et présentée en Figure 19.

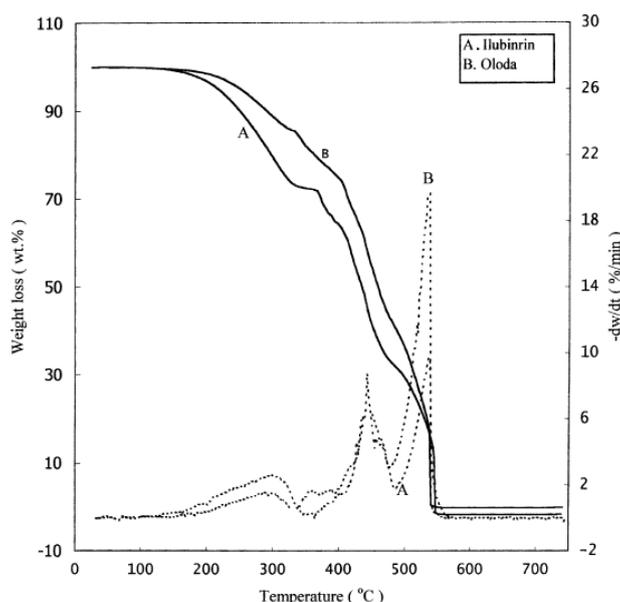


Figure 19 : Courbes ATG (ligne continue) et DTG (ligne discontinue) du bitume nigérien [56].

L'analyse différentielle thermogravimétrique (DTG) des deux types du bitume, entre 25 et 750°C sous air (50 mL/min) à une vitesse de chauffe de 10°C/min, a montré que la décomposition thermique a eu lieu en trois étapes pour les deux types de bitume et que chaque perte de masse est attribuée à une étape de décomposition thermique du bitume [46], [57], [58] :

- a) La première perte de masse qui a eu lieu entre 25 et 335°C correspond à l'étape d'oxydation à basse température (Low Temperature Oxidation (LTO)), où se déroule l'oxydation des fractions de faible

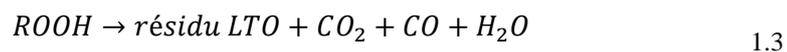
masse moléculaire [52], [59]. Deux types de réactions successives ont été décrites par les auteurs au sein de cette gamme de température :

- L'addition d'oxygène, qui consiste en une substitution des atomes d'hydrogène par un atome d'oxygène dans les liaisons C–H des chaînes aliphatiques du bitume et conduit à la formation d'hydroperoxydes et de divers oxydes partiels [60]. Il s'agit de réactions hétérogènes entre les phases gazeuse et liquide. Ces oxydes partiels agissent comme des matières premières pour former des résidus riches en carbone ou des hydrocarbures. Cette étape est dominante dans la plage de température la plus basse de l'étape LTO (peut avoir lieu même dans des conditions ambiantes normales [53]) comme suit [61] :



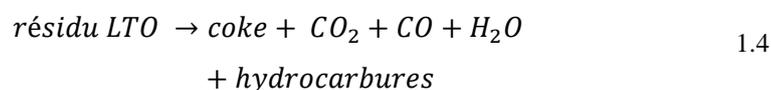
où RH est tout hydrocarbure aliphatique possible ou les chaînes aliphatiques attachées aux cycles naphthéniques ou aux cycles aromatiques dans la molécule d'autres composants des pétroles brutes et ROOH est un hydroperoxyde.

- Lorsque la température augmente dans l'étape LTO, les hydroperoxydes subissent des réactions d'isomérisation et de décomposition, qui conduisent à la formation de produits oxydés variés, tels que H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO et des molécules organiques plus complexes (alcools, cétones, acides carboxyliques, aldéhydes...) [52], [53], [59]. En fait, il existe de nombreuses voies de réaction différentes pour les réactions d'isomérisation et de décomposition des hydroperoxydes. Certaines réactions d'isomérisation et de décomposition intramoléculaires pourraient avoir un impact significatif sur la génération de nombreux produits d'oxydation, par exemple, la décarboxylation du groupe carboxy pour générer du CO<sub>2</sub> [53], [61]. Après les réactions dans l'étape LTO, les produits restants riches en oxygène formés à partir de la conversion des hydroperoxydes sont généralement appelé le résidu LTO. Par conséquent, la réaction globale des processus d'isomérisation et de décomposition peuvent être décrites comme suit [53] :

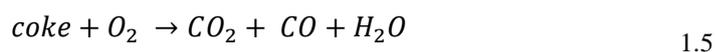


- b) La seconde perte de masse qui s'est produite entre 335 et 480°C correspond à une étape de craquage (Fuel Deposition (FD)) des espèces de poids moléculaire élevé, certaines d'entre elles ayant pu être formées au sein de la région LTO. Cependant, cette phase de transition a fait l'objet de moins d'attention. Les chercheurs avaient des points de vue différents sur cette phase. Gargar *et al.* [62] et

Zhao *et al.* [63] ont considéré qu'il s'agissait de l'oxydation à température moyenne (Middle temperature oxidation (MTO)) où le combustible se forme. Khansari *et al.* [64], [65] l'appelle craquage thermique qui décompose le pétrole brut non oxydé et certains produits de l'étape LTO en coke et en gaz. Kök *et al.* [66], [67] l'ont considéré comme un dépôt de combustible (FD). Les auteurs se tiennent tous d'accord que le carburant est formé dans cette étape. La perte de masse associée à cette étape est due à la rupture des liaisons C–C et C–hétéroatomes, à la rupture des chaînes latérales alkyles reliées aux composés aliphatiques et aromatiques, ainsi qu'à la déshydrogénation de fractions aromatiques [32], [59]. À noter que des réactions de condensation et d'aromatisation sont aussi impliquées dans la région FD [68]. Ces réactions conduisent à la formation d'un résidu riche en carbone, le coke [43] avec la libération des produits gazeux tels que CO<sub>2</sub> (et CO), H<sub>2</sub>O et des hydrocarbures [53], et qui peuvent s'exprimer comme suit :



- c) La troisième perte de masse qui a eu lieu entre 480 et 540°C correspond à l'étape d'oxydation à haute température (High Temperature Oxidation (HTO)), où les fractions résiduelles du bitume et le coke produit au cours de l'étape 2 sont oxydés (combustion), ce qui génère une quantité de chaleur importante et conduit à la formation d'espèces comme le CO<sub>2</sub>, le CO et H<sub>2</sub>O [53], [68]. Cette réaction de combustion est considérée comme la seule réaction significative dans cette étape et peut s'exprimer comme suit :



La formation des molécules d'eau dépend de la nature du pétrole brut. Une étude menée par Yuan *et al.* [53] a montré qu'une petite quantité de molécules de H<sub>2</sub>O sont formées durant le processus de combustion du coke du pétrole lourd, tandis qu'aucune molécule de H<sub>2</sub>O n'a été observée à ce stade pour le pétrole moyen. Ceci implique que le coke obtenu à partir du pétrole lourd pourrait contenir plus d'hydrogène que celui du pétrole moyen.

En revenant à l'étude de Sonibare *et al.* [56], les différences constatées dans les valeurs des caractéristiques thermogravimétriques des deux échantillons (Ilubinrin et Oloda) dans la Figure 19, en particulier en termes de perte de masse dans chaque étape de décomposition sont dues à la différence de l'origine du bitume. Finalement, ils retrouvent une perte de masse d'environ 100% pour les deux bitumes. D'autre part, ils ont étudié l'influence de la vitesse de chauffe et ils ont observé un décalage des profils de perte de masse en augmentant la vitesse de chauffe. Ce comportement suggère un taux d'oxydation lent à des vitesses de chauffe élevées, ce qui fait que la combustion s'achève à une

température plus élevée. Ils ont aussi remarqué qu'en augmentant la vitesse de chauffe, la perte de masse dans l'étape FD augmente et celle de HTO diminue [56].

### 2.3.2 Analyse calorimétrique différentielle

Une autre technique thermo-analytique indispensable à la compréhension de la combustion du bitume et de la détermination des paramètres cinétiques est l'analyse calorimétrique ou thermique différentielle (ATD). La courbe de flux thermique obtenue à partir de la DSC fournit des informations sur le transfert d'énergie entrant et sortant de l'échantillon testé pendant la transition physique et/ou chimique. La DSC couplée à l'ATG sur deux types de pétrole brut différant par leur densité sous air, montre la présence de 3 régions distinctes [55] : la première réaction jusqu'à 390°C est un phénomène exothermique qui résulte de l'oxydation des fractions de faible masse moléculaire et correspond à l'étape LTO, la seconde étape est une réaction de transition endothermique FD (entre 390 et 490°C) qui résulte du craquage thermique des molécules de poids moléculaire élevé ; et la dernière réaction qui a lieu entre 490 et 600°C est une réaction exothermique liée à l'oxydation des fractions restantes du bitume et du coke et correspond à l'étape HTO. La chaleur dégagée des réactions exothermiques (LTO et HTO) est calculée pour chaque pétrole brut, les résultats ont montré que pour le pétrole léger (densité faible) une énergie de 144 J/g est donnée pour l'étape LTO et 2490 J/g pour la HTO. Tandis que pour le pétrole lourd, l'énergie de l'étape LTO est inférieure à celle du pétrole léger, et est de 89,3 J/g, alors que celle de l'étape HTO est plus élevée que celle du pétrole léger (2490 J/g) et correspond à une valeur de 3602 J/g. Ceci montre que pour le pétrole brut lourd, l'énergie dans l'étape HTO est plus importante, ainsi la production du coke durant les phases LTO et surtout FD est plus importante que le pétrole léger où des réactions d'évaporation des hydrocarbures a lieu pendant l'étape LTO et des produits intermédiaires volatils sont formés pendant l'étape FD menant ainsi à une quantité plus faible en coke, d'où une énergie de combustion du coke plus petite dans l'étape HTO. On conclut que plusieurs facteurs peuvent finalement jouer sur la production du coke et finalement l'énergie de combustion dans l'étape FD comme la nature du pétrole brut. Un autre facteur jouant sur la production du coke est la vitesse de chauffe. Yoshiki *et al.* [69] ont étudié les réactions thermo-oxydatives et de craquage thermique du bitume d'Athabasca en utilisant l'analyse thermique différentielle (ATD). Ils ont conclu que la vitesse de chauffe peut être utilisée efficacement pour contrôler la quantité du résidu de l'étape LTO et donc la disponibilité du combustible pendant la combustion in situ.

L'analyse thermique différentielle de deux types de bitumes issus de deux types de bitumes nigériens (Ilubinrin et Oloda) dans un milieu oxydant a été étudiée par Sonibare *et al.* [56] (Figure 19). Leurs résultats montrent la présence d'un pic exothermique dans la région LTO et un léger pic exothermique jusqu'à environ 470°C suivi d'un pic exothermique prononcé qui s'est prolongé jusqu'à la fin de la réaction de combustion (étape HTO). Les courbes ATD ont montré que la réaction HTO produit une courbe beaucoup plus exothermique par rapport à la réaction LTO.

A.B Zaroni *et al.* [45] ont étudié la décomposition thermique du bitume sous deux atmosphères (azote et air), par ATG couplée à la DSC en utilisant deux vitesses de chauffe 5 et 40°C/min (Figure 20). En corrélant les données de la DTG à celles de la DSC on remarque que dans la région température ambiante et 290°C, on n'observe pas de chaleur significative absorbée à ces températures pour les deux atmosphères ni perte de masse significative.

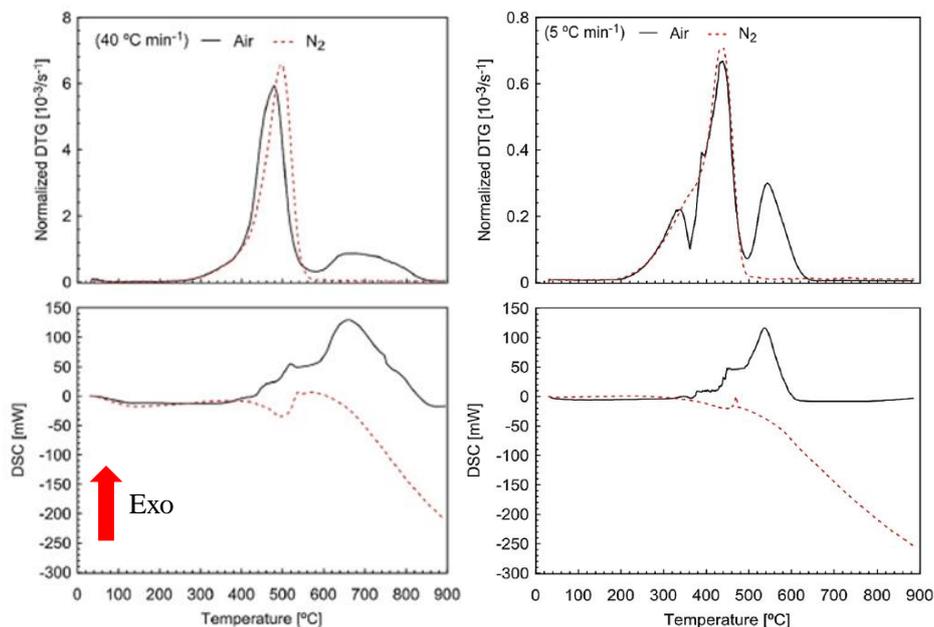


Figure 20 : Courbes DTG et DSC du bitume de chez McAsphalt Industry Limited à 5 et 40°C/min sous différents atmosphères (N<sub>2</sub>, air à 20 mL/min) [45]

Entre 290 et 570°C, le bitume sous N<sub>2</sub> présente un pic endothermique accompagné d'une diminution rapide de la perte de masse est observée. La DTG présente un pic important et unique dans cette région résultant de la convolution des réactions de craquage thermique formant ainsi le coke.

Le comportement thermique du bitume sous air est plus complexe. Les résultats de la DTG à 5°C/min montre la présence de 3 pertes de masse, la première correspond à la LTO accompagné d'un pic exothermique. La seconde perte de masse est due à l'étape de craquage thermique endothermique FD. L'intensité de la vitesse de perte de masse pour l'étape FD est proche de celle de la pyrolyse du bitume sous N<sub>2</sub> impliquant des réactions de craquage thermique. À partir de 520°C, une troisième perte de masse est accompagné d'un pic exothermique et est attribué à l'étape HTO qui implique la combustion du coke issu du craquage thermique du bitume.

L'effet de la vitesse de chauffe était un sujet abordé par Zaroni *et al.* [45] dans le but de montrer qu'à des vitesses de chauffe assez élevées, plusieurs phénomènes sont convolués et favorisent ainsi des réactions incomplètes n'ayant pas assez de temps pour se terminer. Alors que des réactions complètes déconvoluées sont observées à une vitesse plus faible, on observe un petit plateau sur la courbe de perte de masse entre 360 et 380°C avec un léger pic endothermique dans la courbe DSC. Cette légère perte

de masse a été aussi justifiée dans la littérature et est liée à l'élimination des groupes alkyles situés dans les sites périphériques des asphaltènes lors de l'étape FD [70], [71].

### 2.3.3 Description des principaux gaz formés lors du chauffage du bitume

Pour une meilleure compréhension du mécanisme de la combustion du pétrole brut et du bitume, des analyses complémentaires sont parfois couplées à la thermogravimétrie pour lier la perte de masse aux gaz émis lors de chaque perte de masse. Une analyse TG-FTIR (Figure 21) menée par Ifticene *et al.* [72] sur la combustion d'un bitume issu du champ pétrolier de Tavelokoe, Russie montre que seuls des gaz d'hydrocarbures sont observés pendant l'étape LTO. Ce résultat suggère que pour ce type de bitume, les réactions d'isomérisation et de décomposition des hydroperoxydes formés par l'addition d'oxygène n'ont pas lieu dans l'étape LTO, étant donné que celles-ci conduisent à la formation de produits gazeux tels que H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> et CO [52], [59]–[61]. Ceci montre que la formation de ces gaz n'a pas eu lieu dans l'étape LTO et que généralement ce type de bitume provient d'un pétrole lourd.

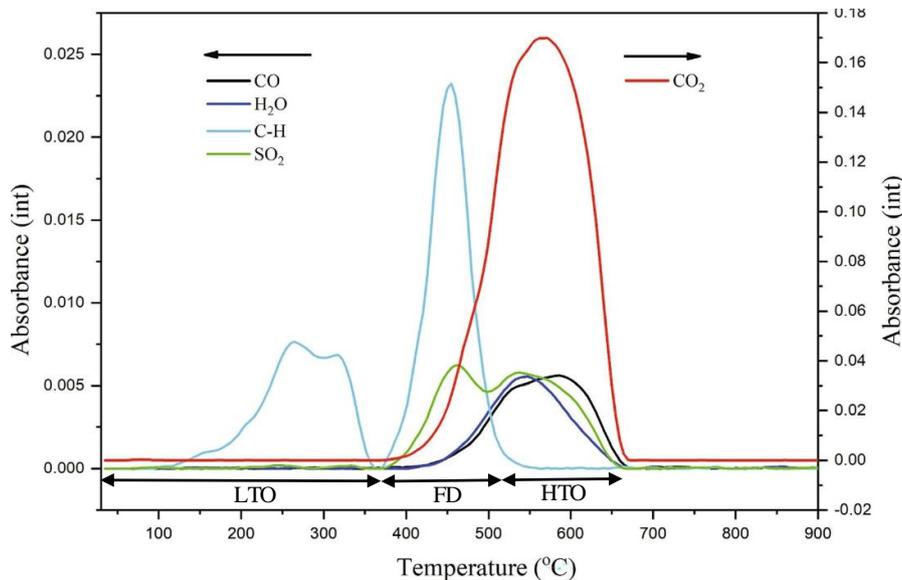


Figure 21 : Absorbance des gaz évolués dans les spectres FT-IR pour le bitume sous air à 14 °C/min [72]

Pour l'étape FD, l'un des principaux produits du craquage oxydatif sont les gaz d'hydrocarbures, comme le montre la Figure 21. À environ 450°C, un pic net est observé pour la courbe d'émission des gaz d'hydrocarbures, lorsque la vitesse de perte de masse est maximale. L'émission des molécules d'eau est aussi observée à partir de cette étape, suggérant que les réactions d'isomérisation et de décomposition ont eu lieu dans l'étape FD formant des alcools ou des cétones. Au cours de cette étape, une émission de CO et CO<sub>2</sub> a eu lieu à partir de 400°C, liée aux réactions de décomposition et/ou isomérisation des hydroperoxydes. En plus des aldéhydes, des alcools, des cétones, des peracides organiques et des composés condensés ont également été formés. Simultanément, l'émission de SO<sub>2</sub> a également été observée, ce qui pourrait être attribué aux réactions d'oxydation du soufre organique. Finalement dans

l'étape HTO, l'émission du CO<sub>2</sub> est la plus importante, ce qui est en accord avec les résultats de Zhao *et al.* [59], dû à la combustion du coke. On observe aussi l'émission de CO et de SO<sub>2</sub>.

Cette synthèse bibliographique a pu présenter le comportement thermique du bitume sous N<sub>2</sub> et sous air ainsi que les différents phénomènes thermiques observés (pyrolyse pour le bitume sous N<sub>2</sub> ; combustion sous air), leurs pertes de masse, leurs signaux calorimétriques et leurs gaz émis.

### **3. Description des enrobés bitumineux, de leur comportement thermique et problématique de la thèse**

#### **3.1 Présentation de la production des boues de coprécipitation et de leurs principales caractéristiques chimiques**

Parmi les déchets générés par l'industrie du nucléaire, on retrouve les boues de coprécipitation produites dans les stations de traitement des effluents. Les effluents accueillis dans ces stations sont principalement issus du retraitement du combustible usé et contiennent des radionucléides solubilisés, tels que du césium, strontium ou encore du ruthénium, en milieu nitrique aqueux. L'effluent est par la suite basifié par ajout d'hydroxyde de sodium, puis un traitement chimique de coprécipitation est opéré en ajoutant des sels inorganiques pour insolubiliser les radionucléides sous forme de sels insolubles. Une partie du surnageant aqueux décontaminé est éliminée par filtration, dans l'objectif de réduire le volume de déchet à conditionner. La suspension contenant les radionucléides insolubilisés est qualifiée de boue de coprécipitation.

Les boues obtenues, présentant typiquement un extrait sec de l'ordre de 250 g/L, peuvent être décrites comme une suspension de sels inorganiques radioactifs dans une phase aqueuse contenant des sels solubles (typiquement, des ions sodium et nitrate). La composition chimique de ces boues dépend d'une part de la composition des effluents traités mais également de la nature des sels de coprécipitation utilisés, qui a évolué au cours des différentes périodes de production des FEB.

#### **3.2 Description du procédé de fabrication des Fûts d'Enrobés Bitumineux et de leur composition**

Depuis 1966, ces boues de coprécipitation ont été conditionnées par enrobage en matrice bitumineuse. Ce principe d'enrobage consiste à co-extruder la boue et du bitume à environ 150°C, en présence d'un tensioactif. L'extrusion à chaud permet d'une part de faciliter le mélange entre la boue et le bitume, sa viscosité étant de l'ordre de 0,16 Pa.s à cette température, et d'autre part d'évaporer l'eau initialement contenue dans la boue, ce qui conduit à la précipitation des espèces initialement solubilisées dans la boue, typiquement sous forme de nitrate de sodium. Selon la nature de l'effluent initialement traité et

du procédé de coprécipitation utilisé, d'autres espèces chimiques peuvent également être présentes dans les enrobés, comme le nitrate de magnésium.

L'ajout de tensioactif lors du procédé d'enrobage permet :

- de diminuer la tension de surface bitume/eau pour faciliter la formation d'une émulsion instable entre le bitume et la suspension aqueuse que constituent les boues ;
- de faciliter l'enrobage des sels contenus dans les boues ainsi que l'homogénéité de l'enrobé, le mécanisme mis en jeu consistant à créer une pellicule hydrophobe autour des particules colloïdales afin de faciliter leur dispersion dans le bitume également hydrophobe.

En sortie d'extrudeuse, l'enrobé ainsi produit, qui peut être considéré comme une dispersion de sels inorganiques dans la matrice bitumineuse, est coulé dans des fûts de 220 L [26].

Le bitume a été choisi comme matrice de conditionnement car :

- c'est une matière première dont le coût est modéré ;
- sa solubilité et sa perméabilité à l'eau sont faibles ;
- sa plasticité, son élasticité et sa résistance aux chocs sont élevées ;
- il permet un taux d'incorporation de déchet allant jusqu'à environ 40% massique, ce qui est plus élevé que pour d'autres matrices de conditionnement ;
- sa température de mise en œuvre est modérée [73], [74].

Cependant, certains inconvénients sont à prendre en compte comme :

- sa faible conductivité thermique, qui ralentit le refroidissement de l'enrobé après sa fabrication ;
- sa mauvaise perméabilité aux gaz qui limite l'évacuation au travers de la matrice des gaz produits par la présence des radionucléides [73].

Le bitume utilisé en France pour l'enrobage des déchets nucléaires est un bitume de distillation directe. Historiquement, deux types de bitume de distillation directe ont été utilisés :

- un bitume de type 40/50 a été utilisé de 1966 à 1967 pour l'enrobage de boues de type MA ;
- un bitume de type 80/100.

Le bitume 40/50, plus dur que le bitume 80/100, avait été choisi initialement dans l'optique de diminuer les risques de sédimentation des sels dans le bitume. Son utilisation fut abandonnée au profit du bitume 80/100 pour obtenir un meilleur échange thermique ainsi qu'un relargage de l'eau plus facile. Le bitume historiquement référencé 80/100 est actuellement référencé 70/100, compte-tenu de l'évolution des spécifications des pétroliers. Les caractéristiques de ce bitume sont reportées dans le second chapitre de ce manuscrit de thèse.

### 3.3 Description des potentielles réactions exothermiques pouvant intervenir lors du chauffage des enrobés bitumineux

Les enrobés bitumineux décrits ci-dessus sont classifiés comme des déchets de faible et moyenne activité à vie longue (FA-VL et MA-VL). À ce jour, l'exutoire envisagé pour le stockage des déchets catégorisés MA-VL est le stockage en couche géologique profonde. Dans le cadre de l'acquisition de connaissance sur le comportement de ces déchets et en complément de la démarche de sureté mis en œuvre pour l'évaluation d'un risque d'incendie, il convient d'étudier le comportement de ces matériaux lors d'un chauffage externe.

L'étude bibliographique présentée dans les sections 1 et 2 a permis de souligner la bonne stabilité thermique de la matrice bitumineuse jusqu'à une température de l'ordre de 250°C, ainsi que son caractère réducteur. De plus, la décomposition thermique pouvant intervenir au-delà de 300°C a été décrite de façon exhaustive. Sous atmosphère inerte ( $N_2$ ), le bitume subit un phénomène de pyrolyse endothermique. Sous air, celui-ci présente un comportement plus complexe : une étape d'oxydation basse température (LTO) exothermique est tout d'abord observée, puis une étape de dépôt de carburant (FD) endothermique, ainsi qu'une étape d'oxydation haute température (HTO) exothermique.

Dans la section 3.2, la description de la composition chimique et minéralogique des enrobés bitumineux a permis d'identifier la présence de sels de nitrate, le nitrate de sodium et le nitrate de magnésium, qui sont connus pour être des espèces oxydantes. Se pose alors la problématique d'une interaction entre ce couple oxydants/réducteurs (nitrates/bitume) et des conséquences de cette interaction sur le comportement thermique des enrobés. La suite de cette section a pour but de présenter le comportement thermique des deux sels de nitrate évoqués précédemment : le nitrate de sodium et le nitrate de magnésium.

Le nitrate de sodium est un composé ionique anhydre de masse molaire 85 g/mol, de densité 2,257, et qui présente une bonne solubilité dans l'eau (92g / 100mL à 25°C). Il est oxydant et le couple mis en jeu est souvent  $NO_3^-/NO$ , plus rarement le couple  $NO_3^-/NO_2^-$ , dont les potentiels d'oxydoréduction sont de 0,957 V et 0,835 V respectivement. Il est hygroscopique, mais ne forme pas de phases solides hydratées. Du point de vue de son comportement thermique, l'analyse de la bibliographie met en évidence plusieurs phénomènes [75]–[80] :

- une transition solide-solide de nature endothermique (Figure 22) avec une enthalpie de transition variant selon la technique d'analyse, entre 12,1 (drop calorimeter) et 45 J/g (DSC) [78], [81] ;
- une fusion endothermique, intervenant autour de 306°C (Figure 22), avec une enthalpie de fusion de variant de 172,40 J/g [82] à 189 J/g [83] selon les conditions opératoires ;
- une première étape de décomposition à 450°C, 1 mol de nitrate  $NO_3^-$  étant convertie en 1 mol de nitrite  $NO_2^-$  et en 0,5 mol de dioxygène  $O_2$  ;

- une seconde étape de décomposition entre 450°C et 700°C, qui consiste en la formation de divers oxydes de sodium accompagnée de la formation d'espèces gazeuses comme O<sub>2</sub>, NO et N<sub>2</sub>, au cours de laquelle la conversion des nitrates en nitrites observée précédemment a toujours lieu ;
- une troisième étape de décomposition au-delà de 700°C, avec la formation d'oxyde de sodium Na<sub>2</sub>O et d'espèces gazeuses comme NO et O<sub>2</sub>.

Les courbes de TG, DTG et DSC, obtenues par l'analyse thermique du nitrate de sodium jusqu'à 500°C est fournie en Figure 22.

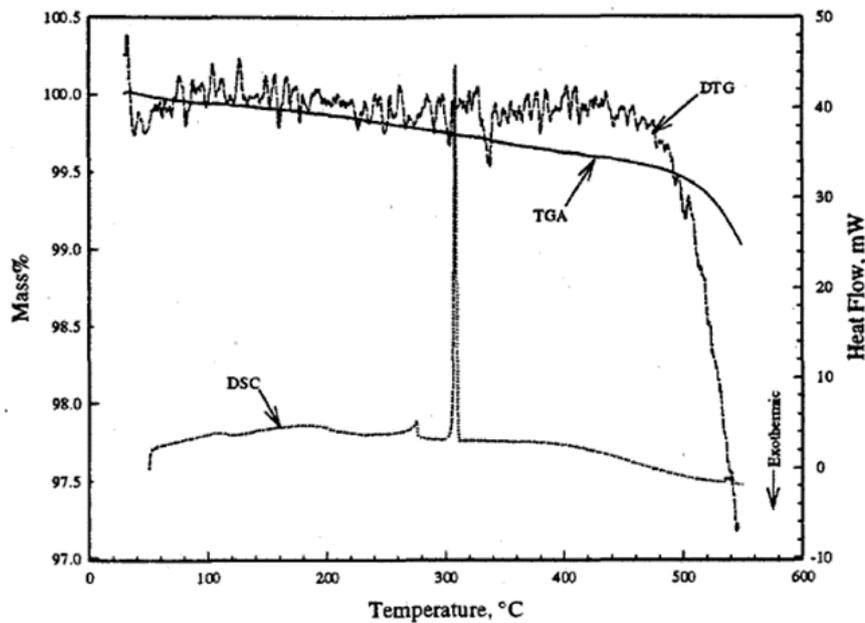


Figure 22 : Courbes TG-DTG-DSC du NaNO<sub>3</sub> (5 °C/min, N<sub>2</sub>)

Le nitrate de magnésium est un sel incolore hygroscopique de formule Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et de masse molaire 148 g/mol. Il est très soluble dans l'eau. Dans l'air, il se convertit rapidement en sa forme la plus stable le nitrate de magnésium hexahydraté Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. D'autres formes hydratées, moins stables que la précédente peuvent être formées comme le nitrate de magnésium dihydraté Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, ou un mélange eutectique des formes di- et hexahydratées.

Lorsque le nitrate de magnésium hexahydraté est sollicité thermiquement, plusieurs événements thermiques sont observés (Figure 23) :

- entre 70,85 et 75°C, une transition endothermique solide-solide, des phases α à β, sans perte de masse [84]. L'enthalpie de transition est comprise entre 12,1 et 12,5 J/g [84], [85] ;
- entre 89 et 95°C, la fusion endothermique, avec une enthalpie de fusion variant entre 150,2 et 166,9 J/g [85], [86]. La plupart des analyses thermiques différentielles ou calorimétriques montrent une valeur d'enthalpie de fusion du Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O autour de 150 J/g [87], [88].

Trois pertes de masse sont observées (Figure 23) [89]–[94] :

- une première perte de masse entre 50 et 200°C, due à la perte d'eau libre et physisorbée (30% de perte de masse), accompagnée d'un évènement endothermique dont l'extremum est situé à 99°C. Ce pic endothermique est convolué avec la transition solide-solide du groupement nitrate et la fusion de la forme hexahydraté ;
- une seconde perte de masse entre 200 et 350°C, attribuée à la perte d'eau liée (13% de la perte de masse), qui est accompagnée d'un phénomène endothermique. Durant cette étape, le nitrate de magnésium anhydre  $Mg(NO_3)_2$  est formé ;
- une troisième perte de masse entre 350 et 500°C, attribuée à la décomposition du nitrate de magnésium anhydre en oxyde de magnésium  $MgO$  solide,  $O_2$  et  $NO_2$  (41% de perte de masse). Cette étape présente la vitesse de perte de masse la plus importante et est accompagnée de phénomènes endothermiques.

Ainsi l'équation bilan de la décomposition du  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  peut s'écrire comme suit :

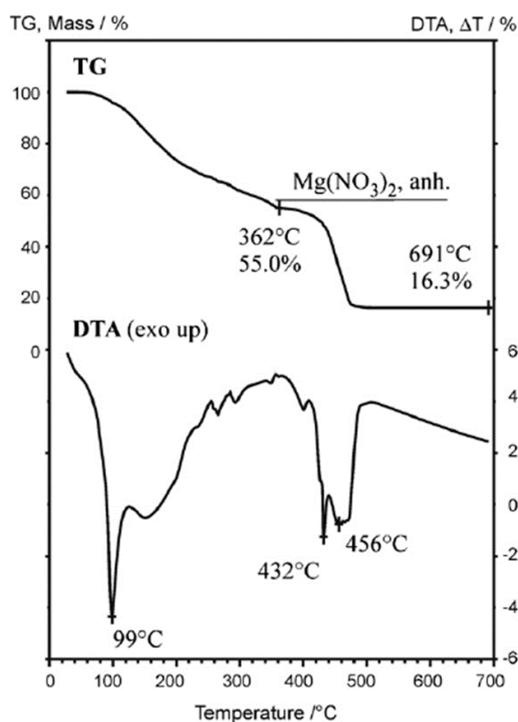
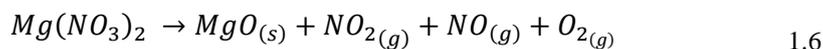


Figure 23 : Courbes ATG/ATD du  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  sous  $N_2$ ,  $10^\circ C/min$  [89]

### 3.4 Problématique de la thèse

L'étude bibliographique réalisée a pour objectif de présenter le bitume, ses propriétés physico-chimiques et thermiques, ainsi que le procédé d'enrobage des déchets radioactifs en son sein, permettant d'obtenir les FEB. Les FEB produits lors des différentes périodes de production sont en attente de stockage

définitif. La voie de référence retenue pour les FEB MA-VL est le stockage en couche géologique profonde (projet Cigéo). Afin que ces déchets soient acceptés dans ce centre de stockage, il faut apporter des éléments de connaissance vis-à-vis du risque incendie et maîtriser le comportement thermique de l'ensemble des FEB produits depuis 1966. Afin d'améliorer les connaissances préalablement acquises sur des enrobés bitumineux simulant inactifs dédiés à la maîtrise du risque incendie et d'appuyer la démarche de sûreté engagée, il est proposé dans cette thèse d'apporter des éléments de compréhension phénoménologiques relatifs au comportement thermique des FEB, en examinant les interactions physico-chimiques entre la matrice bitumineuse et les sels qu'elle incorpore.

Lors de cette étude bibliographique, il a pu être mis en évidence que le comportement thermique du bitume dépend fortement de son origine ainsi que de sa composition. Il est donc nécessaire de mener une étude complète sur un matériau d'étude représentatif du bitume utilisé industriellement pour la production des FEB.

La démarche adoptée consiste à étudier le comportement thermique des FEB sur la base de systèmes simplifiés. Dans un premier temps, le comportement thermique du bitume pur représentatif de celui utilisé industriellement pour l'enrobage de déchets nucléaires, est investigué. Ce système est considéré comme le plus simplifié. Le degré de complexité du système d'étude est ensuite augmenté en incorporant certains sels constitutifs des enrobés. Les systèmes retenus contiennent des sels de nitrate, du nitrate de sodium et du nitrate de magnésium, ces sels présentant un caractère oxydant et une réactivité avec le bitume.

Les chapitres suivants décrivent le comportement thermique du bitume pur et des enrobés incorporant les sels de nitrate, en utilisant le couplage ATG-ATD sur une gamme de température étendue allant jusqu'à 900°C. Les produits gazeux émis seront analysés par une ATG-DSC/IST/GC-MS et les résidus formés seront caractérisés par FT-IR et DRX. Les données expérimentales obtenues par ATG seront modélisées par trois méthodes cinétiques (Kissinger, Friedman et isoconversionnelle non linéaire), permettant de déterminer les paramètres thermocinétiques associés au comportement des enrobés sous chauffage externe.



# Chapitre 2: Matériels et méthodes

## Table des matières

<b>Chapitre 2: Matériels et méthodes.....</b>	<b>65</b>
1. Préparation des échantillons.....	67
1.1 Bitume utilisé pour l'étude.....	67
1.2 Protocoles d'élaboration des enrobés.....	67
1.3 Irradiation gamma.....	70
2. Caractérisation des échantillons.....	71
2.1 Extraction de sels.....	71
2.2 Analyse structurale.....	72
2.3 Analyse thermique.....	73
3. Méthodes thermocinétiques.....	79
3.1 Méthode de Kissinger.....	82
3.2 Méthode différentielle de Friedman.....	83
3.3 Méthode intégrale non linéaire avancée NLN.....	84
4. Récapitulatif des essais menés.....	85

Dans ce chapitre seront exposés les méthodes de préparation des échantillons d'enrobés bitumineux, ainsi que les techniques utilisées pour leur caractérisation. Deux méthodes de préparation des enrobés seront détaillées : par mélange manuel du bitume avec des sels inorganiques et par un procédé d'extrusion. Les échantillons obtenus ont par la suite été caractérisés par des techniques d'analyse structurale et thermique. Enfin les méthodes cinétiques utilisées pour modéliser le comportement thermique du bitume et des systèmes bitume-sels de nitrate seront présentées et détaillées.

# 1. Préparation des échantillons

## 1.1 Bitume utilisé pour l'étude

Le bitume utilisé dans cette étude est fourni par Total (raffinerie de Normandie) et porte le nom Azalt 70/100. Ce bitume a été choisi comme simulant du bitume historiquement utilisé dans le procédé industriel, puisqu'il présente une composition chimique et des propriétés physiques similaires. Les principales caractéristiques de ce bitume sont listées dans le Tableau 1 et sa composition élémentaire dans le Tableau 2 [26]. Il présente un contenu massique en hydrogène-carbone élevé de 95% et un rapport molaire H/C d'environ 1,45.

Tableau 1 : Caractéristiques du bitume Azalt 70/100 (Total) [26]

Essais	Unités	Spécifications
Pénétration à 25°C	1/10 mm	70/100
Point de ramollissement	°C	43-51
Point de fragilité Frass	°C	≤ -10
Solubilité dans le toluène	%	≥ 99
<b>Données informatives</b>		
Densité à 25°C	g.cm <sup>3</sup>	1,02
Température à ne dépasser	°C	220
Teneur en asphaltènes	%	23,6

Tableau 2 : Composition élémentaire du bitume Azalt 70/100 (Total) [26]

Éléments	C	H	O	N	S	Métaux (ppm)		
						V	Ni	Fe
Teneur massique (%)	84,7	10,23	0,53	1,33	4,35	116	37	100

Les critères qui ont conduit à choisir le bitume comme matériau d'enrobage ont été détaillés en section 3.2 du chapitre 1.

## 1.2 Protocoles d'élaboration des enrobés

Deux protocoles de préparation ont été mis en œuvre pour préparer des échantillons de bitume incorporant du nitrate de sodium  $\text{NaNO}_3$  et du nitrate de magnésium hexahydraté  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . Le comportement thermique de ces sels purs a également été étudié, afin d'apporter des éléments pour l'interprétation des données obtenues pour les enrobés qui les incorporent.

### 1.2.1 Mélange manuel

La première méthode de préparation est basée sur un mélange réalisé manuellement. Dans un premier temps, une masse connue de bitume est introduite dans un moule en silicone, puis est chauffée à l'étuve à 75°C pendant 10 minutes. Cette étape permet de diminuer la viscosité du bitume afin de permettre de le mélanger manuellement. Du nitrate de sodium de qualité analytique est ensuite ajouté au bitume, en proportion souhaitée. Le milieu est ensuite mélangé pendant plusieurs minutes à l'aide d'une spatule, afin de disperser les cristaux de  $\text{NaNO}_3$  au sein du bitume de manière la plus homogène possible. Des échantillons incorporant 10 ; 20 et 30% massique de  $\text{NaNO}_3$  ont ainsi été préparés. Une représentation schématique de ce protocole est fournie en Figure 24.

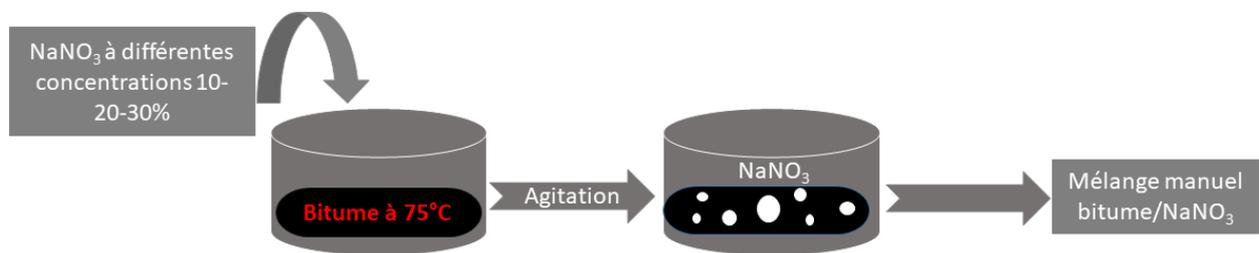


Figure 24 : Préparation par mélange manuel d'un échantillon de bitume incorporant du  $\text{NaNO}_3$

### 1.2.2 Procédé d'extrusion

La seconde méthode de préparation des enrobés au laboratoire est basée sur un procédé d'extrusion. Ce procédé est mis en œuvre au moyen d'une extrudeuse à bi-vis co-rotatives de type ZSK25 (Werner), qui est une reproduction à l'échelle 1/5 de l'extrudeuse utilisée industriellement (Figure 25). La représentativité du procédé industriel repose sur la similitude des profils de vis et sur l'équivalence du temps de séjour de l'échantillon au sein du corps de l'extrudeuse.

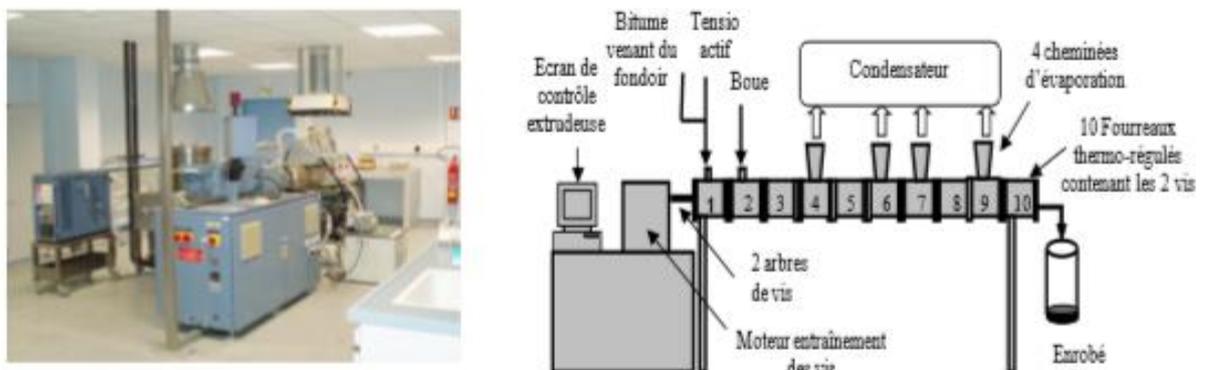


Figure 25 : Photographie et représentation schématique de l'extrudeuse ZSK25

Le bitume est préalablement chauffé à 140°C pour en réduire la viscosité et est acheminé en tête d'extrudeuse au moyen d'une pompe. La suspension qui simule le déchet et incorpore les espèces à

enrober dans le bitume est introduite en tête d'extrudeuse au moyen d'une pompe péristaltique. Le débit de boue conditionne la teneur en sels finale de l'enrobé. Un tensioactif (CEMULCAT ODS 12), préalablement dilué dans du toluène, est également introduit en tête d'extrudeuse au moyen d'une seconde pompe péristaltique. Le débit de tensioactif est réglé pour obtenir une teneur en tensioactif dans l'enrobé de 1,2% massique.

Le corps de l'extrudeuse est constitué de 10 fourreaux chauffants, dont la température maximale est de 180°C. Cette température permet de maintenir la fluidité du bitume, mais permet également d'évaporer l'eau contenue dans la boue (ce qui amène à la recristallisation des espèces solubles contenues dans la boue) ainsi que le toluène ayant servi à diluer le tensioactif. Les vapeurs ainsi générées sont évacuées par des ouvertures présentes sur la partie supérieure des fourreaux et sont condensées au moyen de condenseurs.

En sortie d'extrudeuse, l'enrobé est produit à un débit d'environ 580 g/h et est coulé dans un récipient en plastique. Le récipient est ensuite fermé hermétiquement puis conservé à une température de 5°C afin de garantir sa stabilité jusqu'à caractérisation.

Ainsi, des enrobés incorporant 5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 25 % de  $\text{NaNO}_3$  et 5 ; 10 ; 15 ; 20% de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  ont été élaborés.

### 1.3 Irradiation gamma

Les enrobés bitumineux « réels » sont soumis à des rayonnements ionisants provenant des radioéléments qu'ils contiennent. La nature organique de la matrice bitumineuse lui confère un caractère sensible à ces rayonnements. L'interaction rayonnement-bitume engendre des ruptures de liaisons type C-H ou C-C au sein des chaînes aliphatiques constitutives du bitume, qui résultent en la production de radicaux libres, de dihydrogène et d'autres substances volatiles ( $\text{CH}_4$  par exemple) et la réticulation des macroradicaux ainsi produits. Les propriétés physico-chimiques du bitume sont donc modifiées, comme sa viscosité, qui augmente. Il est donc d'intérêt d'étudier l'influence de ces modifications de propriétés physico-chimiques sur le comportement thermique de ces systèmes.

Dans cet objectif, des enrobés contenant 25% de  $\text{NaNO}_3$  et 20% de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  ont été irradiés. Au préalable, les échantillons sont conditionnés dans des pots en aluminium d'une hauteur de 6,8 cm et d'un diamètre de 4,4 cm. Ils sont remplis à moitié de la hauteur pour éviter le débordement des enrobés suite au gonflement engendré par la production d'espèces gazeuses au cours de l'irradiation.

Les campagnes d'irradiation sous rayonnement gamma ont été réalisées au moyen de l'irradiateur expérimental Gammatec (Steris, site de Marcoule, France) possédant une source  $^{60}\text{Co}$ . La source est placée au centre de la chambre d'irradiation avec une température au sein de la chambre maintenue entre 20 et 25°C. Les pots en aluminium sont placés sur des plateaux rotatifs dont la distance à la source est ajustée afin de mener l'irradiation au débit de dose désiré. La dose intégrée est conditionnée par la durée d'irradiation.

Ces enrobés ont été irradiés en système ouvert à un débit de dose d'environ 1000 Gy/h, pour des doses intégrées de 1 ; 2 ; 3 et 4 MGy. Une photographie d'un enrobé après irradiation est fournie en Figure 26.

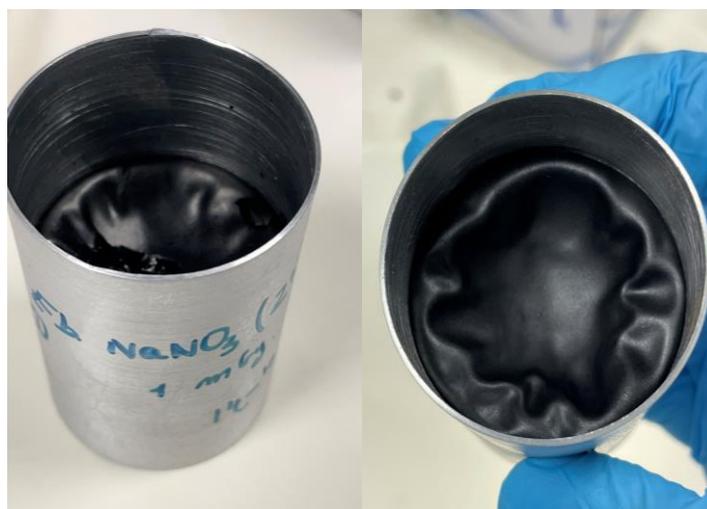


Figure 26 : Enrobé incorporant 25% de  $\text{NaNO}_3$  conditionné dans un pot en aluminium à moitié rempli, après irradiation à 1 MGy

## 2. Caractérisation des échantillons

### 2.1 Extraction de sels

Dans le but de vérifier la teneur en sels des enrobés après extrusion, une méthode consiste à séparer dans du toluène les enrobés en deux fractions : le bitume et les sels insolubles. Ce mode opératoire est constitué de deux étapes essentielles : la solubilisation du bitume dans le toluène et la séparation de la part insoluble par centrifugation. Ces étapes sont renouvelées jusqu'à ce que le surnageant obtenu après centrifugation soit clair. Tout d'abord on introduit 1 g d'enrobé dans un tube à centrifugation de 50 mL préalablement taré avec son couvercle. Ensuite on introduit 40 mL de toluène dans le tube qui sera agité par retournement pendant 15 minutes.

Après agitation, le tube est centrifugé à 3000 tr/min pendant 15 minutes. Immédiatement après centrifugation, le surnageant est éliminé du tube avec précaution pour ne pas remettre en suspension les sels compactés dans le culot du tube. Il est préférable de laisser un petit excès de surnageant dans le tube afin d'éviter toute perte de sels. On réintroduit 40 mL du toluène et on applique les mêmes étapes précédentes jusqu'à ce que le surnageant soit incolore. Il est en général nécessaire de réaliser 10 à 12 cycles d'extraction, ce nombre étant ajuster selon la perte de coloration du surnageant.

Après avoir retiré le surnageant incolore, on laisse le tube ouvert sous sorbonne à température ambiante pendant 48 h afin d'éliminer la majorité du toluène résiduel. On place ensuite le tube dans une étuve thermostatée à 50°C pour éliminer le toluène résiduel, jusqu'à ce que la masse soit constante. Ainsi on déduit la masse de sels qu'il contient. La teneur en sels de l'enrobé s'exprime par la relation suivante :

$$\%sels = \frac{M2}{M1} \times 100 \quad 2.1$$

Avec M1 la masse de l'enrobé et M2 la masse des sels secs

Trois mesures sont réalisées pour chaque échantillon pour déduire une teneur moyenne en sels.

## **2.2 Analyse structurale**

### **2.2.1 Microscopie électronique à balayage environnementale MEBE**

La Microscopie Électronique à Balayage Environnementale (MEBE) permet d'observer la microstructure des échantillons à l'échelle micrométrique, ce qui permet notamment de vérifier l'état de dispersion des cristaux de sels incorporés dans la matrice bitumineuse ainsi que leur taille. La microscopie environnementale permet la présence d'un gaz dans la chambre à échantillon, ce qui permet d'éviter l'application d'un vide poussé et prévient de la dégradation de l'échantillon dans ces conditions. Le microscope utilisé est un FEI Quanta 200 ESEM FEG avec une tension d'accélération de 2 kV et sous une pression de 90 Pa. Les mesures ont été effectuées à une température de 4°C afin d'éviter le fluage de l'échantillon sous son propre poids au cours des acquisitions.

### **2.2.2 Diffraction des rayons X (DRX)**

La structure cristallographique de la matière a été investiguée par diffraction des rayons X. Les expériences de DRX sont effectuées à température ambiante en utilisant un diffractomètre X'Pert PRO (PANalytical) équipé d'une anticathode en cuivre avec un système de diffraction opérant à une intensité de 40 mA et une puissance de 40 kV (1800 W). Une source de cuivre  $K_{\alpha 1}$  ( $\lambda=0,154056$  nm) a été utilisée. Les diffractogrammes sont acquis sur une plage de déplacements angulaires  $2\theta$  allant de 5 à 70° avec une densité de comptage de 120 s par pas angulaire de 0,013°.

La nature des phases cristallines observées a été déterminée en comparant les pics obtenus avec ceux des fichiers standards des bases publiées par le Centre International de Données de Diffraction (ICDD).

### 2.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Les caractérisations par Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) ont été menées avec un spectromètre Nicolet 380 (Thermo Electron) en déposant l'échantillon sur une cellule en diamant. Les spectres sont obtenus avec un nombre de balayages égal à 64 et une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Les essais ont été menés en réflexion totale atténuée (ATR), où le faisceau incident traverse un cristal de diamant, se réfléchit et interagit avec le matériau déposé sur le cristal. L'analyse est réalisée dans une région de longueur d'onde comprise entre  $400$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Une correction atmosphérique a été réalisée avant chaque analyse afin de soustraire le bruit de fond.

### 2.2.4 Granulométrie par diffraction laser

La granulométrie par diffraction laser est basée sur la projection d'un faisceau laser sur des particules éparses. En les traversant, une lumière se diffuse suivant un angle dont la variation dépend de la taille des particules. Généralement, plus la taille des particules est importante, plus la lumière est diffractée à des petits angles. Les dimensions de ces éléments sont déterminées à partir des images de diffraction. Elle permet de déterminer des tailles de particules pouvant aller du submicronique au millimètre mais aussi la forme des particules. La distribution granulométrique des poudres est analysée par granulométrie laser avec un appareil Mastersizer 3000 (Malvern Instruments) en voie humide, avec une gamme de mesure comprise entre  $10 \text{ nm}$  et  $2 \text{ mm}$ .

## 2.3 Analyse thermique

### 2.3.1 Analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle (ATG-ATD)

L'ATG permet de suivre en continu la masse d'un échantillon dans une atmosphère contrôlée, tout en imposant un programme de température. Il est possible de soumettre l'échantillon à un chauffage isotherme ou dynamique à la vitesse de chauffe souhaitée. L'évolution de masse de l'échantillon caractérisé est exprimée par la masse relative  $Mr$ , définie en équation 2.2.

$$Mr = \frac{m_t}{m_i} \times 100 \quad 2.2$$

avec  $m_t$  la masse à un instant  $t$  et  $m_i$  la masse initiale.

La DTG (Derivative Thermogravimetry) est la dérivée d'ordre 1 de la variation de masse par rapport au temps, qui décrit donc la vitesse de variation de masse. Le traitement des données sur la base de la DTG

permet de déconvoluer des pertes de masse concomitantes et permet de mettre en évidence des phénomènes peu visibles sur la courbe d'ATG seule, comme l'atteinte d'un plateau entre deux pertes de masses consécutives ou l'atteinte de la vitesse de perte de masse maximale. Le début et la fin de la perte de masse (et les températures associées) ont été considérés lorsque la DTG s'éloigne de 0%/s pour atteindre une valeur égale à 1% de son extremum. L'ATD consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et une référence qui doit être une espèce inerte sur la plage de température étudiée. L'échantillon à caractériser et la référence sont placés dans le four de l'appareil et sont donc chauffés de manière identique. Un thermocouple permet de mesurer la différence de température entre l'échantillon et la référence, permettant de déduire le flux thermique. Cette technique permet de déterminer le flux thermique pour des phénomènes associés à des pertes de masse, et également des transitions non accompagnées d'une perte de masse. Toute différence de température entre l'échantillon et la référence qui résulte d'un événement exo- ou endothermique est quantifiée, ce qui se traduit par une modification du flux thermique. D'une manière générale, les transitions de phase comme la fusion ou l'évaporation sont endothermiques, tandis que la cristallisation, l'oxydation et certaines décompositions sont exothermiques. Sur les thermogrammes résultants, ces phénomènes apparaissent sous la forme de pics plus ou moins larges. L'interprétation des données permet de déterminer des températures de début et de fin de réaction, et l'intégration des pics obtenus permettent d'accéder aux enthalpies de réaction correspondant au phénomène observé.

Les analyses thermiques menées dans notre étude ont été réalisées avec une ATG-ATD STAR1 (Mettler-Toledo), dont une représentation schématique est donnée en Figure 27. La conception horizontale du four permet de minimiser les éventuelles turbulences causées par la poussée thermique et le gaz de purge.

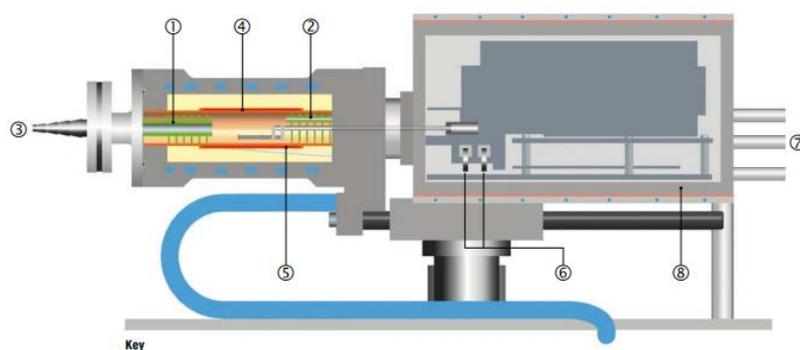


Figure 27 : Dispositif d'ATG couplée à l'ATD [95]

Numéro annoté	Désignation
1	Réflecteurs
2	Capillaire pour gaz réactif
3	Sortie de gaz
4	Capteurs de température
5	Résistance chauffante
6	Capteurs de température four
7	Poids d'ajustage annulaires
8	Raccord pour gaz de protection et de balayage
9	Boîtier thermostaté de la balance

Les différentes parties de cet instrument sont annotées dans la Figure 27.

Les essais d'ATG-ATD ont été menés sous air et sous azote avec un débit de gaz de 50 mL/min. Pour tous les essais, une masse d'environ 13 mg d'échantillon (pesés avec une précision de 0,1 mg) a été

introduite dans le creuset. Les faibles masses utilisées permettent de travailler avec des échantillons de très faible épaisseur, de minimiser les gradients thermiques en son sein, et d'éviter le débordement du matériau suite à la libération de gaz au cours de sa décomposition thermique. Deux programmes de température ont été utilisés :

- Une isotherme à 30°C pendant 20 minutes, suivi d'une rampe dynamique de 30°C jusqu'à 900°C, conditions pour lesquelles des creusets en alumine de 70 µL ont été utilisés.
- Une isotherme à 30°C pendant 20 minutes, suivi d'une rampe dynamique de 30°C jusqu'à 500°C, conditions pour lesquelles des creusets en aluminium de 100 µL ont été utilisés.

Pour chaque essai, un blanc a été acquis pour le creuset vide et a été soustrait à l'essai mené avec l'échantillon. Différentes vitesses de chauffe ont été utilisées pour l'étape dynamique : 1 ; 2 ; 5 ; 10 ; 25 °C/min.

### **2.3.2 Analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse calorimétrique différentielle couplée à l'interface de stockage couplée à la chromatographie gazeuse à détection par spectrométrie de masse (ATG-DSC/IST/GC-MS)**

Lorsque l'analyse thermogravimétrique est couplée à la chromatographie en phase gazeuse (gaz chromatography, GC) à détection par spectrométrie de masse (mass spectrometry, MS), la technique qui en résulte est appelée ATG-GC-MS. C'est une technique de choix pour l'analyse qualitative et quantitative des gaz émis. Toutefois, ce genre de couplage est plus difficile à mettre en œuvre. En sortie d'une thermobalance, les gaz s'échappent de façon continue, un GC fonctionne quant à lui avec des injections de volume bien définis. On ne peut donc pas coupler directement ces 2 types d'instruments. Pour identifier les gaz émis lors de la dégradation thermique des échantillons de bitume pur et des enrobés incorporant des sels de nitrate, le couplage ATG/DSC 3+ de Mettler-Toledo /Interface de Stockage à 16 boucles de SRA Instruments/GC7890B-MS5977A d'Agilent Technologies a été utilisé. Avec l'interface de stockage, le temps de séparation chromatographique n'est plus une limitation pour l'étude détaillée des profils d'analyse thermique complexes. Elle permet de stocker séquentiellement dans 16 boucles plusieurs fractions de l'effluent gazeux provenant de l'ATG à des températures définies et d'injecter automatiquement ces échantillons dans le GC/MS. Les gaz, émis pendant le cycle de l'ATG, sont transmis à l'interface de stockage puis injectés directement au GC via des lignes de transfert micro-volumes chauffées et contrôlées en température.

Une analyse ATG seule a d'abord été effectuée afin d'obtenir le profil des courbes ATG et DTG permettant de fixer les températures de prélèvements pour l'analyse en couplage. Le programme ATG a été constitué d'une rampe à 5°C/min de 30 à 1000°C, respectivement sous N<sub>2</sub> et sous air, suivie d'un retour à l'ambiante. Les creusets utilisés lors de cette analyse sont de type alumine de 150 µL avec un couvercle pré-percé.

Durant l'analyse ATG, une douzaine de prélèvements de gaz ont été effectués grâce à l'interface de stockage (IST16) reliant l'ATG au GC-MS par l'intermédiaire de 2 lignes de transferts chauffées : une qui relie la sortie du four ATG à l'entrée de l'interface de stockage et la 2<sup>ème</sup> qui relie la sortie de l'interface de stockage à l'entrée du GC-MS. Les gaz émis dans le four ATG arrivent dans la ligne de transfert grâce au gaz vecteur de l'ATG. Le débit de gaz en ATG doit être suffisant pour assurer le transport des gaz émis, mais pas trop grand pour éviter de trop les diluer. Un débit de gaz réactif de 40 ou 50 mL/min est un bon compromis. Le choix d'un débit de 50 mL/min a été retenu pour le bitume vu son caractère polluant.

L'IST est dotée d'une vanne de stockage à 16 boucles, chauffée à 220°C. Les boucles sont des tubes en acier inoxydable avec un diamètre d'1/16<sup>ème</sup> pouces. Dans le logiciel de l'interface de stockage on définit : un temps de prélèvement pour chaque boucle et le temps entre chaque injection dans le GC-MS. Le gaz vecteur du GC (He) passe dans les boucles de l'interface et entraîne leur contenu pour l'injecter dans l'injecteur du GC (1 boucle = 1 analyse GC-MS). Le programme du GC-MS comprend un chauffage de 36 à 260°C à 5°C/min, un split d'injection de 5:1 (rapport entre la partie réellement injectée dans la colonne d'éluion et celle dirigée vers l'extérieur de l'appareil) et l'utilisation de l'He comme gaz vecteur. Un blanc (analyse en couplage ATG/IST16/GC-MS avec creusets vides) a été effectué juste avant l'analyse en couplage, dans les mêmes conditions, pour s'assurer de la propreté de la sortie du four ATG, des lignes de transfert et des boucles de l'interface.

Ci-après, en Figure 28, une photo de l'IST16, de la vanne multi-boucles et du couplage ATG-DSC/IST/GC-MS.



Figure 28 : Dispositif du couplage ATG-DSC/IST/GC-MS

Le rôle du chromatographe est de séparer les constituants d'un mélange. Il est constitué d'un injecteur et d'une colonne capillaire dans un four. Les gaz sont ensuite mélangés avec un gaz vecteur (souvent l'hélium), constituant la phase mobile. Son rôle consiste à véhiculer les analytes depuis l'injecteur jusqu'au détecteur via la colonne analytique constituant la phase stationnaire placée dans le four et assurant l'interaction entre les composés et la phase stationnaire. Les constituants d'un mélange sont séparés en fonction de leur polarité si la phase stationnaire est polaire, de leur volatilité si elle est apolaire ; leurs différences de propriétés physicochimiques leur confèrent des vitesses d'éluion différentes et ils

sont donc séparés en fonction du temps. La colonne capillaire sort du chromatographe et entre dans le spectromètre de masse via une « ligne de transfert » comme le montre la Figure 29.

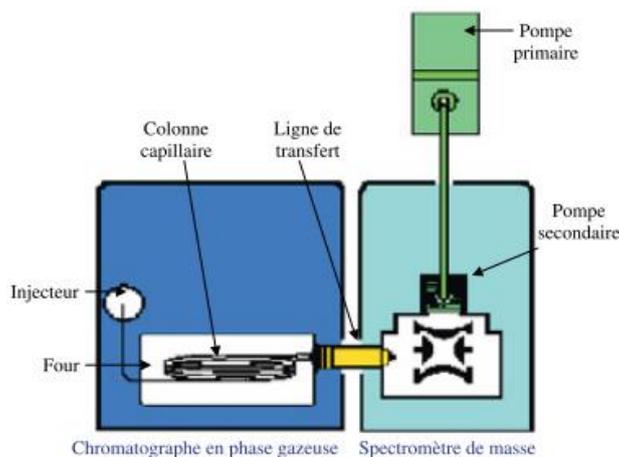


Figure 29 : Schéma d'un appareil de couplage GC-MS

Le spectromètre de masse permet l'identification et la quantification des analytes. Il est formé d'une source et d'un analyseur. Lorsque les composés élués arrivent au spectromètre à l'état gazeux, ils seront ionisés chimiquement ou électroniquement par la source formant par la suite des ions radicalaires qui se fragmentent spontanément en ions plus petits baptisés « ions-fils » ou « ions-fragments ». L'analyseur de masse (ex. quadripôle) sépare les ions produits par la source en fonction de leur rapport masse sur charge  $m/z$ . Un spectre de masse est finalement obtenu, qui est un graphique représentant l'abondance relative de chaque masse d'ion en fonction du temps. À partir du spectre, les masses d'ions moléculaires et de fragments d'ions permettent de définir la composition élémentaire ou la signature isotopique d'un composé.

### 2.3.3 Microcalorimétrie Calvet

Des mesures microcalorimétriques ont été réalisées au moyen de microcalorimètres différentiels à flux thermique (modèle C80, Setaram). Ils sont munis d'une enceinte calorimétrique dans lequel sont placés deux puits : l'un pour la cellule de référence, l'autre pour celle de l'échantillon, (voir Figure 30). Chaque puits est entouré de détecteurs 3D Calvet qui sont constitués d'un réseau de thermocouples. Ceux-ci assurent une bonne conduction thermique entre la cellule et le bloc, et permettent la mesure d'une force électromotrice (f.e.m.) proportionnelle à la différence des flux thermiques qui s'échangent entre l'échantillon et la référence [96]. Cette technique est plus sensible que l'ATD qui mesure une f.e.m. proportionnelle à la différence de température entre l'échantillon et la référence. La référence a pour rôle de compenser l'effet thermique dû à la chaleur spécifique de l'échantillon.

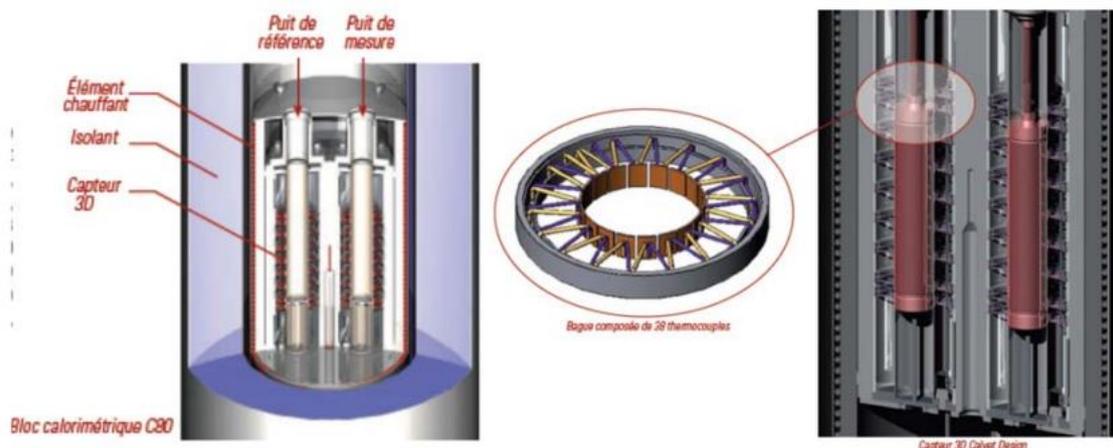


Figure 30 : À gauche, vue en coupe du microcalorimètre C80 de Setaram. À droite, la thermopile composée de bagues de 38 thermocouples [97]

Les caractéristiques du microcalorimètre C80 de Setaram sont indiquées dans le Tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3 : Caractéristiques de l'appareil C80 fourni par Setaram

Plage de température	De la température ambiante à 300°C
Vitesse de chauffe	0 à 2°C/min avec $\Delta T = 0,01^\circ\text{C}/\text{min}$
Limite de détection en puissance	10 $\mu\text{W}$
Exactitude de la température	$\pm 0,1^\circ\text{C}/\text{min}$
Répétabilité de la température	$\pm 0,05^\circ\text{C}$
Exactitude (enthalpie)	$\pm 1\%$
Répétabilité (calorimétrique)	$\pm 0,1\%$
Bruit RMS	1 $\mu\text{W}$
Résolution	0,1 $\mu\text{W}$

Les mesures sont réalisées en système fermé à volume constant, dans des cellules à haute pression en Inconel munies d'un bouchon hermétiquement fermé. Ce type de cellule est utilisé lorsque l'échantillon est susceptible d'émettre des gaz lors de sa décomposition thermique. Des tubes en quartz sont utilisés pour contenir l'échantillon (ou la référence) et sont introduits dans les cellules haute pression. Au préalable, les tubes en quartz sont chauffés à 300 °C pendant 24 h afin de s'affranchir d'éventuels bruits ou signaux parasites de leur part. Dans le cas de l'analyse d'un solide, un matériau de référence communément utilisé est l'alumine déshydratée (préalablement déshydratée à 300°C pendant 3 heures pour éliminer l'eau adsorbée).

Environ 500 mg d'alumine et d'échantillon, pesés avec une précision de 0,1 mg, sont respectivement introduits dans les cellules de référence et échantillon. Cette prise d'essai plus conséquente qu'en ATG-ATD améliore la représentativité de l'échantillonnage et accroît les variations de flux thermique,

améliorant la qualité des thermogrammes obtenus. Les cellules sont balayées sous un flux d'azote, afin d'éviter la présence d'oxygène lors de l'analyse thermique de l'échantillon, puis sont hermétiquement fermées avant d'être introduites dans leurs puits respectifs.

Une première étape de mise à l'équilibre thermique des cellules est mise en œuvre en appliquant une isotherme à 30°C pendant 3h. Les essais sont ensuite menés en mode dynamique à une vitesse de chauffe de 0,1°C/min, de 30°C à 300°C. Enfin, une étape isotherme à 300°C est appliquée pendant 24h.

Le thermogramme ainsi obtenu représente la puissance thermique échangée exprimée en mW, voir Figure 31.

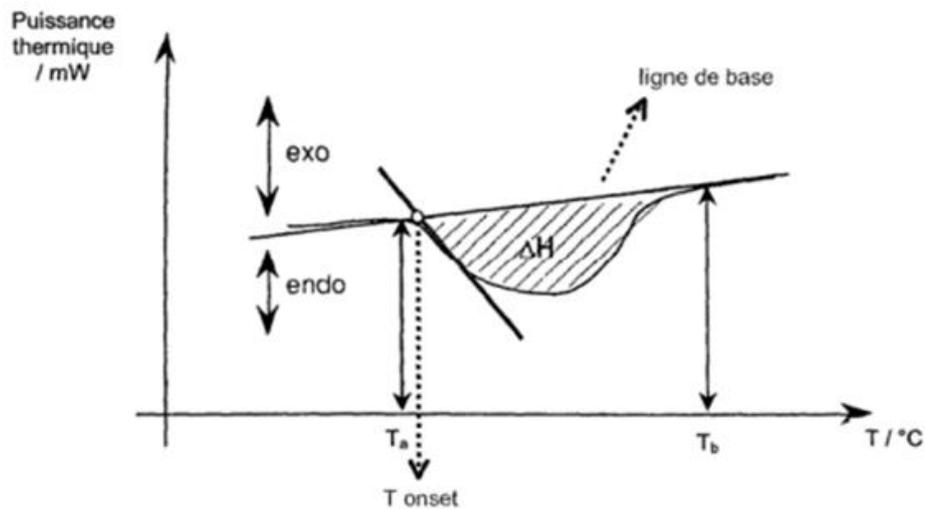


Figure 31 : Schéma d'un signal obtenu par microcalorimétrie différentielle [73]

La détection d'un pic endothermique (pic en-dessous de la ligne de base) ou exothermique (pic au-dessus de la ligne de base) est réalisée en traçant la ligne de base entre deux points : la température initiale  $T_a$ , et la température finale  $T_b$  qui sont définies par l'opérateur. Dans cet exemple, la forme de la ligne de base choisie est linéaire, d'autres types peuvent être utilisés. L'outil de traitement des thermogrammes définit par la suite la température  $T_{onset}$ , qui correspond à la température où la tangente à la plus grande pente du pic concerné rencontre la ligne de base. Cette température indique le démarrage d'une libération sensible d'énergie et permet ainsi de définir un début de réactivité thermique de l'échantillon. De manière analogue, une température  $T_{offset}$  de fin de réaction peut être définie. Enfin, l'intégration du pic et la détermination de l'aire comprise entre la courbe expérimentale et la ligne de base permet d'accéder à l'enthalpie de la réaction ou l'énergie totale de la réaction.

### 3. Méthodes thermocinétiques

L'étude cinétique lors de la décomposition thermique du bitume est extrêmement compliquée en raison de la présence de nombreux composants complexes et de leurs réactions parallèles et consécutives. Le procédé de pyrolyse du bitume peut être représenté par la réaction suivante :



Vu la complexité du comportement thermique du bitume, la méthode numérique offre une démarche possible permettant de détecter et de traiter les processus de la cinétique à étapes multiples [98]. Un certain nombre de modèles cinétiques importants sont disponibles pour expliquer la décomposition thermique des matériaux solides et viscoélastiques et ainsi de tirer des conclusions importantes sur les mécanismes réactionnels [98], [99]. Parmi-eux, les méthodes isoconversionnelles sont considérées comme celles les plus pertinentes pour l'étude cinétique à partir des données d'analyses thermiques comme l'ATG, l'ATD et la DSC [100], [101].

Le principe isoconversionnel stipule qu'à un degré de conversion  $\alpha$  constant, la vitesse de réaction  $\frac{d\alpha}{dt}$  ( $t$  étant le temps), est uniquement fonction de la température  $T$  [100]. La vitesse de réaction peut donc s'écrire comme un produit de deux fonctions : la constante de vitesse  $k(T)$ , qui dépend de la température, et le modèle de réaction  $f(\alpha)$ , qui dépend du degré de conversion.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad 2.3$$

Pour les données ATG, le degré de conversion  $\alpha$  est exprimée en fonction de la masse initiale  $m_0$ , la masse finale  $m_f$  et la masse à un instant  $t$   $m_t$  :

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad 2.4$$

La constante de vitesse  $k(T)$  est exprimée par une équation d'Arrhenius ; où  $E$  est l'énergie d'activation,  $A$  est le facteur pré-exponentiel et  $R$  est la constante universelle des gaz :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad 2.5$$

En combinant (2.3) et (2.5), on obtient :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad 2.6$$

Dans des conditions non isothermes, la température évolue à une vitesse constante  $\beta$ , définie comme  $\beta = \frac{dT}{dt}$ . Ainsi, l'équation (2.6) est fréquemment réarrangée comme suit :

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad 2.7$$

Parmi les différents paramètres cinétiques, l'énergie d'activation est l'un des plus intéressants car sa connaissance permet d'avoir une idée de l'évolution de la cinétique d'une réaction en fonction de la température et d'obtenir des informations sur les chemins réactionnels suivis par comparaison de l'évolution de l'énergie d'activation avec celles déterminées pour d'autres systèmes. Les paramètres cinétiques déterminés expérimentalement, tels que l'énergie d'activation, peuvent être qualifiés d'« effectifs » pour souligner le fait qu'ils peuvent s'écarter des paramètres intrinsèques d'une étape individuelle donnée [100]. Une façon de déterminer la cinétique de décomposition non isotherme du combustible solide est de recourir à la méthode isoconversionnelle sans modèle : "model-free", qui ne nécessite aucune hypothèse concernant le mécanisme de réaction, ce dernier étant généralement très complexe à identifier avec précision. L'énergie d'activation effective notée  $E_\alpha$  à un  $\alpha$  donné peut être déterminée par des méthodes isoconversionnelles sans modèle à partir de conditions non isothermes, en utilisant des données thermoanalytiques à différentes vitesses de chauffe. Les approches isoconversionnelles ont l'avantage de permettre le calcul de  $E_\alpha$  sans déterminer un modèle de réaction particulier  $f(\alpha)$  [102]. Ils permettent également de décrire des processus de dégradation thermique complexes et de reconnaître les voies de réaction pertinentes puisque les paramètres cinétiques dépendent du degré de conversion [103]. Les recommandations de la confédération internationale pour l'analyse thermique et la calorimétrie (ICTAC) offrent des conseils pour une évaluation fiable des paramètres cinétiques à partir des données obtenues par ATG, ATD et DSC [100], [104]–[108].

La détermination empirique de la dépendance de la vitesse d'isoconversion avec la température nécessite une série d'essais avec des vitesses de chauffe variables pour déterminer les valeurs de l'énergie d'activation isoconversionnelle. Il convient de noter qu'une dépendance considérable de  $E_\alpha$  avec  $\alpha$  indique un processus cinétiquement complexe et un changement de mécanisme réactionnel avec l'avancement de la réaction [100], [102], [109].

Dans ce travail, trois méthodes cinétiques ont été choisies pour la détermination de l'énergie d'activation et son évolution avec  $\alpha$  : la méthode Kissinger, la méthode isoconversionnelle différentielle de Friedman et la méthode isoconversionnelle avancée nommée non-linear advanced NLN.

### 3.1 Méthode de Kissinger

La méthode de Kissinger est communément utilisée pour calculer des énergies d'activation  $E$ , à partir d'essais thermiques non-isothermes menés à différentes vitesses de chauffe. Son tracé est une approximation proche de celui d'Arrhenius pour les données non isothermes [109]. L'approche de Kissinger utilise cette dernière pour calculer l'énergie d'activation comme suit [109], [110] :

$$E = -R \frac{d \ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)}{dT_p^{-1}} \quad 2.8$$

avec  $T_p$  la température où se situe l'extremum du pic considéré (observé sur les courbes de DTG, ATD ou de DSC). Il est à noter que le pic de DTG observé pouvant être le résultat de la superposition de plusieurs réactions, le fait de considérer le maximum de ce pic est indissociable de l'hypothèse forte d'une unique réaction globale.

La forme intégrale de l'équation de Kissinger, en considérant un modèle de réaction du premier ordre est donnée dans l'équation 2.9 [111] :

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E}{R} \times \frac{1}{T_p} \quad 2.9$$

La représentation graphique de  $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)$  en fonction de  $\frac{1}{T_p}$  permet alors d'accéder à l'énergie d'activation de la réaction considérée. En effet, la pente de la droite issue de la régression linéaire des données est égale à  $-\frac{E}{R}$ . Cette méthode présente plusieurs limitations puisqu'elle impose de présupposer une réaction d'ordre 1 [112]. Il a été montré que l'équation de Kissinger est valable pour tout modèle cinétique [113]. Cependant, la dérivation de l'équation 2.9 nécessite l'utilisation d'une approximation pour l'intégrale de température et la constance du degré de conversion au maximum du pic. Cette dernière approximation n'est pas toujours satisfaite pour les réactions complexes [114]. L'équation de Kissinger généralisé est représentée par l'équation 2.10 et 2.11.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{Q_p AR}{E}\right) - \frac{E}{R} \times \frac{1}{T_p} \quad 2.10$$

avec  $Q_p$  étant défini dans l'équation 2.11 :

$$Q_p = - \left[ \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \right]_{\alpha=\alpha_p} \quad 2.11$$

D'autre part, l'application de cette méthode en ne prenant en compte que la température à laquelle se produit la vitesse maximale de perte de masse conduit à simplifier la complexité cinétique de la réaction.

### 3.2 Méthode différentielle de Friedman

L'approche isoconversionnelle différentielle de Friedman a été largement utilisée pour déterminer l'énergie d'activation effective en fonction du degré de conversion  $\alpha$  sans faire d'hypothèse sur le modèle cinétique de la réaction [115], [116]. La méthode de Friedman consiste à tracer le logarithme de la vitesse de réaction  $d\alpha/dt$  obtenue pour plusieurs vitesses de chauffe en fonction de l'inverse de la température, pour un degré de conversion donné. Ce processus est répété pour des valeurs de  $\alpha$  comprises entre 0 et 1. L'équation de Friedman est obtenue par simple réarrangement de l'équation (2.6) :

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,i} = \ln[A_\alpha f(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \quad 2.12$$

Pour le programme de température  $i$  employé, cette méthode nécessite la connaissance de la vitesse de réaction  $\left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,i}$  et de la température  $T_{\alpha,i}$ , toutes deux correspondant à un  $\alpha$  spécifique. La pente du tracé de  $\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,i}$  en fonction de  $1/T_{\alpha,i}$  permet de déterminer  $E_\alpha$  sans supposer le modèle de réaction  $f(\alpha)$ .

Les approches différentielles ont l'avantage de ne nécessiter aucune approximation sur l'intégrale de température et d'être applicables à tout programme de température. Cependant, lorsque la vitesse de réaction est déterminée par différenciation numérique des données expérimentales, les approches différentielles peuvent être numériquement instables et sensibles au bruit [117]. Pour cette étude, les valeurs des énergies d'activation ont été calculées pour  $\alpha$  entre 0,01 et 0,90 avec des pas de 0,01.

### 3.3 Méthode intégrale non linéaire avancée NLN

Les méthodes classiques intégrales telles que Ozawa-Flynn-Wall [118], Kissinger-Akahira-Sunose [110] et la méthode non linéaire [119] présentent des inconvénients lorsqu'elles supposent que la valeur de  $E_\alpha$  reste constante sur tout l'intervalle d'intégration de la température différentielle  $dT$ . Ainsi, elles lissent la dépendance de  $E_\alpha$  avec  $\alpha$  [120] et peuvent conduire à des erreurs importantes de  $E_\alpha$  [116], [121].

C'est pour cela qu'une approche isoconversionnelle améliorée a été proposée par Vyazovkin pour résoudre ces inconvénients et pour prendre en compte la dépendance de l'énergie d'activation avec le degré de conversion lors du calcul de l'intégrale de température [102], [122]–[125]. Cette méthode, connue sous le nom de méthode non linéaire avancée, ou méthode de Vyazovkin, est dérivé de l'équation 2.6 et basé sur les équations 2.13 et 2.14 :

$$\Phi(E_\alpha) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{J[E_\alpha, T_i(t_\alpha)]}{J[E_\alpha, T_j(t_\alpha)]} \quad 2.13$$

$$J[E_\alpha, T(t_\alpha)] = \int_{t_\alpha - \Delta_\alpha}^{t_\alpha} \exp\left[\frac{-E_\alpha}{RT(t)}\right] dt \quad 2.14$$

où l'énergie d'activation effective  $E_\alpha$  est calculée comme la valeur qui minimise la fonction  $\Phi(E_\alpha)$ . La méthode utilisée dans notre logiciel est basée sur l'équation de Vyazovkin et sera appelée méthode non linéaire avancée (NLN). Le logiciel ainsi développé permet de gérer une collection de  $n$  essais menés sous divers programmes de températures  $T_i(t)$ . Un algorithme lagrangien permet d'identifier le temps  $t_{\alpha,i}$  et la température  $T_{\alpha,i}$  qui correspondent à une valeur  $\alpha$  et un programme de température donnés  $i$ . Ce logiciel a l'avantage de traiter toutes les données isothermes ou non isothermes provenant de l'ATG, ATD, DSC, calorimétrie, analyse mécanique dynamique (DMA) ou rhéométrie [114], [117], [122], [125]–[128]. Cette méthode a été utilisée dans cette étude pour calculer les valeurs  $E_\alpha$  pour des  $\alpha$  allant de 0,01 à 0,90 avec des pas de 0,01.

## 4. Récapitulatif des essais menés

Le Tableau 4 liste les différents échantillons qui ont été préparés avec dans chaque cas la nature de l'échantillon, les teneurs en sels théoriques, le protocole de fabrication, les irradiations et les essais qui ont été faits pour chaque échantillon.

Tableau 4 : Récapitulatif des enrobés utilisés lors de notre étude ainsi que leurs différents essais

Échantillon	Teneur en sels théorique (%)	Protocole de fabrication	Irradiation	MEBE	DRX	FTIR	ATG-ATD	ATG-DSC-IST-GC-MS	μcal	Modélisation thermocinétiques
Bitume	-	-	-	-	x	x	x	x	x	x
NaNO <sub>3</sub>	-	-	-	-	x	x	x	-	x	-
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	-	-	-	-	x	x	x	-	x	-
Enrobé bitume-NaNO <sub>3</sub>	20	Mélange manuel	-	x	x	x	x	x	x	-
Enrobé bitume-NaNO <sub>3</sub>	30	Mélange manuel	-	x	x	x	x	-	x	x
Enrobé bitume-NaNO <sub>3</sub>	5	Extrusion	-	x	x	x	x	-	x	-
Enrobé bitume-NaNO <sub>3</sub>	10	Extrusion	-	x	x	x	x	-	x	-
Enrobé bitume-NaNO <sub>3</sub>	15	Extrusion	-	x	x	x	x	-	x	-
Enrobé bitume-NaNO <sub>3</sub>	20	Extrusion	-	x	x	x	x	x	x	-
Enrobé bitume-NaNO <sub>3</sub>	25	Extrusion	x	x	x	x	x	-	x	-
Enrobé bitume-Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5	Extrusion	-	-	x	x	x	-	x	-
Enrobé bitume-Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10	Extrusion	-	x	x	x	x	-	x	-
Enrobé bitume-Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	15	Extrusion	-	-	x	x	x	-	x	-
Enrobé bitume-Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20	Extrusion	x	-	x	x	x	x	x	x



# Chapitre 3: Comportement thermique d'un bitume pur sous atmosphère inerte et oxydante

## Table des matières

<b>Chapitre 3: Comportement thermique d'un bitume pur sous atmosphère inerte et oxydante .....</b>	<b>87</b>
1. Comportement du bitume pur sous atmosphère inerte (diazote) .....	89
1.1 Analyse thermogravimétrique .....	89
1.2 Analyse thermique différentielle .....	91
1.3 Analyse des gaz émis par GC-MS .....	94
1.4 Détermination de l'énergie d'activation de la pyrolyse du bitume pur .....	97
1.5 Analyse du résidu par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) .....	101
2. Comportement du bitume pur sous atmosphère oxydante (air) .....	102
2.1 Influence de la vitesse de chauffe sur le comportement thermique du bitume .....	102
2.2 Influence du débit d'air sur le comportement thermique du bitume.....	116
3. Conclusion .....	119

Afin de soutenir la démarche de sûreté et la maîtrise du risque incendie des enrobés bitumineux présentant une composition et une complexité chimique, la première étude a été réalisée sur le système le plus simplifié : la matrice bitumineuse. Le but étant la compréhension de la réactivité du bitume en fonction de différentes conditions telles que l'atmosphère d'analyse (inerte et oxydante). Ainsi l'étude du comportement thermique du bitume a été menée par analyse thermique et analyse de gaz et le résidu obtenu a été caractérisé par analyse structurale. Les données thermiques non-isotherme acquises ont été modélisées par les méthodes cinétiques pour déterminer les énergies d'activation. Ces données thermiques ont été obtenues lors de la décomposition thermique externe du bitume par analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle (ATG-ATD) de 30 à 900°C, à différentes vitesses de chauffe et sous différentes atmosphères.

# 1. Comportement du bitume pur sous atmosphère inerte (diazote)

## 1.1 Analyse thermogravimétrique

La Figure 32 présente la courbe d'analyse thermogravimétrique (TG) et sa dérivée du premier ordre (DTG), cette dernière représentant la vitesse de perte de masse du bitume, à 10°C/min sous un flux de diazote à 50 mL/min. La courbe de TG est représentée par la masse relative  $Mr$ , définie comme étant la masse de l'échantillon à un instant  $t$  normalisée par sa masse initiale

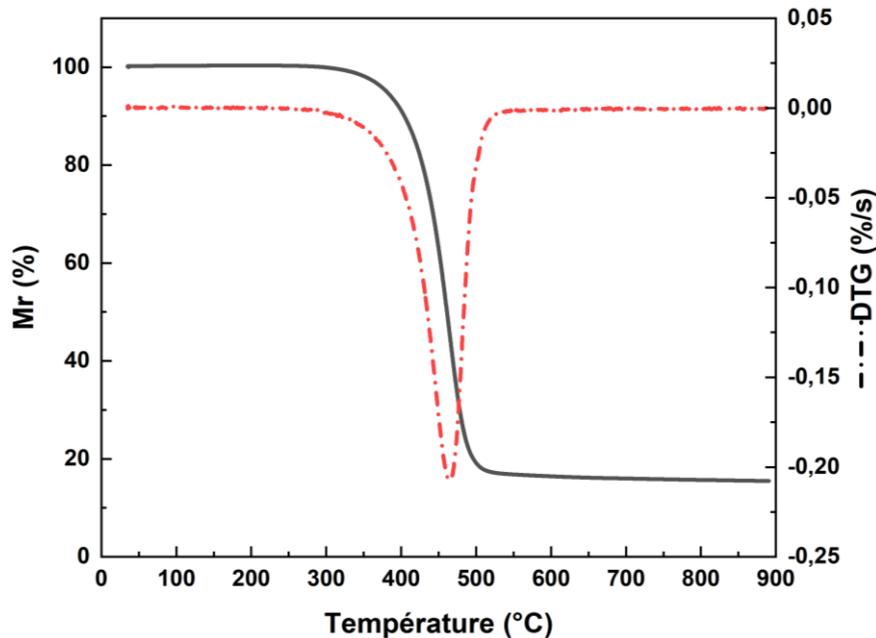


Figure 32 : Courbes TG et DTG du bitume pur à 10°C/min, sous N<sub>2</sub>

Les résultats montrent que la perte de masse globale a lieu entre 284 et 540°C, accompagnée d'un pic en DTG et correspond à  $83 \pm 4\%$ . Le début et la fin de la perte de masse (et les températures associées) ont été considérés lorsque la DTG s'éloigne de 0%/s pour atteindre une valeur égale à 1% de son extremum.

Ce résultat est cohérent avec les travaux de Benbouzid *et al.* [36], qui ont caractérisé par ATG un échantillon de bitume pur de grade 40/50 et qui ont observé l'atteinte d'un plateau à 550°C, avec toutefois une perte de masse finale plus faible, ce qui est attribué à la différence de composition chimique du bitume caractérisé. Il en est de même pour Murugan *et al.* [40], qui ont observé l'atteinte d'un plateau à une température de 510°C lors de la décomposition thermique d'un échantillon de bitume pur.

La Figure 33 montre les courbes TG et DTG à différentes vitesses de chauffe sous flux de diazote à 50 mL/min.

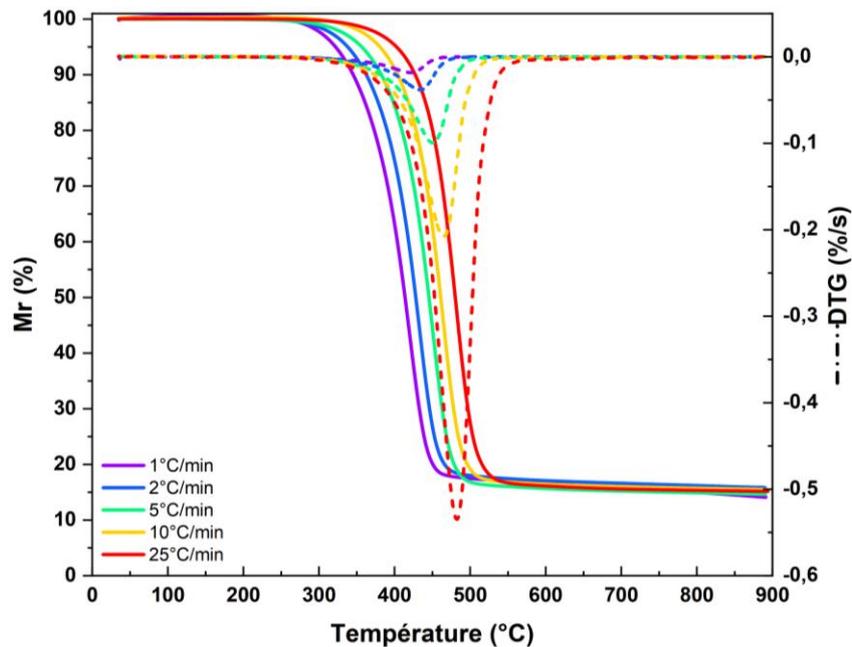


Figure 33 : Courbes TG et DTG du bitume pur à différentes vitesses de chauffe, sous N<sub>2</sub>

L'ensemble des courbes de la Figure 33 présente une perte de masse correspondant à un pic en DTG. Le traitement des courbes de thermogravimétrie permet de déterminer différentes grandeurs pour chaque perte de masse :

- l'intervalle de température sur lequel se déroule la perte de masse considérée (en °C),
- la température associée à l'extremum du pic lors de l'analyse DTG,  $T_p DTG$ ,
- la perte de masse associée à l'étape considérée (en %),
- le degré de conversion associé à l'extremum du pic de DTG ;  $\alpha T_p DTG$ ,

Le Tableau 5 montre ces paramètres pour le bitume sollicité sous N<sub>2</sub> à différentes vitesses de chauffe. Le début et la fin des régions associées aux différents événements thermiques ont été considérés lorsque la courbe de DTG varie de plus de 1% de son extremum. Les incertitudes liées à la masse résiduelle et à la température de l'extremum du pic de DTG sont calculées d'après des essais de répétabilité réalisés sur 5 échantillons, en utilisant la méthode de Student avec un intervalle de confiance de 95%.

Tableau 5 : Paramètres des courbes TG/DTG du bitume à différentes vitesses de chauffe, sous N<sub>2</sub>

Vitesse de chauffe (°C/min)	Intervalle de température (°C)	T <sub>p</sub> DTG (°C)	Perte de masse (%)	$\alpha$ T <sub>p</sub> DTG
1	230 – 501	422 ± 2	84 ± 4	0,69
2	252 – 505	434 ± 2	82 ± 4	0,66
5	266 – 523	450 ± 2	84 ± 4	0,64
10	284 – 540	463 ± 1	83 ± 3	0,61
25	314 – 563	482,6 ± 0,6	83 ± 2	0,62

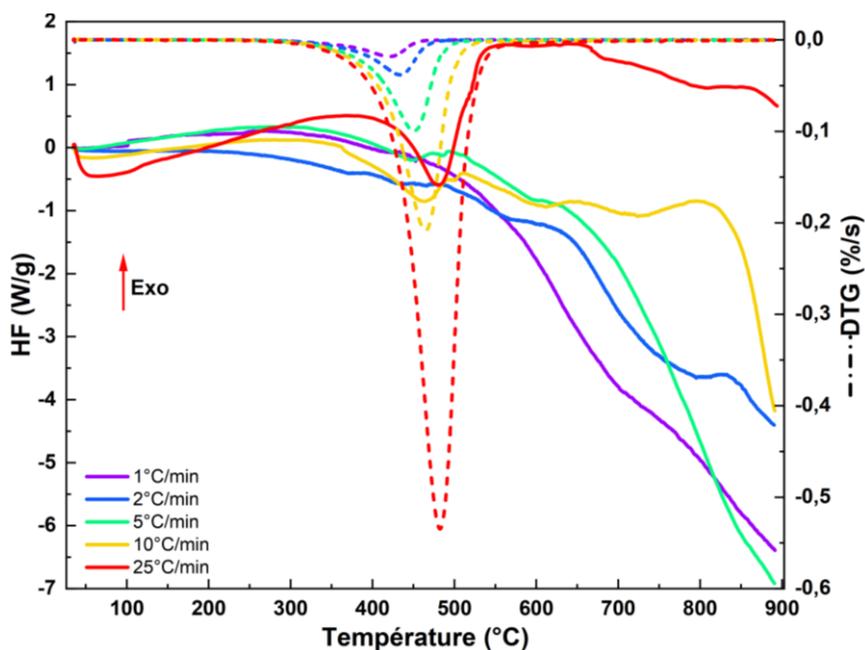
Les résultats acquis (Figure 33, Tableau 5) mettent en évidence une influence significative de la vitesse de chauffe sur les profils de perte de masse, les profils de TG et de DTG se décalant à des températures d'autant plus élevées que la vitesse de chauffe est élevée. Ce phénomène est caractéristique de réactions thermiquement activées. Ce comportement est attendu, car à une faible vitesse de chauffe, les phénomènes thermiques ont davantage de temps pour se produire alors que l'appareil n'impose pas une température aussi élevée que dans le cas où la vitesse de chauffe serait plus élevée [44].

On constate aussi que quelle que soit la vitesse de chauffe, la perte de masse atteinte au-delà de 501°C est d'environ 85%.

L'extremum du pic observé en DTG se décale également à des températures plus élevées lorsque la vitesse de chauffe augmente. L'observation d'un seul pic suggère que les réactions qui se produisent pendant la perte de masse sont concomitantes.

## 1.2 Analyse thermique différentielle

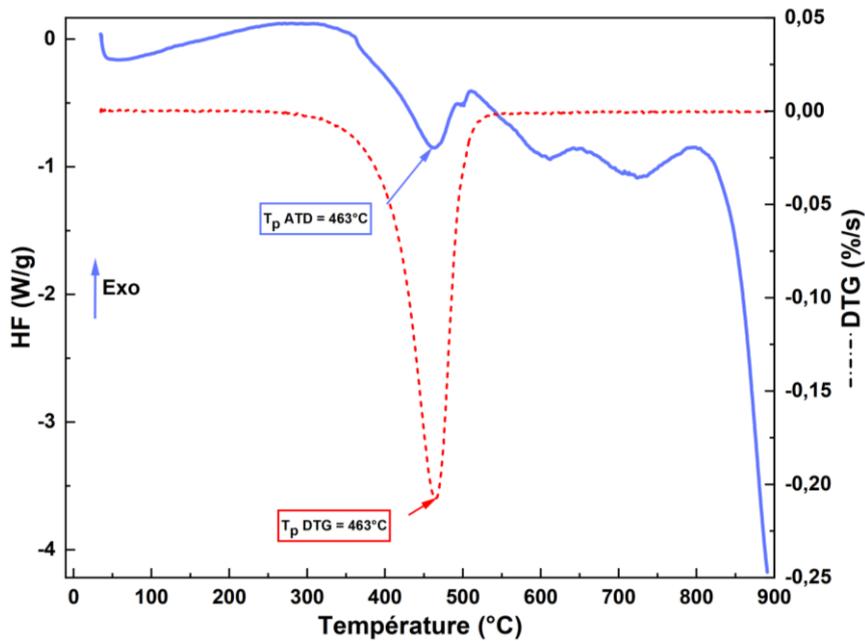
La Figure 34 compare le flux de chaleur de l'échantillon mesuré à différentes vitesses de chauffe (1 ; 2 ; 5 ; 10 ; 25°C/min) sous flux de diazote à 50 mL/min avec la vitesse de perte masse. Ces signaux sont enregistrés simultanément (ATG couplée ATD).

Figure 34 : Courbes ATD et DTG du bitume à différentes vitesses de chauffe, sous N<sub>2</sub>

De manière globale, le flux de chaleur (heat flow, HF) présente une dérive, ce qui est un comportement typiquement observé pour des matériaux pétroliers [45], [58] et qui est dû à la part réversible qui contribue au flux de chaleur (typiquement, la capacité thermique) [45], [47]. L'analyse thermique différentielle met en évidence que la perte de masse observée par ATG est accompagnée d'événements endothermiques, dont l'extremum du pic intervient entre 350 et 550°C, selon la vitesse de chauffe. À une vitesse de chauffe donnée (10°C/min, Figure 35), l'extremum du pic endothermique est observé à une température proche de l'extremum du pic de DTG (voir Tableau 5 et Tableau 6). Ce pic endothermique est difficilement observable à de faibles vitesses de chauffe, en particulier pour les analyses réalisées à 1 et 2°C/min, ce qui est attribué à la faible variation de flux de chaleur engendrée par ce phénomène endothermique à ces vitesses, et donc la faible variation de température entre l'échantillon et la référence, comparativement à la sensibilité du capteur ATD. Le Tableau 6 présente la température de l'extremum du pic de l'ATD ( $T_{p\text{ATD}}$ ) et l'énergie du pic endothermique en fonction de la vitesse de chauffe.

Tableau 6 : Paramètres des courbes ATD du bitume à différentes vitesses de chauffe, sous N<sub>2</sub>

Vitesse de chauffe (°C/min)	$T_{p\text{ATD}}$ (°C)	Energie pic endothermique (J/g)
1	-	-
2	-	-
5	448 ± 2	178 ± 37
10	463 ± 2	245 ± 37
25	480 ± 2	349 ± 37

Figure 35 : Courbes ATD et DTG du bitume à 10°C/min, sous N<sub>2</sub>

Zhao *et al.* [38] ont caractérisé un échantillon de bitume pur par DSC (Differential Scanning Calorimetry) jusqu'à 600°C, à une vitesse de chauffe de 10°C/min et sous un flux de N<sub>2</sub> de 40 mL/min. Cette analyse met en évidence la présence de deux pics endothermiques, attribués par les auteurs à la pyrolyse du bitume :

- un premier pic à 290°C avec une faible énergie de 14 J/g,
- un second pic à 450°C avec une énergie de 83 J/g.

Ce premier pic n'est pas observé dans le cadre de notre étude, ce qui est attribué à la faible valeur d'énergie qui lui est associée. Le second pic est quant à lui observé dans le cadre de notre étude, puisque dans des conditions d'analyse similaires, un pic endothermique dont l'extremum se situe à une température de 463°C est observé. Une énergie de  $245 \pm 37$  J/g associée à ce pic a été déterminée, cette valeur différente de celle de la littérature étant attribuée à la différence de composition chimique des bitumes étudiés. Cette différence pourrait résulter en des réactions différentes au sein des bitumes étudiés. Les énergies sont différentes à chaque vitesse de chauffe. Ceci est dû à la dérive du flux de chaleur et aux incertitudes expérimentales lors de l'intégration de ces pics.

La perte de masse observée pour le bitume Azalt 70/100, accompagnée d'un phénomène endothermique, peut être attribuée à la pyrolyse du bitume, qui débute à des températures comprises entre 230 et 314°C selon la vitesse de chauffe utilisée pour réaliser l'analyse. Ce phénomène de pyrolyse du bitume a également été mis en évidence dans d'autres travaux pour des températures comprises entre 350 et 500°C [33], [36], [39], [42], [48]. Il implique une rupture des liaisons des chaînes moléculaires accompagnée d'un dégagement de composés gazeux (fragments d'alcane, d'alcènes, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, etc...) et résulte en la formation du résidu carboné : le coke [38].

### 1.3 Analyse des gaz émis par GC-MS

L'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse par chromatographie gazeuse à détection par spectrométrie de masse (ATG-DSC/IST/GC-MS), obtenue à 5°C/min sous flux de N<sub>2</sub> (50 mL/min) montre que la pyrolyse du bitume produit des espèces volatiles de poids moléculaire variable et de structures diverses (Figure 36). Dans cette analyse, on utilise le terme « intensité » pour comparer l'abondance des gaz appartenant à la même famille chimique. Ainsi, l'intensité correspond à l'aire du pic chromatographique qui est proportionnelle à la concentration du composé gazeux. Il faut bien noter que cette analyse est réalisée à des températures correspondant à des prélèvements ponctuels des gaz et donc ces gaz ne sont pas cumulés d'un prélèvement à un autre. Finalement les lignes en pointillées entre chaque prélèvement sont présentées à titre indicatif pour une meilleure vision du graphe.

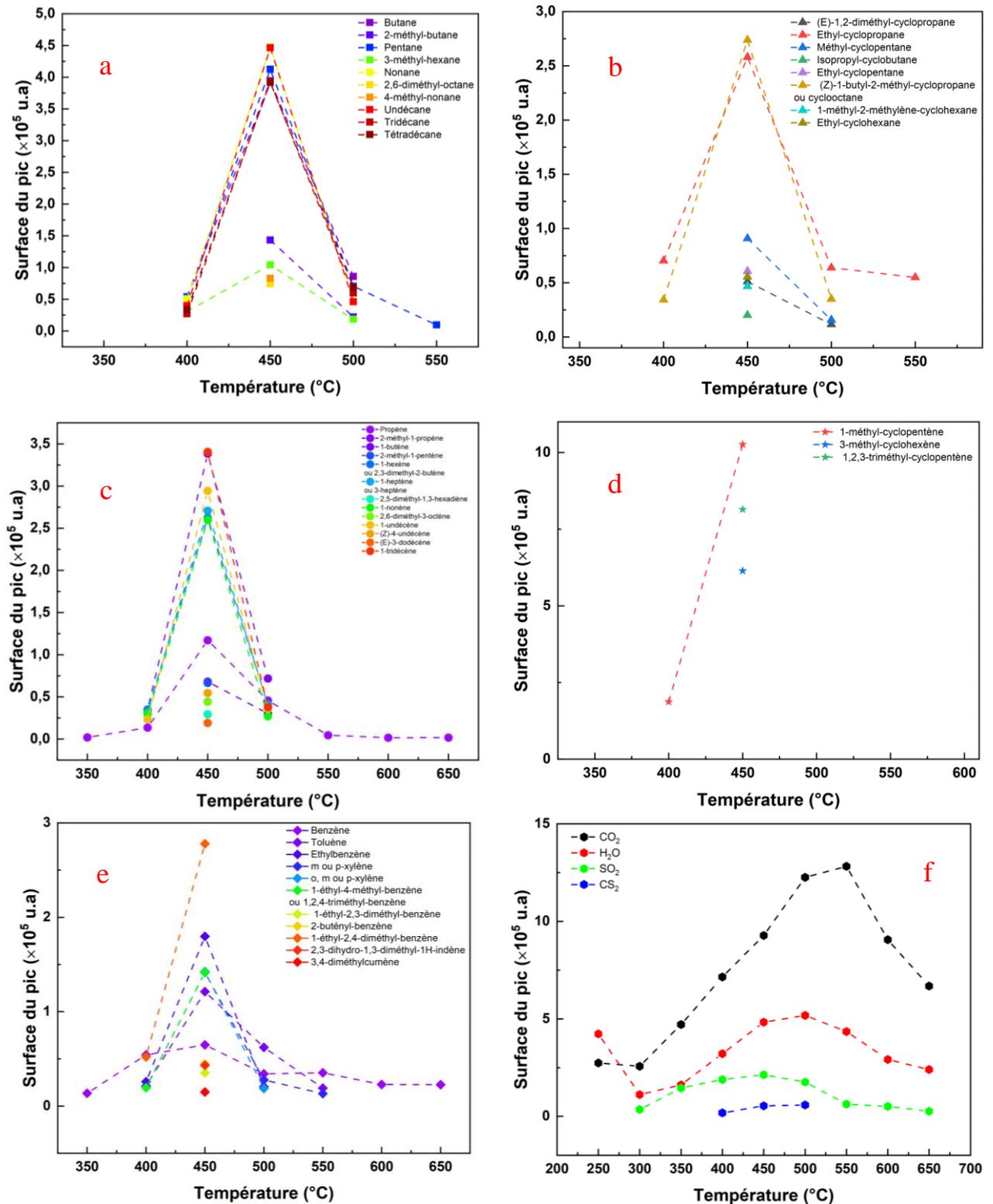


Figure 36 : Espèces gazeuses détectées lors de l'analyse ATG-DSC/IST/GC-MS du bitume à  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sous  $\text{N}_2$  en fonction de la température : a) alcanes linéaires et ramifiés, b) alcanes cycliques, c) alcènes linéaires et ramifiés, d) alcènes cycliques, e) composés benzéniques, f) autres

Les produits majeurs émis lors de la décomposition thermique du bitume sous diazote incluent des fragments d'alcanes (linéaires et ramifiés ou cycliques), d'alcènes (linéaires et ramifiés ou cycliques), des composés benzéniques, du  $\text{CO}_2$ , du  $\text{CS}_2$  et des composés inorganiques tels que  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{SO}_2$ .

Les résultats montrent que l'émission de la majorité des composés organiques se fait à une température supérieure à 400°C, donc lors de la pyrolyse du bitume, et présentent l'allure d'une courbe gaussienne avec un maximum d'émission enregistré à 450°C. Cette température est cohérente avec la température à laquelle la vitesse de perte de masse est maximale (voir Tableau 5). Au-delà de cette température l'intensité d'émission diminue.

Les alcanes linéaires présentent une intensité d'émission plus importante que les alcanes ramifiés. Leurs émissions sont dues à des réactions de craquage, de rupture des liaisons fortes et donc la scission des grosses molécules en phase gazeuse en petites molécules au fur et à mesure que la température augmente [37], [38]. Il faut bien noter que l'émission de ces alcanes linéaires ne suit pas un ordre de longueur de chaînes (croissant ou décroissant). On observe aussi des gaz ponctuels correspondant aux alcanes ramifiés émis à la vitesse de perte maximale lors de la pyrolyse (450°C) comme le 2,2,3-triméthyl et le 2,6-diméthyl-octane, etc... Une diminution de l'intensité d'émission est observée après le maximum de la pyrolyse.

En ce qui concerne les alcanes cycliques, les résultats montrent une émission importante pour le (Z)-1-butyl-2-méthylcyclopropane ou cyclooctane suivi de l'éthyl-cyclopropane. Comme dans le cas d'alcane ramifiés, on forme des gaz ponctuels au maximum de la pyrolyse.

L'émission d'alcènes linéaires présente la même évolution en fonction de la température que les alcanes linéaires. Le maximum d'émission est atteint à la vitesse de perte de masse maximale lors de la pyrolyse (voir courbe DTG). Par contre, l'intensité d'émission est d'autant plus élevée que le nombre de carbone de l'alcène linéaire, noté 'n', est élevé (sauf pour le nonène). L'émission des alcènes ramifiés est moins intense que celles des alcènes linéaires sauf pour le 2-méthyl-1-propène qui présente une intensité d'émission importante avec une évolution en cloche et un maximum d'évolution au maximum de la pyrolyse du bitume. De même, des gaz ponctuels sont émis jusqu'à 450°C tels que le 2-méthyl-1-pentène, 2,6-diméthyl-3-octène, (Z)-4-undécène, etc... Des alcènes cycliques sont émis au cours de la décomposition thermique sous azote du bitume pur, dont le 3-méthyl-cyclohexène et le 1,2,3-triméthyl-cyclopentène, avec un maximum d'émission cohérente avec les pertes de masse observées (450°C). De manière anecdotique, du 1-méthyl-cyclopentène est émis à 400°C (avec une faible intensité) et 450°C avec une intensité maximale au maximum de la pyrolyse.

Les composés benzéniques sont aussi émis en quantité importante lors de la pyrolyse du bitume. Tout d'abord l'émission du benzène est observée entre 350 et 650°C avec un maximum d'intensité à 450°C suivi d'une diminution d'intensité jusqu'à 650°C. D'autre part, l'intensité de l'émission augmente avec le nombre de carbone de la ramification sur le cycle benzénique ( $I_{\text{benzène}} < I_{\text{toluène}} < I_{\text{éthylbenzène}} < I_{1\text{-éthyl-2,4-diméthyl-benzène}}$  (sauf pour le 1-éthyl-4-méthyl-benzène)). Ces gaz présentent aussi un maximum d'émission à 450°C. Il faut signaler aussi l'effet des isomères sur l'intensité d'émission : l'ortho, para et méta xylène, présentant deux groupements méthyl sur le cycle benzénique, montrent une intensité moins

importante que l'éthylbenzène. De même le 1-éthyl-2,4-diméthylbenzène présente l'intensité d'émission maximale alors que ses isomères le 2-éthyl-1,4-diméthylbenzène et le 2-buténylbenzène sont des gaz ponctuels émis au maximum de la pyrolyse avec une faible intensité. Ces différentes familles de molécules organiques sont majoritairement émises lors de la pyrolyse du bitume grâce à des réactions de craquage thermique. Des ruptures de chaînes peuvent se produire en bout de chaîne entraînant la production de fragments de petite taille ou bien aléatoirement conduisant à la formation de fragments de petite taille et d'oligomères ainsi qu'une variété d'autres produits chimiques.

La température de début d'émission du  $\text{CO}_2$  reste plus basse que celle des autres espèces gazeuses émises. Son émission débute à  $250^\circ\text{C}$ , augmente et atteint le maximum à  $550^\circ\text{C}$  et diminue après. Ceci est peut-être dû à la scission et au reformage des groupes fonctionnels thermolabiles contenant de l'oxygène (groupes carbonyles et carboxyles) [39], [50].

Un autre gaz émis à des température plus basse est l'eau et présente une intensité importante à  $250^\circ\text{C}$  (début de la pyrolyse) et donc induit la perte de masse observée au début de la pyrolyse avec l'émission du  $\text{CO}_2$ . L'évolution de la vapeur d'eau montre plusieurs étapes de dégagement au cours du temps avec un maximum d'intensité à  $500^\circ\text{C}$ . Le processus de formation de  $\text{H}_2\text{O}$  peut correspondre à l'évaporation de l'eau, la formation de volatils primaires et la réticulation d'hydrocarbures [38], [39].

Des composés soufrés sont aussi émis lors de la pyrolyse du bitume tels que le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  et le disulfure de carbone  $\text{CS}_2$ . Le dioxyde de soufre est émis entre  $300$  et  $650^\circ\text{C}$  et, atteint son maximum d'émission à  $450^\circ\text{C}$ . Le  $\text{CS}_2$  est émis faiblement entre et  $400$  et  $500^\circ\text{C}$ . Ce résultat est cohérent avec la littérature qui décrit aussi une faible émission des composés soufrés comme le dioxyde de soufre, le sulfure d'hydrogène et le sulfure de carbonyle [34], [38].

## 1.4 Détermination de l'énergie d'activation de la pyrolyse du bitume pur

Plusieurs méthodes cinétiques sont utilisées dans cette section afin de calculer l'énergie d'activation et de comparer les valeurs obtenues par les différentes méthodes entre elles.

### 1.4.1 Méthode de Kissinger

La méthode de Kissinger (voir chapitre 2 section 3.1) a été appliquée sur les données obtenues par ATG et ATD pour l'échantillon de bitume, en utilisant la température  $T_p$  de l'extremum du pic de DTG et de l'ATD. Les températures  $T_p$ , obtenues suite à des essais menés à des vitesses de chauffe comprises entre  $1$  et  $25^\circ\text{C}/\text{min}$  sont fournies dans le Tableau 7. Les valeurs de  $T_p$  de l'extremum du pic de l'ATD pour les vitesses de  $1$  et  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  ne sont pas enregistrées étant donné la difficulté de l'observation du pic à faible vitesse de chauffe.

Deux essais à 5°C/min avec deux débits de N<sub>2</sub> (50 et 100 mL/min) sont présentés, le but initial étant d'étudier l'influence du débit de N<sub>2</sub> sur les courbes TG-ATD. Les valeurs de température T<sub>p</sub> suggèrent que la variation de débit de N<sub>2</sub> ne présente pas d'influence significative sur les thermogrammes obtenus.

Tableau 7 : Température du pic de DTG et ATD du bitume à différentes vitesses de chauffe, sous N<sub>2</sub>

Vitesse de chauffe (°C/min)	T <sub>p</sub> DTG (°C)	T <sub>p</sub> ATD (°C)
1	422 ± 2	-
2	434 ± 2	-
5 (N <sub>2</sub> 50 mL/min)	450 ± 2	448 ± 2
5 (N <sub>2</sub> 100 mL/min)	450 ± 2	450 ± 2
10	463 ± 1	463 ± 2
25	482,6 ± 0,5	480 ± 2

La représentation de  $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = f(T_p^{-1})$  (Figure 37) pour les données obtenues par ATG et ATD met en évidence une relation linéaire avec des valeurs de r<sup>2</sup> proche de 1 (voir Tableau 8).

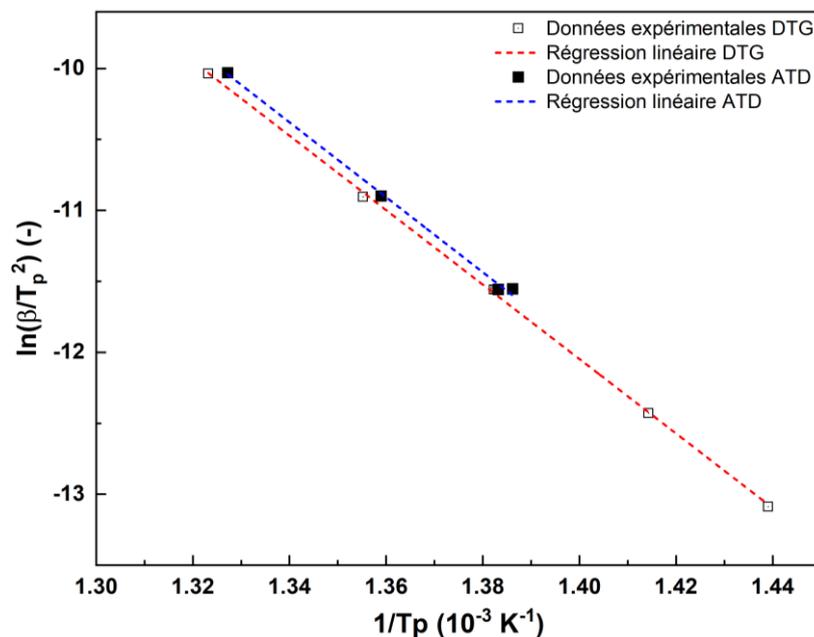


Figure 37 : Représentation de Kissinger des pics de DTG et ATD associés à la pyrolyse du bitume sous N<sub>2</sub>

Les valeurs du coefficient de corrélation r<sup>2</sup>, de l'énergie d'activation E et du facteur pré-exponentiel A (issu de la loi d'Arrhénius) sont présentées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Grandeurs extraites suite à l'exploitation des courbes de TG et ATD de la pyrolyse du bitume par la méthode de Kissinger à différentes vitesses de chauffe, sous N<sub>2</sub>

<b>Kissinger</b>	<b>r<sup>2</sup></b>	<b>E (kJ/mol)</b>	<b>A (min<sup>-1</sup>)</b>
DTG	0,99927	218 ± 5	(1,55 ± 0,07) × 10 <sup>15</sup>
ATD	0,99617	220 ± 8	(1,91 ± 0,17) × 10 <sup>15</sup>

Les valeurs de l'énergie d'activation calculées à partir des températures des pics ATG et ATD sont cohérentes.

Benbouzid *et al.* [36] ont déterminé une énergie d'activation associée à la pyrolyse du bitume égale à 82,57 kJ/mol. Cette valeur est différente de celle obtenue dans le cadre de notre étude, ce qui est attribué à la différence de composition chimique de bitume caractérisé par les auteurs (bitume 40/50) ainsi qu'à la méthode utilisée pour déterminer l'énergie d'activation (méthode différentielle).

La méthode de Kissinger présente certaines limitations ; l'application de cette méthode en prenant en compte uniquement la température à laquelle intervient le maximum de vitesse de perte de masse conduit à simplifier la description thermochimique du bitume, en considérant que celle-ci se déroule en une seule étape globale.

#### 1.4.2 Comparaison méthodes de Friedman et NLN

Les autres méthodes cinétiques utilisées pour déterminer l'énergie d'activation effective  $E_{\alpha}$  à partir des données TG sont les méthodes de Friedman et NLN (chapitre 2 sections 3.2 et 3.3). L'évolution de  $E_{\alpha}$  en fonction du degré de conversion  $\alpha$  est donnée dans la Figure 38 où les barres d'erreur sont représentées par des zones ombrées. On constate que les deux méthodes conduisent à des résultats cohérents. La variation de  $E_{\alpha}(\alpha)$  de 115 à 260 kJ/mol montre que le mécanisme de dégradation thermique du bitume est cinétiquement complexe [100].

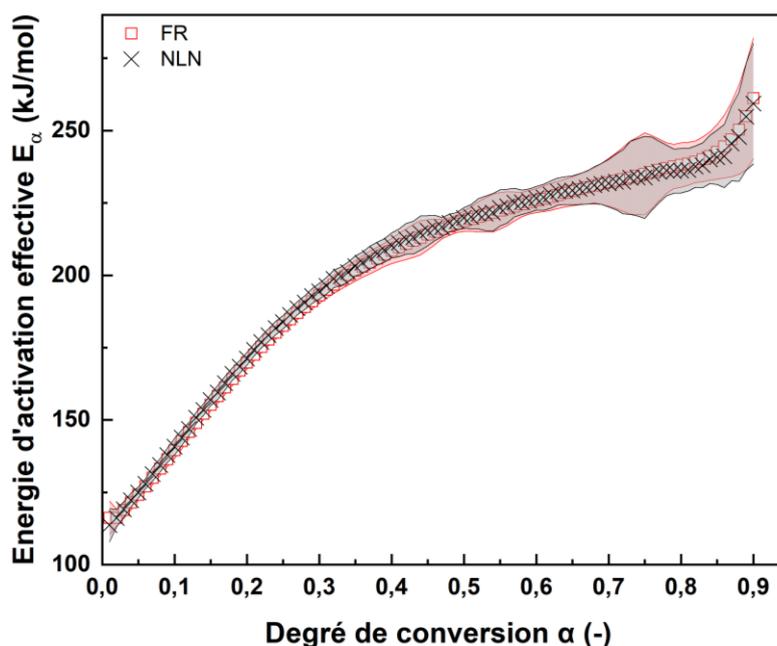


Figure 38 : Dépendance de l'énergie d'activation effective ( $E_{\alpha}$ ) avec le degré de conversion ( $\alpha$ ) et les barres d'erreur correspondantes pour la pyrolyse du bitume. Carrés rouges :  $E_{\alpha}$  méthode FR, croix noires : méthode NLN

La tendance monotone croissante observée de  $E_{\alpha}(\alpha)$  suggère qu'à mesure que la réaction de pyrolyse progresse, les matériaux restants deviennent plus difficiles à décomposer et demandent plus d'énergie [100], [129]. Lorsque  $\alpha$  atteint 0,3, un changement de pente croissante est observé. Ceci peut être attribué au changement des phénomènes d'évènements thermiques, de la volatilisation au craquage thermique, ce dernier nécessitant plus d'énergie [42]. L'étude cinétique sur la pyrolyse non isotherme du bitume de sable pétrolifère fourni par Athabasca, Canada, en utilisant la méthode isoconversionnelle différentielle de Friedman [129] montre une tendance similaire de  $E_{\alpha}(\alpha)$ . Dans leur étude,  $E_{\alpha}$  varie de 57,3 à 197,2 kJ/mol lorsque  $\alpha$  augmente de 0,05 à 0,90. Ces valeurs diffèrent de celles obtenues dans notre étude ce qui peut s'expliquer par la différence de la nature et de l'origine du bitume. Les auteurs de cette étude expliquent le changement de pente de la variation de l'énergie d'activation par un changement des réactions dominantes : ainsi, il y aurait une transition de la volatilisation des maltènes au craquage thermique des fractions de maltènes résiduelles et des asphaltènes. Liu *et al.* [130] ont également étudié la pyrolyse non isotherme d'un bitume de distillation directe. L'énergie d'activation effective de la pyrolyse du bitume a été estimée en utilisant une méthode « model free » intégrale basée sur les données expérimentales de l'ATG. Les résultats ont également montré une tendance similaire croissante de  $E_{\alpha}(\alpha)$ ,  $E_{\alpha}$  variant de 100 à 220 kJ/mol lorsque  $\alpha$  augmente de 0,1 à 0,85. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs  $E_{\alpha}$  obtenues dans notre étude, suggérant un comportement thermique similaire entre les deux bitumes.

En utilisant la méthode de Kissinger, l'énergie d'activation  $E$  a été déterminée comme étant de  $219 \pm 5$  kJ/mol, sur la base de l'extremum des pics DTG ce qui correspondent à des valeurs de  $\alpha$

comprises entre 0,61 et 0,69. Pour les mêmes degrés de conversion, les méthodes Friedman et NLN conduisent à des valeurs d'énergie d'activation isoconversionnelles comprises entre  $226 \pm 5$  et  $232 \pm 7$  kJ/mol, et  $227 \pm 5$  et  $232 \pm 7$  kJ/mol respectivement.. Les valeurs d'énergie d'activation ainsi obtenues par les méthodes Kissinger, Friedman et NLN sont cohérentes.

La méthode de Kissinger permet de déterminer une énergie d'activation effective sur une gamme restreinte de degré de conversion, alors que les méthodes isoconversionnelles permettent de déterminer cette  $E_\alpha$  sur une gamme plus large de  $\alpha$ . Ceci est particulièrement important pour le bitume, car ce matériau présente un comportement cinétique complexe qui doit être pris en compte lors de la détermination des mécanismes réactionnels.

### 1.5 Analyse du résidu par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Au cours de l'analyse thermogravimétrique du bitume pur sous diazote, un plateau est atteint vers les 500°C. Le résidu solide obtenu après traitement thermique (à 500°C) a été analysé par FT-IR. La Figure 39 présente les spectres infrarouges du bitume 70/100 avant et après traitement thermique (TT).

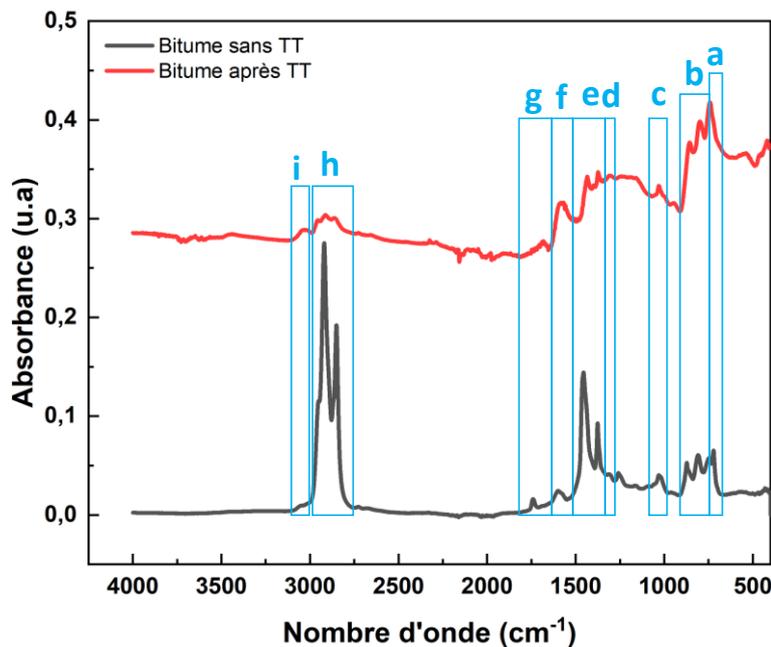


Figure 39 : Spectre infrarouge du bitume 70/100 avant et après traitement thermique (500°C)

Avant traitement thermique (TT) le bitume présente les bandes suivantes [26], [131] :

- a)  $690 \text{ cm}^{-1} < \nu < 730 \text{ cm}^{-1}$  : enchainement au moins égaux à 4  $\text{CH}_2$
- b)  $730 \text{ cm}^{-1} < \nu < 910 \text{ cm}^{-1}$  : déformation C-H aromatiques
- c)  $975 \text{ cm}^{-1} < \nu < 1050 \text{ cm}^{-1}$  : élongation S=O
- d)  $1270 \text{ cm}^{-1} < \nu < 1320 \text{ cm}^{-1}$  : élongation O=S=O

- e)  $1320\text{ cm}^{-1} < \nu < 1500\text{ cm}^{-1}$  : déformation C-H aliphatiques
- f)  $1590\text{ cm}^{-1} < \nu < 1620\text{ cm}^{-1}$  : élongation C=C aromatiques
- g)  $1640\text{ cm}^{-1} < \nu < 1800\text{ cm}^{-1}$  : élongation C=O
- h)  $2780\text{ cm}^{-1} < \nu < 3000\text{ cm}^{-1}$  : élongation C-H aliphatiques
- i)  $3000\text{ cm}^{-1} < \nu < 3100\text{ cm}^{-1}$  : élongation C-H aromatiques

L'interprétation du spectre FT-IR après traitement thermique à 500°C montre que :

- les enchainements au moins égaux à 4 CH<sub>2</sub> ne sont plus observés (région a),
- l'intensité des pics C-H aliphatiques présente une diminution considérable pour les régions e ( $1320\text{ cm}^{-1} < \nu < 1500\text{ cm}^{-1}$ ) et h ( $2780\text{ cm}^{-1} < \nu < 3000\text{ cm}^{-1}$ ),
- les liaisons C=C sont maintenue à 500 °C (régions f) avec l'augmentation de l'intensité des pics C=C aromatiques,
- l'intensité des bandes C=O diminue après traitement thermique. Ce résultat peut être expliqué par la présence de réaction de scission, de décarboxylation et de reformage des groupes fonctionnels thermolabiles contenant de l'oxygène (groupes carbonyles et carboxyles) [39], [50].
- les liaisons C-H aromatiques sont toujours observées après traitement thermique (région b et i).

Le résidu final obtenu après traitement thermique est le coke, qui provient de la réaction de réticulation et de cyclisation qui impliquent l'aromatisation et la condensation des structures. Cela peut finalement expliquer la persistance de certaines liaisons surtout les liaisons C=C et C-H aromatiques.

## **2. Comportement du bitume pur sous atmosphère oxydante (air)**

Dans cette partie, le bitume pur a été analysé sous air. Tout d'abord, les résultats montrant l'effet de changement de vitesse de chauffe sur les courbes d'analyses thermiques seront présentés, suivis d'une description détaillée de l'effet de changement du débit d'air sur le comportement thermique du bitume.

### **2.1 Influence de la vitesse de chauffe sur le comportement thermique du bitume**

#### **2.1.1 Analyse thermogravimétrique**

La Figure 40 présente la vitesse de perte de masse du bitume pur à 10°C/min sous air, où quatre pertes de masse sont mises en évidence.

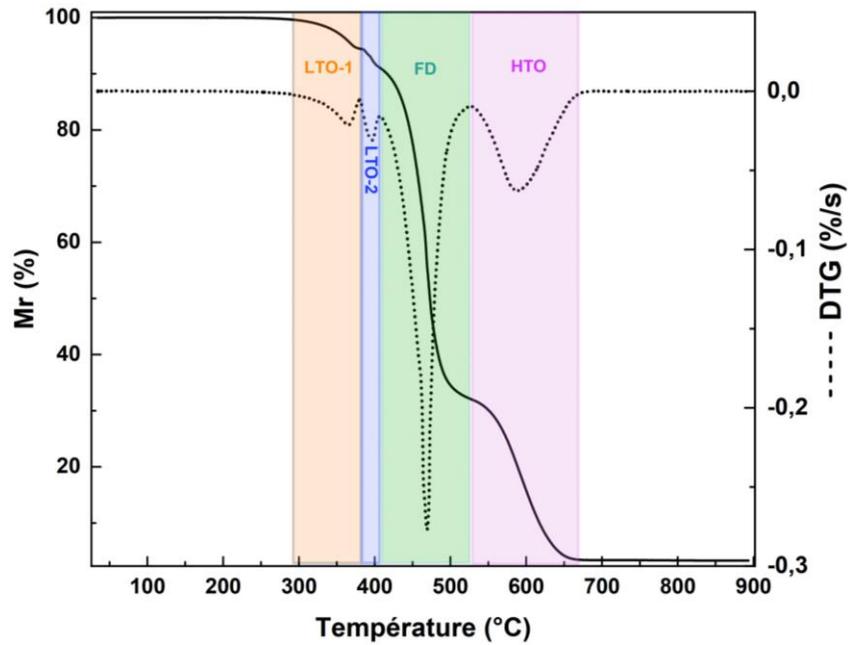


Figure 40 : Courbes de TG et DTG du bitume à 10°C/min, sous air

Chacune de ces pertes de masse est attribuée à une étape de décomposition thermique du bitume [46], [57], [58].

Les deux premières pertes de masse, nommées LTO-1 et LTO-2, correspondent à l'étape d'oxydation à basse température (Low Temperature Oxidation (LTO)), où se déroule l'oxydation des fractions de faibles masses moléculaires [52], [59].

La troisième perte de masse correspond à une étape de craquage thermique (Fuel Deposition (FD)) des espèces de poids moléculaires élevés, certaines d'entre elles ayant pu être formées au sein de la région LTO. La perte de masse associée à cette étape est due à la rupture des liaisons C-C et C-hétéroatomes, à la rupture des chaînes latérales alkyles reliées aux composés aliphatiques et aromatiques, ainsi qu'à la déshydrogénation de fractions aromatiques [32], [59]. Ces réactions conduisent à la formation d'un résidu riche en carbone, le coke [43].

La quatrième perte de masse correspond à l'étape d'oxydation à haute température (High Temperature Oxidation (HTO)), où les fractions résiduelles du bitume et le coke produit au cours de l'étape FD sont oxydés (combustion), ce qui génère une quantité de chaleur importante et conduit à la formation d'espèces comme le CO<sub>2</sub>, le CO et H<sub>2</sub>O [53], [68].

Les courbes d'analyses thermogravimétriques (TG et DTG), obtenues suite à la caractérisation du bitume à différentes vitesses de chauffe, sont présentées en Figure 41. Ces essais ont été réalisés à des vitesses de chauffe de 1, 2, 5, 10 et 25°C/min, sous un flux d'air à un débit de 50 mL/min.

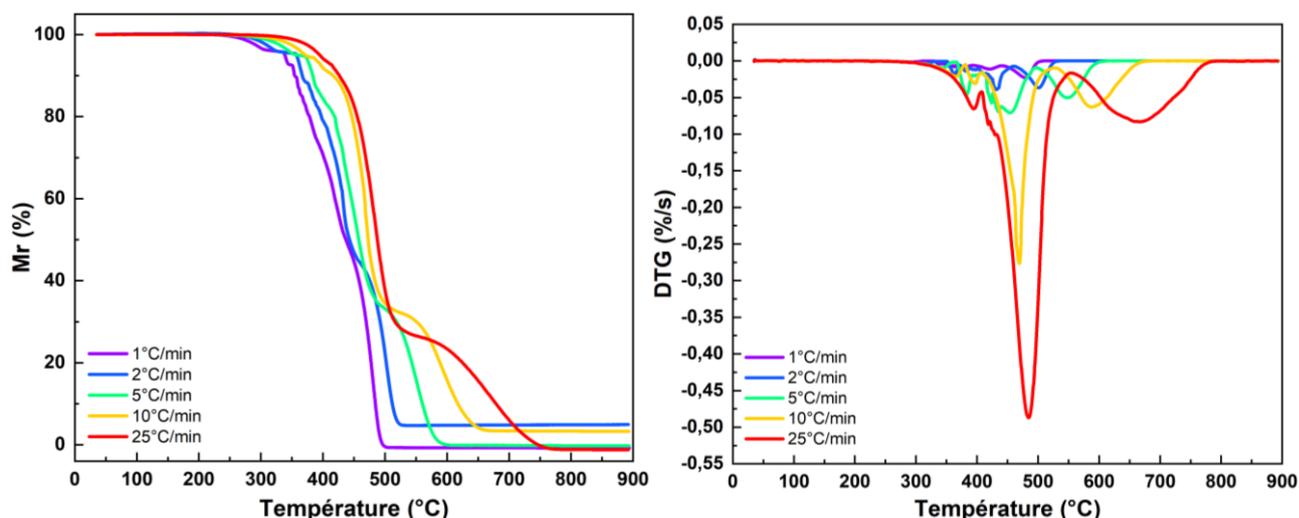


Figure 41 : Courbes TG et DTG du bitume à différentes vitesses de chauffe, sous air

Les courbes de TG et de DTG présentent des profils différents de ceux observés pour le bitume caractérisé sous  $N_2$ . En effet, la perte de masse finale est d'environ 100%, quelle que soit la vitesse de chauffe utilisée pour réaliser l'analyse thermique. L'atteinte d'un palier à une perte de masse d'environ 95% pour les essais réalisés à 2 et 10°C/min est attribuée à une erreur expérimentale de l'ordre de l'incertitude expérimentale, qui a été estimée à 4% sur la base des essais de répétabilité menés pour le bitume pur sous  $N_2$ . De plus, quatre événements distincts peuvent être identifiés sur les profils de pertes de masse comme déjà mentionné.

L'augmentation de la vitesse de chauffe conduit à un décalage des profils de TG et de DTG vers températures plus élevées. Les profils de DTG indiquent que la troisième perte de masse qui appartient à l'étape FD présente la vitesse de perte de masse la plus importante. Ces résultats sont cohérents avec plusieurs travaux expérimentaux [45], [60] qui montrent une vitesse de perte de masse importante pour cette étape, expliquant par la suite que des réactions de craquage thermique sont prépondérantes et ont lieu à partir du résidu LTO. Il faut aussi signaler que la majorité des pétroles bruts ainsi que les bitumes lorsqu'ils sont sollicités sous air, mettent en évidence trois étapes distinctes : LTO, FD et HTO [46], [53]–[58]. Dans le cas présent, nous avons remarqué que dans la gamme de température associée à la phase LTO, on trouve deux pertes de masse nommées LTO- 1 et LTO-2, qui sont associées à l'oxydation de différentes fractions de faibles poids moléculaires.

Le Tableau 9 présente les différentes grandeurs issues de l'ATG pour chaque perte de masse et pour chaque vitesse de chauffe.

Tableau 9 : Grandeurs extraites suite à l'exploitation des courbes de TG du bitume à différentes vitesses de chauffe, sous air

Étape	Vitesse de chauffe (°C/min)	Région (°C)	Perte de masse (%)	T <sub>p</sub> DTG (°C)	$\alpha$ T <sub>p</sub> DTG
<b>LTO-1</b>	1	230 – 314	3,8	285	0,019
	2	241 – 344	5,0	316	0,033
	5	255 – 360	5,5	344	0,041
	10	293 – 378	5,1	363	0,041
	25	300 – 392	4,4	381	0,031
<b>LTO-2</b>	1	314 – 389	21,5	369	0,163
	2	344 – 380	10,0	363	0,083
	5	360 – 405	13,8	388	0,132
	10	378 – 407	3,9	396	0,076
	25	392 – 418	3,7	405	0,064
<b>FD</b>	1	389 – 435	23,8	414	0,361
	2	380 – 468	43,5	432	0,420
	5	405 – 495	45,5	448	0,439
	10	407 – 525	58,5	467	0,411
	25	418 – 546	65,0	473	0,336
<b>HTO</b>	1	435 – 505	50,9	472	0,813
	2	468 – 550	41,5	508	0,829
	5	495 – 607	35,2	542	0,877
	10	525 – 668	32,5	592	0,825
	25	546 – 765	26,9	657	0,862

Le Tableau 9 permet de mettre en évidence une compétition entre les étapes FD et HTO lorsque la vitesse de chauffe varie : la perte de masse associée à l'étape FD augmente au détriment de celle associée à l'étape HTO, lorsque la vitesse de chauffe augmente (Figure 42).

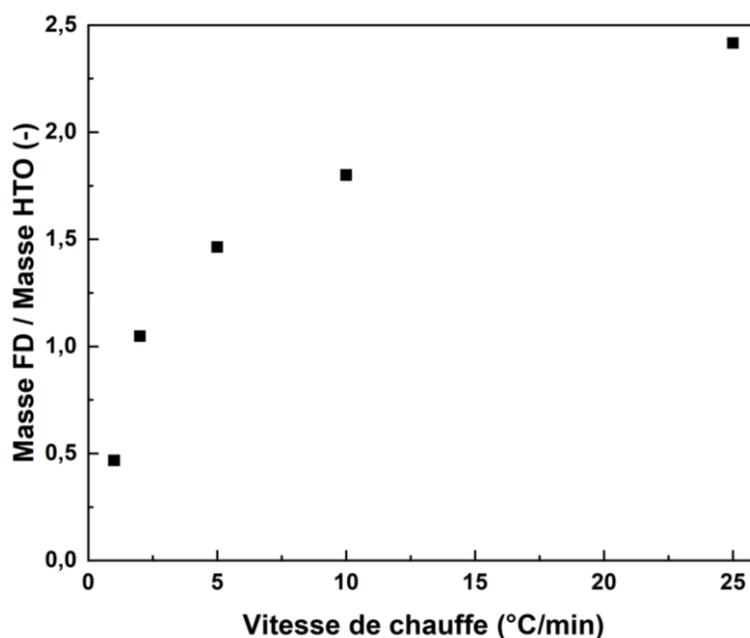


Figure 42 : Rapport des pertes de masses associées aux étapes FD et HTO du bitume sous air en fonction de la vitesse de chauffe

Cette observation est en accord avec des travaux rapportés dans la littérature, menés par analyse thermogravimétrique non isotherme dans un environnement oxydant d'un bitume d'origine nigérienne [56].

On peut noter aussi d'après les résultats du Tableau 9 que la perte de masse de l'étape LTO-2 diminue considérablement en augmentant la vitesse de chauffe. Cette diminution peut être due au fait qu'avec l'augmentation de la vitesse de chauffe, certaines étapes (LTO-2 dans ce cas) n'ont pas le temps de se produire dans cette plage de température. Les pertes de masse associées à ces dégradations pourraient intervenir à plus haute température (dans ce cas dans la FD), et par la suite seront convoluées.

### 2.1.2 Analyse thermique différentielle

La superposition des signaux ATD et DTG obtenus à une vitesse de chauffe de 10°C/min est présentée sur la Figure 43.

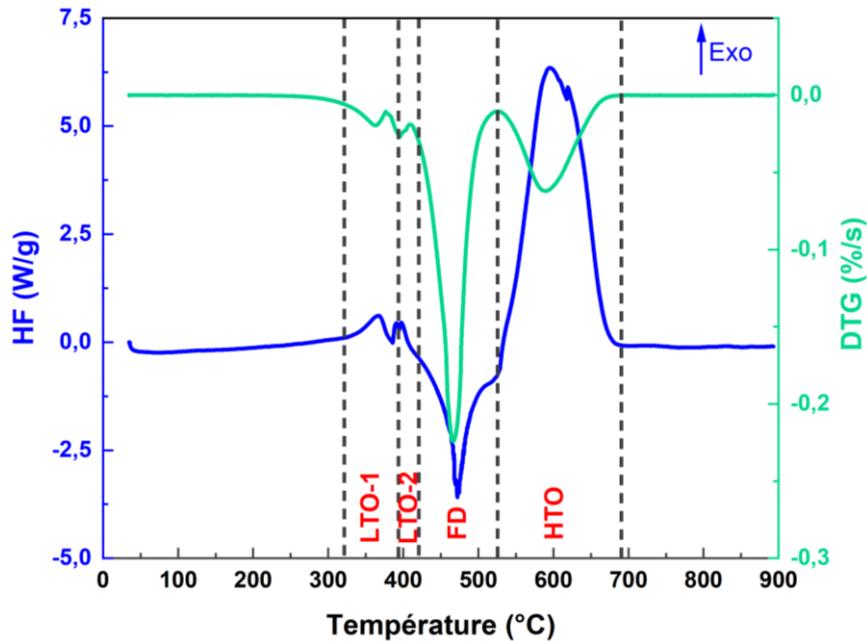


Figure 43 : Courbes ATD et DTG du bitume obtenues à 10°C/min, sous air

Les courbes obtenues par ATD permettent de mettre en évidence que lorsque l'analyse thermique du bitume est réalisée sous air, plusieurs événements exothermiques et un événement endothermique sont observés. La superposition des courbes ATD couplées à celles de la DTG montre que les pertes de masse sont concomitantes aux phénomènes thermiques observés par ATD :

- les deux premières pertes de masse (étape LTO) sont associées à des phénomènes exothermiques qui résultent de l'oxydation des fractions de faible masse moléculaire ;
- la troisième perte de masse (étape FD) est associée à un pic endothermique qui résulte du craquage thermique des molécules de poids moléculaire élevé ;
- la dernière perte de masse (étape HTO) est associée à un pic exothermique, lié à l'oxydation des fractions restantes du bitume et du coke (réaction de combustion).

Lorsqu'il est sollicité thermiquement en présence d'un oxydant, le bitume est donc soumis à des réactions d'oxydation exothermiques, ou réactions de combustion.

Après avoir démontré la concomitance des phénomènes thermiques lors de l'analyse thermique du bitume sous air par ATG et ATD, l'effet de la variation de la vitesse de chauffe sera détaillé afin d'accéder aux paramètres thermocinétiques.

La Figure 44 présente les courbes d'ATD du bitume sous air (50 mL/min) à différentes vitesses de chauffe.

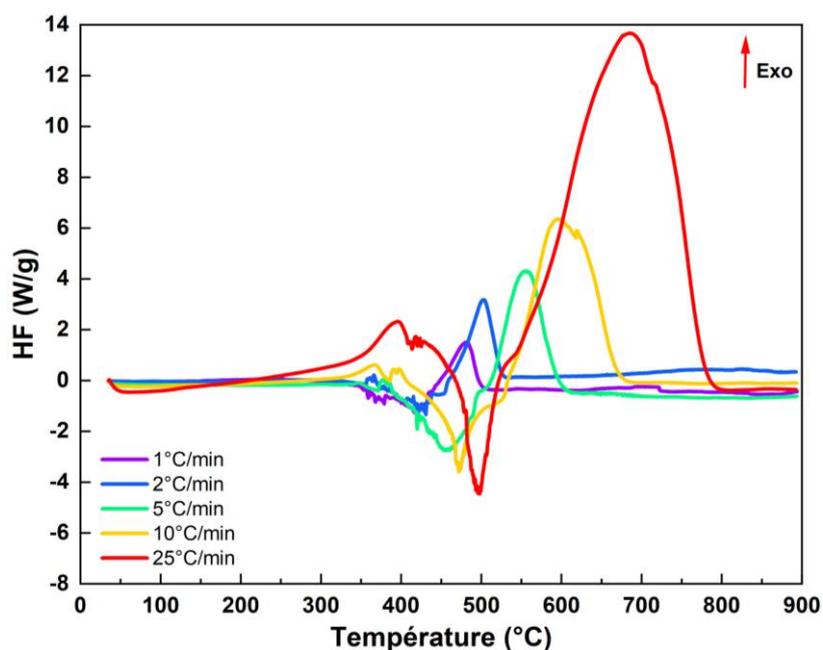


Figure 44 : Courbes ATD du bitume à différentes vitesses de chauffe, sous air

Les courbes obtenues par ATD mettent en évidence 3 événements exothermiques et un événement endothermique observés quelle que soit la vitesse de chauffe appliquée. On note aussi que les extrema des pics observés par ATD se décalent à une température plus élevée lorsque la vitesse de chauffe augmente.

Le traitement des courbes thermiques différentielles permet de déterminer différentes grandeurs pour chaque événement thermique (endothermique et exothermique) observé par ATD :

- la température associée à l'extremum du pic lors de l'analyse ATD  $T_p$  ATD,
- l'énergie en J/g de chaque événement considérée (en J/g).

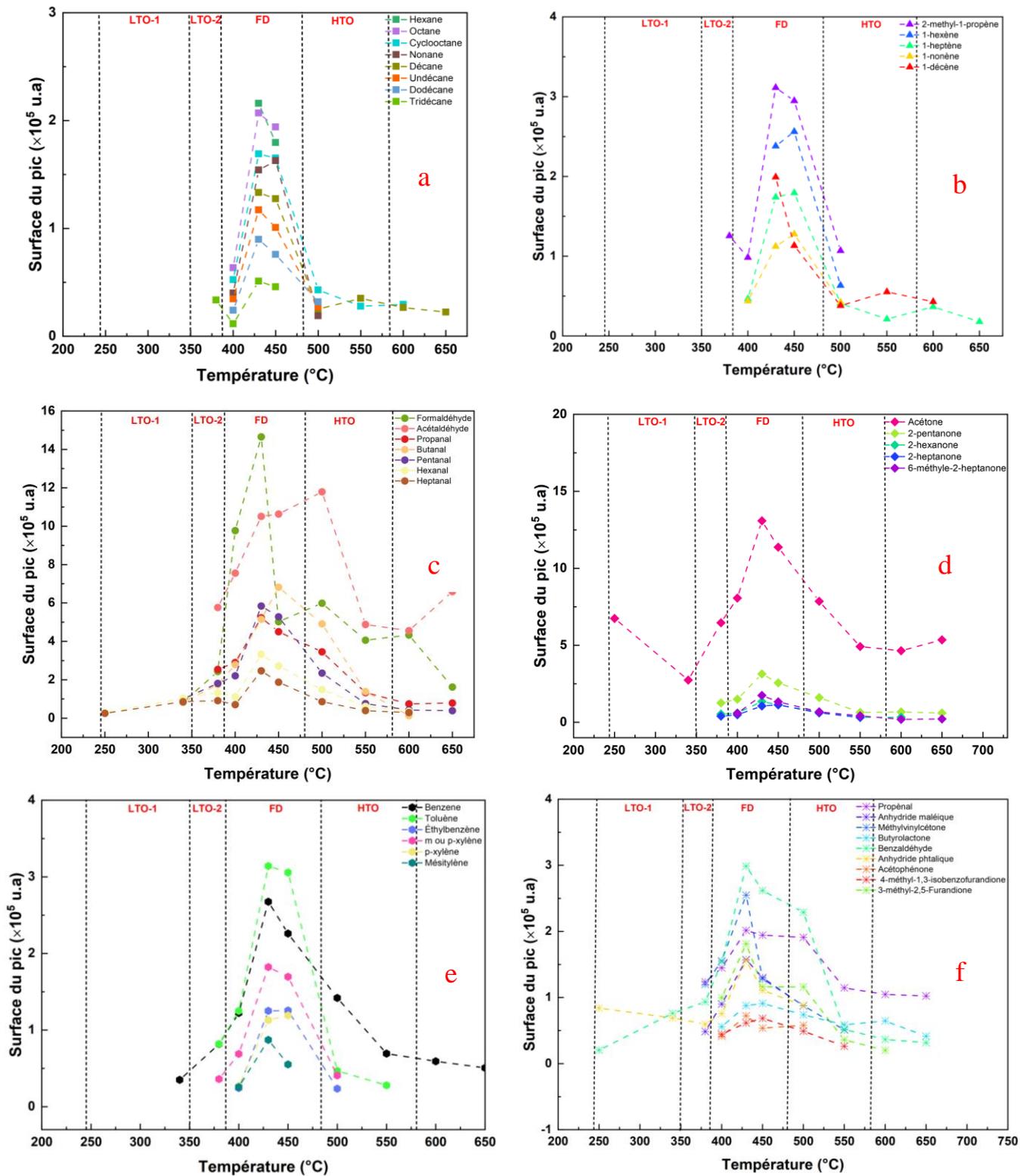
Le Tableau 10 présente ces différentes grandeurs pour chaque perte de masse et pour chaque vitesse de chauffe. Les valeurs des énergies sont liées à des incertitudes expérimentales, provenant de la convolution des étapes en augmentant la vitesse de chauffe et rendant l'intégration délicate. L'objectif ici est surtout d'obtenir un ordre de grandeur sur les valeurs des énergies dégagées ou bien absorbées.

Tableau 10 : Grandeurs extraites suite à l'exploitation des courbes de l'ATD du bitume à différentes vitesses de chauffe, sous air

Étape	Vitesse de chauffe (°C/min)	Énergie pic (J/g)	T <sub>p</sub> ATD (°C)	T <sub>p</sub> DTG (°C)
<b>LTO-1</b>	1	124	296	285
	2	162	304	316
	5	130	347	344
	10	117	367	363
	25	-	395	381
<b>LTO-2</b>	1	28	386	369
	2	111	364	363
	5	83	383	388
	10	48	395	396
	25	-	428	405
<b>FD</b>	1	1311	418	414
	2	1565	438	432
	5	1350	444	448
	10	615	472	467
	25	566	495	473
<b>HTO</b>	1	3840	480	472
	2	2826	509	508
	5	2970	553	542
	10	3612	596	592
	25	4514	686	657

### 2.1.3 Analyse des gaz émis par GC-MS

Dans la Figure 45 sont présentées les différentes familles chimiques émises lors de l'oxydation du bitume. On distingue des alcanes, alcènes, aldéhydes, cétones, composés benzéniques, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, des composés soufrés et des gaz contenant plusieurs fonctions chimiques.



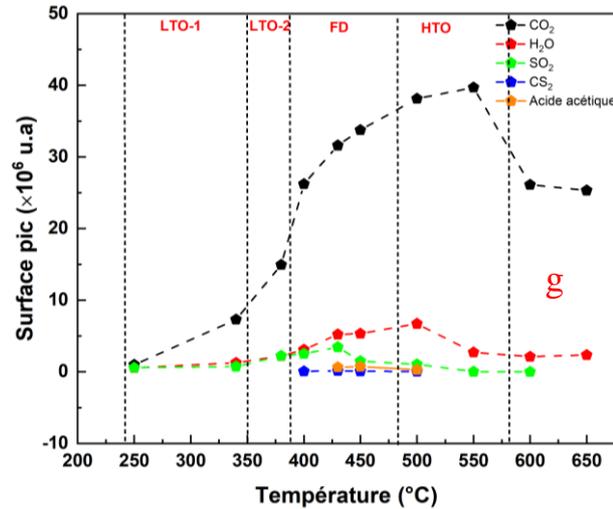


Figure 45 : Espèces gazeuses détectées lors de l'analyse ATG-DSC/IST/GC-MS du bitume à 5°C/min sous air en fonction de la température : a) alcanes, b) alcènes, c) aldéhydes, d) cétones, e) composés benzéniques, f) plusieurs fonctions chimiques, g) autres

Les alcanes sont émis majoritairement à partir de 400°C, donc lors de l'étape FD, avec une tendance en cloche et une intensité maximale d'émission vers les 450°C. Ce comportement est aussi observable lors de la pyrolyse du bitume sous N<sub>2</sub> avec une intensité maximale d'émission des alcanes à la vitesse maximale de perte de masse (450°C). Ceci montre que les réactions ayant lieu à la FD et lors de la pyrolyse du bitume amènent à la formation de molécules de nature similaire et correspondent à des réactions de scission et de craquage thermique. Par ailleurs, les alcanes sont émis à partir du nombre d'atome de carbone "n" égal à 4, avec une diminution de l'intensité d'émission de ces alcanes suite à l'augmentation du nombre d'atomes de carbone. L'intensité d'émission de ces alcanes diminue dans l'étape HTO, liée à l'oxydation de ces fractions à plus haute température.

Une émission moins importante des alcènes est observée pour le bitume sollicité sous air, en comparaison aux résultats obtenus lors d'un chauffage sous azote. Par contre, l'intensité maximale d'émission est observée lors de l'étape FD, et est suivie d'une diminution dans l'étape HTO. Il faut signaler que le 2-méthyl-1-propène est le gaz le plus émis lors de l'étape FD du bitume sous air et la pyrolyse du bitume sous N<sub>2</sub>.

La diminution de l'intensité d'émission observée dans le cas des alcanes et des alcènes lors de l'oxydation du bitume par rapport à celle du bitume sous N<sub>2</sub> est probablement dû à l'oxydation des fractions de faible masse moléculaire lors des étapes LTO-1 et LTO-2 [52], [59].

La température de début d'émission des aldéhydes (250°C) est plus basse que celle observée pour les alcanes et alcènes. Certains aldéhydes tels que le propanal, butanal, pentanal, hexanal et l'heptanal sont émis pendant toutes les étapes correspondant à l'oxydation du bitume avec le maximum d'émission observé dans l'étape FD. Globalement, plus le nombre de carbone dans l'aldéhyde augmente, moins ces gaz seront émis. On compte aussi une émission importante du formaldéhyde (dans l'étape FD) et de l'acétaldéhyde (lors de l'étape HTO). L'émission des aldéhydes diminue de l'étape FD à l'étape HTO

mais leurs intensités dans l'étape HTO est importante par rapport aux alcanes et alcènes. Ce résultat montre ainsi que certains gaz formés lors de l'étape FD (résidu de la LTO comme des hydrocarbures) sont oxydés et peuvent par la suite formés des aldéhydes émis à l'étape HTO.

Les cétones comme dans le cas des aldéhydes, sont aussi émises à partir de l'étape LTO-1 (uniquement l'acétone émis à la LTO-1). Leur maximum d'émission est enregistré dans l'étape FD suivi d'une diminution de l'intensité dans l'étape HTO. Par contre l'intensité de l'émission des aldéhydes est plus grande que celle des cétones mais finalement l'aire des pics est plus important pour les aldéhydes et les cétones que pour les alcanes et alcènes vu les différentes étapes oxydatives présentes dans ce cas.

L'émission des aldéhydes et des cétones dans l'étape LTO est déjà mise en évidence dans la littérature où les hydroperoxydes formés par des réactions d'addition d'oxygène subissent des réactions d'isomérisation et de décomposition, et conduisent à la formation de produits oxydés variés, tels que H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO et des molécules organiques plus complexes (alcools, cétones, acides carboxyliques, aldéhydes...) [52], [53], [59].

Quant aux groupes benzéniques, en général la plupart de ces gaz sont émis entre 400 et 500°C comme dans le cas du bitume sous N<sub>2</sub>. Le benzène est émis tout au long de l'oxydation du bitume et en quantité plus importante que lors de la décomposition du bitume sous N<sub>2</sub>. Par contre, le toluène est le gaz le plus émis avec un maximum d'émission dans l'étape FD. L'éthylbenzène est émis entre 400 et 500°C comme dans le cas du bitume sous N<sub>2</sub> mais en quantité moins importante. On peut remarquer aussi qu'en augmentant le nombre de carbone sur la ramification du cycle benzénique, l'intensité de l'émission de ces gaz diminue. Une des hypothèses qui peut expliquer cette tendance est que les gaz substitués tel que le mésitylène, peuvent subir des réactions de scission à haute température de ses substituants (1,2 ou 3 groupements méthyl) et par la suite peuvent former des gaz avec moins de substituants tels que l'éthylbenzène, le toluène ou bien le benzène.

On trouve des espèces volatiles comprenant plusieurs familles chimiques émises lors de l'oxydation du bitume avec un maximum d'émission dans l'étape FD, responsable des réactions de craquage thermique. Parmi eux, le benzaldéhyde, dont l'émission augmente à partir de la LTO-1 et avec un pic d'émission dans l'étape FD à 430°C, suivi d'une diminution de l'intensité dans l'étape HTO. C'est une espèce qui peut provenir par exemple de la rupture des liaisons chimiques des hétéroatomes et des groupes actifs.

L'émission du CO<sub>2</sub> présente une allure croissante tout au long de l'oxydation avec un maximum atteint dans l'étape HTO à 550°C suivi d'une diminution. Les émissions enregistrées dans les étapes LTO- 1 et LTO-2 sont dues aux réactions d'isomérisation et de décomposition des hydroperoxydes et la décarboxylation du groupe carboxylique pour générer du CO<sub>2</sub> [53], [61]. L'émission du CO<sub>2</sub> pour l'étape FD augmente avec la température. Ceci peut-être dû à des réactions de condensation impliquées dans la région FD formant ainsi le coke [68]. Le maximum d'émission est observé dans l'étape HTO, due à

l'oxydation du coke et des fragments résiduels de l'étape FD formant une quantité importante de CO<sub>2</sub>. En comparant l'émission globale du CO<sub>2</sub> lors de l'analyse thermique du bitume pur sous N<sub>2</sub> et sous air, on trouve des intensités d'émission beaucoup plus importantes dans le cas du bitume sous air. Ceci est dû au rôle apporté par l'oxygène de l'air pour réaliser les réactions d'oxydation des espèces du bitume formant ainsi une quantité importante de CO<sub>2</sub>.

Un autre gaz émis à des températures plus basses et tout au long de l'oxydation du bitume est l'eau et présente une intensité importante à 550°C (étape HTO). L'évolution de la vapeur d'eau dans l'étape LTO-1 et LTO-2 est due aux réactions de décomposition des hydroperoxydes. Cette émission augmente dans l'étape FD due aux réactions de condensation et de réticulation. Enfin, le maximum d'émission observée dans l'étape HTO est dû à l'oxydation du coke et des fractions résiduelles de l'étape FD.

Des composés soufrés sont aussi émis comme dans le cas du bitume sous N<sub>2</sub> tels que le dioxyde de soufre SO<sub>2</sub> et le disulfure de carbone CS<sub>2</sub>. Le dioxyde de soufre est émis entre 250 et 600°C, atteignant son maximum d'émission dans l'étape FD. Tandis que CS<sub>2</sub> est faiblement émis entre 400 et 500°C. Ce résultat est cohérent avec la littérature qui décrit aussi une faible émission des composés soufrés comme le dioxyde de soufre, le sulfure d'hydrogène et le disulfure de carbone [34], [38]. L'émission de ces composés soufrés est due à la décomposition du soufre organique présent dans le bitume [38]. Enfin de l'acide acétique est émis entre 400 et 500°C.

## **2.1.4 Détermination de l'énergie d'activation de la combustion du bitume pur**

### **2.1.4.1 Méthode de Kissinger**

Les énergies d'activation des différentes étapes (LTO-1, LTO-2, FD et HTO) lors de la décomposition thermique du bitume sous air sont déterminées au moyen de la méthode de Kissinger, présentée en section 3.1. Celle-ci est appliquée en utilisant les extrema des pics de DTG et de l'ATD, T<sub>p</sub>, associés aux différentes étapes, obtenus à différentes vitesses de chauffe, sous air (50 mL/min) (Figure 46). Les valeurs des énergies d'activation, du facteur pré-exponentiel et du coefficient de corrélation r<sup>2</sup> sont répertoriés dans le Tableau 11. Les résultats montrent que les valeurs de l'énergie d'activation calculées à partir des températures des pics DTG et ATD sont cohérentes.

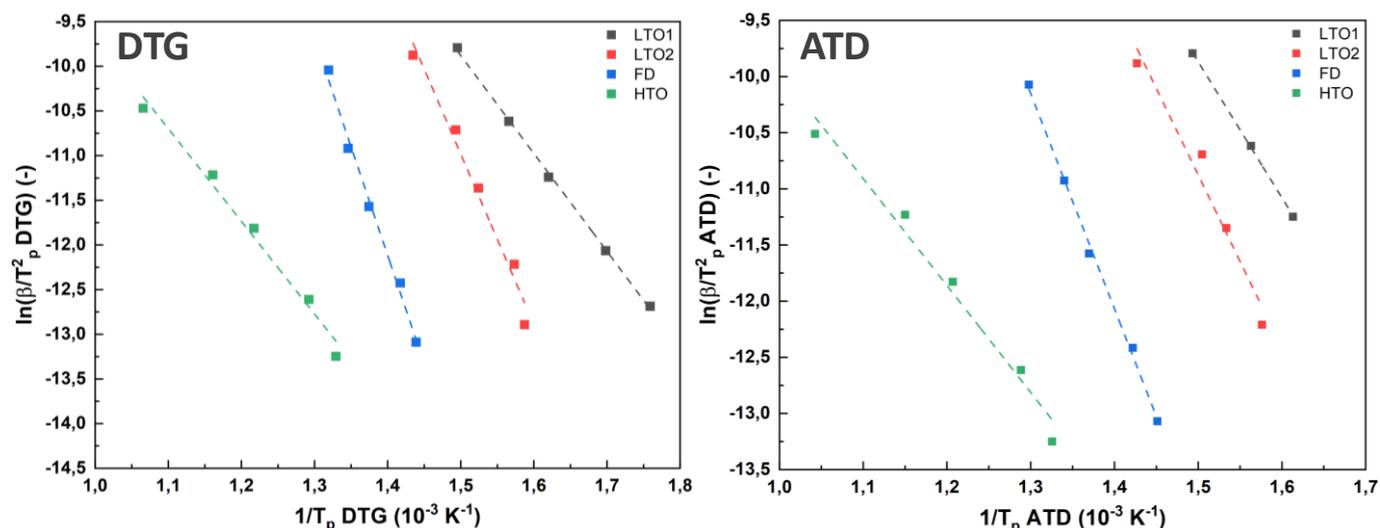


Figure 46 : Représentation de Kissinger des pics de DTG et ATD des différentes étapes associées à la combustion du bitume sous air

Tableau 11 : Grandeurs extraites suite à l'exploitation des courbes de TG et ATD de l'oxydation du bitume par la méthode de Kissinger à différentes vitesses de chauffe, sous air

Méthode	Données extraites	LTO-1	LTO-2	FD	HTO
DTG	$E$ (kJ/mol)	$91 \pm 3$	$158 \pm 28$	$202 \pm 21$	$86 \pm 13$
	$r^2$	0,99877	0,96906	0,98971	0,97922
	A	$(8 \pm 1) \times 10^6$	$(8 \pm 4) \times 10^{11}$	$(8 \pm 3) \times 10^{13}$	$(2 \pm 6) \times 10^4$
ATD	$E$ (kJ/mol)	$101 \pm 3$	$128 \pm 36$	$159 \pm 9$	$79 \pm 14$
	$r^2$	0,99947	0,94428	0,99654	0,97143
	A	$(5 \pm 1) \times 10^7$	$(3 \pm 2) \times 10^9$	$(5 \pm 1) \times 10^{10}$	$(6 \pm 17) \times 10^3$

Ces valeurs d'énergie d'activation ne peuvent être directement comparées à celles de la littérature, où une unique étape LTO a été mise en évidence (alors que deux étapes LTO ont été observées dans notre étude), avec une énergie d'activation associée comprise entre 6,9 et 8,9 kJ/mol (valeurs déterminées par différentes approches), pour un pétrole brut provenant de Turquie [132]. Il est important de noter que les valeurs d'énergies d'activation correspondantes à chaque étape lors de la décomposition thermique du bitume dépendent fortement de l'origine du bitume et de sa composition chimique. Il est à noter aussi

que la valeur d'énergie d'activation associée à l'étape FD, lorsque le bitume est sollicité thermiquement sous air, est proche de celle déterminée pour la pyrolyse du bitume lorsqu'il est sollicité sous diazote ( $218 \pm 5$  kJ/mol). Cette observation est en accord avec le fait que les réactions ayant lieu dans les deux cas sont de même nature et correspondent au craquage thermique du bitume [133], [134]. Enfin pour l'étape HTO, l'énergie d'activation diminue, due au fait que le coke issu de l'étape FD est facilement oxydable. Fan *et al.* [135] ont appliqué la thermogravimétrie à l'étude d'un pétrole lourd chinois afin de comprendre sa réactivité. Les auteurs ont utilisé un modèle d'énergie d'activation distribuée (DAEM) pour obtenir les paramètres cinétiques associés aux réactions d'oxydation. Ils ont mis en évidence deux étapes de réaction : LTO et HTO. Les valeurs d'énergie d'activation obtenues pour l'étape LTO sont deux fois plus faibles (environ 100 kJ/mol), que pour l'étape HTO (190 à 230 kJ/mol). La valeur d'énergie d'activation déterminée par la méthode de Kissinger est différente de celles trouvées par Fan *et al.*, ce qui peut être attribué à la différence de composition chimique des bitumes étudiés et à la méthode utilisée.

#### 2.1.4.2 Comparaison méthodes Friedman et-NLN

L'évolution de  $E_{\alpha}(\alpha)$  déterminée par les méthodes FR et NLN est présentée dans la Figure 47 et montre que les deux méthodes conduisent à des résultats cohérents.

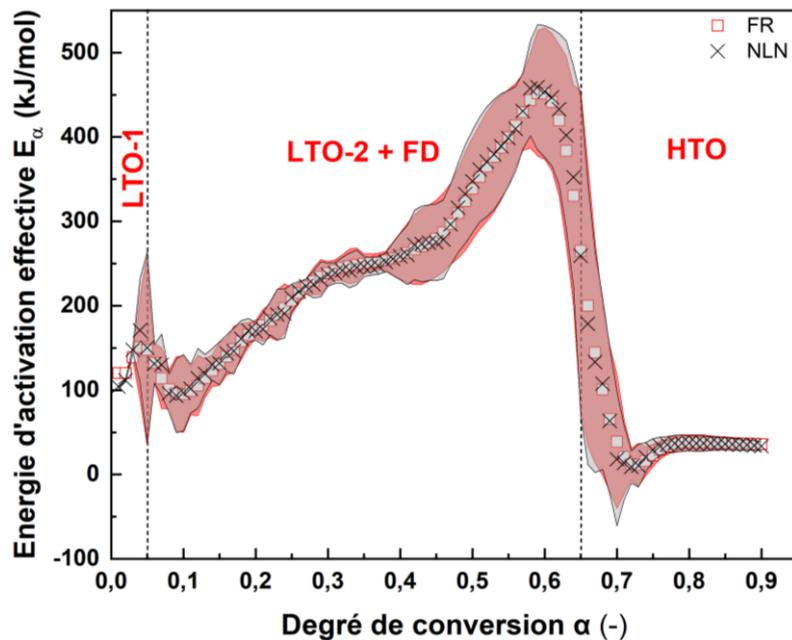


Figure 47 : Dépendance de l'énergie effective ( $E_{\alpha}$ ) avec le degré de conversion ( $\alpha$ ) pour l'oxydation du bitume. Triangles rouges :  $E_{\alpha}$  calculé selon la méthode FR, cercles verts :  $E_{\alpha}$  calculé selon la méthode NLN

La variation de  $E_{\alpha}(\alpha)$  montre que le mécanisme de dégradation thermique du bitume en présence d'oxygène est cinétiquement complexe [100]. Les plages de  $\alpha$  correspondant à chaque étape sont représentées sur la Figure 47 ; toutefois, il est difficile de se référer à une plage précise de  $\alpha$  pour les

étapes LTO-2 et FD. Cela est dû à la convolution de ces étapes, qui engendre des barres d'erreurs importantes dans ces plages de  $\alpha$ .

Pendant les étapes LTO-1 et LTO-2, une augmentation de  $E_\alpha$  est observée suivie d'une diminution. Cette diminution est consécutive aux réactions d'addition d'oxygène ayant lieu pendant la LTO, et qui forment des hydroperoxydes instables, qui sont ensuite oxydés pour produire des dérivés contenant de l'oxygène tels que des cétones, des aldéhydes et des acides, nécessitant moins d'énergie [136]. Une augmentation de la valeur  $E_\alpha(\alpha)$  est observée pour LTO-2 et FD. Cela est dû aux réactions de craquage thermique présentes dans l'étape majoritaire FD. Les valeurs  $E_\alpha$  inférieures déterminées pour l'étape HTO sont, comme cela a été souligné pour la méthode de Kissinger, attribuées à l'oxydation facile du coke produit pendant l'étape FD.

## 2.2 Influence du débit d'air sur le comportement thermique du bitume

L'étude menée sur le bitume pur à différentes vitesses de chauffe et débit d'air constant (section 2) a permis de mettre en évidence que celui-ci subit des réactions d'oxydation exothermiques au cours des étapes LTO et HTO. Dans cette section, l'influence du débit d'air, et donc de l'apport en comburant, sur le comportement thermique du bitume est étudiée en menant des essais avec trois débits d'air, à une vitesse de chauffe constante de 5°C/min.

### 2.2.1 Analyse thermogravimétrique

La Figure 48 présente les courbes de perte de masse et de vitesse de perte de masse du bitume à 5°C/min et à différents débits d'air (10 ; 50 et 100 mL/min).

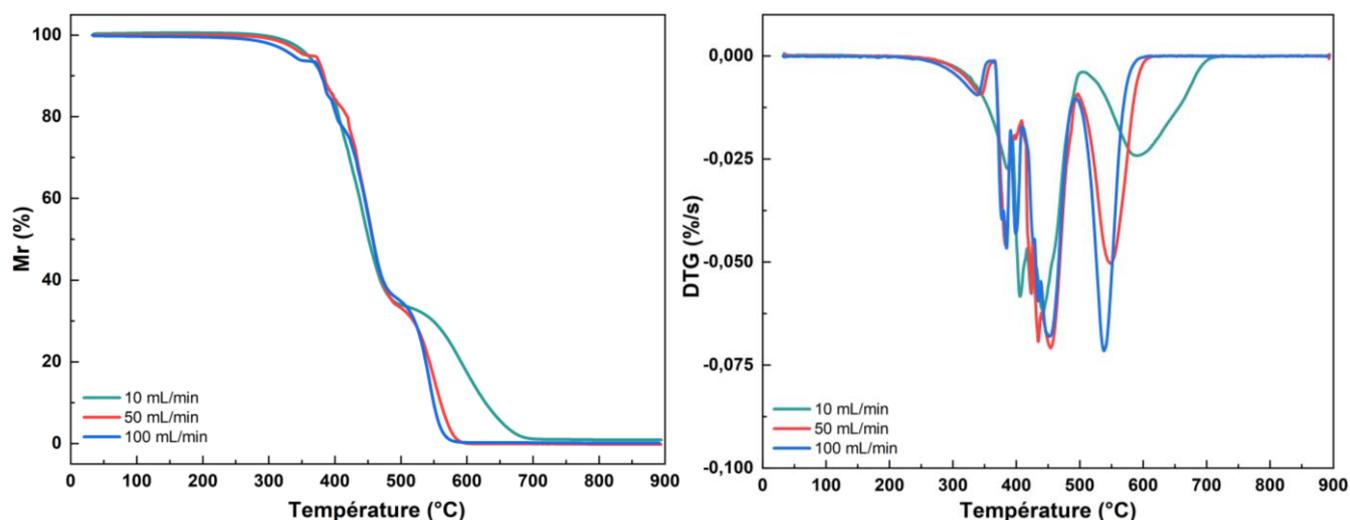


Figure 48 : Courbes TG et DTG du bitume à 5°C/min et différents débits d'air

Ces essais mettent en évidence que la perte de masse finale atteinte par le bitume n'est pas influencée par le débit d'air utilisé pour réaliser l'analyse, où une perte de masse finale de 100% est observée.

Toutefois, le profil de perte de masse est influencé par le débit d'air : lorsque le débit d'air augmente, la perte de masse associée à l'étape HTO est plus rapide. Cette observation est en accord avec le fait que cette étape fait intervenir des réactions d'oxydation mettant en jeu le dioxygène de l'air. Le dioxygène ayant un rôle de réactif dans ces réactions, un débit d'air plus élevé, donc un apport d'oxygène plus conséquent, facilite ces réactions : celles-ci se déroulent donc plus rapidement. Il est également possible de remarquer que la vitesse de perte de masse associée à l'étape HTO augmente de manière significative lorsque le débit d'air augmente. On en conclut que le bitume est le réactif limitant pendant les étapes LTO et FD, alors que l'oxygène est le réactif limitant dans l'étape HTO en raison de la formation de charbon facilement oxydable. Ce comportement a été mis en évidence dans d'autres études [137]. La DTG à faible débit d'air montre un décalage du pic de la LTO-1 par rapport aux autres débits et un chevauchement des étapes LTO-2 et FD entre 400 et 500°C, la région où se déroule la FD. Dans tel cas, il est difficile de déterminer des régions de température pour les différentes étapes liées à l'oxydation du bitume.

### 2.2.2 Analyse thermique différentielle

La Figure 49 montre les courbes de flux de chaleur du bitume obtenues à 5°C/min et à différents débits d'air (10, 50 et 100 mL/min). L'analyse thermique différentielle confirme l'influence du débit d'air observée en ATG, en particulier pour l'étape HTO. Pour cette étape, l'exothermicité de la réaction d'oxydation du coke et des fractions résiduelles du bitume est d'autant plus importante que le débit d'air est élevé.

À faible débit d'air on peut également observer la superposition des pics LTO-1 et LTO-2 avec celui de la FD dans la gamme de température appartenant à l'étape FD. Ceci confirme le rôle du dioxygène apporté par l'atmosphère de l'analyse, comme étant le réactif limitant, plus de temps est demandé pour réaliser les réactions d'oxydation (LTO-1 et LTO-2).

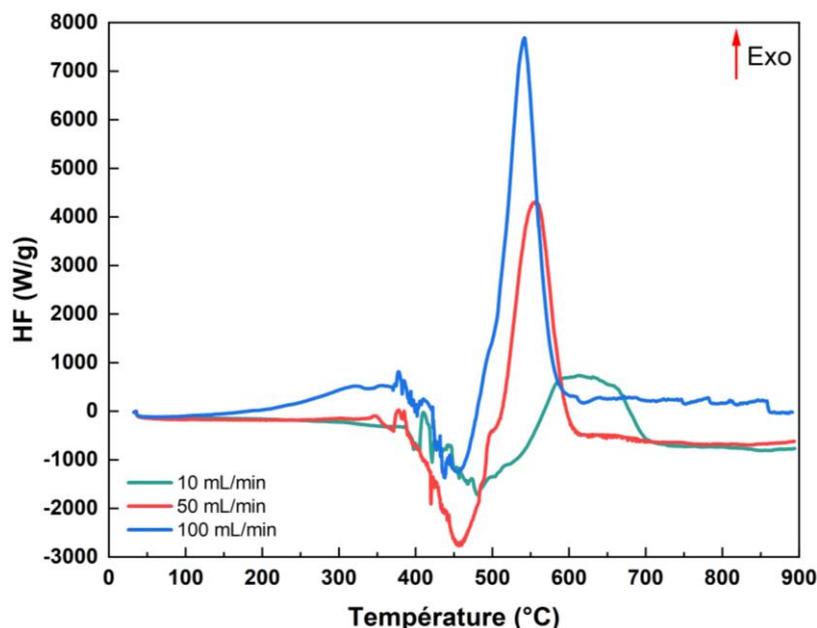


Figure 49 : Courbes ATD du bitume à 5°C/min et différents débits d'air

L'intégration des pics exothermiques de l'étape HTO permet d'accéder aux valeurs d'énergie qui y sont associées. Celles-ci sont représentées en Figure 50, qui met en évidence une dépendance linéaire entre l'énergie du pic HTO et le débit d'air utilisé lors de l'analyse thermique du bitume.

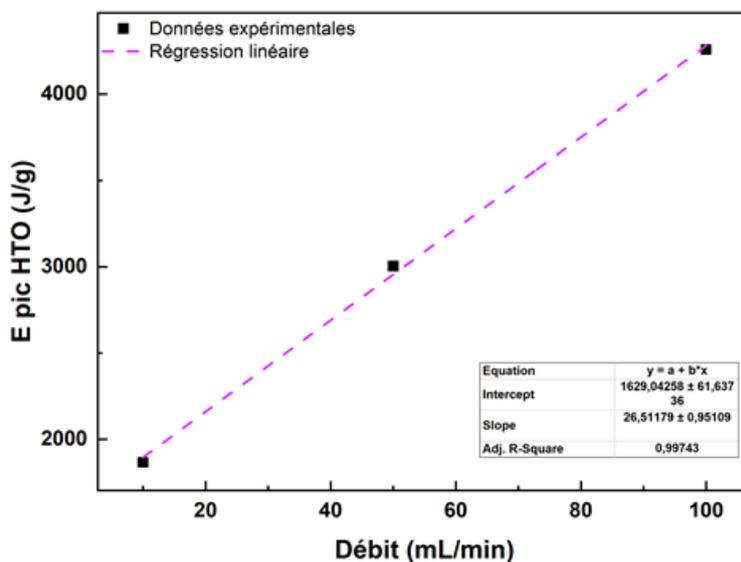


Figure 50 : Énergie du pic exothermique associée à la région HTO du bitume à 5°C/min et différents débits d'air  
 Cette observation est toutefois à considérer avec précaution, au vu des difficultés rencontrées concernant l'intégration du pic exothermique associé à l'étape HTO, celui-ci étant convolué au pic associé à l'étape FD, qui est elle-même convoluée aux étapes LTO-1 et LTO-2.

L'énergie libérée par la réaction d'oxydation à haute température est estimée entre 1900 et 4300 J/g.

### 3. Conclusion

Ce chapitre présente l'étude du comportement thermique du bitume pur sous diazote et sous air, menée par analyse thermique et analyse de gaz, ainsi que la caractérisation des produits formés suite au chauffage imposé par ATG-ATD. L'étude du bitume pur sous N<sub>2</sub> met en évidence des phénomènes endothermiques accompagnés d'une perte de masse, qui résulte de la convolution de plusieurs réactions et est attribuée à la pyrolyse du bitume. Un décalage de la température de début de ce phénomène vers des températures plus élevées a été observé lorsque la vitesse de chauffe augmente. L'analyse des gaz émis lors de la décomposition thermique du bitume sous N<sub>2</sub> a mis en évidence la présence de plusieurs familles chimiques telles que des alcanes, des alcènes, des composés benzéniques, de l'eau, du CO<sub>2</sub> et des composés soufrés. La plupart de ces familles de gaz (alcanes, alcènes, composés benzéniques) sont observées à une température supérieure à 400°C (à 5°C/min), cette température correspondant à la région de la pyrolyse impliquant des réactions de craquage thermique. L'intensité d'émission atteint son maximum à 450°C, ce qui est cohérent avec la DTG, qui montre que la vitesse de perte de masse est maximale à cette température. Au-delà de cette température, l'intensité d'émission diminue. Par contre le CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O présentent un maximum d'émission au-delà de 450°C, ce qui peut être dû aux réactions de réticulation des hydrocarbures et à la scission et reformage des groupes fonctionnels thermolabiles contenant de l'oxygène. Le coke formé après les réactions de réticulation et de cyclisation est analysé par FT-IR et les résultats montrent une diminution des intensités des liaisons C-H aliphatiques et C=C. Ceci est attribuable aux réactions de craquage thermique entraînant l'émission des gaz tels que les alcanes et alcènes, observables par GC-MS.

L'énergie d'activation associée à cette pyrolyse a été déterminée par la méthode de Kissinger ( $E = 218 \pm 5$  kJ/mol) et par des méthodes isoconversionnelles telles que Friedman et NLN.  $E_{\alpha}(\alpha)$  montre une allure croissante avec des valeurs de  $E_{\alpha}$  allant de 115 à 261 kJ/mol. Cette tendance croissante est due à l'augmentation de l'énergie nécessaire à la décomposition des fractions constitutives du bitume au fur et à mesure que la pyrolyse progresse. Ces trois méthodes ont montré des résultats cohérents.

Sous air, le bitume pur présente un comportement thermique plus complexe que précédemment décrit, avec la présence de quatre pertes de masses, chacune associée à un événement thermique. Les deux premières pertes de masse sont attribuées à l'étape exothermique d'oxydation à basse température (LTO) et sont causées par l'oxydation des fractions du bitume de faible masse moléculaire. La troisième perte de masse est attribuée à l'étape endothermique de craquage (FD) des molécules de haut poids moléculaire et la formation de coke. La dernière perte de masse correspond à l'étape exothermique d'oxydation à haute température (HTO) liée à l'oxydation des fractions restantes du bitume et du coke. Les courbes ATG et ATD montrent un décalage de leurs profils en augmentant la vitesse de chauffe. En augmentant la vitesse de chauffe, on observe une compétition entre les étapes FD et HTO, traduite par une augmentation de la perte de masse de l'étape FD au détriment de celle de la HTO.

Les analyses ATG-DSC/IST/GC-MS du bitume sous air ont montré l'émission de plusieurs familles de gaz, certains parmi-elles émises lors de la dégradation thermique du bitume sous  $N_2$  telles que des alcanes, alcènes, composés aromatiques, du  $CO_2$ ,  $H_2O$  etc... Pour la majorité de ces gaz (alcanes, alcènes, composés benzéniques), l'émission maximale est atteinte à  $450^\circ C$ , au cours de l'étape FD. Ce résultat est cohérent avec l'émission maximale observée à  $450^\circ C$  lors de la dégradation thermique du bitume sous  $N_2$ . Le maximum d'émission du  $CO_2$  et  $H_2O$  a été observé au cours de l'étape HTO, ce qui est attribué à l'oxydation du coke et des fractions résiduelles produites durant l'étape FD. Des espèces gazeuses, appartenant à d'autres familles chimiques telles que des aldéhydes et cétones, sont émises lors de la dégradation thermique du bitume sous air. Leurs émissions sont probablement dues aux différentes étapes d'oxydation du bitume (LTO et HTO). Lorsque le bitume est sollicité thermiquement en condition aérobie, le  $CO_2$  et  $H_2O$  sont émis en quantité plus importante que lors de la pyrolyse du bitume en condition anaérobie, ce qui est dû aux réactions d'oxydation ayant lieu lors des étapes LTO et HTO.

Les énergies d'activation déterminées par les différentes méthodes cinétiques sont cohérentes. L'évolution de  $E_\alpha(\alpha)$  pour l'étape LTO-1 montre des valeurs de  $E_\alpha$  comprises entre 110 et 150 kJ/mol pour des  $\alpha$  compris entre 0,01 et 0,05. Les étapes LTO-2 et FD étant convoluées, il n'a pas été possible d'attribuer des plages de  $\alpha$  de manière individuelle pour chacune de ces étapes. Ces deux étapes se produisent pour des  $\alpha$  compris entre 0,05 et 0,65 et les  $E_\alpha(\alpha)$  associées varient entre 150 et 260 kJ/mol. L'étape HTO présente la valeur de  $E_\alpha$  la plus faible pour des valeurs de  $\alpha$  supérieures à 0,65. Ceci est dû au fait que le coke formé au cours de l'étape FD est facilement oxydable. Les valeurs d' $E_\alpha$  obtenues pour les étapes FD et la pyrolyse, lorsque le bitume est respectivement sollicité sous air et sous  $N_2$ , sont similaires, ce qui suggère que les processus se déroulant au cours de ces étapes sont similaires.

Enfin, à vitesse de chauffe identique, l'augmentation du débit d'air engendre un décalage des profils de perte de masse vers les températures plus faibles, en particulier pour l'étape HTO. Cette observation est attribuée à l'apport d'oxygène plus conséquent qui facilite les réactions d'oxydation et accélère leur cinétique.

Deux schémas récapitulatifs du comportement thermique du bitume sous diazote et sous air sont présentés en Figure 51 et Figure 52 respectivement.

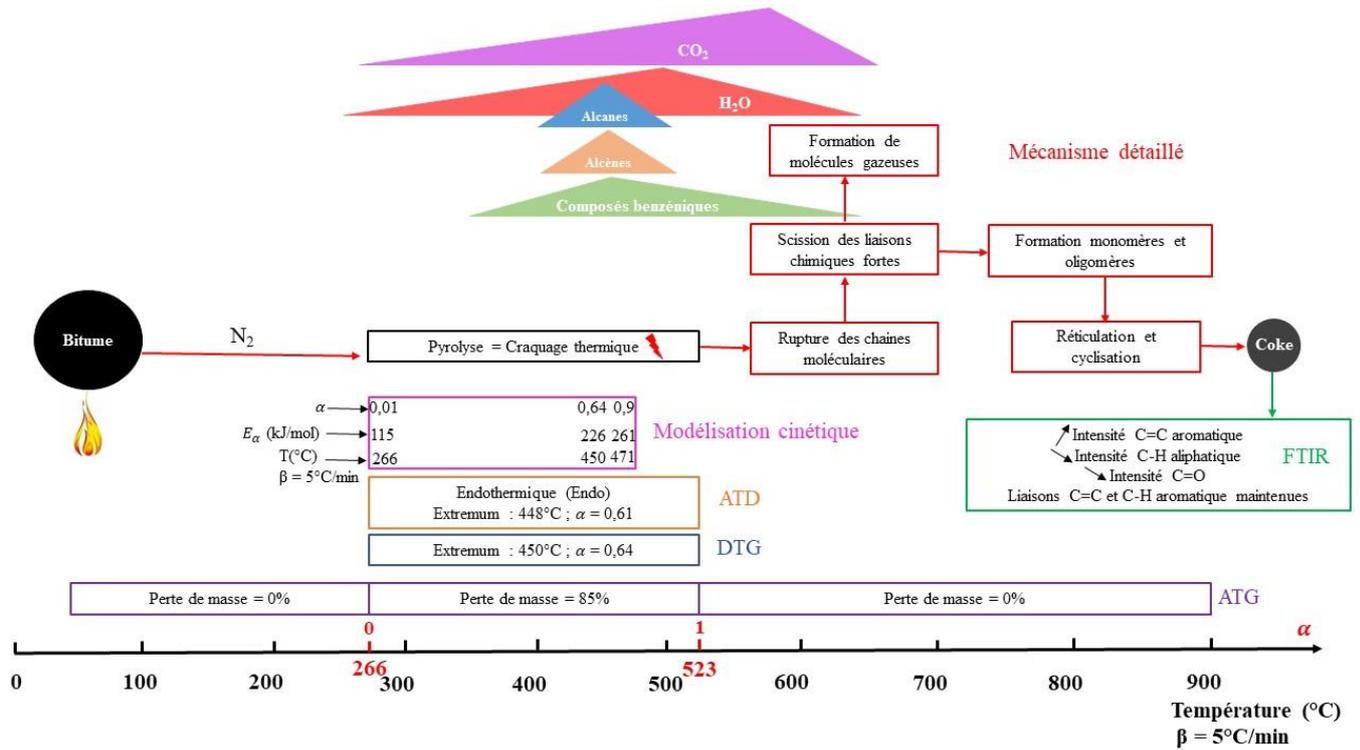


Figure 51 : Schéma récapitulatif du comportement thermique du bitume sous diazote

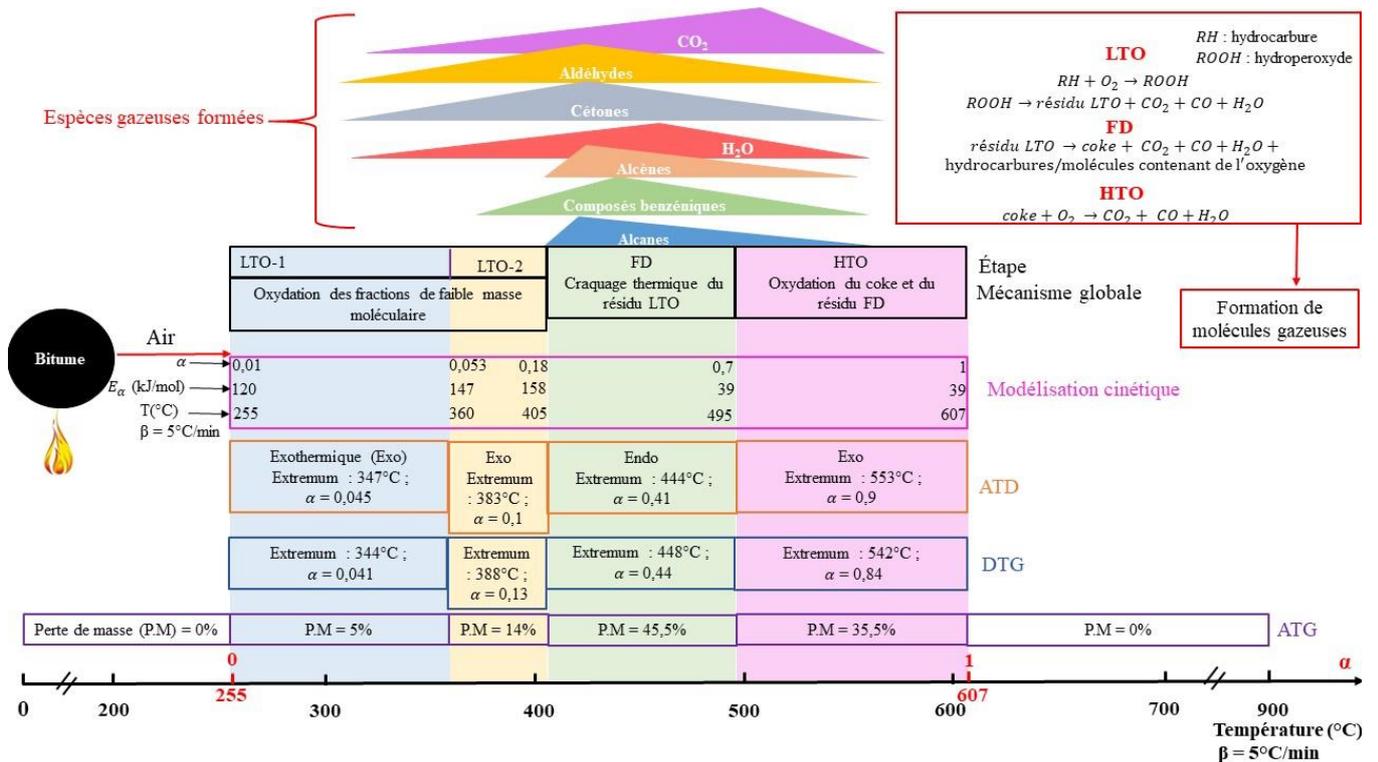


Figure 52 : Schéma récapitulatif du comportement thermique du bitume sous air



# Chapitre 4: Étude du comportement thermique du système simplifié Bitume-Nitrate

## Table des matières

<b>Chapitre 4: Étude du comportement thermique du système simplifié Bitume-Nitrate .....</b>	<b>125</b>
1. Étude du comportement thermique d'enrobés contenant du nitrate de sodium.....	125
1.1 Influence du protocole de préparation des enrobés sur leur morphologie et leur comportement thermique .....	125
1.2 Influence de la vitesse de chauffe sur le comportement thermique d'un enrobé incorporant du $\text{NaNO}_3$ .....	132
1.3 Influence de la teneur en sels sur le comportement thermique des enrobés contenant du $\text{NaNO}_3$ .....	139
1.4 Caractérisation des produits de dégradation des enrobés contenant du $\text{NaNO}_3$ .....	146
1.5 Influence de l'irradiation sur le comportement thermique des enrobés incorporant du $\text{NaNO}_3$ ....	153
1.6 Récapitulatif .....	155
2. Étude du comportement thermique d'enrobés contenant du nitrate de magnésium .....	159
2.1 Caractérisation de l'enrobé après extrusion.....	159
2.2 Étude préliminaire du comportement thermique d'un enrobé incorporant du $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ...	160
2.3 Influence de la vitesse de chauffe sur le comportement thermique d'un enrobé incorporant du $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .....	164
2.4 Influence de la teneur en sels sur le comportement thermique des enrobés contenant du $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .....	171
2.5 Caractérisation des produits de dégradation des enrobés contenant du $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .....	175
2.6 Influence de l'irradiation sur le comportement thermique des enrobés incorporant du $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .....	182
2.7 Récapitulatif .....	185
3. Bilan du chapitre .....	187

La démarche employée dans ces travaux de thèse consiste à étudier le comportement thermique du système le plus simplifié (le bitume) et d'augmenter ensuite le niveau de complexité dans le but d'obtenir une description thermochimique et physico-chimique de ces systèmes lorsqu'ils sont soumis à un chauffage externe. Le chapitre précédent a fourni des connaissances sur le comportement thermique du bitume sous différentes atmosphères ainsi que sous différentes vitesses de chauffe qui ont permis de déterminer des paramètres thermocinétiques importants et qui peuvent être comparés aux autres systèmes étudiés.

Ainsi dans ce chapitre, des enrobés constitués du bitume et d'une espèce chimique communément présente dans les colis de déchets bitumés sont sollicités thermiquement. Le premier système étudié comporte des enrobés incorporant du nitrate de sodium. Dans un second temps, des enrobés incorporant du nitrate de magnésium sont étudiés pour investiguer les différences de comportement thermique lorsque le sel contenu dans le bitume est constitué d'un autre cation présentant des propriétés physico-chimiques différentes du nitrate de sodium (une forme stable hydratée et une température de fusion beaucoup plus basse).

Ce chapitre présente les objectifs suivant :

- Étudier l'interaction entre le bitume et le déchet incorporé lorsqu'ils sont sollicités thermiquement et décrire les processus ayant lieu lors de ces interactions.
- Évaluer les paramètres thermocinétiques associés au comportement thermique de ces enrobés.
- Étudier l'influence de plusieurs paramètres sur le comportement thermique de l'enrobé : différentes tailles de sels, différents teneurs en sels et irradiation.

Pour ce faire, ces deux systèmes seront sollicités thermiquement en utilisant les techniques d'analyse thermique telles que l'ATG-ATD et la microcalorimétrie Calvet. Les paramètres thermocinétiques sont déterminés à partir de conditions non isothermes, en utilisant des données thermoanalytiques à différentes vitesses de chauffe. Les enrobés irradiés sont également caractérisés thermiquement pour observer s'il existe une influence de l'irradiation sur le comportement thermique de ces enrobés. Enfin, les produits de dégradation thermique des enrobés sont caractérisés par ATG-ATD/IST/GC-MS pour les composés gazeux et par FT-IR et DRX pour le résidu obtenu après traitement thermique.

# 1. Étude du comportement thermique d'enrobés contenant du nitrate de sodium

## 1.1 Influence du protocole de préparation des enrobés sur leur morphologie et leur comportement thermique

Dans le but d'étudier l'influence du protocole de préparation des enrobés sur leur comportement thermique, une comparaison a été réalisée entre des échantillons de bitume incorporant du  $\text{NaNO}_3$  préparés manuellement et ceux préparés par extrusion (section 1.2). Cette démarche a pour objectif de déterminer si la morphologie des sels contenus dans les enrobés (distribution granulaire, état de dispersion dans le bitume) présente une influence sur leur comportement thermique.

Dans cette section, trois enrobés contenant 20% massique de  $\text{NaNO}_3$  seront étudiés :

- Un enrobé préparé par extrusion (voir section 1.2.2) ;
- Un enrobé préparé manuellement avec un sel commercial de  $\text{NaNO}_3$  (voir section 1.2.1) ;
- Un enrobé préparé manuellement avec le même sel commercial de  $\text{NaNO}_3$ , qui a été broyé au préalable afin d'en modifier la distribution granulaire.

Pour ce dernier enrobé, les cristaux de nitrate de sodium ont été broyés avant leur mélange au bitume, afin de diminuer la taille de cristaux. Celle-ci a été évaluée après broyage, par granulométrie laser (voir Figure 53), ce qui a permis de mettre en évidence une taille de cristaux comprise entre 1,6  $\mu\text{m}$  (1<sup>er</sup> décile) et 4,6  $\mu\text{m}$  (dernier décile), avec une médiane de 2,2  $\mu\text{m}$ .

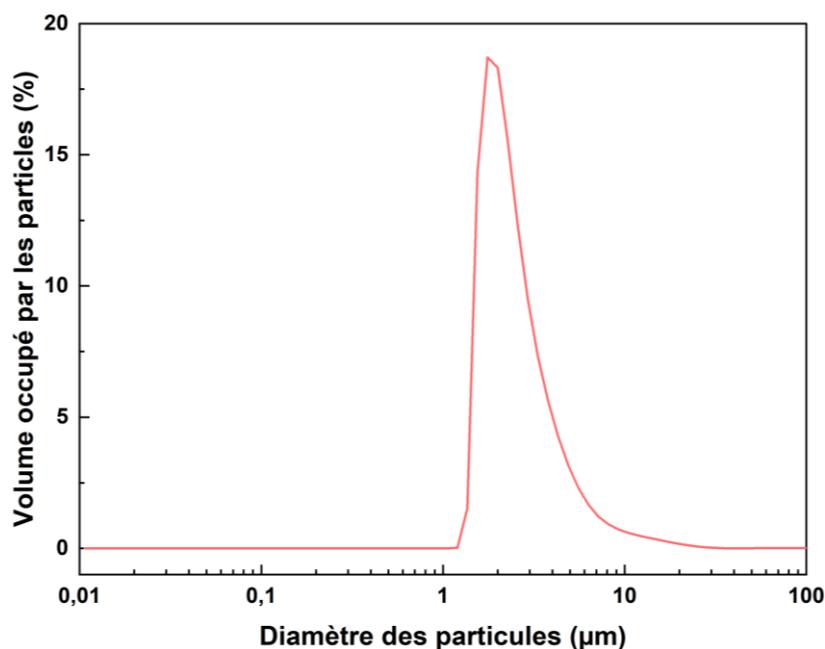


Figure 53 : Distribution granulaire du  $\text{NaNO}_3$  broyé

La teneur en  $\text{NaNO}_3$  des enrobés étudiés dans la suite de cette section a été déterminée expérimentalement sur la base des essais d'ATD, grâce à une méthodologie détaillée ultérieurement en section 1.1.3. Cette vérification permet notamment de prendre en compte d'éventuels écarts entre la teneur en sels fixée par la formulation et celle de la prise d'essai engagée dans le creuset, dont la faible masse ne permet pas de garantir la représentativité du prélèvement. Ces essais expérimentaux montrent que l'enrobé préparé manuellement avec des sels d'environ  $200 \mu\text{m}$  contient  $28,4 \pm 0,6 \%$  massique de  $\text{NaNO}_3$ , l'enrobé préparé manuellement avec des sels d'environ  $2 \mu\text{m}$  contient  $21,7 \pm 0,6 \%$  massique de  $\text{NaNO}_3$ , l'enrobé préparé par extrusion avec des sels d'environ  $20 \mu\text{m}$  en contient  $15,2 \pm 0,6 \%$ .

### 1.1.1 Microscopie électronique à balayage environnementale

L'observation par microscopie électronique à balayage environnementale (MEBE) d'enrobés préparés selon les deux protocoles, dont des clichés sont présentés en Figure 54, permet de mettre en évidence une différence de morphologie significative entre les deux enrobés.

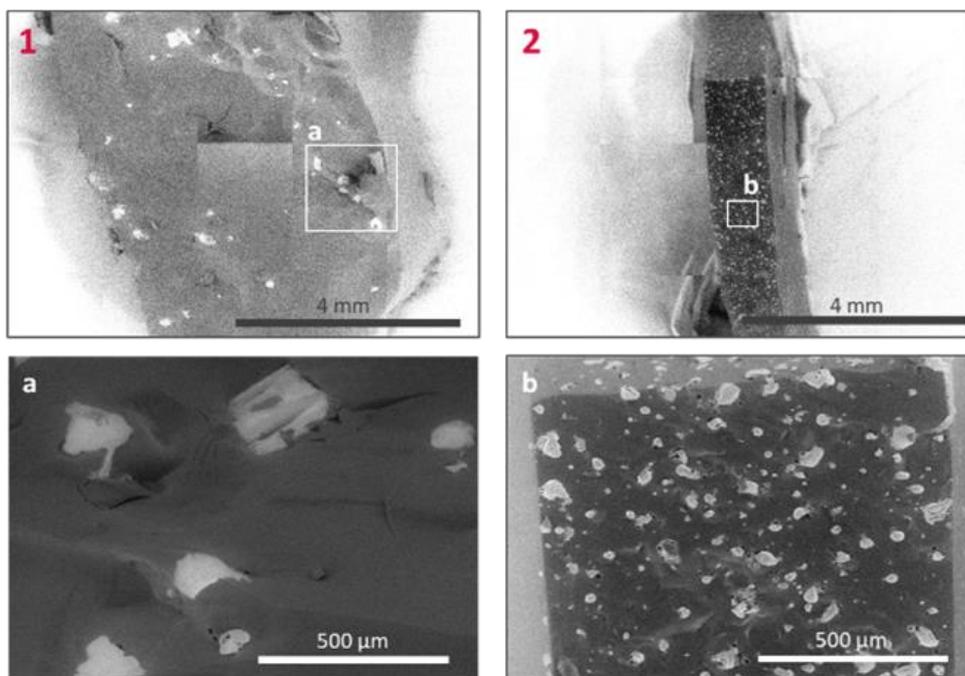


Figure 54 : Clichés MEBE d'enrobés incorporant environ 20% massique de  $\text{NaNO}_3$ , élaborés par mélange manuel (1) et par extrusion (2)

En effet, au sein de l'enrobé extrudé, les cristaux de  $\text{NaNO}_3$  présentent une distribution granulaire centrée autour de  $20 \mu\text{m}$ , inférieure à celle des cristaux de  $\text{NaNO}_3$  contenus dans l'enrobé préparé manuellement (environ  $200 \mu\text{m}$ ). Cette différence provient du fait que dans le cas de l'enrobé extrudé, le  $\text{NaNO}_3$  est initialement incorporé dans le bitume sous forme de solution aqueuse. Au cours de l'extrusion, l'action mécanique des vis permet de disperser la solution au sein du bitume sous forme de microgouttelettes, puis l'eau de la solution est évaporée : des cristaux de  $\text{NaNO}_3$  micrométriques sont ainsi formés. Dans le cas de l'enrobé préparé manuellement, les cristaux de  $\text{NaNO}_3$  sont introduits dans

le bitume sous leur forme commerciale, leur granulométrie est donc conditionnée par celle qu'ils présentent initialement dans le flacon.

De plus, une meilleure dispersion des sels est observée pour l'enrobé extrudé, ce qui est dû à l'action mécanique des vis de l'extrudeuse qui assurent un mélange plus intime entre la solution et le bitume que dans le cas de l'enrobé préparé manuellement. Ainsi, l'enrobé préparé par extrusion présente une meilleure homogénéité à l'échelle millimétrique que l'enrobé préparé manuellement.

### 1.1.2 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique des trois échantillons, réalisée à 5°C/min jusqu'à 500°C sous un flux de diazote de 50 mL/min, met en évidence une différence de profil et de perte de masse pour chaque enrobé (Figure 55). Le Tableau 12 présente pour chaque échantillon l'intervalle de température associé à la perte de masse, la température à laquelle se situe l'extremum du pic de DTG et la perte de masse de l'échantillon.

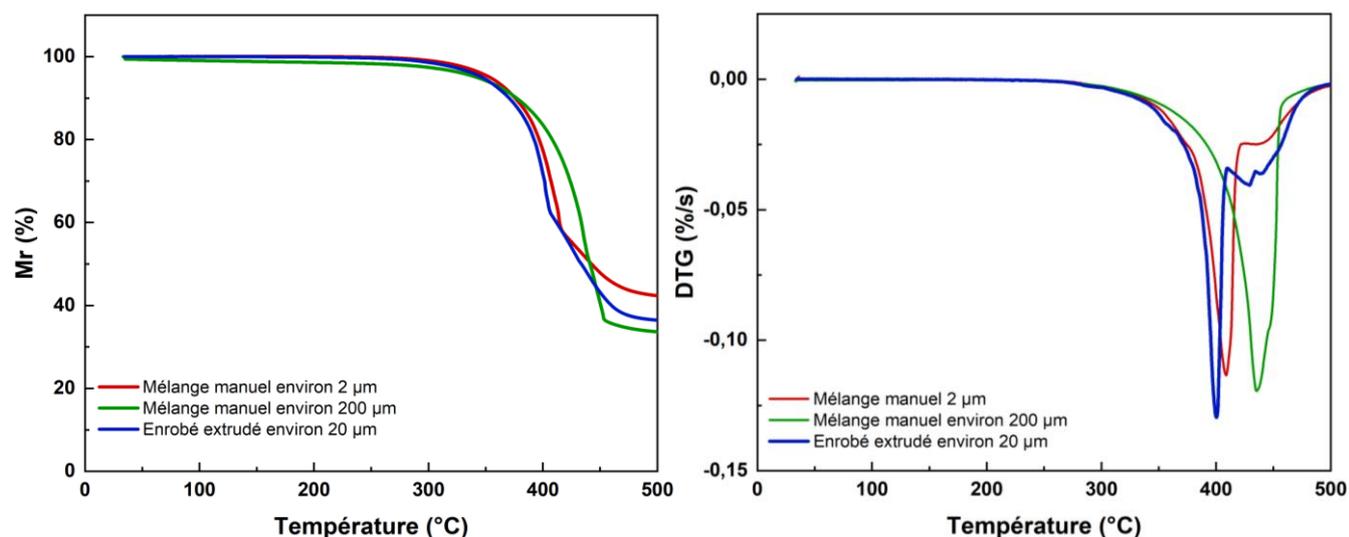


Figure 55 : Courbes TG et DTG (5°C/min, sous N<sub>2</sub>) d'enrobés incorporant des cristaux de NaNO<sub>3</sub> de différentes tailles

Tableau 12 : Paramètres des courbes TG et DTG (5°C/min, sous N<sub>2</sub>) d'enrobés incorporant des cristaux de NaNO<sub>3</sub> de différentes tailles

Taille moyenne des cristaux de NaNO <sub>3</sub>	Intervalle de température associé à la perte de masse (°C)	T <sub>p</sub> DTG (°C)	Perte de masse à 500°C (%)
environ 2 µm	303 – 497	409	57
environ 200 µm	305 – 486	435	63
environ 20 µm	301 – 488	400	62

Les courbes d'ATG et DTG permettent de mettre en évidence une différence de comportement entre les trois échantillons étudiés.

Tout d'abord, un décalage du pic de DTG vers des températures significativement plus faibles est observé lorsque la taille des cristaux est diminuée de 200  $\mu\text{m}$  à 20  $\mu\text{m}$ . Ce comportement est attribué à la surface spécifique accrue des cristaux de  $\text{NaNO}_3$  de plus faible taille, qui facilite les interactions entre le bitume et le sel. Le comportement intermédiaire observé pour l'enrobé préparé avec le  $\text{NaNO}_3$  broyé est attribué à la formation d'agglomérats de cristaux de  $\text{NaNO}_3$  entre l'analyse de leur distribution granulaire et leur incorporation dans l'enrobé. Cette agglomération amènerait à la présence de sels de  $\text{NaNO}_3$  dont la distribution granulaire est centrée autour d'une valeur comprise entre 20 et 200  $\mu\text{m}$ . Cette hypothèse est cohérente avec le caractère hygroscopique avéré du  $\text{NaNO}_3$  et la préparation de l'enrobé qui ne permettrait pas de dissocier les agglomérats au cours du mélange mis en œuvre manuellement.

Lorsque la taille des cristaux de  $\text{NaNO}_3$  diminue, le pic de DTG n'est plus unique en apparence, ce qui est attribué à la déconvolution des différentes réactions résultant en la perte de masse. Ceci pourrait être dû au fait que dans le cas de cristaux de plus grande taille, la réactivité surfacique entre le bitume et le sel se déroule progressivement vers le cœur des particules de sel, ce qui résulte en la convolution des réactions sur toute la plage de température de la perte de masse.

La perte de masse jusqu'à 500°C varie pour chacun des échantillons. Afin de s'affranchir de la variabilité de la teneur en sel de chaque échantillon analysé (qui ne peut être dissociée de la faible prise d'essai), la perte de masse a été normalisée par la masse de bitume initialement présente dans l'enrobé, cette dernière étant déterminée par l'intégration du pic de fusion du  $\text{NaNO}_3$  sur les essais d'ATD (voir section 1.1.3).

La Figure 56 présente les pertes de masse des trois enrobés normalisées par la masse de bitume qu'ils contiennent, ainsi que la perte de masse d'un échantillon de bitume pur analysé dans les mêmes conditions.

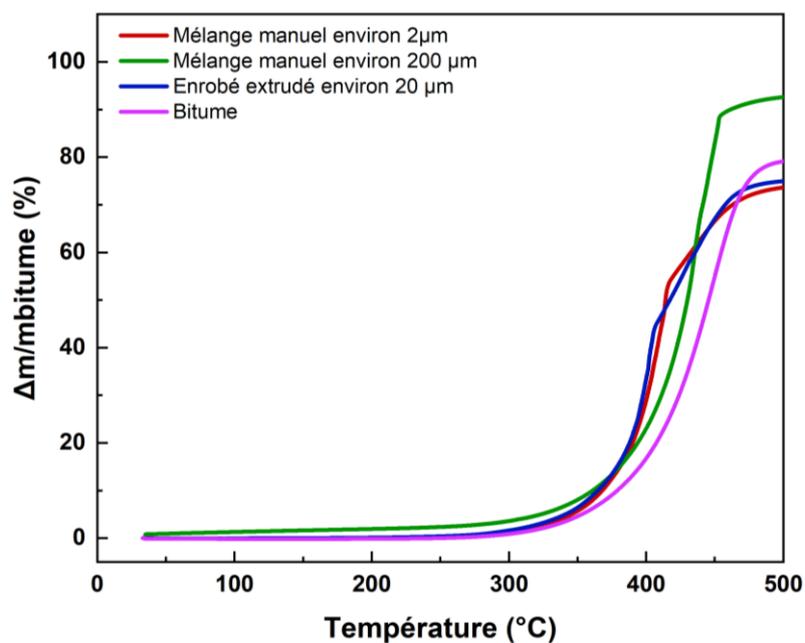


Figure 56 : Pertes de masse normalisées par la masse de bitume, du bitume pur et d'enrobés incorporant du  $\text{NaNO}_3$  préparés manuellement et par extrusion ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , sous  $\text{N}_2$ )

La représentation des pertes de masse normalisées par la masse de bitume initiale permet de mettre en évidence des pertes de masse à  $500^\circ\text{C}$  similaires pour les quatre systèmes. Les écarts observés sont de l'ordre de l'incertitude expérimentale, étant donné que des essais de répétabilité ont montré que les pertes de masses à  $500^\circ\text{C}$  sont associées à une incertitude de  $\pm 6\%$  pour le bitume pur et de  $\pm 7\%$  pour les enrobés. La taille des cristaux de sels incorporés dans le bitume possède donc une influence sur la vitesse de la perte de masse de l'enrobé, mais ne modifie pas la perte de masse atteinte à  $500^\circ\text{C}$ .

### 1.1.3 Analyse thermique différentielle

La Figure 57 présente l'analyse thermique différentielle des échantillons, réalisée jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  à une vitesse de chauffe de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , sous un flux de diazote à  $50 \text{ mL}/\text{min}$ .

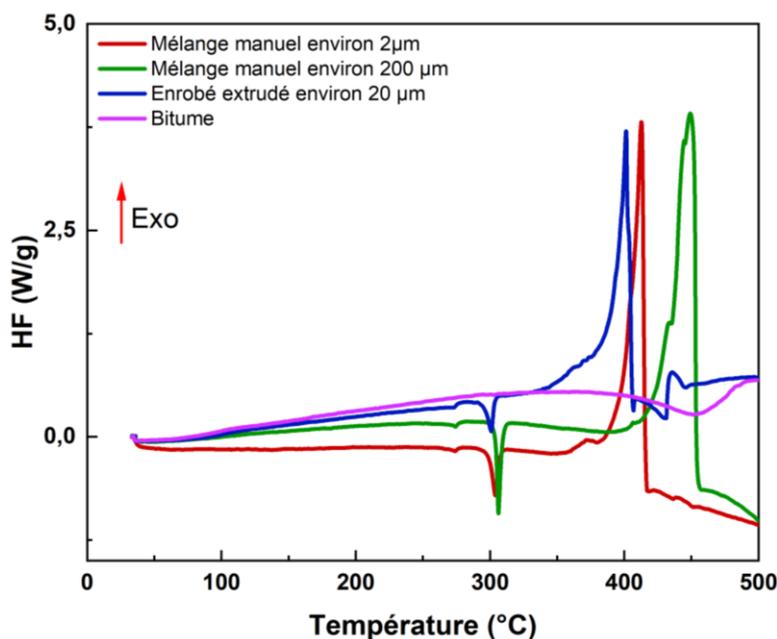


Figure 57 : Courbes ATD d'enrobés incorporant du  $\text{NaNO}_3$  à différentes tailles de particules préparés manuellement et par extrusion à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , sous  $\text{N}_2$

Trois pics sont observés :

- un pic endothermique à  $\approx 274^\circ\text{C}$  correspondant à une transition solide-solide liée au changement de configuration géométrique du groupement  $\text{NO}_3^-$  [73], [78], [81] ;
- un pic endothermique à  $\approx 300^\circ\text{C}$  correspondant à la fusion du  $\text{NaNO}_3$  [81]–[83], [138] ;
- un pic exothermique entre  $400$  et  $440^\circ\text{C}$  correspondant à l'interaction du  $\text{NaNO}_3$  avec le bitume, concomitant à la perte de masse observée en ATG.

Le troisième pic peut en effet être attribué à une interaction entre le bitume et le  $\text{NaNO}_3$ , puisque la superposition des flux de chaleur d'un échantillon de bitume pur, de  $\text{NaNO}_3$  pur et d'un enrobé incorporant du  $\text{NaNO}_3$  (Figure 58), met en évidence que ce pic exothermique est absent des thermogrammes des échantillons purs analysés dans les mêmes conditions, suggérant qu'il résulte d'une interaction entre le bitume et le  $\text{NaNO}_3$ .

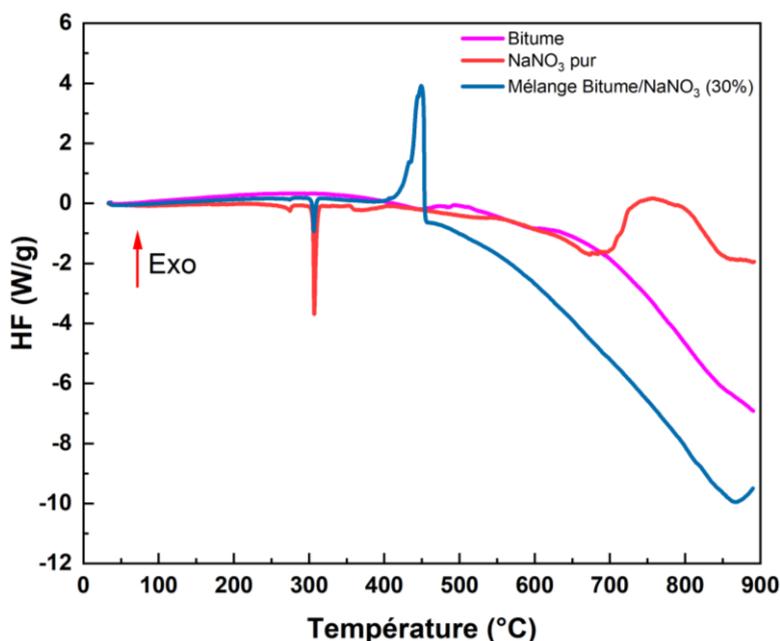


Figure 58 : Courbes ATD du bitume pur, du  $\text{NaNO}_3$  pur et d'un enrobé incorporant 30% de  $\text{NaNO}_3$  préparé manuellement à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , sous  $\text{N}_2$

Dans ces conditions, les nitrates joueraient le rôle de comburant, conduisant à l'oxydation exothermique des constituants du bitume telle que décrite dans la partie précédente. Le Tableau 13 présente les températures des pics de l'ATD pour chaque évènement thermique et pour chaque échantillon.

Tableau 13 : Températures des pics observés par ATD ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , sous  $\text{N}_2$ ) pour des enrobés incorporant du  $\text{NaNO}_3$  dont la distribution granulatoire varie

Taille moyenne des cristaux de $\text{NaNO}_3$	Tpic transition $\text{NO}_3^-$ ( $^\circ\text{C}$ )	Tpic fusion $\text{NaNO}_3$ ( $^\circ\text{C}$ )	Tpic réactivité exothermique bitume- $\text{NaNO}_3$ ( $^\circ\text{C}$ )
environ $2\ \mu\text{m}$	274	304	413
environ $200\ \mu\text{m}$	275	306	449
environ $20\ \mu\text{m}$	273	301	401

Les résultats montrent une influence de la taille des particules de  $\text{NaNO}_3$  sur les températures des pics associées à chaque évènement thermique. Les phénomènes endothermiques et exothermiques se produisent à des températures plus faibles pour l'enrobé contenant des cristaux d'environ  $20\ \mu\text{m}$  que pour l'enrobé contenant des cristaux de  $200\ \mu\text{m}$ . Cette observation est attribuée à la taille des particules, dont la réduction engendre une transition solide et une fusion plus rapide. De plus, la surface spécifique accrue des cristaux amène à une diminution de la température à laquelle la réactivité exothermique se produit.

Le Tableau 14 présente les valeurs d'énergie du pic attribué à la réactivité exothermique entre le bitume et le  $\text{NaNO}_3$ , normalisées par la quantité de  $\text{NaNO}_3$  présente dans l'enrobé analysé et donc exprimées

en kJ/mol  $\text{NaNO}_3$ . La teneur réelle en  $\text{NaNO}_3$  dans les prises d'essai des enrobés analysés est calculée à partir de l'énergie de fusion du  $\text{NaNO}_3$  (déterminée par intégration du pic de fusion du  $\text{NaNO}_3$ , exprimée en J/g d'enrobé) divisée par la valeur de l'enthalpie de fusion du  $\text{NaNO}_3$  recommandée pour les intégrations en DSC (178 J/g de  $\text{NaNO}_3$ ) [78].

Tableau 14 : Énergie du pic exothermique d'enrobés incorporant de  $\text{NaNO}_3$  préparés manuellement et par extrusion à 5°C/min, sous  $\text{N}_2$

Taille moyenne des cristaux de $\text{NaNO}_3$	Teneur en $\text{NaNO}_3$ (%)	Énergie du pic exothermique (kJ/mol $\text{NaNO}_3$ )
Environ 2 $\mu\text{m}$	21,7 $\pm$ 0,6	287 $\pm$ 100
Environ 200 $\mu\text{m}$	28,4 $\pm$ 0,6	326 $\pm$ 100
Environ 20 $\mu\text{m}$	15,2 $\pm$ 0,6	307 $\pm$ 100

Les valeurs d'énergies déterminées pour les enrobés de différentes tailles de particule, préparés soit manuellement, soit par extrusion sont proches (les écarts observés sont de l'ordre de l'incertitude de détermination de cette énergie) et cohérentes avec la valeur trouvée par Hasegawa *et al.* [139], qui ont déterminé une énergie associée à la réaction d'oxydo-réduction entre un bitume soufflé (AD Compound R85/40) et le  $\text{NaNO}_3$  de 370 kJ/mol de  $\text{NaNO}_3$ . Certaines différences expérimentales sont toutefois à prendre en compte, étant donné que leurs résultats ont été obtenus à une vitesse de chauffe de 0,01°C/min par microcalorimétrie, qui présente une sensibilité plus élevée que l'ATD, pour un enrobé incorporant 26% de  $\text{NaNO}_3$  préparé avec un bitume et selon un protocole différent de ceux utilisés pour l'élaboration des enrobés caractérisés ici.

Cette observation suggère que le procédé de fabrication de l'enrobé, par mélange manuel ou par extrusion, ne présente pas d'influence significative sur l'énergie pouvant être libérée par l'oxydation du bitume par les espèces nitrate.

## 1.2 Influence de la vitesse de chauffe sur le comportement thermique d'un enrobé incorporant du $\text{NaNO}_3$

Après avoir mis en évidence que le protocole de préparation des enrobés ne présente pas d'influence significative sur l'énergie libérée au cours des interactions exothermiques entre le bitume et le  $\text{NaNO}_3$ , cette partie sera dédiée à la caractérisation d'un enrobé préparé manuellement incorporant 30% en masse de  $\text{NaNO}_3$ .

Le comportement thermique de cet enrobé sera donc étudié par ATG-ATD jusqu' à 900°C, à des vitesses de chauffe de 1 ; 2 ; 5 ; 10 et 25°C/min, sous un flux de diazote à 50 mL/min.

### 1.2.1 Analyse thermogravimétrique

Les courbes de perte de masse et des vitesses de perte de masse de l'enrobé préparé manuellement incorporant 30% de NaNO<sub>3</sub> sont présentées en Figure 59.

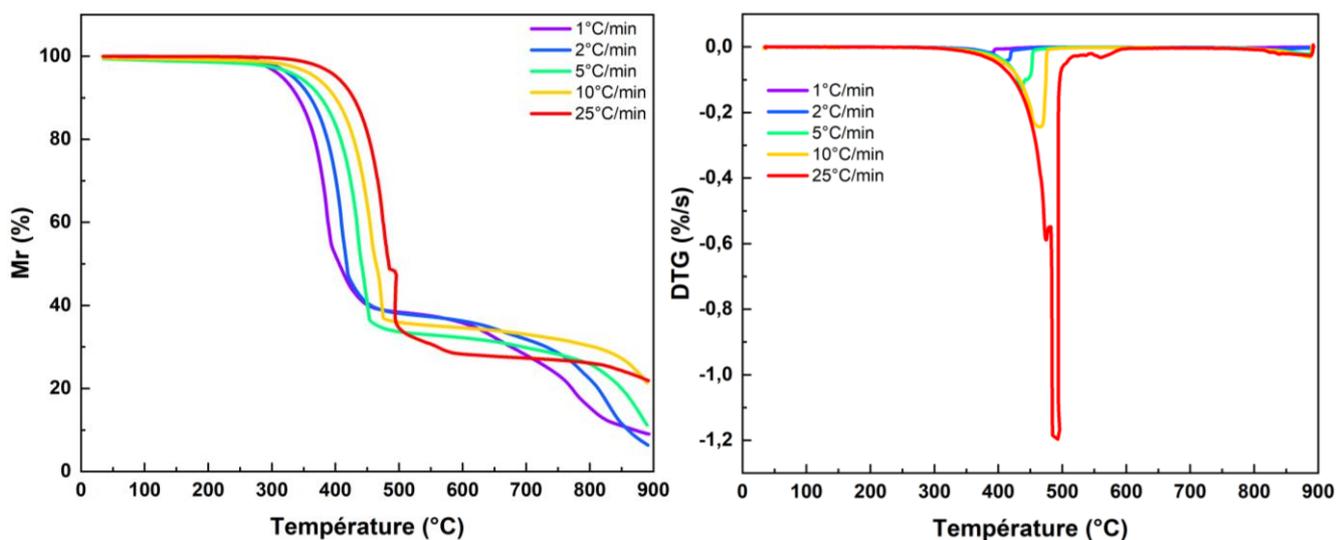


Figure 59 : Courbes TG et DTG d'un enrobé incorporant 30% de NaNO<sub>3</sub> préparé manuellement à différentes vitesses de chauffe, sous N<sub>2</sub>

Les résultats des analyses par thermogravimétrie présentent des profils similaires qui se décalent vers des températures plus élevées lorsque la vitesse de chauffe augmente. Il est possible d'observer :

- une première perte de masse débutant à 234°C et 343°C pour les essais réalisés à 1 et 25°C/min, respectivement, associé un pic de DTG qui résulte de la convolution de plusieurs réactions,
- une seconde perte de masse débutant à 600°C et 800°C pour les essais réalisés à 1 et 25°C/min, respectivement et qui peut être due à la décomposition des produits de pyrolyse résiduels,

Le Tableau 15 présente pour chaque essai l'intervalle de température associé à la perte de masse majoritaire (réactivité bitume-NaNO<sub>3</sub>), la température de l'extremum du pic de DTG, la perte de masse de l'échantillon d'enrobé et le degré de conversion déduit de la température du pic DTG. Les incertitudes liées à la perte de masse et à la température de l'extremum du pic de DTG sont calculées d'après des essais de répétabilité réalisés sur 5 échantillons, en utilisant la méthode de Student avec un intervalle de confiance de 95%.

Tableau 15 : Paramètres des courbes TG/DTG d'un enrobé incorporant 30% de  $\text{NaNO}_3$  préparé manuellement à différentes vitesses de chauffe, sous  $\text{N}_2$ 

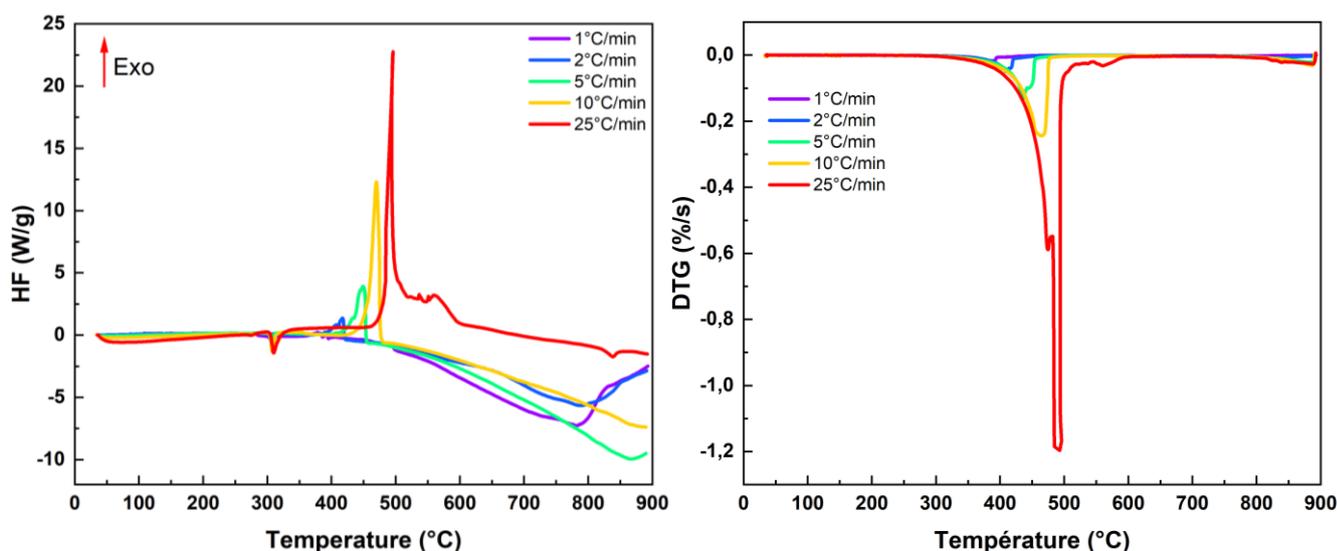
Vitesse de chauffe (°C/min)	Intervalle de température associé à la perte de masse (°C)	$T_p$ DTG (°C)	Perte de masse majoritaire (%)	$\alpha T_p$ DTG
1	234 – 482	$387 \pm 2$	$61 \pm 7$	0,41
2	254 – 508	$410 \pm 2$	$62 \pm 7$	0,43
5	273 – 512	$436 \pm 2$	$65 \pm 7$	0,49
10	288 – 522	$465 \pm 2$	$63 \pm 7$	0,64
25	343 – 585	$493 \pm 2$	$70 \pm 7$	0,66

À partir de la Figure 59 et du Tableau 15, on constate que quelle que soit la vitesse de chauffe, la perte de masse atteinte est d'environ de 65%. Les différences de valeur de perte de masse sont de l'ordre de grandeur des incertitudes expérimentales, étant donné que les essais de répétabilité ont montré que les pertes de masses à 500°C sont associées à une incertitude de  $\pm 7\%$  pour ces enrobés.

La seconde perte de masse qui est peut-être due à l'émission des produits de pyrolyse du bitume. Il s'agit probablement d'un phénomène thermoactivé étant donné que le début de cette perte de masse se décale vers les hautes températures lorsque la vitesse de chauffe augmente.

### 1.2.2 Analyse thermique différentielle

Les courbes d'ATD et de DTG obtenues lors de l'analyse thermique à différentes vitesses de chauffe de l'enrobé préparé manuellement incorporant 30% de  $\text{NaNO}_3$  sont présentées en Figure 60.


 Figure 60 : Courbes ATD et DTG d'un enrobé incorporant 30% de  $\text{NaNO}_3$  préparé manuellement à différentes vitesses de chauffe, sous  $\text{N}_2$

De manière analogue à ce qui a été mis en évidence précédemment en section 1.1.3, trois pics sont observés : transition solide-solide du  $\text{NaNO}_3$ , fusion du  $\text{NaNO}_3$  et oxydation du bitume par les nitrates. Le troisième pic, correspondant à l'oxydation du bitume par les nitrates, est exothermique et est concomitant à la première perte de masse observée par ATG.

La seconde perte de masse observée par ATG, en particulier pour l'essai réalisé à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , est accompagnée d'un phénomène endothermique. L'origine de ce phénomène, non renseignée dans la littérature, peut être due à la décomposition thermique des fractions résiduelles du bitume après l'interaction avec les nitrates.

Pour chaque essai, l'énergie associée à l'oxydation du bitume par les nitrates est déterminée par intégration du pic exothermique associé, puis est exprimée en  $\text{kJ}/\text{mol}$  de  $\text{NaNO}_3$ . Elle n'a toutefois pas pu être déterminée pour l'essai réalisé à  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ , étant donné qu'à cette vitesse de chauffe, l'exothermicité de la réaction n'est pas suffisante en regard de la sensibilité de l'ATD et ne permet donc pas de réaliser l'intégration. Ces valeurs d'énergie sont détaillées en Tableau 16.

Tableau 16 : Énergie du pic exothermique déterminée par ATD d'un enrobé incorporant 30% de  $\text{NaNO}_3$  préparé manuellement à différentes vitesses de chauffe, sous  $\text{N}_2$

Vitesse de chauffe ( $^\circ\text{C}/\text{min}$ )	$T_p$ ATD ( $^\circ\text{C}$ )	Énergie pic exothermique ( $\text{kJ}/\text{mol}$ $\text{NaNO}_3$ )
1	-	Non déterminable
2	$417 \pm 2$	$331 \pm 100$
5	$449 \pm 2$	$326 \pm 100$
10	$470 \pm 2$	$336 \pm 100$
25	$499 \pm 2$	$370 \pm 100$

Ces résultats sont cohérents avec ceux observés par Hasegawa *et al.* [139] qui ont déterminé une énergie associée à la réaction d'oxydo-réduction entre le bitume et le  $\text{NaNO}_3$  de  $370 \text{ kJ}/\text{mol}$  de  $\text{NaNO}_3$ .

### 1.2.3 Analyse par microcalorimétrie Calvet

Les essais de calorimétrie d'un enrobé incorporant 30% de  $\text{NaNO}_3$  préparé manuellement sont réalisés en mode dynamique entre  $30$  à  $300^\circ\text{C}$ , à une vitesse de  $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$  et le flux de chaleur de l'échantillon est mesuré. La sollicitation dynamique est complétée d'une étape isotherme à  $300^\circ\text{C}$  durant 24 heures, afin de garantir que l'énergie libérable par l'enrobé à température soit quantifiée dans sa totalité. Le thermogramme résultant est présenté en Figure 61.

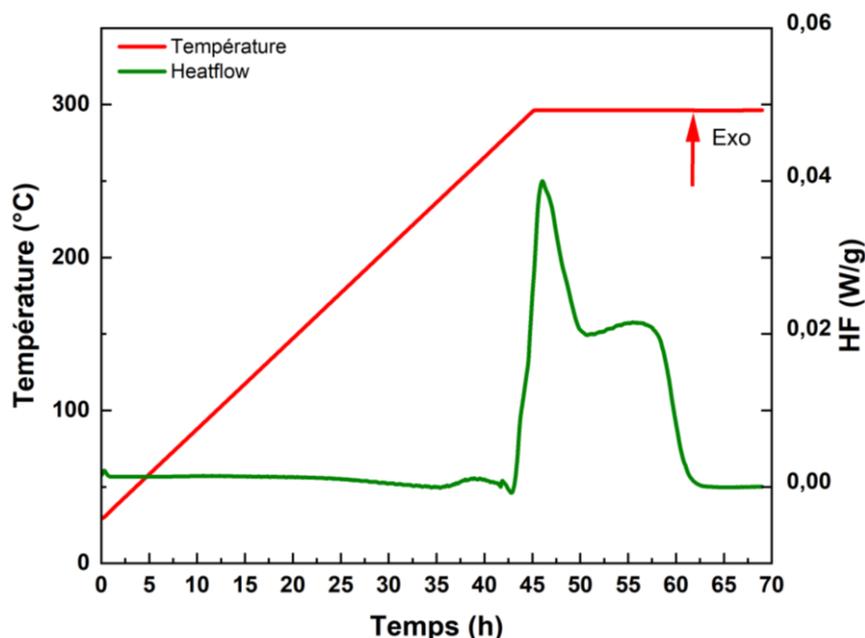


Figure 61 : Thermogramme d'un enrobé incorporant 30% de  $\text{NaNO}_3$  obtenu à  $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$  par microcalorimétrie Calvet (sous  $\text{N}_2$ )

L'analyse par microcalorimétrie Calvet met en évidence un flux de chaleur exothermique pour l'enrobé. La température  $T_{\text{onset}}$  (qui renseigne sur la température de démarrage de la réaction), l'énergie du pic exothermique en  $\text{J/g}$ , et celle normalisée en  $\text{kJ/mol NaNO}_3$ , sont listées dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Paramètres issus de l'analyse par microcalorimétrie Calvet à  $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$  d'un enrobé incorporant 30% de  $\text{NaNO}_3$  préparé manuellement

% en massique $\text{NaNO}_3$	$T_{\text{onset}}$ ( $^\circ\text{C}$ )	Énergie ( $\text{J/g}$ d'enrobé)	Énergie ( $\text{kJ/mol NaNO}_3$ )
30	290	1373	389

Cette valeur d'énergie semble cohérente à celle trouvée dans l'étude de Hasegawa *et al.* [139] et qui relie cette valeur d'énergie à la réaction d'oxydo-réduction entre le bitume et le nitrate de sodium.

## 1.2.4 Détermination des paramètres cinétiques

La détermination des valeurs des énergies d'activation liée à la décomposition thermique d'un enrobé incorporant 30% de  $\text{NaNO}_3$  par Kissinger, Friedman et NLN sera présentée dans cette section.

### 1.2.4.1 Méthode de Kissinger

L'énergie d'activation lors de la décomposition thermique d'un enrobé incorporant 30% de  $\text{NaNO}_3$  préparé manuellement est déterminée au moyen de la méthode de Kissinger en utilisant les extrema des pics de DTG et de l'ATD.

La représentation de  $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = f(T_p^{-1})$  (Figure 62) pour les données obtenues par ATG et ATD met en évidence une relation linéaire. Le Tableau 18 présente les valeurs du coefficient de corrélation  $r^2$ , de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel.

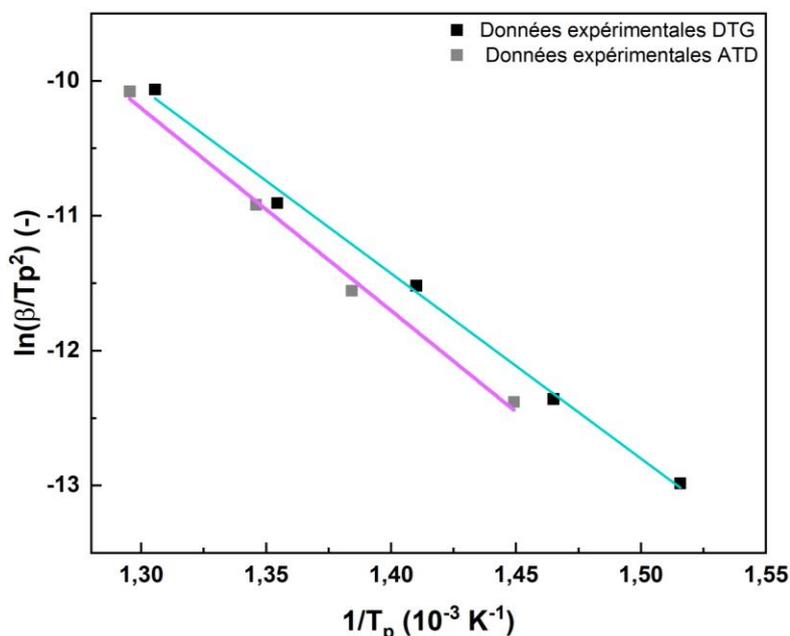


Figure 62 : Représentation de Kissinger des données de DTG et ATD obtenues pour un enrobé incorporant 30% de  $\text{NaNO}_3$  (vitesse de chauffe variable, sous  $\text{N}_2$ )

Tableau 18 : Grandeurs déterminées suite à l'application de la méthode de Kissinger aux données expérimentales obtenues par ATG et ATD pour un enrobé incorporant 30% de  $\text{NaNO}_3$  (vitesse de chauffe variable, sous  $\text{N}_2$ )

Données expérimentales	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)	$A$ ( $\text{min}^{-1}$ )
DTG	0,99945	$114 \pm 8$	$(3,31 \pm 0,82) \times 10^7$
ATD	0,99195	$125 \pm 7$	$(1,63 \pm 0,46) \times 10^8$

Les valeurs des énergies d'activation calculées à partir des températures des pics ATG et ATD sont cohérentes entre elles.

La relation de Kissinger précédemment établie permet de vérifier si le pic exothermique observé par microcalorimétrie à  $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$  correspond au même phénomène que celui observé à plus haute température en ATD à vitesse de chauffe plus élevée. La relation linéaire obtenue suite à la représentation de Kissinger des données d'ATD peut ainsi être extrapolée pour une vitesse de chauffe plus faible. Ainsi, selon la relation de Kissinger établie sur la base des données d'ATD, une vitesse de chauffe  $\beta = 0,1^\circ\text{C}/\text{min}$  amène à un pic exothermique dont le maximum serait observé à 614K ( $341^\circ\text{C}$ ). Considérant que la température maximale atteignable par le microcalorimètre est de  $300^\circ\text{C}$  et que ces

analyses sont menées en système fermé, l'observation d'un pic exothermique à une température de 290°C n'est pas incohérente avec la valeur prédite.

#### 1.2.4.2 Comparaison méthodes de Friedman et NLN

La Figure 63 montre la dépendance de  $E_\alpha$  avec les barres d'erreur en fonction de  $\alpha$  (variant entre 0,01 et 0,90) avec un pas de 0,01 pour les méthodes de Friedman et NLN.

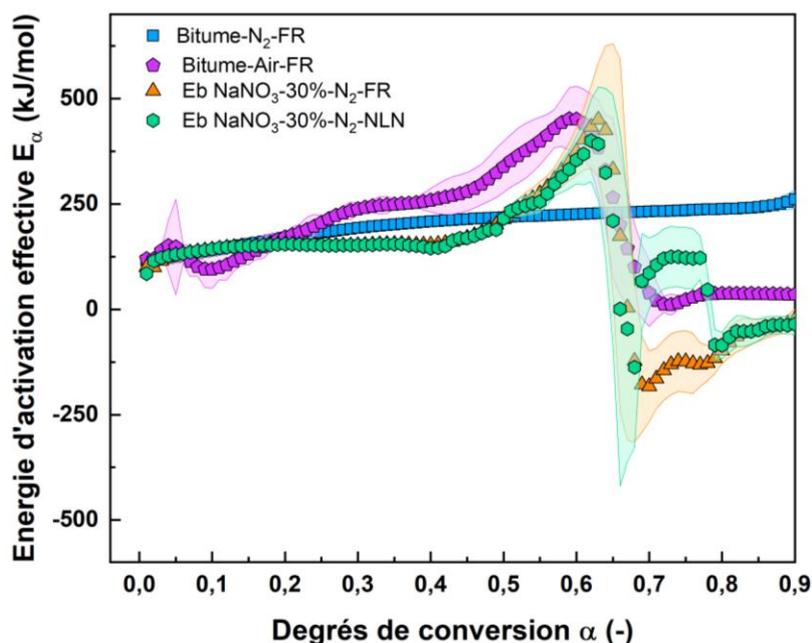


Figure 63 : Comparaison de la dépendance de l'énergie effective ( $E_\alpha$ ) avec le degré de conversion ( $\alpha$ ) lors de la décomposition thermique du bitume pur sous  $N_2$  et sous air avec modélisation par FR (carrés bleus et pentagones mauves, respectivement), d'un enrobé incorporant 30% de  $NaNO_3$  sous  $N_2$  avec modélisation par FR et NLN (triangles oranges et hexagones verts, respectivement)

L'évolution de l'énergie d'activation effective déterminée pour l'enrobé incorporant 30% de  $NaNO_3$  caractérisé sous  $N_2$  est similaire d'une manière globale pour les deux méthodes.

On remarque qu'à des valeurs de  $\alpha < 0,2$ , les valeurs des énergies d'activation effectives calculées par les deux méthodes pour l'enrobé sont proches de celles du bitume pur sollicité sous  $N_2$ . Cette observation indique que pour les faibles degrés de conversion, les processus prenant place au cours de la dégradation de l'enrobé s'apparentent à ceux observés pour la pyrolyse du bitume pur. D'une autre part, à partir de  $\alpha > 0,4$ , l'énergie d'activation déterminée pour l'enrobé présente une allure similaire à celle observé pour le bitume sollicité sous air. Cette observation peut être attribuée à la disponibilité du comburant : dans le cas du bitume sous air, le comburant est disponible dès le début de l'essai, à basse température, alors que dans le cas de l'enrobé, le comburant n'est disponible qu'une fois la température de fusion du sel de  $NaNO_3$  dépassée.

### 1.3 Influence de la teneur en sels sur le comportement thermique des enrobés contenant du $\text{NaNO}_3$

Dans cette partie, des enrobés incorporant différentes teneurs en  $\text{NaNO}_3$  (5-10-15-20-25%) sont extrudés et sollicités thermiquement par ATG-ATD en fixant la vitesse de chauffe à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  (après que la réactivité bitume- $\text{NaNO}_3$  ait eu lieu). Ces enrobés seront aussi analysés par microcalorimétrie.

#### 1.3.1 Analyse thermogravimétrique

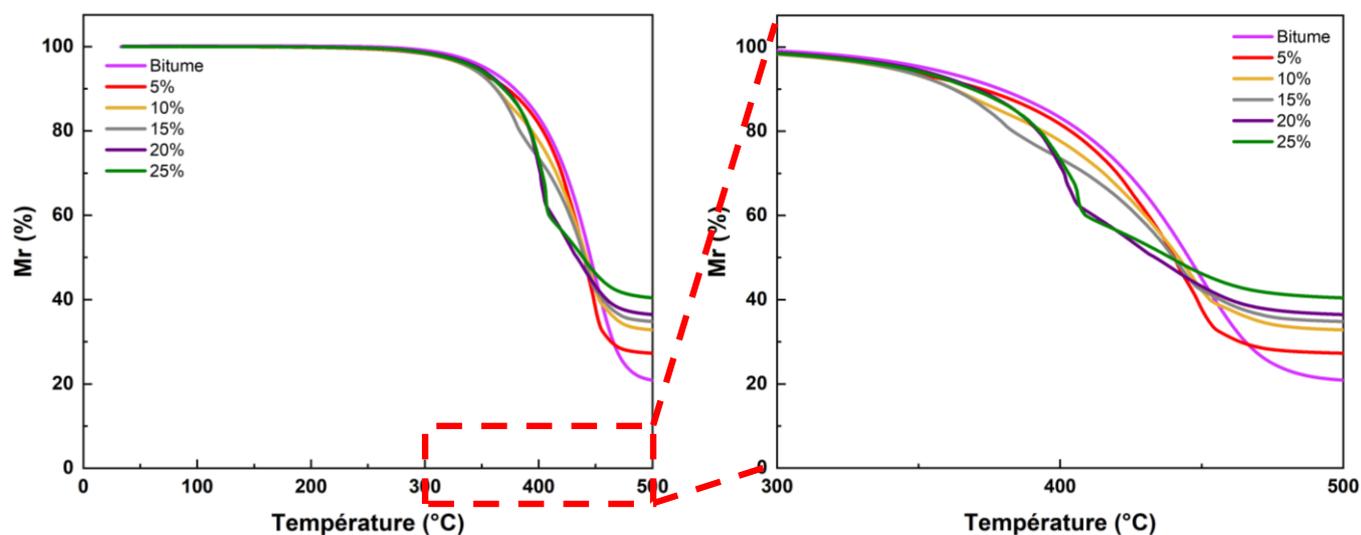


Figure 64 : Courbes TG ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , sous  $\text{N}_2$ ) d'un enrobé incorporant différentes teneurs en  $\text{NaNO}_3$

L'analyse thermogravimétrique des enrobés incorporant différentes concentrations en  $\text{NaNO}_3$  à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  (Figure 64) montre que la teneur en nitrate de sodium incorporée dans l'enrobé possède une influence sur sa perte de masse. En augmentant la teneur en nitrate de sodium, la perte de masse diminue.

La Figure 65 présente la normalisation de la perte de masse des enrobés par la masse du bitume qu'ils contiennent.

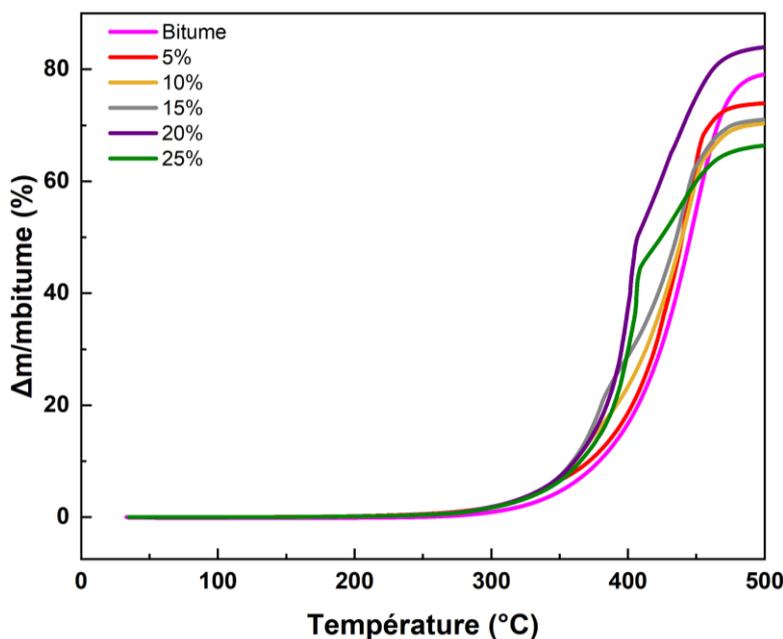


Figure 65 : Pertes de masse du bitume pur et d'enrobés incorporant différentes teneurs en  $\text{NaNO}_3$  normalisées par la masse de bitume initiale ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , sous  $\text{N}_2$ )

Les différences observées pour les pertes de masse atteintes à  $500^\circ\text{C}$  sont de l'ordre de grandeur des incertitudes expérimentales, étant donné que les essais de répétabilité ont montré que les pertes de masses à  $500^\circ\text{C}$  sont associées à une incertitude de  $\pm 7\%$  pour les enrobés.

Les courbes de DTG des enrobés incorporant différentes teneurs en  $\text{NaNO}_3$  sont présentées en Figure 66, avec un agrandissement de la plage de températures allant de  $300$  à  $500^\circ\text{C}$ .

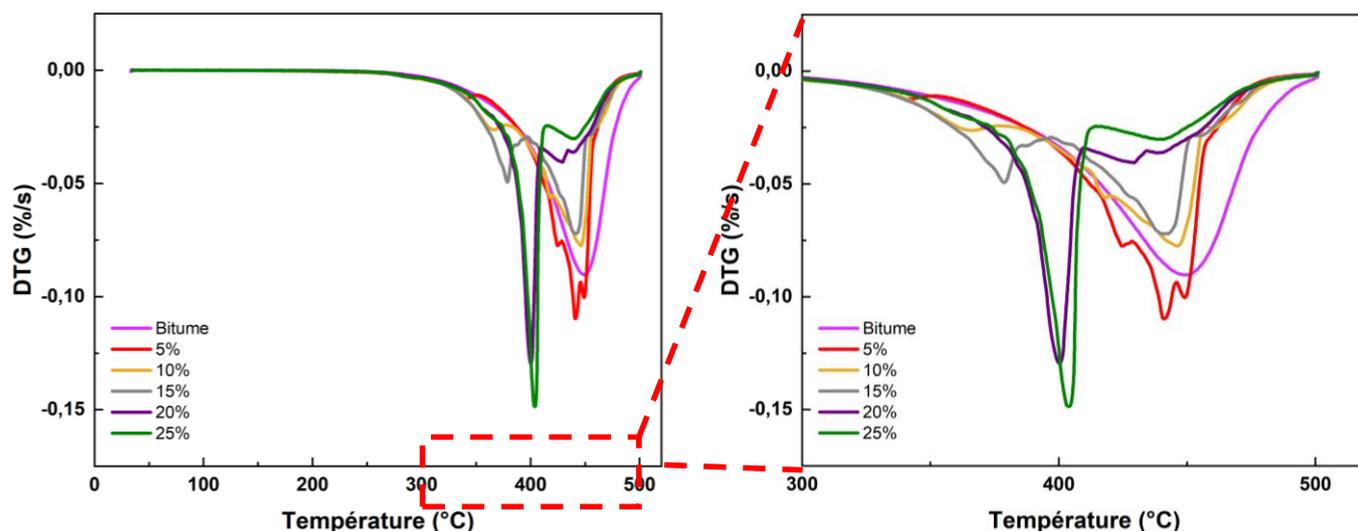


Figure 66 : Courbes DTG ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , sous  $\text{N}_2$ ) d'un enrobé incorporant différentes teneurs en  $\text{NaNO}_3$

Pour tous les enrobés, deux pics sont observés en DTG, qui sont partiellement déconvolués. En augmentant la teneur en nitrate de sodium dans l'enrobé, l'intensité du premier pic augmente et son extremum se décale de  $350$  à  $400^\circ\text{C}$ , au détriment de l'intensité du second pic centré autour de  $450^\circ\text{C}$  qui diminue. Il est à noter que ce second pic est associé à une perte de masse qui se déroule dans la plage

de température associée à la pyrolyse du bitume, lorsque le bitume pur est sollicité sous N<sub>2</sub> (voir Figure 32).

### 1.3.2 Analyse thermique différentielle

La Figure 67 présente le flux de chaleur des enrobés incorporant différentes concentrations en NaNO<sub>3</sub> mesuré par ATD à une vitesse de 5°C/min sous N<sub>2</sub> (50 mL/min).

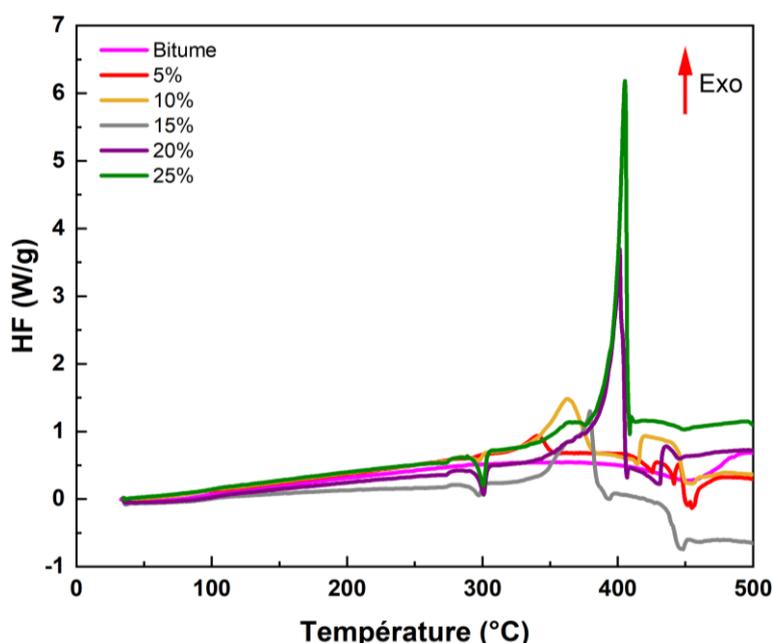


Figure 67 : Courbes ATD (5°C/min, sous N<sub>2</sub>) d'un enrobé incorporant différents teneurs en NaNO<sub>3</sub>

De manière similaire à ce qui a été obtenu précédemment en section 1.1.3 et 1.2.2, trois pics de flux thermiques sont observés : la transition solide-solide de NaNO<sub>3</sub>, la fusion de NaNO<sub>3</sub> et l'interaction bitume-nitrate. De plus, des fluctuations de flux thermique sont observées après le pic exothermique, qui suggèrent la présence d'un signal endothermique.

Les énergies issues de l'intégration du pic exothermique sont présentées dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Énergie du pic exothermique déterminée par ATD d'un enrobé incorporant différents teneurs en NaNO<sub>3</sub> à 5°C/min, sous N<sub>2</sub>

% massique NaNO <sub>3</sub>	Énergie (J/g enrobé)	Énergie (kJ/mol NaNO <sub>3</sub> )
5	46	237 ± 100
10	241	457 ± 100
15	327	338 ± 100
20	601	335 ± 100
25	507	216 ± 100

Les résultats listés dans le tableau mettent en évidence la dépendance de l'énergie du pic exothermique avec la concentration en nitrate de sodium. Lorsque la concentration en nitrate de sodium de l'enrobé augmente, l'énergie en J/g de l'enrobé augmente. Après normalisation de ces valeurs par la teneur en  $\text{NaNO}_3$  de l'enrobé, les valeurs d'énergies en kJ/mol  $\text{NaNO}_3$  de ces enrobés sont cohérentes entre elles et proches de celle obtenue par Hasegawa *et al* [139].

### 1.3.3 Couplage DTG-ATD

Dans cette section, les courbes DTG et ATD sont directement comparées afin d'apporter des éléments de connaissance supplémentaires sur la nature de l'interaction se produisant entre le bitume et le  $\text{NaNO}_3$ . Par souci de représentation et de clarté, les enrobés à faible et forte concentration en  $\text{NaNO}_3$  seront présentés séparément en Figure 68.

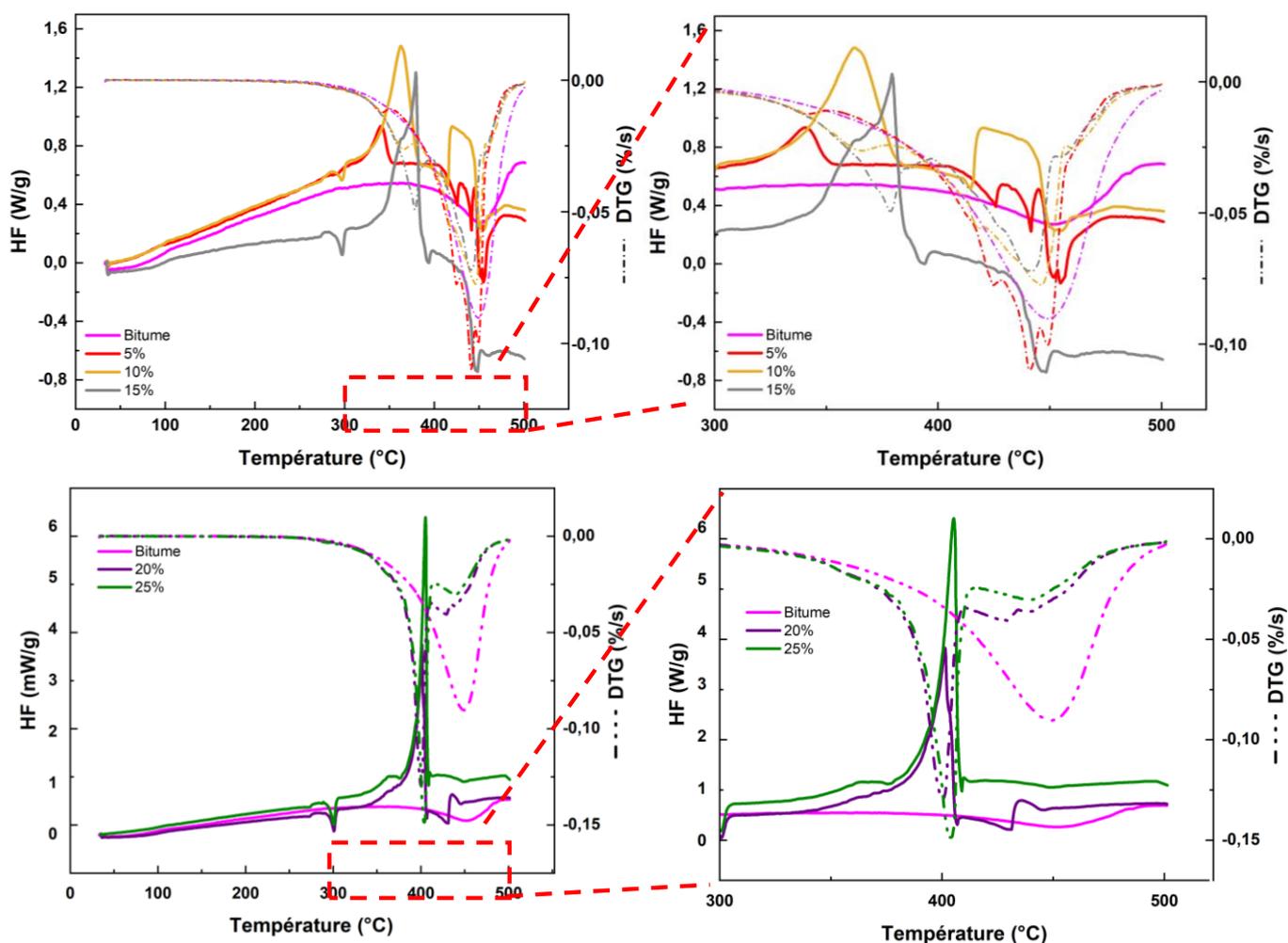


Figure 68 : Courbes DTG et ATD (5°C/min, sous  $\text{N}_2$ ) du bitume pur et d'enrobés incorporant différentes teneurs en  $\text{NaNO}_3$

Dans la région de température entre 300-500°C, la totalité des enrobés étudiés présentent deux pics en DTG et en ATD.

Pour le premier pic, lorsque la teneur en nitrate de sodium dans l'enrobé augmente, son intensité augmente et son extremum se décale de 350°C à 400°C. Les extrema des pics de DTG et d'ATD sont concomitants, indiquant que cette première partie de la perte de masse est associée à un évènement exothermique. La perte de masse associée à ce premier pic de DTG pourrait donc être attribuée aux interactions se produisant entre le bitume et les nitrates.

Le second pic de DTG, centré autour de 450°C quelle que soit la teneur en  $\text{NaNO}_3$  de l'enrobé, voit son intensité diminuer lorsque la teneur en  $\text{NaNO}_3$  de l'enrobé augmente. Ce second pic est situé dans la même plage de température que celle où se produit la pyrolyse du bitume pur lorsqu'il est sollicité sous  $\text{N}_2$ . Dans cette plage de température, le signal de flux thermique est fortement bruité, toutefois la présence d'un évènement endothermique semble suggérée.

Ces observations suggèrent un rôle de réactif limitant pour le  $\text{NaNO}_3$  : Plus la teneur en  $\text{NaNO}_3$  de l'enrobé augmente, plus le signal exothermique est intense et étalé sur une large plage de température. Une fois la totalité du  $\text{NaNO}_3$  consommée par l'interaction exothermique, celle-ci s'arrête, puis le système (produits de dégradation du bitume + bitume non dégradé résiduel) subit une pyrolyse endothermique. Étant donné que la quantité de bitume pyrolysable augmente lorsque la teneur en  $\text{NaNO}_3$  contenue dans l'enrobé diminue, une augmentation de l'intensité du second pic de DTG est ainsi observée.

### 1.3.4 Analyse par microcalorimétrie Calvet

Les essais de microcalorimétrie d'enrobés incorporant différentes teneurs en  $\text{NaNO}_3$  et préparés par extrusion sont présentés dans la Figure 69. Ces essais ont été menés en mode dynamique entre 30 et 300°C à 0,1°C/min, suivie d'une étape isotherme à 300°C durant 24 heures.

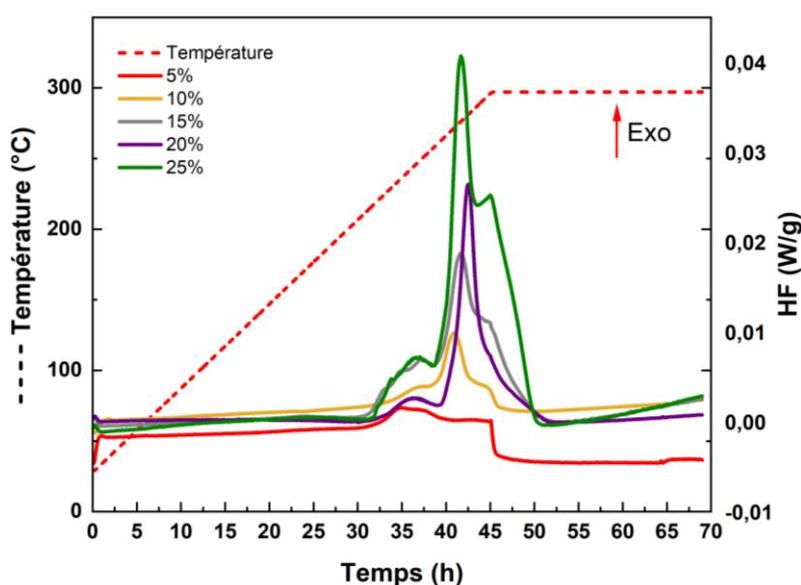


Figure 69 : Thermogrammes d'enrobés incorporant différentes teneurs en  $\text{NaNO}_3$  obtenu à 0,1°C/min par microcalorimétrie Calvet (sous  $\text{N}_2$ )

On peut tirer plusieurs informations de la Figure 69 :

- la présence de plusieurs phénomènes exothermiques convolués ;
- l'intensité et l'aire du pic exothermique augmente avec la concentration en  $\text{NaNO}_3$ .

Les énergies en J/g, celles normalisées en kJ/mol  $\text{NaNO}_3$  ainsi que les températures  $T_{\text{onset}}$  sont listées dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Paramètres issus de l'analyse par microcalorimétrie d'enrobés incorporant différents teneurs en  $\text{NaNO}_3$  à 0,1 °C/min

% massique $\text{NaNO}_3$	$T_{\text{onset}}$ (°C)	Énergie (J/g) enrobés extrudés	Énergie (kJ/mol $\text{NaNO}_3$ )
5	219	34	65
10	216	349	300
15	210	501	275
20	213	706	309
25	216	917	317

En augmentant la concentration en  $\text{NaNO}_3$ , on observe que :

- les températures  $T_{\text{onset}}$  sont proches, montrant qu'il n'y a pas d'influence de la quantité de  $\text{NaNO}_3$  sur le début de déclenchement de la réaction ;
- les valeurs d'énergies normalisées par la quantité de  $\text{NaNO}_3$  sont proches entre elles et cohérentes avec la valeur trouvée par Hasegawa *et al.* [139]. Il est à noter que ces valeurs d'énergies normalisées sont à considérer avec précaution. En effet, les essais de microcalorimétrie étant menés jusqu'à 300°C, le pic de fusion du  $\text{NaNO}_3$  n'est pas observé et il n'est pas possible de quantifier expérimentalement la quantité de  $\text{NaNO}_3$  contenue dans la prise d'essai.

### 1.3.5 Énergie libérée par des enrobés incorporant différents teneurs en $\text{NaNO}_3$

Les différents résultats ont mis en évidence que l'énergie résultante de l'oxydation du bitume par les nitrates est associée à une incertitude. De fait, pour estimer cette incertitude, d'autres enrobés bitumineux incorporant du  $\text{NaNO}_3$  ont été préparés selon les protocoles décrits précédemment. Ces échantillons ont été préparés avec des teneurs en  $\text{NaNO}_3$  variables :

- Des enrobés préparés manuellement incorporant 10 ; 20 ; 30 et 46% en masse de  $\text{NaNO}_3$  ;
- Des enrobés préparés par extrusion incorporant 5 ; 10 ; 15 ; 20 et 25% en masse de  $\text{NaNO}_3$ .

Ces échantillons ont été caractérisés par ATD sous un flux de  $\text{N}_2$  à des vitesses de chauffe comprises entre 1°C/min et 40°C/min, permettant de déterminer l'énergie du pic exothermique associé à

l'oxydation des fractions du bitume par les nitrates. Comme précédemment, la teneur en  $\text{NaNO}_3$  de chaque enrobé a été recalculée grâce à l'énergie du pic de fusion du  $\text{NaNO}_3$  observé pour chaque thermogramme.

Les différents résultats ont mis en évidence que la détermination de l'énergie associée à l'oxydation du bitume par les nitrates est associée à une incertitude. Cette incertitude dépend notamment de la composition de l'enrobé caractérisé, de la technique analytique utilisée, des conditions d'analyse... Dans l'objectif de déterminer une valeur d'incertitude englobant ces différentes conditions, d'autres enrobés bitumineux incorporant du  $\text{NaNO}_3$  ont été préparés. Ils ont été élaborés selon les deux protocoles décrits en section 1.2. Ils incorporent différentes teneurs en  $\text{NaNO}_3$  allant jusqu'à 46% et ont été caractérisés par ATG-ATD avec des vitesses de chauffe comprises entre 1 et 40°C/min. Le traitement des données permet alors de déterminer l'énergie du pic exothermique associé à l'oxydation des fractions du bitume par les nitrates. Comme précédemment, la teneur expérimentale en  $\text{NaNO}_3$  de chaque enrobé a été recalculée grâce à la valeur d'énergie du pic de fusion du  $\text{NaNO}_3$ .

La représentation de l'énergie du pic exothermique en fonction de la teneur en  $\text{NaNO}_3$  recalculée, pour tous les enrobés préparés, est fournie en Figure 70.

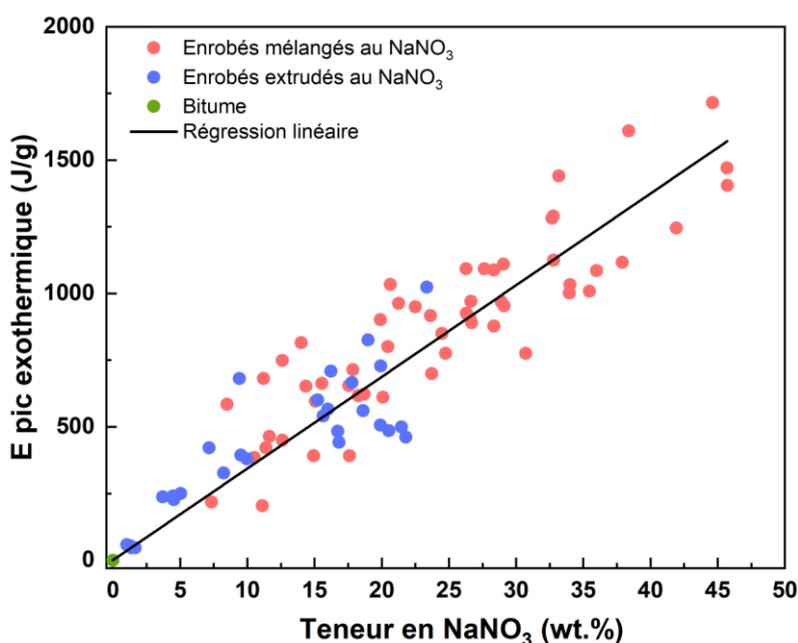


Figure 70 : Énergie du pic exothermique d'enrobés incorporant différentes teneurs en  $\text{NaNO}_3$  en fonction de la teneur en  $\text{NaNO}_3$  recalculée à des vitesses de chauffe variable, sous  $\text{N}_2$

Les données présentent une tendance linéaire. L'application d'une régression permet de déterminer une valeur associée à la réactivité exothermique des enrobés de  $297 \pm 13 \text{ kJ/mol NaNO}_3$ . Cette tendance croissante suggère que sur la plage de compositions étudiées, le  $\text{NaNO}_3$  est le réactif limitant et qu'il a donc été intégralement consommé, ce qui appuie l'hypothèse formulée à ce sujet en section 1.3.3. D'autre part, il est à noter que la valeur d'énergie maximale mesurée sur cette gamme de concentration

en nitrate de sodium est environ 3 fois inférieure à l'énergie mesurée lors de l'analyse du bitume pur sous air, conditions dans lesquelles le comburant n'est pas limitant.

## **1.4 Caractérisation des produits de dégradation des enrobés contenant du $\text{NaNO}_3$**

Dans cette partie seront présentées les analyses des produits gazeux émis lors de la l'analyse thermique des enrobés contenant du  $\text{NaNO}_3$  caractérisés par ATG-DSC/IST/GC-MS ainsi que le résidu formé après le traitement thermique par FT-IR et par DRX.

### **1.4.1 Analyse des gaz par ATG-DSC/IST/GC-MS**

L'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse par chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse d'un enrobé préparé par extrusion incorporant 20% de  $\text{NaNO}_3$ , réalisée à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  sous flux de  $\text{N}_2$  (50 mL/min) montre la production des espèces volatiles de poids moléculaire variable et de structures diverses (Figure 71). Pour pouvoir comparer avec les résultats GC-MS des autres systèmes (bitume sous  $\text{N}_2$  et bitume sous air), la surface du pic de chaque composé est normalisée par la masse du bitume que contient l'enrobé.

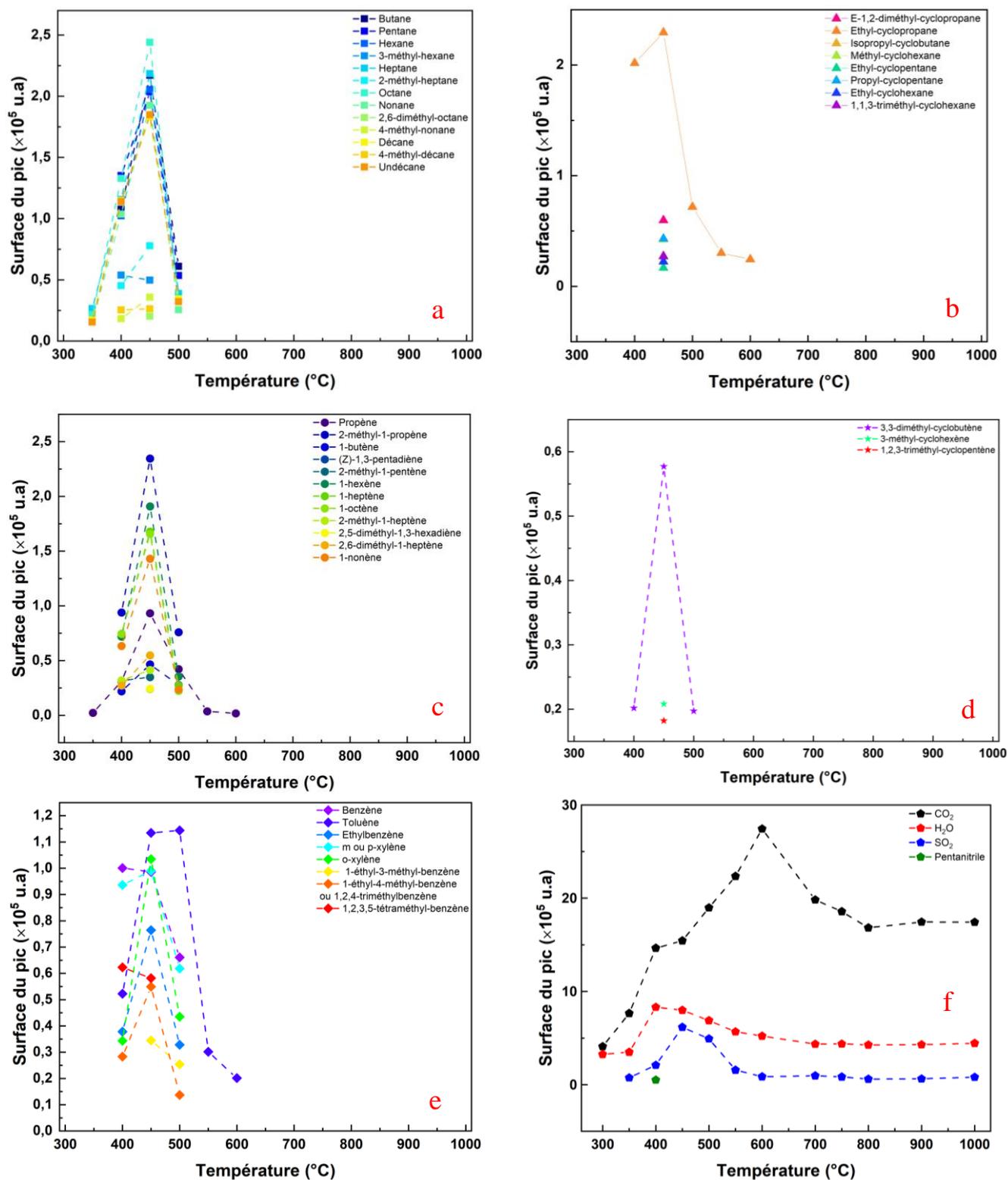


Figure 71 : Espèces gazeuses détectées lors de l'analyse GC-MS (5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , sous  $\text{N}_2$ ) d'un enrobé contenant 20% de  $\text{NaNO}_3$  : a) alcanes linéaires et ramifiés, b) alcanes cycliques, c) alcènes linéaires et ramifiés, d) alcènes cycliques, e) composés benzéniques, f) autres

Les produits majeurs émis lors de la décomposition thermique de l'enrobé incorporant du nitrate de sodium sous diazote incluent des fragments d'alcanes linéaires et ramifiés (Figure 71a), d'alcanes

cycliques (Figure 71b), d'alcènes linéaires et ramifiés (Figure 71c), d'alcènes cycliques (Figure 71d), des composés benzéniques (Figure 71e), du CO<sub>2</sub>, et des composés inorganiques tels que H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> (Figure 71f).

Les résultats montrent que l'émission de la majorité des composés organiques se fait à une température supérieure ou égale à 400°C, dans le domaine de la perte de masse (qui correspond à l'interaction bitume-NaNO<sub>3</sub> et à la pyrolyse du bitume résiduel et des fractions formées lors de l'interaction (voir section 1.3.2 pour l'enrobé incorporant 20% de NaNO<sub>3</sub>)).

Les alcanes linéaires présentent une intensité d'émission plus importante que les alcanes ramifiés. Leurs émissions sont dues à des réactions de craquage, de rupture des liaisons fortes et donc la scission des grosses molécules en phase gazeuse en petites molécules au fur et à mesure que la température augmente [37], [38]. Une diminution de l'intensité d'émission est observée après 450°C. On observe ponctuellement, à 450°C, l'émission d'alcènes ramifiés comme le 2,6-diméthyl-octane, de manière analogue à la décomposition du bitume pur sous N<sub>2</sub>. En comparant aux résultats du bitume pur sous N<sub>2</sub>, on trouve des alcanes linéaires comme l'octane, l'heptane et l'undécane émis à 350°C, alors que pour le bitume pur ils sont émis dès 400°C. Ceci est probablement dû à l'interaction entre bitume et nitrate de sodium, qui amène au craquage de ces gaz avant 400°C. On note aussi que la surface des pics des alcanes émis à 450°C est inférieure à celle des pics dans le cas du bitume pur. Ce résultat appuie le fait qu'une fraction des composés organiques a été émise lors de la réactivité exothermique avant 450°C et mène ensuite à des concentrations plus faibles en alcanes.

Concernant les alcanes cycliques, les résultats montrent une émission importante pour l'éthyl-cyclopropane avec une intensité d'émission inférieure que pour le bitume pur. On remarque que la majorité des alcanes cycliques sont des gaz ponctuels émis lors de la pyrolyse de la fraction résiduelle du bitume, donc après l'interaction bitume-NaNO<sub>3</sub>.

Les alcènes linéaires présentent la même évolution en cloche que dans le cas du bitume pur, avec le maximum d'émission atteint à 450°C lors de la pyrolyse, mais avec une intensité d'émission plus faible due à l'interaction bitume-NaNO<sub>3</sub>. Pour ces composés, l'intensité d'émission augmente lorsque le nombre d'atomes de carbone de la chaîne considérée augmente (sauf pour le propène et le butène). Le propène montre une évolution similaire à celle observée pour le bitume pur sous N<sub>2</sub>.

L'émission des alcènes ramifiés est moins intense que celle des alcènes linéaires sauf pour le 2-méthyl-1-propène qui présente l'intensité d'émission maximale pour la famille d'alcènes. De même, des gaz ponctuels sont émis juste à 450°C tels que le (Z)-1,3-pentadiène et le 2,5-diméthyl-1,3-hexadiène.

Des alcènes cycliques sont émis ponctuellement à 450°C au maximum de la pyrolyse (3-méthyl-cyclohexène et le 1,2,3-triméthyl-cyclopentène). Ces deux gaz sont aussi émis dans le cas du bitume pur

sous N<sub>2</sub>, mais avec une intensité plus élevée. Le 3,3-diméthyl-cyclobutène montre une évolution en cloche avec une intensité maximale au maximum de la pyrolyse (450°C).

Les composés benzéniques sont aussi émis pour ce système, mais en quantité moins importante que pour le bitume pur sollicité sous N<sub>2</sub> et air. Tout d'abord l'émission la plus importante est enregistrée pour le toluène et observée entre 400 et 600°C avec un maximum d'émission à 500°C. La nature des isomères possède une influence sur leur intensité d'émission : l'ortho, para et méta xylène, qui possèdent deux groupements méthyliques sur le cycle benzénique, montrent une intensité plus importante que l'éthylbenzène. Ce comportement avait été observé avec une tendance inverse pour le bitume sous N<sub>2</sub> mais présente aussi une évolution en cloche avec le maximum d'émission à 450°C. De même le 1-éthyl-4-méthylbenzène ou bien le 1,2,4-triméthylbenzène présentent une intensité d'émission plus grande que leurs isomères 1-éthyl-4-méthylbenzène.

Ces différentes familles de molécules organiques sont majoritairement émises grâce à des réactions de craquage thermique. Ces ruptures de chaînes peuvent se produire en bout de chaîne, entraînant la production de fragments de petite taille, ou bien aléatoirement, conduisant à la formation de fragments de petite taille, d'oligomères ou d'autres espèces chimiques.

Le CO<sub>2</sub> est émis à partir de 300°C, température plus basse que pour les autres espèces émises. Son intensité d'émission augmente jusqu'à atteindre son maximum à 600°C, puis diminue. Ceci est peut-être dû à la scission et au reformage des groupes fonctionnels thermolabiles contenant de l'oxygène (groupes carbonyles et carboxyles[39], [50]. En comparant à l'émission du CO<sub>2</sub> dans le cas du bitume analysé sous N<sub>2</sub>, on observe que l'intensité d'émission du CO<sub>2</sub> lors de la décomposition thermique de cet enrobé est beaucoup plus importante et cela sur toute la plage de température. Dans la gamme de température liée à l'interaction bitume-NaNO<sub>3</sub> (350-400°C), on observe notamment une intensité d'émission plus importante que lors de la décomposition thermique du bitume pur, les fractions du bitume de l'enrobé étant oxydées par les espèces de nitrate ou de leurs produits de décomposition, ce qui conduit à la production de CO<sub>2</sub>. Cette intensité reste toutefois inférieure à celle du bitume pur sollicité sous air. Dans ces dernières conditions, l'apport en comburant est important et non limitant (O<sub>2</sub> du flux) pour ces vitesses de chauffe et les réactions d'oxydation ont lieu tout au long du chauffage, ce qui conduit à l'émission d'une quantité plus importante de CO<sub>2</sub>.

Un gaz émis à partir de 350°C est l'eau, dont le signal présente une intensité maximale lors de l'interaction bitume-NaNO<sub>3</sub> à 400°C. L'émission diminue ensuite et atteint un plateau à partir de 600°C. La présence d'eau peut trouver son origine dans l'oxydation du bitume par les nitrates ou le craquage et la réticulation d'hydrocarbures [38], [39]. L'intensité de cette émission est la plus importante pour cet enrobé, comparativement à un bitume pur sollicité sous air ou sous azote ce qui est attribué à la réaction d'oxydation du bitume par les espèces de nitrate.

Des composés soufrés sont aussi émis tels que le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$ . Il est émis entre 350 et 1000°C et atteint son maximum d'émission à 450°C (analogue à ce qui est observé pour le bitume sous  $\text{N}_2$ ). Ce résultat est cohérent avec la littérature, qui décrit aussi une faible émission des composés soufrés comme le dioxyde de soufre, le sulfure d'hydrogène et l'oxysulfure de carbone [34], [38]. L'oxysulfure de carbone n'a toutefois pas été mis en évidence expérimentalement pour cet enrobé.

Finalement, un gaz appartenant à la famille des nitriles est émis à 400°C : le pentanitrile. La présence de ce gaz soutient l'existence d'une interaction entre bitume et  $\text{NaNO}_3$  à cette température comme le montre le pic exothermique en ATD pour cet enrobé (voir section 1.3.2). On trouve aussi d'autres composés nitrilés (propanenitrile, butanitrile), mais en plus faible quantité ce qui rend leur identification discutable.

Pour cet enrobé, au sein duquel se déroulent des réactions d'oxydation lors du chauffage sous azote, l'émission de composés organiques oxygénés (aldéhydes, cétones etc...) est attendue, suite à l'action oxydante des nitrates. Toutefois, ces composés ne sont pas observés expérimentalement. Le mécanisme réactionnel serait donc ainsi basé sur la formation de nitriles organiques, d'eau et de  $\text{CO}_2$ , sans la formation de composés organiques oxygénés. La formation d'espèces gazeuses azotées telles que des  $\text{NO}_x$  ne peut être écartée, bien qu'elles ne soient pas observées expérimentalement, car cette technique ne permet pas de les observer. En effet, ces molécules possèdent des mêmes rapports  $m/z$  que d'autres composés organiques volatils légers (tels que l'éthane et le diazote).

### **1.4.2 Analyse du résidu par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)**

Le résidu solide de l'enrobé incorporant 25% de  $\text{NaNO}_3$  préparé par extrusion obtenu après traitement thermique à 500°C (ATG réalisée sous  $\text{N}_2$ , à 5°C/min jusqu'à 500°C) est analysé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR). Un spectre a également été acquis pour l'enrobé après extrusion (sans traitement thermique), voir Figure 72.

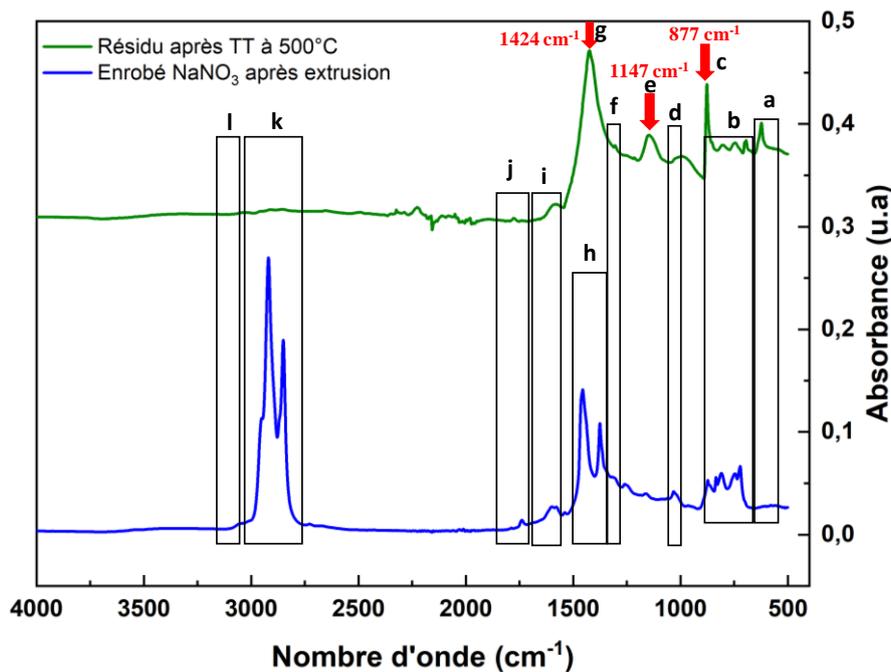


Figure 72 : Spectres infrarouge d'un enrobé incorporant 25% de  $\text{NaNO}_3$  préparé par extrusion, avant et après traitement thermique à  $500^\circ\text{C}$

Les bandes d'absorption des ions nitrates ne sont pas visualisées sur le spectre de l'enrobé avant traitement ( $725\text{ cm}^{-1}$ ,  $820\text{ cm}^{-1}$ ,  $1050\text{ cm}^{-1}$ ,  $1385\text{ cm}^{-1}$ , cette dernière bande pouvant être masquée par les C-H aliphatiques [140], [141]), on n'observe que les bandes correspondant au bitume, qui ont été exploitées dans le chapitre 3. Après traitement thermique de cet enrobé, on peut observer :

- la disparition des enchainements au moins égaux à  $4\text{ CH}_2$  comme dans le cas du bitume après traitement thermique (bande a,  $690\text{ cm}^{-1} < \nu < 730\text{ cm}^{-1}$ ) ;
- une diminution considérable de l'intensité des pics correspondant aux liaisons C-H aliphatiques dans les régions de nombre d'onde comprise entre  $1320\text{ cm}^{-1} < \nu < 1500\text{ cm}^{-1}$  et  $2780\text{ cm}^{-1} < \nu < 3000\text{ cm}^{-1}$  (bande h et k) ;
- un déplacement des bandes C=C aromatiques (bande i) et C-H aromatiques (bande b et bande l), étant déconvolués et maintenues après traitement thermiques vers des bas nombre d'ondes ;
- une diminution de l'intensité des bandes C=O (bande j) après traitement thermique. Ce résultat peut être expliqué par la présence de réactions de décarboxylation lors de l'oxydation du bitume par les nitrates et par les réactions de scission et de reformage des groupes fonctionnels thermolabiles contenant de l'oxygène (groupes carbonyles et carboxyles) [39], [50] ;
- une diminution de l'intensité des bandes S=O (bande d) et O=S=O (bande f) due à l'émission des composés soufrés lors de la pyrolyse de la fraction résiduelle du bitume comme signalé dans la section 1.4.1 ;
- la formation d'un pic à  $877\text{ cm}^{-1}$  (bande c) qui peut correspondre à une liaison C=C alcène ou bien à l'augmentation de l'intensité de la bande C-H aromatique. Ceci montre que ce résidu est

obtenu à partir des réaction de réticulation et de condensation des fractions restantes du bitume par craquage thermique [68] ;

- la formation d'un pic à  $1147\text{ cm}^{-1}$  qui peut correspondre à une liaison C-O éther aliphatique ou bien C-OH aromatique et qui peut provenir de l'oxydation du bitume par les nitrates (bande e) ;
- la formation d'un pic à  $1424\text{ cm}^{-1}$  qui peut appartenir à un groupement  $\text{CH}_2$  en position alpha d'une double liaison C=C alcène (bande g).

D'après ces résultats, on conclut qu'une partie des transformations ressemblent à celle du bitume pur et que d'autres apparaissent suite à l'oxydation du bitume par les ions nitrate.

### 1.4.3 Analyse du résidu par diffractométrie des rayons X (DRX)

Comme suggéré par la méthode de Kissinger (voir section 1.2.4.1), la réactivité exothermique observée par microcalorimétrie vers  $300^\circ\text{C}$  à  $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$  est la même que celle observée par ATG/ATD vers  $500^\circ\text{C}$  à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Pour corroborer cette hypothèse, un enrobé incorporant 25% de  $\text{NaNO}_3$  a été caractérisé par DRX sans traitement thermique, et des diffractogrammes ont été acquis après traitement thermique à  $300^\circ\text{C}$  (microcalorimétrie) et  $500^\circ\text{C}$  (ATG/ATD à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ), voir Figure 73.

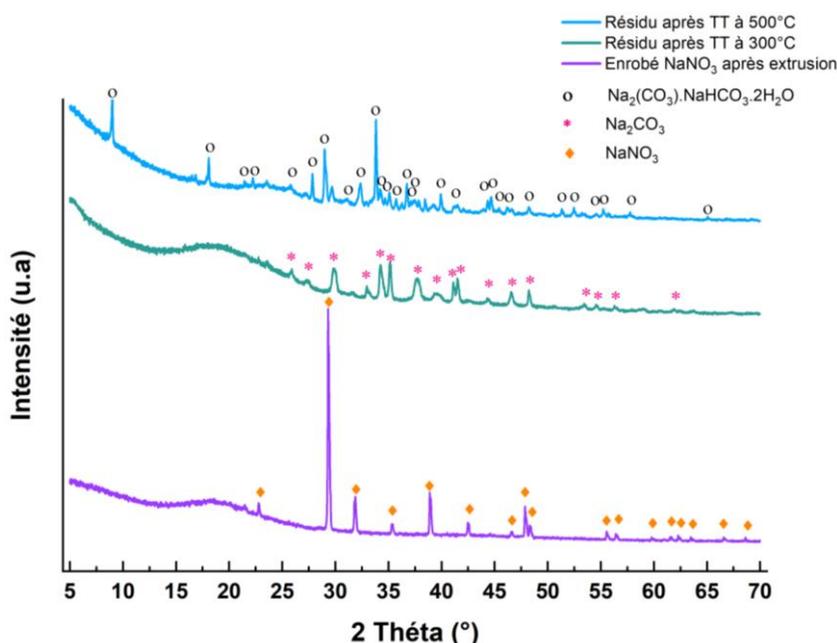


Figure 73 : Diffractogrammes d'un enrobé incorporant 25% de  $\text{NaNO}_3$  préparé par extrusion avant et après traitement thermique à  $300^\circ\text{C}$  et à  $500^\circ\text{C}$

L'enrobé n'ayant pas subi de traitement thermique présente sur son diffractogramme les pics de la phase nitronatrite (nitrate de sodium) (00-036-1474). Après microcalorimétrie (à  $300^\circ\text{C}$ ), les attributions suggèrent la présence de carbonate de sodium anhydre  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (00-019-1130). Après ATG/ATD à  $500^\circ\text{C}$ , la phase identifiée correspond au *trona* de formule chimique  $\text{Na}_2(\text{CO}_3) \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (00-029-1447), qui est une combinaison naturelle de carbonate de sodium, d'hydrogénocarbonate de

sodium et d'eau de constitution. Cette phase peut être formée par l'association du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et d'une partie du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  convertie en bicarbonate de sodium  $\text{NaHCO}_3$ , suite à son exposition à l'air humide.

Ces observations suggèrent donc que la phase cristalline formée correspond à du carbonate de sodium et que les résidus obtenus après microcalorimétrie et ATG/ATD sont de même nature.

### 1.5 Influence de l'irradiation sur le comportement thermique des enrobés incorporant du $\text{NaNO}_3$

Dans cette partie, un enrobé incorporant 25% de  $\text{NaNO}_3$  préparé par extrusion a été irradié à un débit de dose moyen d'environ 1000 Gy/h, à quatre doses totales intégrées (1-2-3-4 MGy), dans le but d'étudier l'effet de l'irradiation sur les propriétés thermiques de ce système.

#### 1.5.1 Analyse thermogravimétrique

Les courbes ATG et DTG ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$  sous  $\text{N}_2$ ) des enrobés irradiés à des doses intégrées allant jusqu'à 4 MGy sont présentées dans la Figure 74.

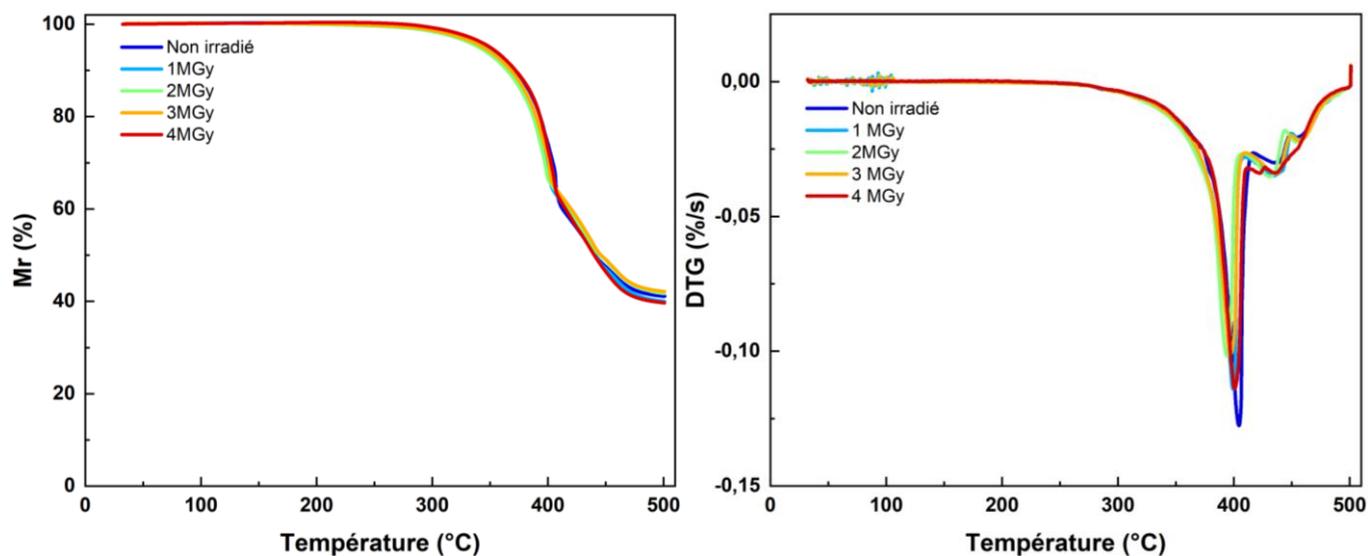


Figure 74 : Courbes ATG et DTG ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , sous  $\text{N}_2$ ) d'un enrobé incorporant 25% de  $\text{NaNO}_3$  irradié jusqu'à 4 MGy,

Le Tableau 21 présente les intervalles de température associés à la perte de masse pour chaque dose intégrée, la température de l'extremum du pic de la DTG et la perte de masse jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ .

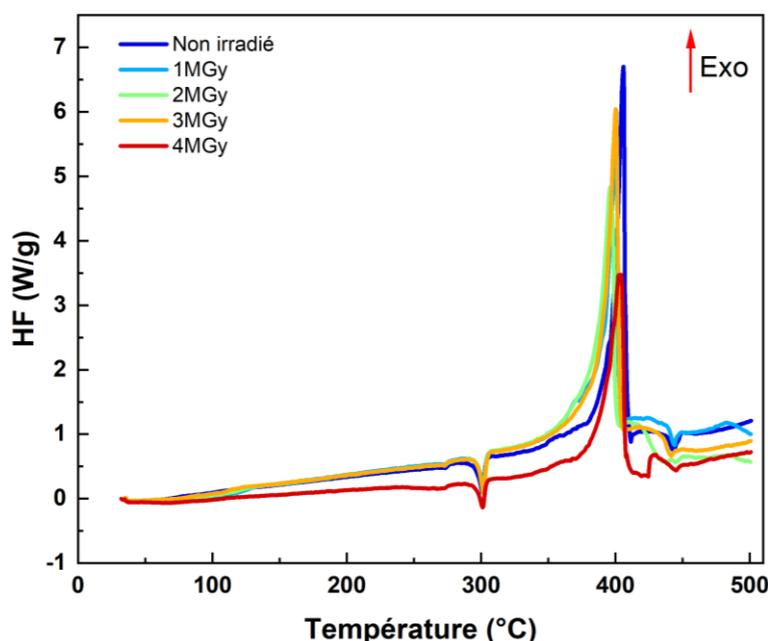
Tableau 21 : Paramètres des courbes TG/DTG (5°C/min, sous N<sub>2</sub>) d'un enrobé incorporant 25% de NaNO<sub>3</sub> irradié jusqu'à 4 MGy

Dose intégrée (MGy)	Intervalle de température associé à la perte de masse (°C)	T <sub>p</sub> DTG (°C)	Perte de masse à 500°C (%)
0 (non irradié)	271 – 500	405 ± 2	59 ± 7
1	266 – 500	400 ± 2	60 ± 7
2	255 – 500	394 ± 2	58 ± 7
3	262 – 500	397 ± 2	58 ± 7
4	268 – 500	401 ± 2	61 ± 7

D'une manière globale, les résultats des analyses par thermogravimétrie montrent des profils similaires, que l'enrobé soit irradié jusqu'à 4 MGy ou non. Ainsi, la dose intégrée par l'enrobé ne présente pas d'influence significative sur son profil de perte de masse au cours du chauffage.

### 1.5.2 Analyse thermique différentielle

Les courbes d'ATD, obtenues à 5°C/min sous N<sub>2</sub> pour les enrobés irradiés à différentes doses intégrées, sont présentées dans la Figure 75.

Figure 75 : Courbes ATD (5°C/min, sous N<sub>2</sub>) d'un enrobé incorporant 25% de NaNO<sub>3</sub>, irradié jusqu'à 4 MGy

Les courbes ATD obtenues pour les enrobés irradiés mettent en évidence les mêmes événements thermiques que pour l'enrobé non irradié : la transition endothermique solide du groupement nitrate, la fusion endothermique du NaNO<sub>3</sub> et l'interaction exothermique bitume-NaNO<sub>3</sub>.

Les valeurs de l'énergie endothermique liée à la fusion du NaNO<sub>3</sub> ainsi que celles exothermiques liées à l'interaction bitume-NaNO<sub>3</sub> en kJ/mol NaNO<sub>3</sub> sont répertoriées dans le Tableau 22 pour chaque

échantillon. Ces valeurs d'énergies exothermiques sont calculées à partir de la teneur réelle en  $\text{NaNO}_3$  de la prise d'essai analysée, recalculée à partir de l'énergie associée au pic de fusion du  $\text{NaNO}_3$  et de la valeur de l'enthalpie de fusion du  $\text{NaNO}_3$  recommandée pour les intégrations en DSC (178 J/g) [78].

Tableau 22 : Paramètres des courbes ATD (5°C/min, sous  $\text{N}_2$ ) d'un enrobé incorporant 25% de  $\text{NaNO}_3$ , irradié jusqu'à 4 MGy

Dose intégrée (MGy)	$T_p$ ATD exothermique (°C)	Énergie pic endothermique (J/g)	Énergie pic exothermique (kJ/mol $\text{NaNO}_3$ )
0 (non irradié)	406 ± 2	37	307 ± 100
1	401 ± 2	36	278 ± 100
2	396 ± 2	36	272 ± 100
3	400 ± 2	39	288 ± 100
4	403 ± 2	29	346 ± 100

D'une manière globale, les résultats des analyses par ATD sont similaires, que l'enrobé soit irradié jusqu'à 4 MGy ou non. Ainsi, la dose intégrée par l'enrobé ne présente pas d'influence significative sur son comportement thermique au cours du chauffage. La valeur d'énergie associée à la réactivité bitume- $\text{NaNO}_3$  déterminée expérimentalement est cohérente avec la valeur de  $297 \pm 13$  kJ/mol  $\text{NaNO}_3$  déterminée en section 1.3.5 ainsi qu'avec la valeur de 370 kJ/mol  $\text{NaNO}_3$  déterminée par Hasegawa *et al.* [139].

## 1.6 Récapitulatif

Cette partie présente l'étude du comportement thermique sous diazote des enrobés incorporant du  $\text{NaNO}_3$  en utilisant les techniques d'analyse thermique. Plusieurs facteurs pouvant influencer ce comportement thermique ont été abordés : la vitesse de chauffe, la teneur en  $\text{NaNO}_3$ , la taille des sels de nitrate de sodium et l'irradiation. Ensuite les différents produits de dégradation thermiques sont caractérisés par ATG-DSC/IST/GC-MS et par FT-IR.

Tout d'abord, l'analyse thermique par ATG-ATD jusqu'à 900°C sous un flux de diazote de 50 mL/min a montré la présence d'une perte de masse majeure (entre 273 et 512°C pour l'essai à 5°C/min) accompagnée d'un pic exothermique dû à l'oxydation du bitume par les ions nitrate. Une seconde perte de masse accompagnée d'un pic endothermique après l'interaction et due à la pyrolyse de la fraction résiduelle du bitume. Les courbes d'ATG et ATD montrent un décalage de leurs profils à plus haute température en augmentant la vitesse de chauffe. L'intégration du pic exothermique pour ces différents essais montrent une valeur proche de celle trouvée par Hasegawa *et al.* d'une valeur de 370 kJ/mol  $\text{NaNO}_3$ . L'évolution de  $E_\alpha$  en fonction de  $\alpha$  a montré des résultats cohérents entre les différentes méthodes cinétiques utilisées. Pour des valeurs de  $\alpha < 0,2$ ,  $E_\alpha(\alpha)$  varie de manière analogue à celle du

bitume sous  $N_2$  indiquant une étape de pyrolyse du bitume. D'autre part pour des valeurs de  $\alpha > 0,4$ ,  $E_\alpha(\alpha)$  varie de manière analogue à celle du bitume sous air (pour les étapes FD et HTO). Ceci montre ainsi la suite des réactions de craquage suivi de l'oxydation du bitume. Par contre un décalage de profil est observé entre l'enrobé et le bitume due à la disponibilité du comburant.

L'augmentation de la teneur en  $NaNO_3$  montre une prédominance de l'étape d'oxydation par rapport à celle de la pyrolyse des fractions résiduelles du bitume. Le couplage de la DTG à l'ATD montre une augmentation de la vitesse de perte de masse et du pic exothermique concomitant à cette perte de masse au détriment du second pic de la DTG accompagné d'un pic endothermique.

La mise en place de deux protocoles expérimentaux a permis d'élaborer des enrobés incorporant des cristaux de  $NaNO_3$  de tailles significativement différentes. Dans l'enrobé extrudé, la taille des cristaux est plus faible que dans l'enrobé obtenu par mélange, de l'ordre typiquement d'un à deux ordres de grandeur. L'analyse thermique de ces deux types d'enrobés montre une perte de masse à plus faible température pour l'enrobé extrudé, ce qui peut être expliqué à une surface spécifique des cristaux de nitrate de sodium plus importante dans cet enrobé, et donc à une surface de réaction  $NaNO_3$ /bitume plus importante.

Une dépendance linéaire a été observée entre l'énergie dégagée par la réaction d'oxydation des enrobés et leur teneur en  $NaNO_3$  pour tous les enrobés étudiés, qui incorporent de 2% à 46% de  $NaNO_3$  et ont été sollicités à des vitesses de chauffe de  $1^\circ C/min$  à  $40^\circ C/min$ . Ceci suggère que le réactif qui limite cette réaction est le  $NaNO_3$ . L'énergie d'activation associée à l'oxydation du bitume par les nitrates a été évaluée à  $297 \pm 13$  kJ/mol de  $NaNO_3$ .

Les analyses thermiques des enrobés irradiés ne montrent pas d'influence significative de l'irradiation sur les profils de pertes de masse, de flux de chaleurs, ni sur les valeurs des énergies, pour la gamme de dose intégrée explorée.

L'analyse des gaz émis lors de la décomposition thermique de ces enrobés met en évidence plusieurs familles chimiques à savoir des alcanes, alcènes, composés benzéniques, du  $CO_2$ ,  $H_2O$  etc... La plupart des composés organiques sont émis à partir de  $400^\circ C$  avec un maximum d'émission atteint à  $450^\circ C$  (vitesse de perte maximale du bitume). Cette gamme de température couvre la pyrolyse du bitume et l'interaction bitume- $NaNO_3$ . En comparant avec les gaz émis lors de la décomposition thermique sous azote du bitume pur, certains gaz sont émis à une température plus faible. Ceci est probablement dû à l'oxydation du bitume par les nitrates. L'émission du  $CO_2$  se produit à partir de  $300^\circ C$  et montre une intensité plus importante dans la région de l'oxydation  $400^\circ C$  que pour le bitume sollicité sous  $N_2$ . La température à laquelle l'émission d'eau est maximale est proche de  $400^\circ C$ , lors de l'interaction bitume- $NaNO_3$ . Une autre famille de gaz a été émise ponctuellement lors de l'interaction bitume- $NaNO_3$  et correspond à la famille nitrile.

L'analyse du résidu après décomposition thermique de l'enrobé par FT-IR montre une diminution de l'intensité des liaisons C-H aliphatiques et de C=O due aux réactions de craquage thermique et d'oxydation. Par contre des nouvelles liaisons sont observées telles que des liaisons C=C alcènes. Ces résultats sont cohérents avec la formation du coke. Enfin le résidu a été investigué par DRX. Les résultats ont montré la formation d'une phase du carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à l'issue de la décomposition thermique de l'enrobé.

Le schéma récapitulatif du comportement thermique sous diazote d'un enrobé incorporant du  $\text{NaNO}_3$  est présenté dans la Figure 76.

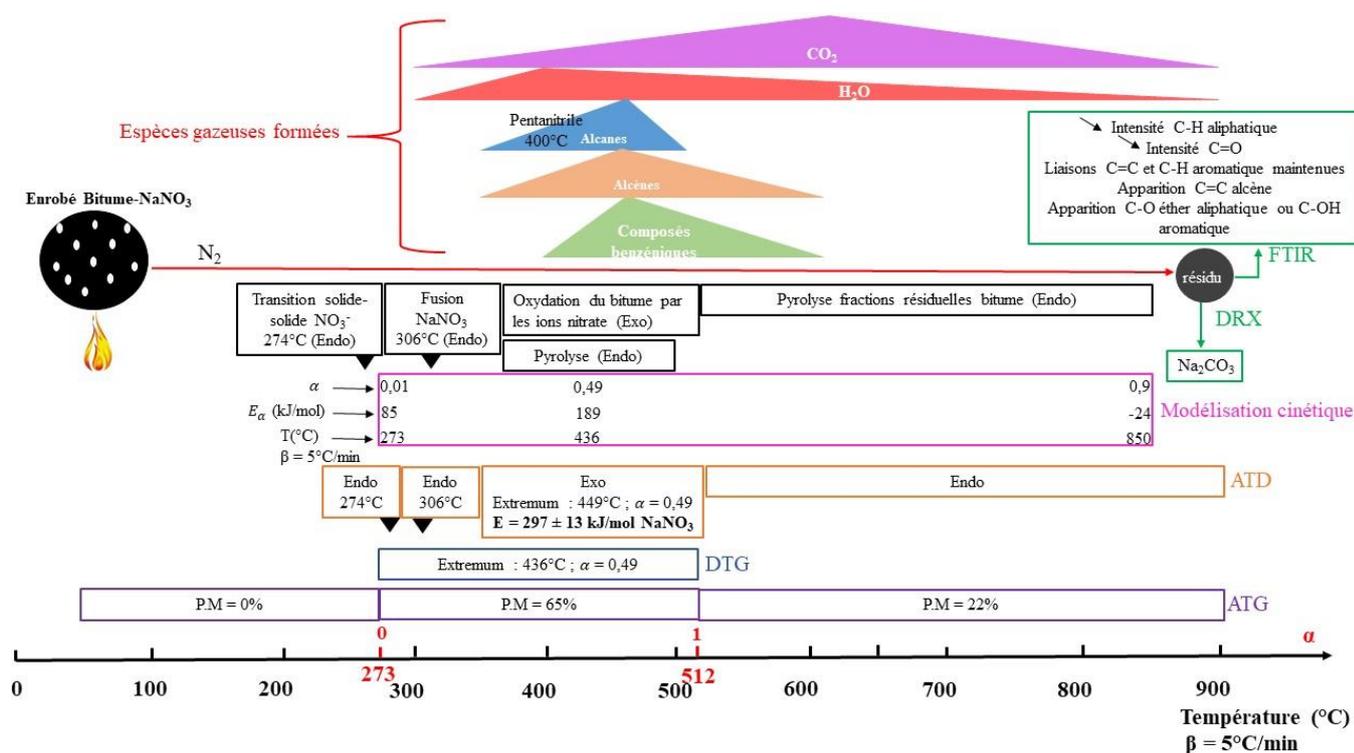


Figure 76 : Schéma récapitulatif du comportement thermique sous diazote d'un enrobé incorporant du  $\text{NaNO}_3$



## 2. Étude du comportement thermique d'enrobés contenant du nitrate de magnésium

Dans cette partie, des enrobés simplifiés incorporant du nitrate de magnésium hexahydraté seront sollicités thermiquement afin d'évaluer l'influence du contre-ion sur les paramètres thermocinétiques associés à la réaction d'oxydation du bitume par les nitrates. Le nombre de molécules d'eau associé au sel n'étant pas parfaitement de 6, le sel sera désigné par la formule brute  $Mg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ . L'effet de la variation de la vitesse de chauffe ainsi que de la teneur en  $Mg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  seront étudiés.

### 2.1 Caractérisation de l'enrobé après extrusion

Étant donné que le nitrate de magnésium hexahydraté possède un bas point de fusion ( $89^\circ C$ ) et que celui-ci est incorporé au bitume par extrusion où la température atteint  $180^\circ C$ , un départ de tout ou partie de l'eau de cristallisation est envisageable. Dans l'objectif d'investiguer la nature de la phase cristalline du sel présente après extrusion, une analyse DRX est faite sur un enrobé incorporant 20% de  $Mg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ , juste après extrusion (Figure 77).

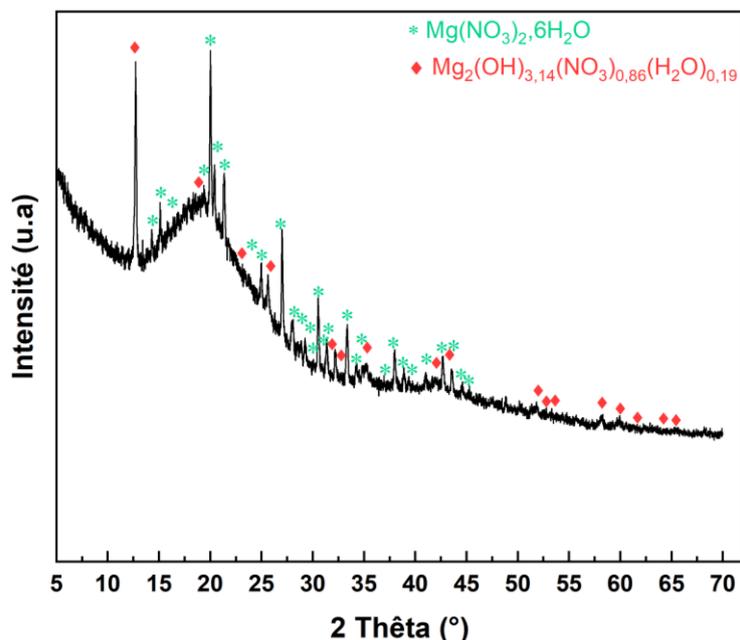


Figure 77 : Diffractogramme d'un enrobé incorporant environ 20% de  $Mg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ , élaboré par extrusion

Le diffractogramme de cet enrobé met en évidence la présence de deux phases cristallines après extrusion. Les réflexions du nitrate de magnésium hexahydraté (00-014-0101) y sont observées, accompagnées de celles d'une phase mixte d'hydroxyde de nitrate de magnésium hydraté  $Mg_2(OH)_{3,14}(NO_3)_{0,86}(H_2O)_{0,19}$  (00-047-0437).

La présence du nitrate de magnésium hexahydraté n'est pas triviale, étant donné que pendant l'extrusion, l'enrobé est exposé à une température de 180°C, or le nitrate de magnésium hexahydraté perd une certaine quantité de son eau vers 150°C (section 2.2.1). Ceci peut être expliqué par le court temps de séjour de l'enrobé dans l'extrudeuse, qui peut ne pas conduire à l'évaporation de la totalité de l'eau structurale du sel.

La seconde attribution est discutable, étant donné que dans la fiche ICDD correspondante, la phase a été obtenue à la suite d'une synthèse hydrothermale à 150°C pendant 96 heures d'un précipité préparé par l'ajout de NaOH à une solution de  $Mg(NO_3)_2$  [142]. L'observation d'une telle phase dans l'enrobé extrudé n'est donc pas intuitive, au vu du caractère basique et de la durée de la synthèse hydrothermale.

La présence de deux phases, dont une pour laquelle l'enthalpie de fusion n'est pas tabulée, ne permettra pas de déterminer la teneur réelle en nitrates de l'enrobé de manière analogue à ce qui a été fait pour les enrobés incorporant du  $NaNO_3$ .

## **2.2 Étude préliminaire du comportement thermique d'un enrobé incorporant du $Mg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$**

Dans le but de comprendre le comportement thermique de cet enrobé, une analyse ATG-ATD à une seule vitesse de chauffe est présentée au début pour identifier les différentes étapes obtenues lors de sa décomposition thermique, les pertes de masse ainsi que les événements thermiques associés.

### **2.2.1 Analyse thermogravimétrique**

La Figure 78 présente les courbes TG et DTG du bitume pur, du sel de nitrate de magnésium hexahydraté pur et d'un enrobé incorporant 20% de  $Mg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  préparé par extrusion. Les essais ont été réalisés sous un flux de  $N_2$  à 50 mL/min, jusqu'à 900°C à une vitesse de 5°C/min.

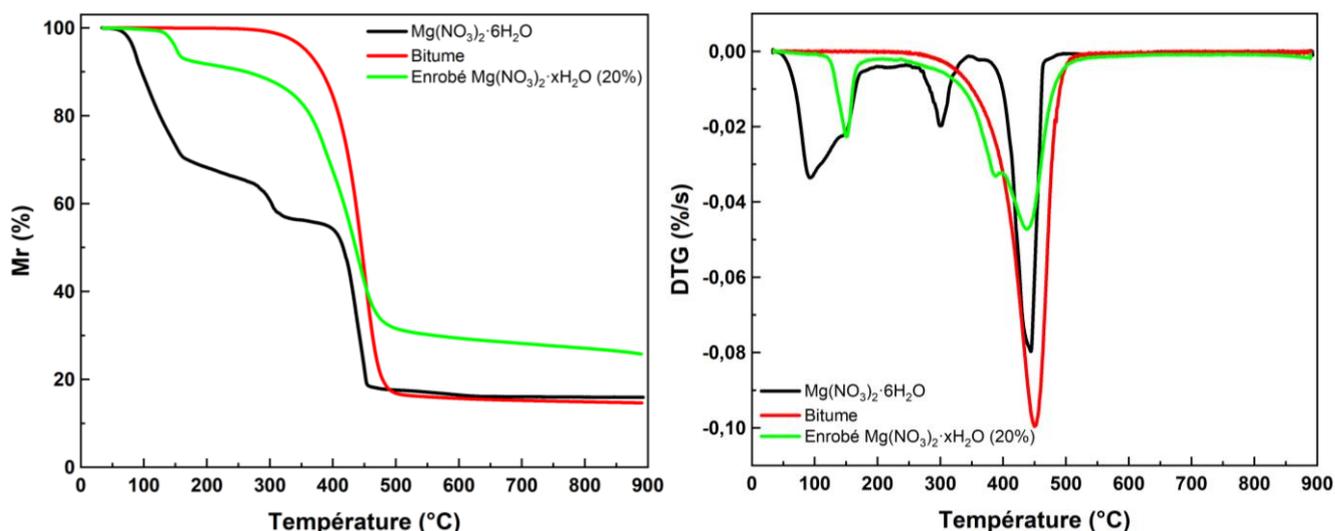


Figure 78 : Courbes TG et DTG (5°C/min, sous  $N_2$ ) du bitume pur, du  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  pur et d'un enrobé incorporant 20% de  $Mg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$

Tout d'abord les courbes thermogravimétriques du nitrate de magnésium hexahydraté sont cohérentes avec celles de la littérature [90], où trois pertes de masse sont observées :

- une première perte de masse est observée entre 50 et 211°C et est attribuée au départ de l'eau libre et physisorbée ;
- la seconde est observée entre 211 et 360°C et correspond au départ d'eau liée qui amène à la formation de nitrate de magnésium anhydre  $Mg(NO_3)_2$  ;
- la troisième est comprise entre 360 et 490°C marque la décomposition du  $Mg(NO_3)_2$  anhydre en  $MgO$  accompagné de l'émission de  $NO_x$  et de dioxygène [91]–[94].

L'interprétation de la courbe ATG obtenue sur le sel pur a permis de déterminer le nombre de molécules d'eau que celui-ci contient. Pour 1 mol de  $Mg(NO_3)_2$  le sel contient 4,8 mol d'eau libre et physisorbée et 1,6 mol d'eau liée. La formule brute du sel déterminée expérimentalement est donc la suivante :  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6,4H_2O$ . Par souci de simplification d'écriture le sel sera désigné par la suite par les termes « nitrate de magnésium hexahydraté » ou «  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ».

Le thermogramme obtenu lors de l'analyse thermique de l'enrobé extrudé contenant du nitrate de magnésium hydraté présente deux pertes de masse :

- la première, observée entre 102 et 200°C, est attribuée au départ d'eau libre/physisorbée, étant donné qu'elle se trouve dans la région de départ d'eau libre/physisorbée du sel hexahydraté pur ;
- la seconde perte de masse, observée entre 235 et 553°C est associée à deux pics de DTG qui sont fortement convolués..

La Figure 79 présente la courbe de DTG (5°C/min sous N<sub>2</sub>) de l'enrobé incorporant 20% de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> hydraté accompagnée des différents évènements thermiques observés pour les composés purs (bitume et Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O). Entre 200 et 400°C la perte de masse observée est attribuée au début de pyrolyse du bitume, au départ de l'eau liée et à une possible interaction entre le bitume et le nitrate de magnésium. Entre 400 et 553°C la perte de masse complémentaire est peut-être due à la poursuite de la pyrolyse du bitume, à la décomposition du sel anhydre et peut être à une possibilité d'interaction entre les produits de pyrolyse du bitume et ceux du nitrate de magnésium.

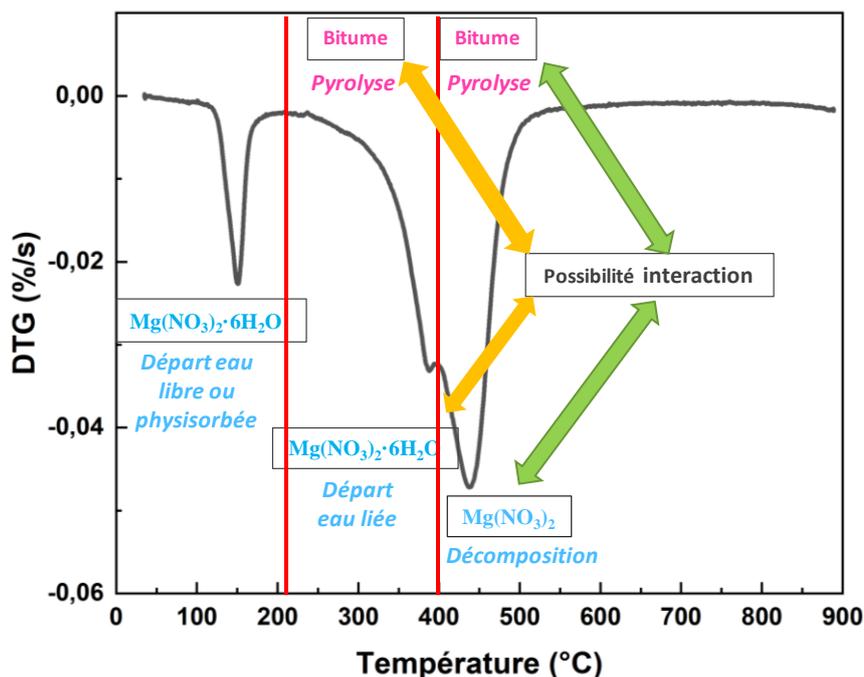


Figure 79 : Courbe DTG (5°C/min, sous N<sub>2</sub>) d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O préparé par extrusion

La perte de masse attribuée au départ de l'eau de structure du Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (entre 211 et 360°C) n'est pas observée à cette température pour l'enrobé, mais peut être décalée à plus haute température à la suite d'un effet du confinement du sel par la matrice bitumineuse. Il est également possible que cette perte de masse soit convoluée avec la perte de masse majoritaire.

### 2.2.2 Analyse thermique différentielle

Les flux de chaleur ainsi que les courbes DTG du bitume pur, du nitrate de magnésium hexahydraté pur et d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O préparé par extrusion sous N<sub>2</sub> à 5°C/min sont présentés dans la Figure 80.

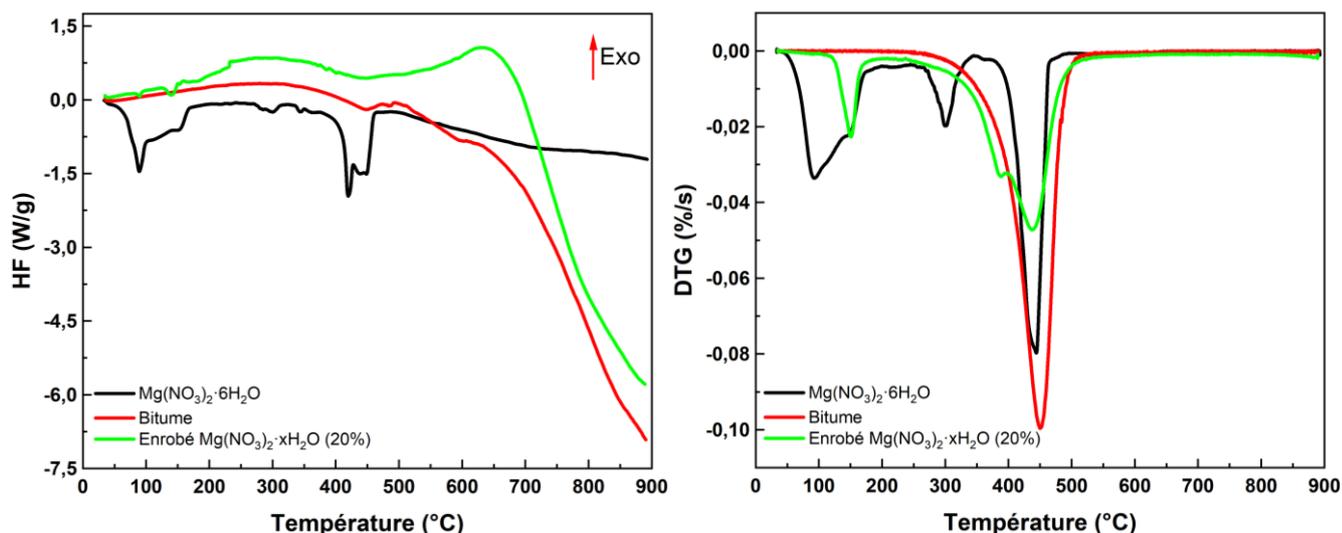


Figure 80 : Courbes ATD et DTG du bitume pur, du  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  pur et d'un enrobé incorporant 20% de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  préparé par extrusion à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , sous  $\text{N}_2$

La courbe ATD du nitrate de magnésium hexahydraté pur présente un signal endothermique entre  $70$  et  $180^\circ\text{C}$  qui, selon la littérature, est dû à une superposition des phénomènes de transformation cristalline, de fusion du nitrate de magnésium hexahydraté (vers  $89^\circ\text{C}$ ) et le départ d'eau libre/physiosorbée (entre  $50$  et  $211^\circ\text{C}$ ) [73], [85], [86], [89].

L'enrobé contenant du nitrate de magnésium hydraté montre un pic endothermique à  $89^\circ\text{C}$  lié à la fusion de la forme hexahydratée, suivi d'un second pic endothermique à  $140^\circ\text{C}$  attribué au départ d'eau libre/physiosorbée qui est accompagné d'une perte de masse.

Entre  $270$  et  $380^\circ\text{C}$ , un second signal endothermique accompagné d'une perte de masse est enregistré pour le sel hexahydraté, attribué au départ d'eau liée. L'enrobé qui contient du nitrate de magnésium hydraté ne présente pas de signal endothermique clairement identifiable dans cette gamme de température et montre un début de perte de masse, qui peut être liée au début de la décomposition thermique du bitume ( $265^\circ\text{C}$  pour le bitume à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Une hypothèse concernant l'absence de ce signal endothermique serait que ce phénomène peut être réalisé à plus haute température par l'effet de confinement du sel dans la matrice bitumineuse, il serait donc ainsi convolué avec d'autres événements thermiques dans cette gamme de température (décomposition du bitume, par exemple).

Un troisième pic endothermique est observé pour le sel hexahydraté entre  $380$  et  $470^\circ\text{C}$ , qui est attribué à la décomposition du nitrate de magnésium anhydre [89]. Pour l'enrobé incorporant du nitrate de magnésium hydraté, il est difficile d'identifier la nature endothermique ou exothermique du phénomène observé lors de la perte de masse majeure (entre  $260$  et  $530^\circ\text{C}$ ).

Une autre interprétation pour le deuxième et le troisième pic de DTG serait que le deuxième pic dont l'extremum est situé à  $387^\circ\text{C}$  soit concomitant à un signal exothermique entre  $200$  et  $400^\circ\text{C}$ , qui correspondrait à la convolution de plusieurs réactions (début de la pyrolyse du bitume, départ de l'eau

liée et oxydation du bitume par les nitrates). Le troisième pic de DTG, situé à 439°C, serait alors accompagné d'un phénomène endothermique, qui comme discuté pour l'enrobé incorporant du  $\text{NaNO}_3$  est probablement dû à la pyrolyse des fractions résiduelles du bitume après l'interaction bitume- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . Une analyse ATG-GC-MS mènera à une meilleure compréhension du mécanisme réactionnel et sera discutée plus tard.

## 2.3 Influence de la vitesse de chauffe sur le comportement thermique d'un enrobé incorporant du $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

L'enrobé contenant 20% de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  sera étudié par ATG-ATD sous  $\text{N}_2$  à 50 mL/min jusqu'à 900°C, à des vitesses de chauffe variables de 1 ; 2 ; 5 ; 10 et 25°C/min, dans le but d'étudier l'influence de la vitesse de chauffe sur la réactivité thermique de cet enrobé et de déterminer les différents paramètres thermocinétiques associés à cette réactivité.

### 2.3.1 Analyse thermogravimétrique

En augmentant la vitesse de chauffe utilisée pour l'analyse, un décalage des profils thermogravimétriques vers les plus hautes températures est observé (Figure 81).

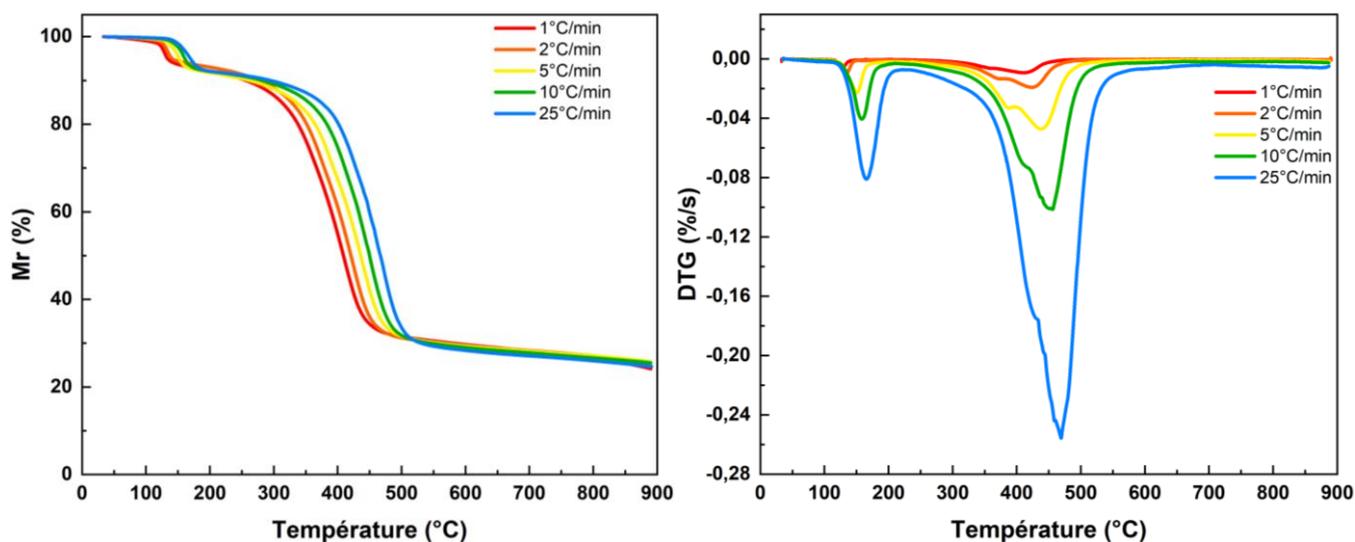


Figure 81 : Courbes TG et DTG d'un enrobé incorporant 20% de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  préparé par extrusion à différentes vitesses de chauffe, sous  $\text{N}_2$

Le Tableau 23 présente pour chaque essai et chaque perte de masse : l'intervalle de température associé, la température de l'extremum du pic de DTG, la valeur de la perte de masse et le degré de conversion déduit de la température du pic de la DTG.

Tableau 23 : Paramètres des courbes TG/DTG d'un enrobé incorporant 20% de  $Mg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  préparé par extrusion à différentes vitesses de chauffe, sous  $N_2$ 

Vitesse de chauffe (°C/min)	Intervalle de température associé à la perte de masse (°C)	$T_p$ DTG (°C)	Perte de masse (%)	$\alpha T_p$ DTG
<b>Départ d'eau libre/physisorbée</b>				
1	95-161	129	$6 \pm 2$	0,049
2	97-167	135	$6 \pm 2$	0,049
5	102-200	151	$8 \pm 2$	0,063
10	104-225	159	$8 \pm 2$	0,061
25	107-228	166	$8 \pm 2$	0,057
<b>Perte de masse 2</b>				
1	196-526	411	$64 \pm 2$	0,67
2	215-533	424	$61 \pm 2$	0,7
5	235-553	439	$61 \pm 2$	0,7
10	240-575	456	$62 \pm 2$	0,73
25	234-591	469	$63 \pm 2$	0,68

À partir de la Figure 81 et du Tableau 23, on constate que quelle que soit la vitesse de chauffe, la première perte de masse est autour de 8% alors que la seconde perte de masse est autour de 63%.

Le décalage des profils thermogravimétriques est mis en évidence via l'augmentation de la température des pics DTG avec l'augmentation de la vitesse de chauffe.

### 2.3.2 Analyse thermique différentielle

L'effet de la variation de la vitesse de chauffe sur les courbes ATD est présenté dans la Figure 82.

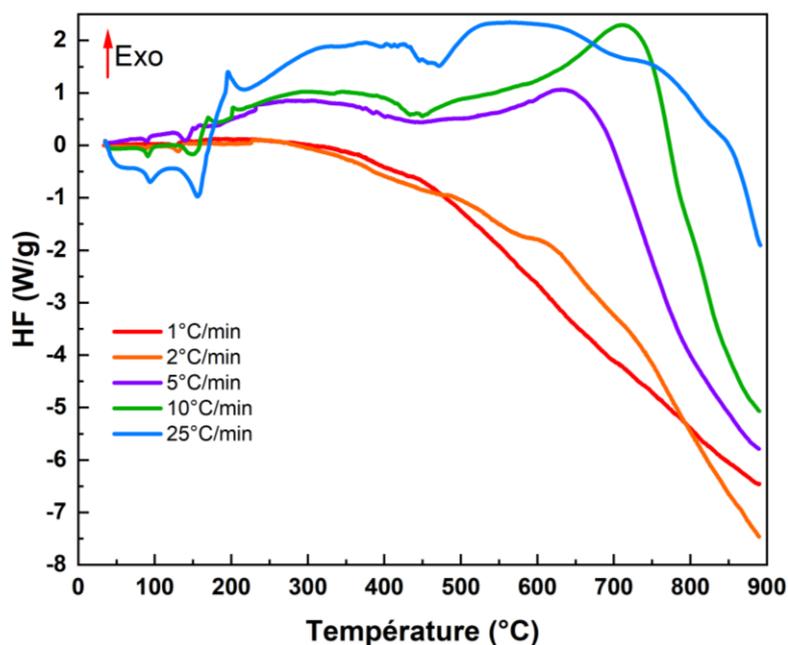
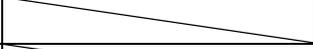
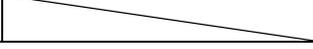


Figure 82 : Courbes ATD d'un enrobé incorporant 20% de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  préparé par extrusion à différentes vitesses de chauffe, sous  $\text{N}_2$

Pour chaque essai, l'énergie associée à la fusion du nitrate de magnésium hexahydraté ainsi que l'énergie associée au départ d'eau libre/physiosorbée sont déterminées par intégration du pic associé. Ces intégrations sont cependant à considérer avec précaution au vu de la convolution des événements thermiques et de la dérive de la ligne de base. Les flux de chaleur dégagés par l'évènement exothermique ne sont pas discernables de la ligne de base, les intégrations n'ont donc pas pu être réalisées. Pour chaque vitesse de chauffe et chaque phénomène, la température de l'extremum du pic de l'ATD ainsi que les valeurs d'énergie sont détaillés dans le Tableau 24.

L'augmentation de la vitesse de chauffe met en évidence un décalage des extrema des pics associés à la fusion du sel et au départ d'eau libre/physiosorbée vers les températures plus élevées (Figure 82, Tableau 24).

Tableau 24 : Paramètres des courbes ATD d'un enrobé incorporant 20% de  $Mg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  préparé par extrusion à différentes vitesses de chauffe, sous  $N_2$ 

Vitesse de chauffe (°C/min)	$T_p$ ATD (°C)	Énergie (J/g enrobé)
<b>Fusion <math>Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O</math></b>		
1	90	4
2	89	3
5	90	6
10	91	10
25	94	10
<b>Départ d'eau libre/physisorbée</b>		
1	126	38
2	131	39
5	140	30
10	150	56
25	156	104
<b>Réactivité exothermique bitume-<math>Mg(NO_3)_2</math></b>		
1		-
2		-
5		403
10		205
25		100

Les valeurs des énergies de fusion intégrées pour les différentes vitesses de chauffe amènent à une teneur en nitrate de magnésium hexahydraté variant entre 1,64% et 6,59%. Ces valeurs sont fortement inférieures à la valeur de 20% imposée par la formulation, ce qui est attribué aux incertitudes liées à la prise d'essai de l'échantillon, de l'intégration des pics et de la convolution des différents événements thermiques ayant lieu dans cette gamme de température.

### 2.3.3 Détermination des paramètres cinétiques

Cette section aborde l'application des méthodes de Kissinger, Friedman et NLN aux données expérimentales présentées précédemment, afin de déterminer l'évolution de l'énergie d'activation au cours de la décomposition thermique de l'enrobé incorporant 20% de  $Mg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ .

#### 2.3.3.1 Méthode de Kissinger

La méthode de Kissinger a été appliquée aux données expérimentales de DTG (extrema des pics), dont la représentation est fournie en Figure 84. Les extrema des pics de l'ATD n'ont pas été utilisés au vu de

la difficulté rencontrée lors de l'interprétation du signal du flux de chaleur mesuré lors de la décomposition thermique de l'enrobé qui incorpore du nitrate de magnésium hydraté.

La Figure 83 présente la nomenclature utilisée pour désigner les différents pics identifiés sur la DTG sur la base de l'essai mené à 5°C/min. Ils ont ainsi été désignés comme suit : pic DTG-1 (départ de l'eau libre/physisorbée), pic DTG-2 et pic DTG-3 (pics convolués observés au cours de la perte de masse majoritaire).

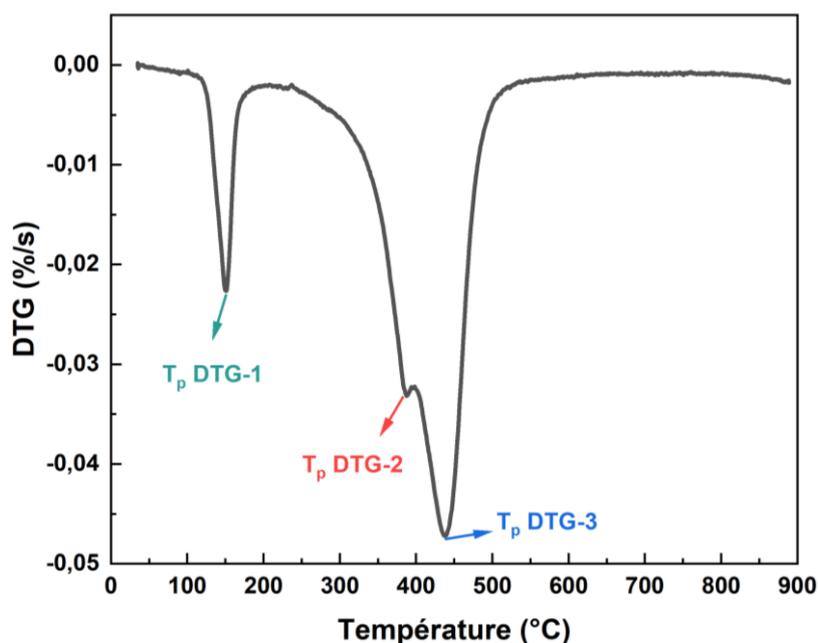


Figure 83 : DTG d'un enrobé incorporant 20% de  $Mg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  préparé par extrusion à 5°C/min, sous  $N_2$

La représentation de  $\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = f(T_p^{-1})$  pour les données obtenues par ATG pour chaque pic met en évidence une relation linéaire (voir Figure 84).

Le Tableau 25 présente les valeurs du coefficient de corrélation  $r^2$ , de l'énergie d'activation et du facteur pré-exponentiel A pour chaque pic de DTG.

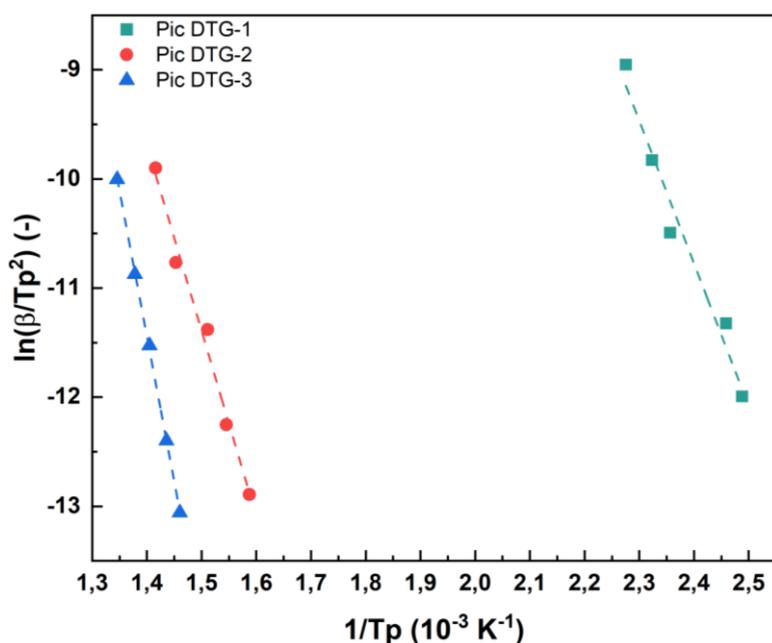


Figure 84 : Représentation de Kissinger des pics de DTG associés à la décomposition thermique d'un enrobé incorporant 20% de  $Mg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  préparé par extrusion sous  $N_2$

Tableau 25 : Grandeurs déterminées par la méthode de Kissinger appliquée aux données de DTG pour un enrobé incorporant 20% de  $Mg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  (différentes vitesses de chauffe, sous  $N_2$ )

Pic	R <sup>2</sup>	Ea (kJ/mol)	A (min <sup>-1</sup> )
Pic DTG-1	0,95901	109 ± 11	$(2,37 \pm 0,97) \times 10^{13}$
Pic DTG-2	0,98087	142 ± 10	$(2,34 \pm 0,75) \times 10^{10}$
Pic DTG-3	0,99937	222 ± 3	$(4,51 \pm 0,22) \times 10^{15}$

L'énergie d'activation déterminée pour le second pic de la DTG présente une valeur proche de celle obtenue pour la réactivité exothermique du système bitume- $NaNO_3$  ( $125 \pm 7$  kJ/mol) sur la base des données d'ATG (Tableau 18). Cette cohérence entre les deux valeurs suggère que ce second pic de DTG peut être attribué à la réactivité entre bitume et nitrate de magnésium. Pour le troisième pic de la DTG, l'énergie d'activation présente une valeur proche de celle déterminée lors de la pyrolyse du bitume pur lorsqu'il est sollicité sous  $N_2$  ( $218 \pm 5$  kJ/mol). Cette observation appuie l'hypothèse selon laquelle ce troisième pic serait associé à la pyrolyse des fractions résiduelles du bitume après interaction bitume- $Mg(NO_3)_2$ .

### 2.3.3.2 Méthodes de Friedman et NLN

L'évolution de  $E_\alpha$  en fonction de  $\alpha$ , déterminée en utilisant les méthodes isoconversionnelles de Friedman et NLN, est représentée en Figure 85. Il est à noter que les données d'ATG ont été normalisées à une valeur de 100% à 230°C, avant d'appliquer les méthodes de FR et NLN. Cette opération permet de s'affranchir de la première perte de masse liée au départ d'eau libre qui n'est pas présente dans les autres systèmes étudiés, ce qui permet de comparer les degrés de conversion entre ces différents systèmes. Pour les deux méthodes, les résultats obtenus sont cohérents.

Pour des valeurs de  $\alpha$  comprises entre 0,05 et 0,4, les valeurs des énergies effectives calculées par les deux méthodes pour l'enrobé au nitrate de magnésium sont proches de celles du bitume sous  $N_2$ .

Pour des valeurs de  $\alpha$  supérieures à 0,4, l'allure de l'énergie d'activation est proche de celle du bitume pur sous air et de l'enrobé au nitrate de sodium lorsque ce dernier subit l'étape d'oxydation.

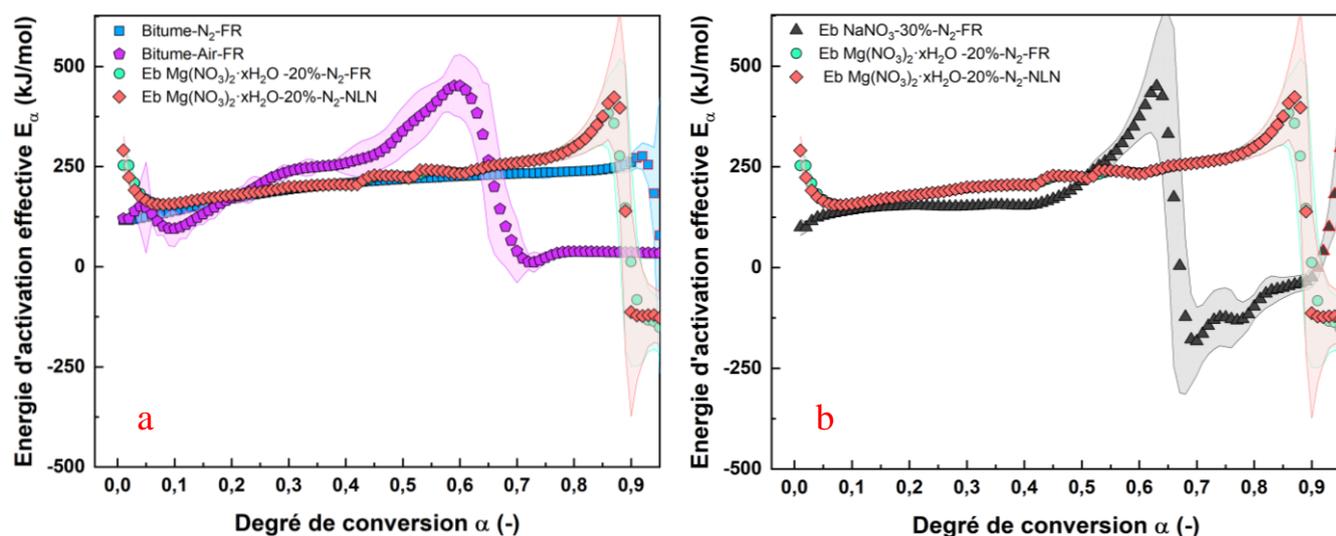


Figure 85 : Comparaison de la dépendance de l'énergie d'activation effective ( $E_\alpha$ ) avec le degré de conversion ( $\alpha$ ) lors de la décomposition thermique : a) du bitume pur sous  $N_2$  et sous air avec modélisation par FR (carrés bleus et pentagones mauves, respectivement), d'un enrobé incorporant 20% de  $Mg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  sous  $N_2$  avec modélisation par FR et NLN (cercles verts, losange rouges, respectivement) et b) d'un enrobé incorporant 30% de  $NaNO_3$  sous  $N_2$  avec modélisation par FR (triangles noirs), d'un enrobé incorporant 20% de  $Mg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  sous  $N_2$  avec modélisation par FR et NLN (cercles verts, losange rouges, respectivement)

## 2.4 Influence de la teneur en sels sur le comportement thermique des enrobés contenant du $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Dans cette partie, des enrobés qui incorporent différentes teneurs en  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (5-10-15-20%) ont été extrudés et caractérisés par ATG/ATD sous  $\text{N}_2$ , jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  à une vitesse de chauffe de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Ces enrobés seront également analysés par microcalorimétrie.

### 2.4.1 Analyse thermogravimétrique

Les courbes thermogravimétriques ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , sous  $\text{N}_2$ ) des enrobés incorporant différentes teneurs de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , sont présentées dans la Figure 86.

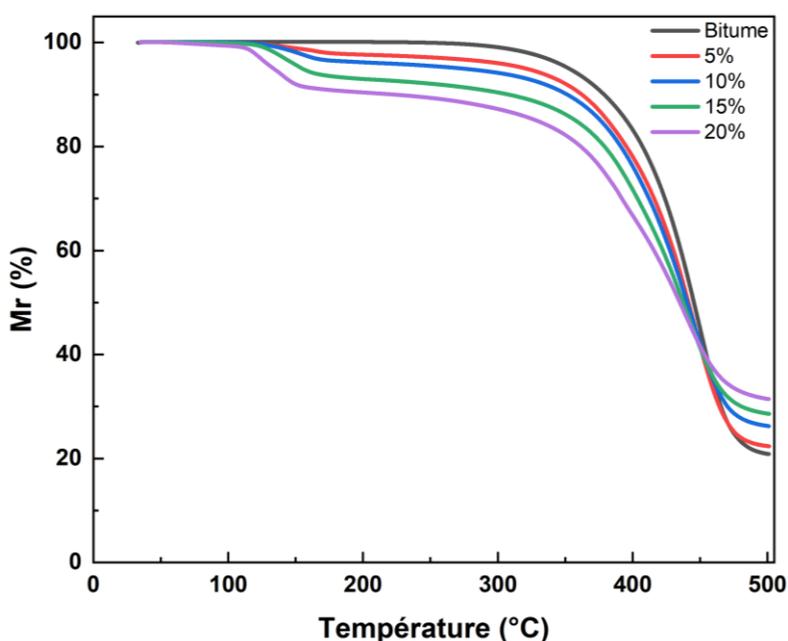


Figure 86 : Courbes TG ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , sous  $\text{N}_2$ ) d'un enrobé incorporant différentes teneurs de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Quelle que soit la teneur en  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  de l'enrobé analysé, on retrouve les deux pertes de masse présentées dans la section 2.2.1. La première perte de masse est liée au départ d'eau libre et physisorbée alors que la seconde perte de masse, qui est majoritaire, peut résulter de la convolution de plusieurs réactions : décomposition du sel hydraté, pyrolyse du bitume et interaction entre le bitume et  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ .

La teneur en nitrate de magnésium hydraté a une influence sur la perte de masse de l'enrobé, en effet, lorsque celle-ci augmente :

- la première perte augmente, ce qui est attribué à la plus grande quantité d'eau libre/physisorbée contenue dans l'enrobé,
- la seconde perte diminue, ce qui est attribué à une plus faible proportion du bitume dans l'enrobé.

Les courbes de DTG sont représentées en Figure 87, avec un agrandissement sur la plage de températures 250 – 500°C. Le pic de DTG associé à la perte de masse majoritaire présente une déconvolution d'autant plus visible que la teneur en sel de l'enrobé augmente. Ce comportement est fortement analogue à celui observé pour les enrobés qui incorporent du nitrate de sodium (Figure 66) : lorsque la teneur en sel dans l'enrobé augmente, l'intensité du pic DTG-2 augmente au détriment de celle du pic DTG-3, suggérant que le pic DTG-2 est associé à la réactivité bitume-nitrates et que le pic DTG-3 est associé à la pyrolyse des fractions résiduelles du bitume.

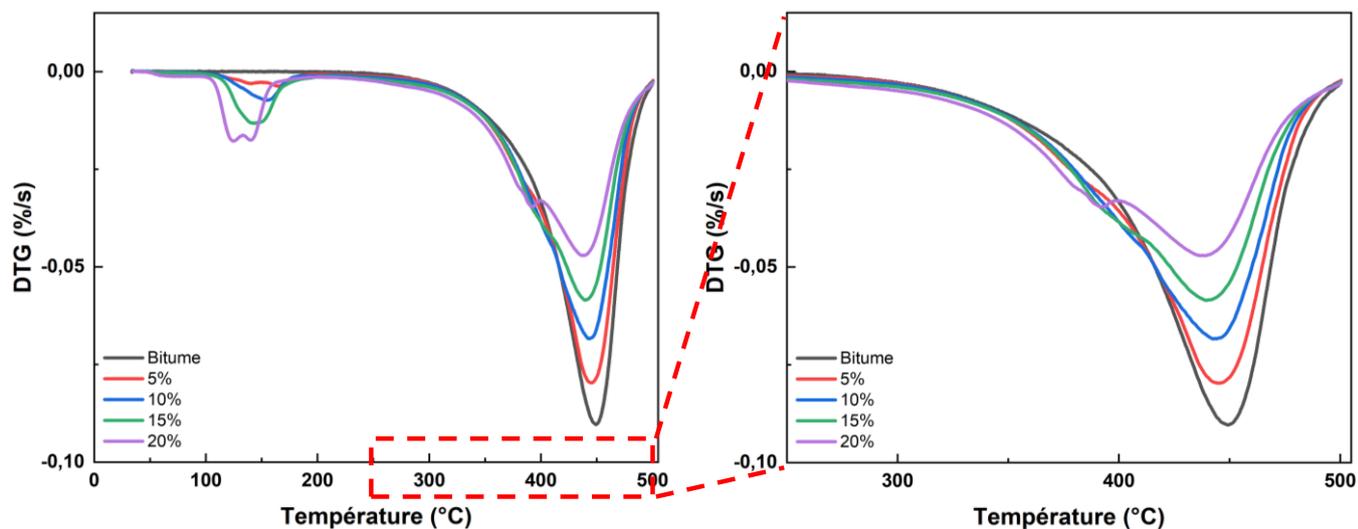


Figure 87 : Courbes DTG (5°C/min, sous N<sub>2</sub>) d'un enrobé incorporant différentes teneurs de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O

## 2.4.2 Analyse thermique différentielle

Les courbes d'ATD et de DTG obtenues lors de l'analyse thermique des enrobés incorporant différentes teneurs en Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O sont présentées en Figure 88.

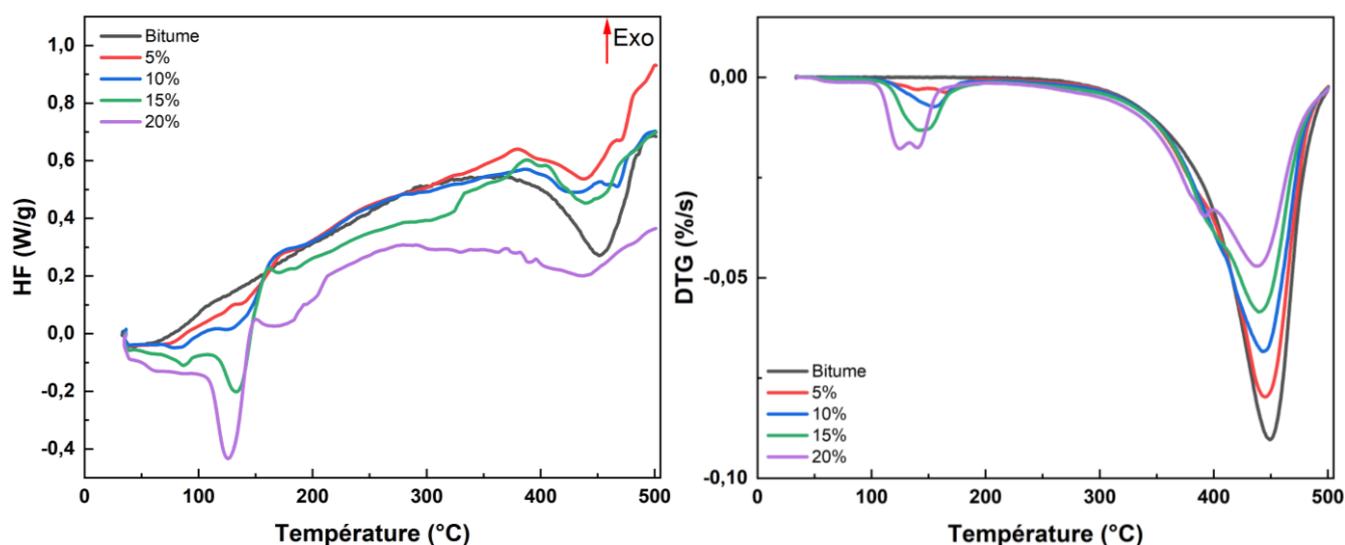


Figure 88 : Courbes ATD et DTG (5°C/min, sous N<sub>2</sub>) d'enrobés incorporant différentes teneurs de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O

Les courbes thermiques différentielles présentent une allure similaire à celle décrite en section 2.3.2 (fusion du  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et départ d'eau libre et physisorbée). À partir de  $200^\circ\text{C}$ , les signaux thermiques sont difficilement interprétables avec certitude, à cause de la dérive de la ligne de base. Il se peut que le signal thermique observé entre  $200$  et  $400^\circ\text{C}$  corresponde à un signal exothermique associé à la réactivité bitume- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , accompagné d'une perte de masse dans cette plage de température. Le caractère exothermique de ce signal est d'autant plus avéré que la teneur en sel hydraté augmente.

Entre  $400$  et  $500^\circ\text{C}$ , ces enrobés présentent un signal endothermique lié à la décomposition thermique de la fraction résiduelle issue de la réaction d'oxydo-réduction entre le bitume et le nitrate de magnésium hydraté. Ces signaux se trouvent dans la région de pyrolyse du bitume pur sollicité sous  $\text{N}_2$ .

### 2.4.3 Analyse par microcalorimétrie Calvet

Des essais microcalorimétriques ont été menés entre  $30$  et  $300^\circ\text{C}$  à une vitesse de  $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ , pour les enrobés incorporant différentes teneurs en  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Aucune étape isotherme à  $300^\circ\text{C}$  n'a été ajoutée étant donné que la réactivité de l'enrobé, à cette vitesse de chauffe, est achevée à une température inférieure à  $300^\circ\text{C}$ . Les thermogrammes ainsi obtenus sont présentés en Figure 89.

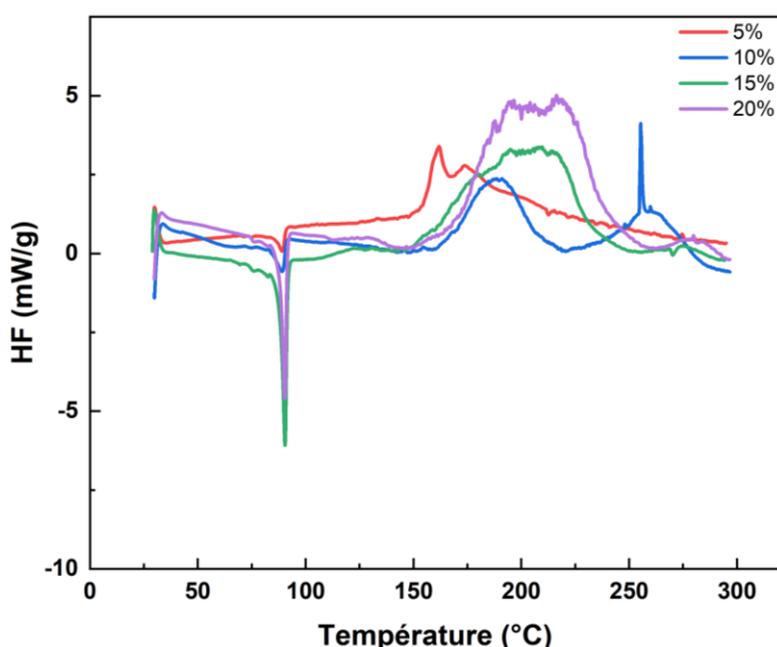


Figure 89 : Thermogrammes obtenus par microcalorimétrie Calvet d'enrobés incorporant différentes teneurs en  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ , sous  $\text{N}_2$ )

Les courbes obtenues par microcalorimétrie Calvet présentent tout d'abord un signal endothermique vers  $89^\circ\text{C}$ , qui est lié à la fusion de nitrate de magnésium hexahydraté. La présence d'un signal exothermique, qui s'étale entre  $150$  et  $260^\circ\text{C}$ , est également mise en évidence.

Les énergies attribuables à la réactivité exothermique en  $\text{J/g}$  et celles normalisées en  $\text{kJ/mol}$  de nitrate ainsi que les températures  $T_{\text{onset}}$  sont listés dans le Tableau 26. D'autres grandeurs sont aussi présentées

dans ce tableau : la teneur en sels totale dans chaque enrobé, qui est déterminée à partir des essais d'extraction de sel du bitume (voir section 2.1), la teneur en nitrate de magnésium hexahydraté calculée à partir du pic endothermique de fusion du  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (à  $89^\circ\text{C}$ ), puis la teneur massique restante du sel qui résulte de la différence de la teneur en sel déterminée par extraction de sel et de celle hydratée déterminée par l'intégration du pic de fusion. La Figure 90 montre le diffractogramme du sel extrait d'un enrobé incorporant 20% de nitrate de magnésium hydraté, après séchage dans l'étuve à  $50^\circ\text{C}$ , jusqu'à masse constante. Le diffractogramme montre un assemblage minéralogique complexe composé d'une phase hydratée et d'autres phases non identifiées.

Tableau 26 : Paramètres issus de l'analyse par microcalorimétrie Calvet d'un enrobé à différentes teneurs en  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  préparé par extrusion à  $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$  et des essais d'extraction du  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

Teneur en $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ % selon formulation	5	10	15	20
Tonset ( $^\circ\text{C}$ )	155	164	156	169
Énergie (J/g d'enrobé)	36	38	109	156
Teneur en sels totale- Extraction (%)	6,17	9,13	14,33	16,5
Teneur en nitrate de magnésium hexahydraté - Pic de fusion (%)	1,26	1,59	6,24	5,33
Teneur en phases non identifiées (%)	4,9	7,54	8,09	11,17
Énergie (kJ/mol nitrate)	360	305	224	375

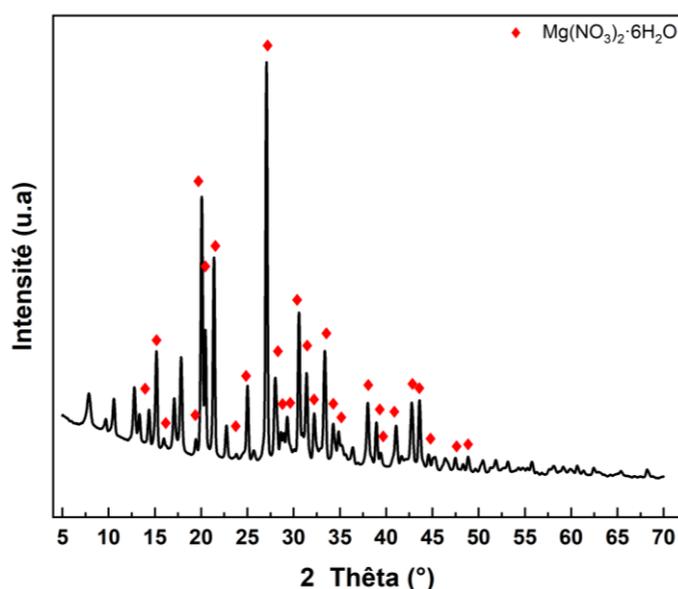


Figure 90 : Diffractogramme du  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  extrait d'un enrobé incorporant 20% de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , séché dans l'étuve à  $50^\circ\text{C}$

D'après la Figure 89 et le Tableau 26, on observe qu'en augmentant la concentration en  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  :

- les températures de démarrage des réactions sont proches, montrant qu'il n'y a pas d'influence de la quantité de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  sur le début de déclenchement de la réaction ;
- l'énergie en J/g des mélanges augmente avec l'augmentation de la teneur en  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ;
- les valeurs d'énergies normalisées par le nombre de mol de nitrate sont proches entre elles (sauf pour l'enrobé contenant 15% de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), mais s'écartent de celles déterminées pour l'enrobé incorporant du  $\text{NaNO}_3$  ( $297 \pm 13$  kJ/mol  $\text{NaNO}_3$ ). Ces valeurs d'énergies sont à considérer avec précaution, car le nombre de mol de nitrates réellement présent dans ces enrobés est sous-estimé, étant donné que des phases non identifiables par DRX, qui peuvent contenir des nitrates, ont été mises en évidence. Ainsi, on surestime la valeur d'énergie normalisée par le nombre de mol de nitrates, ce qui peut expliquer cette différence de valeur par rapport aux enrobés incorporant du  $\text{NaNO}_3$ . Enfin, tous ces valeurs d'énergies sont liées à des incertitudes : prise d'essai, intégration du pic de fusion du sel hydraté (qui est convolué avec d'autres événements thermiques) pour déterminer la quantité de nitrates, intégration du pic exothermique, sous-estimation potentielle du nombre de mol de nitrates dans l'enrobé qui peuvent être présents dans les phases non identifiées par DRX.

## 2.5 Caractérisation des produits de dégradation des enrobés contenant du $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Dans cette partie seront présentées les analyses des produits gazeux émis lors de la décomposition thermique d'un enrobé incorporant 20% de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  caractérisés par ATG-DSC/IST/GC-MS ainsi que le résidu formé après le traitement thermique par FT-IR et par DRX.

### 2.5.1 Analyse des gaz par ATG-DSC/IST/GC-MS

L'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse par chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse, obtenue à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  sous flux de  $\text{N}_2$  (50 mL/min), montre que les enrobés au nitrate de magnésium hydraté produisent des espèces volatiles de poids moléculaire variable et de structures diverses (Figure 91). Pour pouvoir comparer avec les résultats GC-MS des autres systèmes (bitume sous  $\text{N}_2$  et bitume sous air), la surface du pic de chaque composé est normalisée par la masse du bitume que contient l'enrobé.

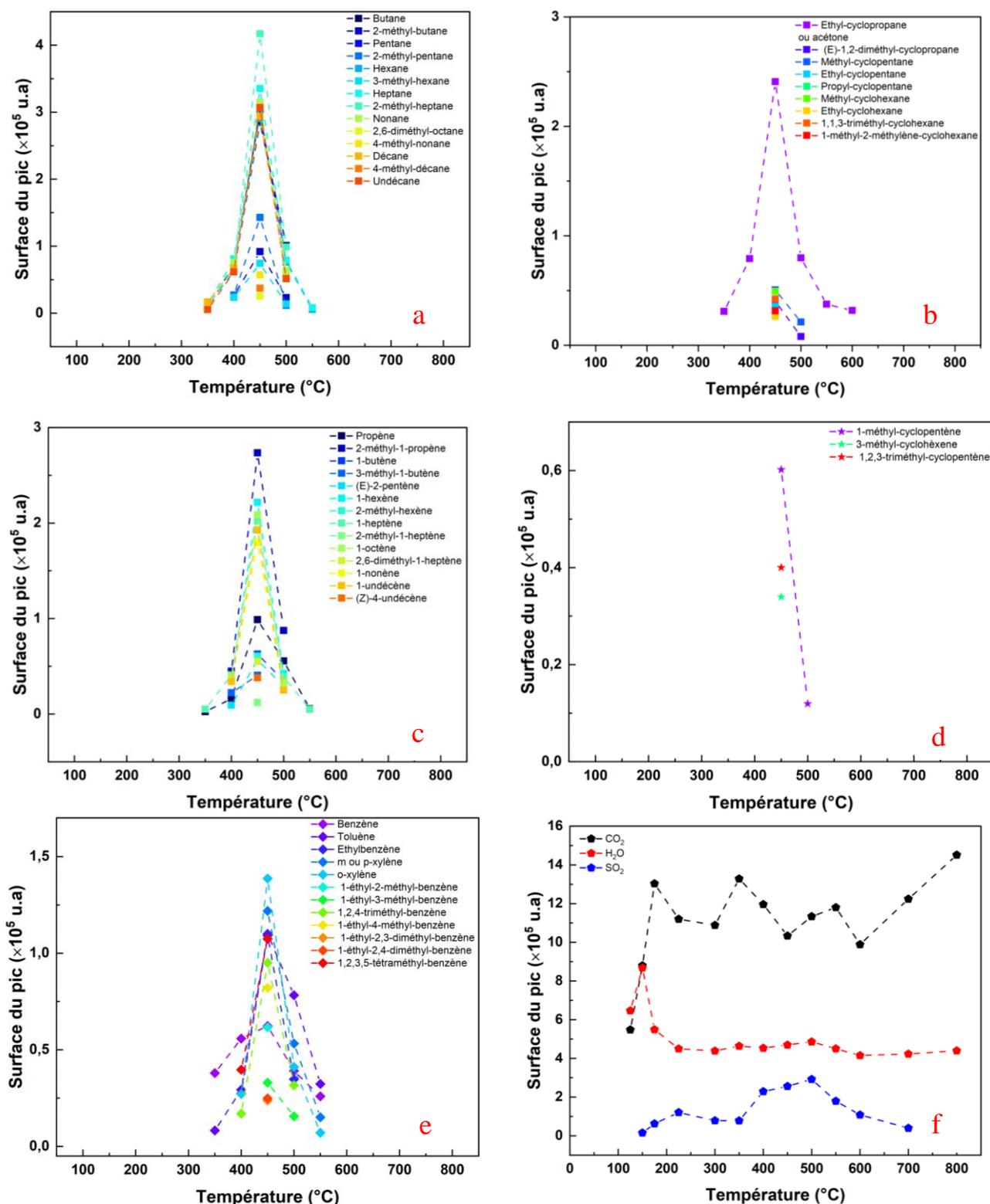


Figure 91 : Espèces gazeuses détectées lors de l'analyse GC-MS en fonction de la température d'un enrobé incorporant 20% de  $Mg(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  : a) alcanes linéaires et ramifiés, b) alcanes cycliques, c) alcènes linéaires et ramifiés, d) alcènes cycliques, e) composés benzéniques, f) autres

Les produits majeurs émis lors de la décomposition thermique de l'enrobé incorporant du nitrate de magnésium hydraté sous diazote incluent des fragments d'alcanes linéaires et ramifiés (Figure 91a), d'alcanes cycliques (Figure 91b), d'alcènes linéaires et ramifiés (Figure 91c), d'alcènes cycliques

(Figure 91d), des composés benzéniques (Figure 91e), du CO<sub>2</sub>, et des composés inorganiques tels que H<sub>2</sub>O et SO<sub>2</sub> (Figure 91f).

Les résultats montrent que l'émission de la majorité des composés organiques se fait à une température supérieure ou égale à 400°C, durant la perte de masse majoritaire.

De manière analogue aux résultats présentés en section 1.4.1, les alcanes linéaires présentent une intensité d'émission plus importante que les alcanes ramifiés. On observe aussi des gaz appartenant aux alcanes cycliques (2,6-diméthyl-octane etc...), qui sont ponctuellement émis à 450°C comme dans le cas de la pyrolyse du bitume sous N<sub>2</sub> et du système bitume-NaNO<sub>3</sub>. En comparant aux résultats des alcanes émis lors de la pyrolyse du bitume pur, des alcanes linéaires sont émis à 350°C, ce qui n'est pas le cas pour le bitume pur, où ils sont émis à partir de 400°C. Ceci est probablement dû à l'interaction entre bitume et nitrate de magnésium, qui conduit au craquage de ces gaz avant 400°C.

Pour les alcanes cycliques, les résultats montrent une émission importante pour l'éthyl-cyclopropane, avec une évolution en cloche et un maximum d'émission vers 450°C. De manière similaire à ci-dessus, ce gaz est émis dès 350°C alors que pour le bitume sous N<sub>2</sub> ce gaz est émis à partir de 400°C. Ceci pourrait s'expliquer par l'oxydation du bitume par les nitrates entre 250 et 400°C, qui engendre le craquage et la formation de ces espèces à 350°C. On remarque que la majorité des alcanes cycliques sont des gaz ponctuellement émis lors de la pyrolyse des fractions résiduelles du bitume, après l'interaction bitume-Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Les alcènes linéaires présentent la même évolution en cloche que dans le cas du bitume pur, avec le maximum d'émission atteint à 450°C lors de la pyrolyse et une intensité d'émission plus faible due à l'interaction bitume-Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. On retrouve aussi une émission de certains alcènes à 350°C (propène et 1-heptène), ce qui n'est pas le cas pour le bitume pur.

Les émissions des alcènes ramifiés sont moins intenses que pour les alcènes linéaires, sauf pour le 2-méthyl-1-propène qui présente l'intensité d'émission maximale. De même, des gaz sont ponctuellement émis à 450°C, tels que le 2,6-diméthyl-1-heptène et le 2-méthyl-1-heptène.

On note globalement que la concentration des alcanes et des alcènes pour cet enrobé est plus faible que celle pour le bitume pur sous N<sub>2</sub>, ce qui montre une différence de comportement thermique entre ces systèmes.

Des alcènes cycliques, dont le 3-méthyl-cyclohexène et le 1,2,3-triméthyl-cyclopentène, sont émis au maximum de vitesse de perte de masse de la pyrolyse (450°C). Ces deux gaz sont également émis dans le cas du bitume pur sous N<sub>2</sub> mais avec une intensité plus grande. Le 1-méthyl-cyclopentène est émis pour ce système comme dans le cas du bitume sous N<sub>2</sub>, mais il n'est pas émis pour l'enrobé incorporant du NaNO<sub>3</sub>. Son émission est détectée à 450°C (avec le maximum d'émission) et ensuite diminue jusqu'à 500°C.

Les composés benzéniques sont aussi émis pour ce système mais en quantité moins importante que pour le bitume pur. Tout d'abord, l'émission la plus importante est enregistrée pour l'ortho-xylène, entre 400 et 550°C, avec un maximum d'émission à 500°C. Dans le cas d'un enrobé contenant du nitrate de sodium, l'émission maximale est enregistrée pour le toluène. Dans le cas du bitume pur sous N<sub>2</sub>, il s'agit du 1-éthyl-2,4-diméthyl-benzène. D'autre part les isomères comportant deux groupes méthyliques sur le cycle benzénique sont émis en quantité majoritaire : l'ortho, para et méta xylène ont une intensité plus importante que l'éthylbenzène. Ce comportement n'est pas observé pour le bitume sous N<sub>2</sub> (tendance inverse) mais ils présentent aussi un maximum d'émission à 450°C. Une partie des isomères présentant 3 groupes alkyle sur le cycle benzénique (1-éthyl-2,3-diméthyl-benzène et 1-éthyl-2,4-diméthyl-benzène) sont émis ponctuellement et d'autres gaz sont émis entre 400 et 500°C avec une évolution en cloche et un maximum d'intensité à 450°C (1,2,4-triméthyl-benzène). Le benzène et le toluène présentent la même évolution que dans le cas du bitume pur sous N<sub>2</sub>. Par contre leurs émissions débutent à plus basse température pour l'enrobé au nitrate de magnésium hydraté (350°C, dans le domaine de la réactivité bitume-Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) et montre un maximum d'émission à 450°C (lors de la pyrolyse de la fraction résiduelle du bitume). L'émission du benzène s'achève à 550°C pour l'enrobé au nitrate de magnésium et à 650°C pour le bitume pur sous N<sub>2</sub>.

Le CO<sub>2</sub> est émis à partir de 125°C, soit à plus faible température que les espèces gazeuses discutées précédemment, et est observé jusqu'à 800°C. Ce gaz peut être émis suite à la scission et au reformage des groupes fonctionnels thermolabiles contenant de l'oxygène (groupes carbonyles et carboxyles) [39], [50]. Dans la gamme de température liée à l'interaction bitume-Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (250-400°C), on observe une intensité d'émission plus importante du CO<sub>2</sub> que pour le bitume sous N<sub>2</sub>, ce qui est attribué à l'oxydation des fractions du bitume par les nitrates. Par contre, cette intensité est plus faible que celle observée pour le bitume sous air, ce qui est dû à l'apport conséquent de comburant et les réactions d'oxydation.

L'eau est également observée à partir de 125°C et présente une intensité maximale à 150°C, qui correspond au départ de l'eau libre et physisorbée dans l'enrobé selon les résultats d'ATG-ATD (voir Figure 80). Après 150°C, l'émission de H<sub>2</sub>O ré-augmente ponctuellement à deux températures : à 350°C dans le domaine de la réactivité bitume-Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, et à 450°C lors de la pyrolyse des fractions résiduelles du bitume (réactions de craquage et de réticulation d'hydrocarbures [38], [39]). On note que l'émission de l'eau est plus importante lors de la réactivité bitume-NaNO<sub>3</sub> que celle du bitume-Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Des composés soufrés sont aussi émis, tels que le dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>. Il est émis entre 150 et 650°C et atteint son maximum d'émission à 500°C. Ce résultat est cohérent avec la littérature qui décrit aussi une faible émission des composés soufrés comme le dioxyde de soufre, le sulfure d'hydrogène et l'oxysulfure de carbone [34], [38].

Comme dans le cas de l'enrobé incorporant du  $\text{NaNO}_3$ , les émissions des  $\text{NO}_x$  sont difficiles à suivre. Par contre cet enrobé ne présente pas d'émission de nitriles organiques lors de la réactivité bitume- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ .

### 2.5.2 Analyse du résidu par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La Figure 92 montre les spectres infrarouge d'un enrobé incorporant 20% de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  hydraté après extrusion et après analyse thermique par ATG-ATD jusqu'à  $500^\circ\text{C}$  (essai réalisé à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ). La majorité des bandes observées sur le spectre de l'enrobé avant traitement thermique correspondent au bitume et ont déjà été attribuées dans le chapitre 3.

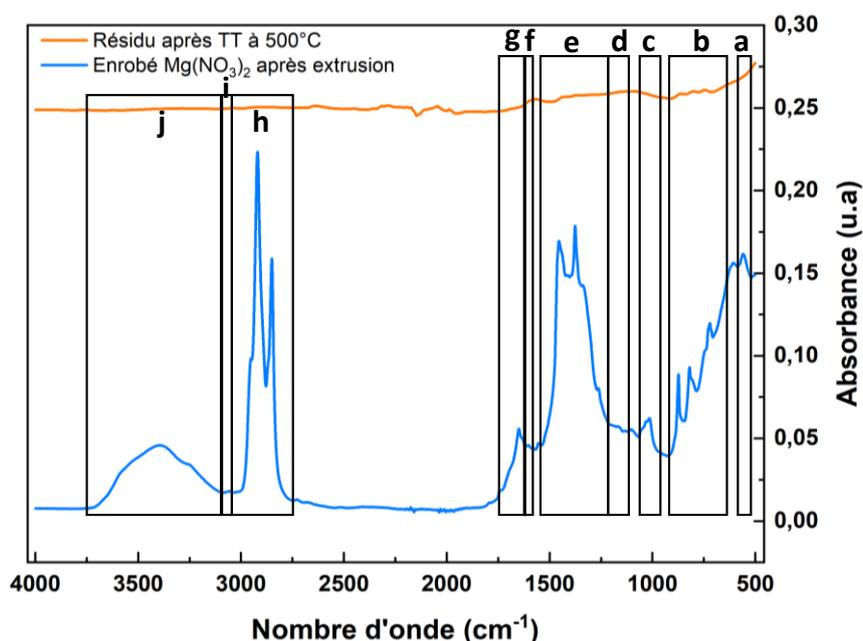


Figure 92 : Spectres infrarouge d'un enrobé incorporant 20% de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  préparé par extrusion avant et après traitement thermique

Après traitement thermique de cet enrobé, on peut observer :

- la disparition des enchainements au moins égaux à  $4 \text{CH}_2$  comme dans le cas du bitume après traitement thermique (bande b) ;
- une diminution considérable d'intensité des pics correspondant aux liaisons C-H aliphatiques dans les régions de nombres d'onde compris entre  $1320 \text{ cm}^{-1} < \nu < 1500 \text{ cm}^{-1}$  (bande e) et  $2780 \text{ cm}^{-1} < \nu < 3000 \text{ cm}^{-1}$  (bande h) ;
- un déplacement des bandes C-H aromatiques (bandes b et i) vers des bas nombres d'onde, avec une diminution de leurs intensités. Cette diminution d'intensité peut être due aux réactions de craquage thermique des composés aromatiques en bout de chaîne, formant ainsi des radicaux qui peuvent se réticuler par la suite avec d'autres radicaux et résulter en l'émission d'espèces gazeuses ;

- un déplacement des bandes C=C aromatiques (bande f) vers des bas nombres d'onde, avec une augmentation de leurs intensités. Cette augmentation peut résulter des réactions de réticulation observées lors de la pyrolyse du bitume ;
- une diminution de l'intensité des bandes C=O (bande g) après traitement thermique. Ce résultat peut être expliqué par la présence de réactions de décarboxylation lors de l'oxydation du bitume par les nitrates et l'émission de CO<sub>2</sub>, qui a été mise en évidence lors des analyses de gaz présentées en section 2.5.1 ;
- une diminution de l'intensité des pics correspondant aux elongation S=O (bande c) et O=S=O (bande d), due à l'émission des composés soufrés lors de la pyrolyse de la fraction résiduelle du bitume comme signalé dans la section 2.5.1 ;
- La bande H-O-H (bande j) est présente avant traitement thermique et due à la fraction d'eau résiduelle dans l'enrobé (4%), cette bande est disparue due au départ de l'eau après traitement thermique.
- La bande a détectée avant traitement thermique ne peut être accordée à une liaison chimique vu la difficulté d'attribution à bas nombres d'onde.

D'après ces résultats, on conclut qu'une partie des transformations ressemblent à celle du bitume pur et que d'autres apparaissent suite à l'oxydation du bitume par les nitrates.

### **2.5.3 Analyse du résidu par diffraction des rayons X (DRX)**

Un des moyens de vérifier que le comportement thermique de l'enrobé incorporant du nitrate de magnésium hydraté sollicité jusqu'à 300°C par microcalorimétrie est similaire à celui observé lorsqu'il est sollicité jusqu'à 500°C par ATG-ATD consiste en l'analyse du résidu obtenu à la suite de ces traitements thermiques. Dans ce but, la Figure 93 présente les diffractogrammes de ces enrobés après traitement thermique.

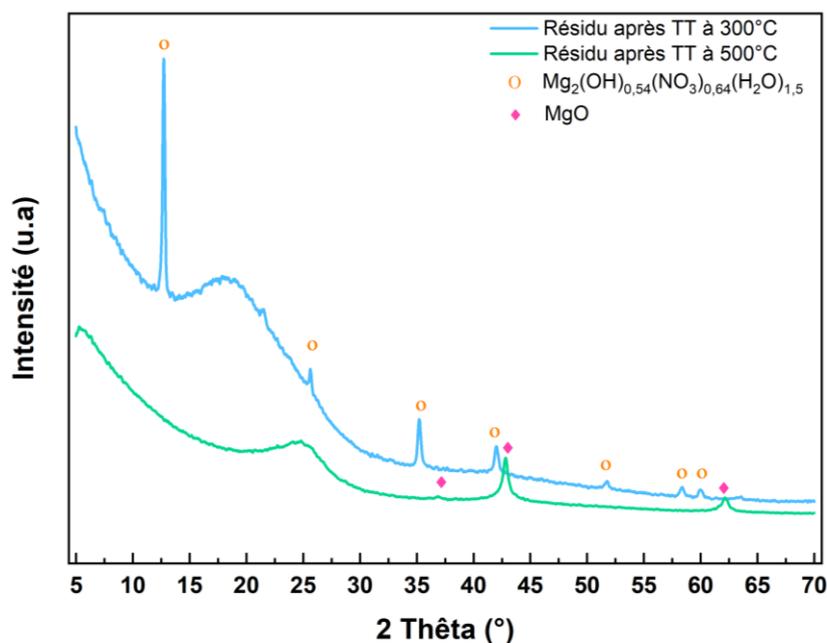


Figure 93 : Diffractogrammes d'un enrobé incorporant 20% de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  préparé par extrusion après traitement thermique à 300°C et 500°C

Les résultats mettent en évidence deux phases cristallines différentes. Pour l'enrobé caractérisé par microcalorimétrie, la phase observée est  $\text{Mg}_2(\text{OH})_{3,24}(\text{NO}_3)_{0,76}(\text{H}_2\text{O})_{0,24}$  nommée hydroxyde de nitrate de magnésium hydraté (00-047-0437). Cette phase est chimiquement proche de celle observée pour cet enrobé après extrusion (sans traitement thermique) mais avec une stœchiométrie différente. Dans les travaux menés pour synthétiser cette phase, celle-ci est obtenue par l'ajout de NaOH à une solution de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , suivi d'une étape de refroidissement à 0°C. Le précipité obtenu est ensuite chauffé à une température de 60°C pendant 1 heure. La présence d'une phase nitratée dans le résidu obtenu à 300°C suggère que la totalité des nitrates n'est pas consommée lors de la réactivité avec le bitume, suggérant que le bitume est le réactif limitant dans ce système ou que les nitrates sont préférentiellement engagés dans la formation d'une phase thermodynamiquement stable incorporant du magnésium. Ce comportement est différent de celui observé dans le cas des enrobés incorporant du  $\text{NaNO}_3$ , où le nitrate de sodium est le réactif limitant. Pour l'enrobé ayant subi le traitement thermique à 500°C, de l'oxyde de magnésium MgO est mis en évidence (00-045-0946). Deux hypothèses se posent par rapport à la formation de cette phase : soit les nitrates sont décomposés dans cette gamme de température en  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2$  et MgO (section 2.2.1), soit le bitume est oxydé par une partie des nitrates et le nitrate de magnésium résiduel est décomposé en MgO à 500°C.

## 2.6 Influence de l'irradiation sur le comportement thermique des enrobés incorporant du $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Dans cette partie, un enrobé incorporant 20% de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  préparé par extrusion a été irradié à un débit de dose moyen d'environ 1000 Gy/h, à quatre doses totales intégrées (1-2-3-4 MGy), dans le but d'étudier l'effet de l'irradiation sur le comportement thermique de ce système.

### 2.6.1 Analyse thermogravimétrique

Les courbes ATG et DTG des enrobés irradiés jusqu'à 4 MGy, obtenues à 5°C/min sous  $\text{N}_2$  sont présentées dans la Figure 94.

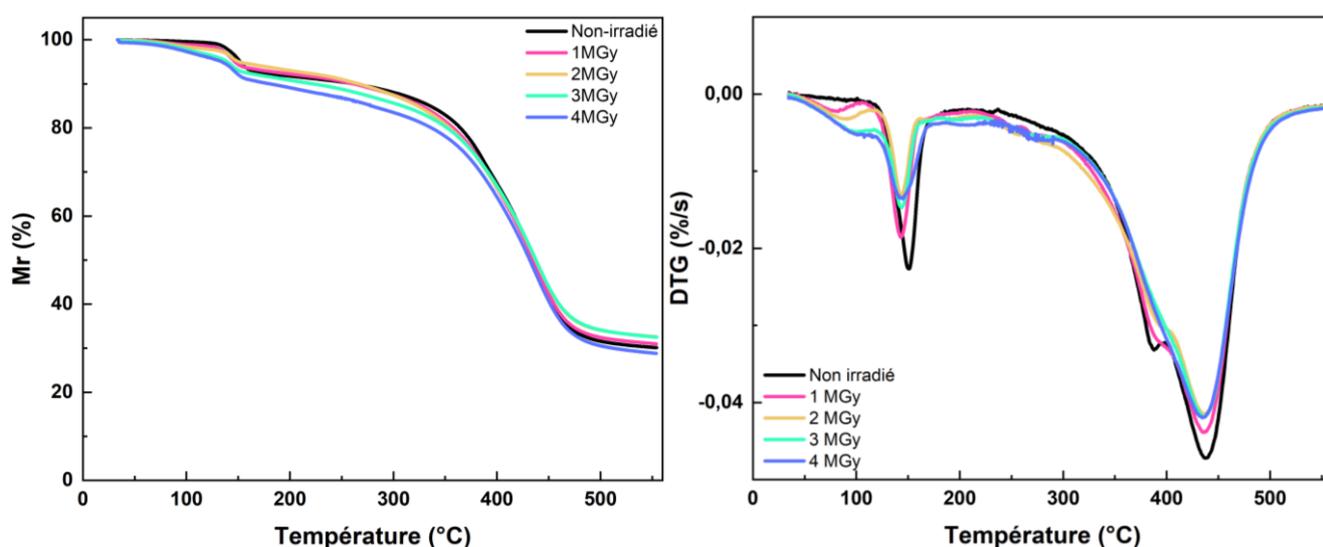


Figure 94 : Courbes ATG et DTG (5°C/min, sous  $\text{N}_2$ ) d'un enrobé incorporant 20% de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  irradié jusqu'à 4 MGy

Les profils des courbes thermogravimétriques des enrobés irradiés montrent des différences par rapport à l'enrobé non irradié. Le Tableau 27 présente les intervalles de température pour chaque dose intégrée ainsi que la température du pic de la DTG et la perte de masse associée.

Tableau 27 : Paramètres des courbes TG/DTG (5°C/min, sous N<sub>2</sub>) d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O irradié jusqu'à 4 MGy

Dose intégrée (MGy)	Intervalle de température associé à la perte de masse (°C)	T <sub>p</sub> DTG (°C)	Perte de masse (%)
<b>Départ d'eau libre/physisorbée</b>			
0 (non irradié)	102 – 200	151	8 ± 2
1	105 – 197	143	8 ± 2
2	115 – 188	143	7 ± 2
3	118 – 199	144	9 ± 2
4	113 – 205	144	11 ± 2
<b>Perte de masse 2</b>			
0 (non irradié)	235 – 553	439	61 ± 2
1	222 – 553	437	61 ± 2
2	223 – 554	437	60 ± 2
3	221 – 554	436	58 ± 2
4	235 – 554	435	59 ± 2

D'après les résultats acquis, la dose intégrée présente une influence sur la perte de masse ainsi que sur les profils de la DTG. En effet, lorsque la dose d'irradiation augmente :

- une partie de l'eau physisorbée est désorbée et passe donc sous forme d'eau libre : l'intensité du pic de DTG associé à l'eau libre augmente de détrimment de celle du pic associé à l'eau physisorbée ;
- les réactions ayant lieu lors de la seconde perte de masse se convoluent.

### 2.6.2 Analyse thermique différentielle

Les courbes d'ATD pour les enrobés extrudés à différentes doses d'irradiation à 5°C/min, sous N<sub>2</sub> sont présentées dans la Figure 95.

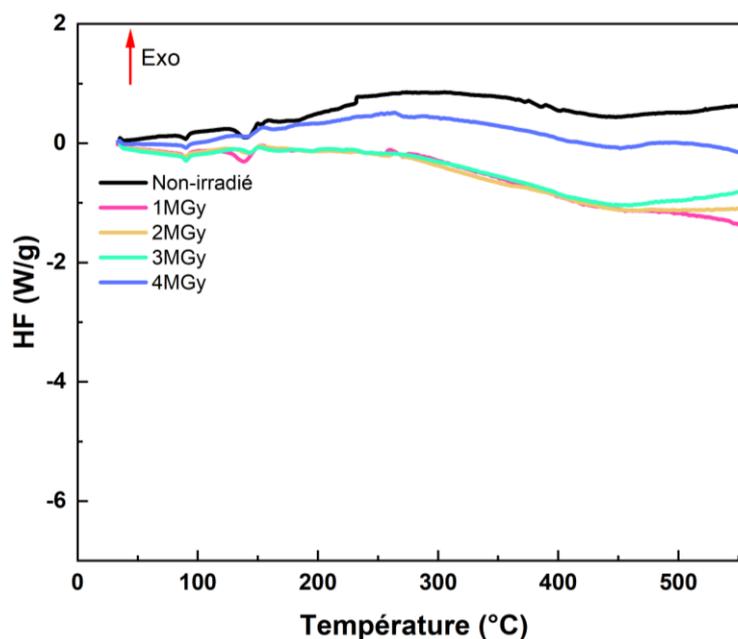


Figure 95 : Courbes ATD (5°C/min, sous N<sub>2</sub>) d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O irradié jusqu'à 4 MGy

En comparant les courbes ATD des enrobés irradiés à celle obtenue pour l'enrobé non irradié, on retrouve les mêmes évènements thermiques : la fusion du Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O et le départ d'eau libre/physisorbée endothermiques et la convolution des différentes réactions ayant lieu entre 200 et 550°C. Les valeurs des énergies endothermiques liée à la fusion du Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O et au départ d'eau libre/physisorbée sont répertoriées dans le Tableau 28 pour chaque échantillon.

Tableau 28 : Paramètres des courbes ATD (5°C/min, sous N<sub>2</sub>) d'un enrobé incorporant 20% de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O irradié jusqu'à 4 MGy

Dose intégrée(MGy)	T <sub>p</sub> ATD (°C)	Énergie (J/g d'enrobé)
<b>Fusion Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O</b>		
0 (non irradié)	90	6
1	90	6
2	89	7
3	90	7
4	90	7
<b>Départ d'eau libre/physisorbée</b>		
0 (non irradié)	140	30
1	139	42
2	143	15
3	144	7
4	140	13

L'irradiation ne présente pas d'effet significatif sur les températures des pics endothermiques de fusion du sel hexahydraté et du départ de l'eau libre. Les valeurs des énergies associées au départ de l'eau qui ont été déterminées sont différentes, toutefois cela est à considérer avec précaution étant donné que l'intégration de ces pics n'est pas aisée, considérant la dérive de la ligne de base et la convolution de plusieurs événements thermiques dans cette gamme de température.

## 2.7 Récapitulatif

Le comportement thermique des enrobés incorporant du nitrate de magnésium hydraté a été étudié en se basant sur les techniques d'analyses thermique telles que l'ATG-ATD et la microcalorimétrie Calvet. Plusieurs facteurs pouvant influencer ce comportement thermique ont été étudiés : la vitesse de chauffe, la teneur en  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  hydraté et l'irradiation. Ensuite, les différents produits de dégradation thermiques sont caractérisés par ATG-DSC/IST/GC-MS et par FT-IR.

Tout d'abord, l'analyse thermique par ATG-ATD jusqu'à  $900^\circ\text{C}$  sous un flux de diazote de  $50 \text{ mL/min}$  a montré la présence d'une première perte de masse (entre  $100$  et  $200^\circ\text{C}$  pour l'essai à  $5^\circ\text{C/min}$ ) accompagné d'un pic endothermique dû au départ de l'eau libre et physisorbée. Une seconde perte de masse entre  $200$  et  $500^\circ\text{C}$  montre une convolution de plusieurs phénomènes thermiques : la présence d'un pic exothermique dans la région de pyrolyse du bitume pur, du départ de l'eau liée et de la décomposition du  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  anhydre, suivi d'un pic endothermique après l'interaction et dû à la pyrolyse de la fraction résiduelle du bitume. Les courbes d'ATG et ATD montrent un décalage de leurs profils à plus haute température en augmentant la vitesse de chauffe. L'intégration du pic exothermique pour ces différents essais est délicate au vu la ligne de base mal définie, c'est pourquoi la microcalorimétrie Calvet a été utilisée étant donné sa meilleure sensibilité. Les résultats montrent un flux de chaleur qui s'étend sur une large gamme de température et attribuable à une réactivité exothermique. La valeur de l'énergie de l'oxydation du bitume par les nitrates de  $316 \text{ kJ/mol}$  nitrate est légèrement supérieure à celle de l'enrobé  $\text{NaNO}_3$  ( $297 \pm 13 \text{ kJ/mol NaNO}_3$ ). Cette valeur est surestimée car la teneur réelle en nitrate est sous-estimée étant donné la minéralogie complexe et la formation des phases non identifiées de l'enrobé après extrusion.

Les énergies d'activation déterminées par les différentes méthodes cinétiques montrent des résultats cohérents. Pour un degré d'avancement  $\alpha$  compris entre  $0,05$  et  $0,4$ , les valeurs des énergies d'activation effectives sont proches de celles du bitume sous  $\text{N}_2$  indiquant des réactions de craquage thermique. Pour des valeurs de  $\alpha$  comprises entre  $0,4$  et  $0,6$ , l'allure de  $E_\alpha(\alpha)$  est proche de celle du bitume pur sous air et de l'enrobé au nitrate de sodium, montrant une étape d'oxydation.

L'augmentation de la teneur de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  hydraté montre une prédominance de l'étape d'oxydation du bitume par les nitrates au détriment de la pyrolyse de la fraction résiduelle du bitume. Ce résultat est analogue à celui observé pour l'enrobé incorporant du  $\text{NaNO}_3$ .

L'irradiation de ces enrobés et leur chauffage engendre une désorption de l'eau physisorbée et une convolution des réactions de dégradation du bitume.

Les produits gazeux majeurs émis lors de la décomposition thermique de l'enrobé incorporant du  $Mg(NO_3)_2$  hydraté sont des alcanes, alcènes, composés benzéniques,  $CO_2$ ,  $H_2O$  etc... L'émission de la majorité des composés organiques a lieu à partir de  $400^\circ C$ , lors de la pyrolyse et de l'interaction bitume- $Mg(NO_3)_2$  hydraté avec un maximum d'émission atteint à  $450^\circ C$  (vitesse maximale de pyrolyse du bitume). En comparant avec le bitume, certains gaz sont émis à une température plus faible, ceci est probablement dû à l'oxydation du bitume par les nitrates. L'émission du  $CO_2$  se produit à partir de  $150^\circ C$  et montre une intensité plus importante dans la région de l'oxydation. Dans cette même gamme de température, l'intensité d'émission de  $CO_2$  est moins importante pour le bitume sous  $N_2$  et inférieure à celle du bitume sous air du fait des réactions d'oxydation et de craquage thermique. L'émission maximale de l'eau est enregistrée à  $150^\circ C$  donc lors du départ de l'eau libre et physisorbée du sel.

Le schéma récapitulatif du comportement thermique sous diazote d'un enrobé incorporant du  $Mg(NO_3)_2$  hydraté est présenté dans la Figure 96.

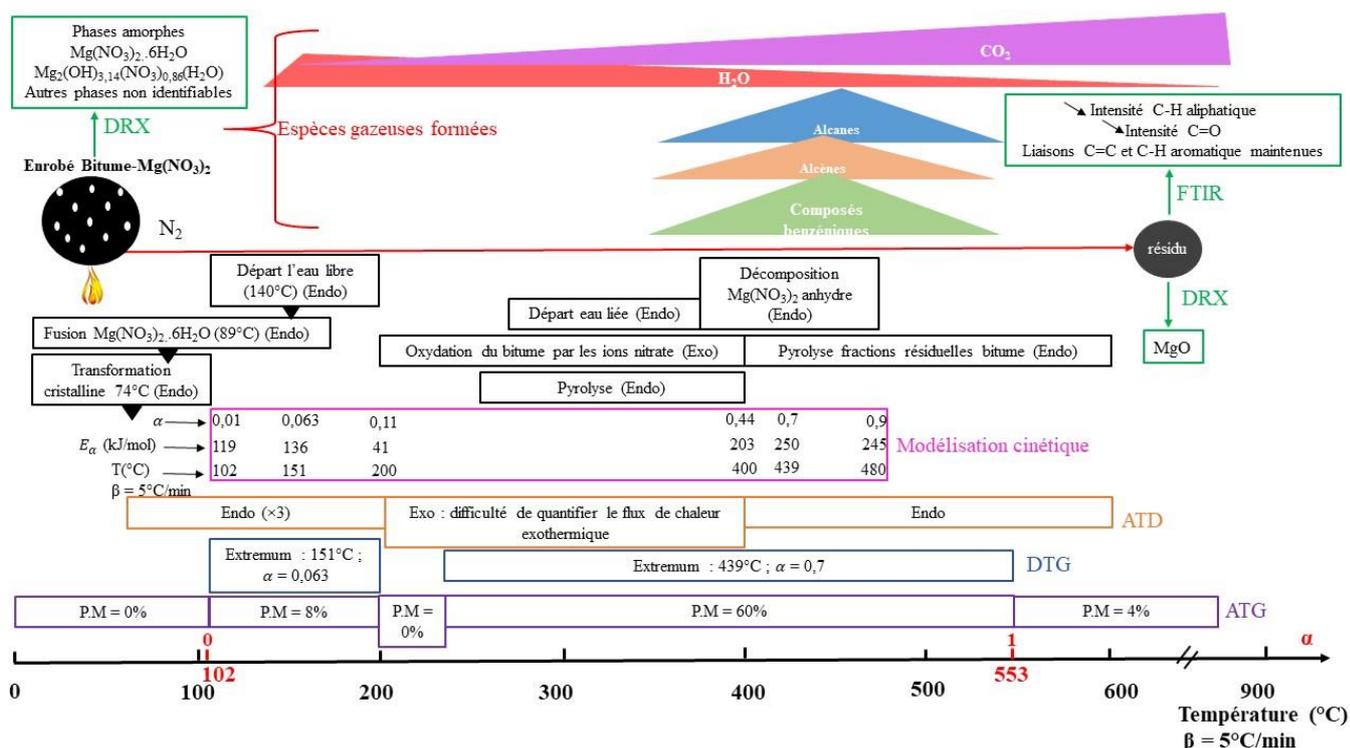


Figure 96 : Schéma récapitulatif du comportement thermique sous diazote d'un enrobé incorporant du  $Mg(NO_3)_2$  hydraté

### 3. Bilan du chapitre

Dans ce chapitre, le comportement thermique d'enrobés simplifiés incorporant des sels de nitrate a été investigué. Deux sels de nitrate ont été incorporés au bitume : le nitrate de sodium et le nitrate de magnésium. Le comportement thermique des enrobés ainsi produits a été investigué et l'influence de différents paramètres a été évaluée : taille des sels, teneur en sel et irradiation. Ces investigations ont été menés par ATG-ATD et par microcalorimétrie Calvet. De plus, les produits de dégradation thermique analysés par ATG-DSC/IST/GC-MS et les résidu obtenus ont été analysés par DRX et FT-IR.

Le comportement thermique d'un enrobé incorporant du nitrate de sodium jusqu'à 900°C sous un flux de diazote a été étudié en premier temps. Lors de cette analyse thermique, deux phénomènes endothermiques ont été observés sans perte de masse : une transition solide-solide du groupement  $\text{NO}_3^-$  et la fusion du  $\text{NaNO}_3$  à 274°C et 306°C respectivement. Les courbes ATG couplées à l'ATD ont mis en évidence une perte de masse majoritaire qui correspond à la convolution de plusieurs réactions, accompagnée d'un signal exothermique au-delà de 300°C attribué à l'interaction bitume- $\text{NaNO}_3$ . Une seconde perte de masse à partir de 600°C a été observée dans le cas des faibles vitesses de chauffe (1°C/min) accompagnée d'un pic endothermique et qui peut être dû à la pyrolyse de la fraction résiduelle du bitume après l'interaction avec le nitrate. Quelle que soit la technique d'analyse mise en œuvre et la vitesse de chauffe utilisée, il a été montré que les réactions exothermiques sont similaires sur la base des valeurs d'énergie dégagée et de la validité de la relation de Kissinger quelle que soit la vitesse de chauffe investiguée. Le processus à l'origine de l'exothermicité est attribué à une réaction entre le bitume et les nitrates, jouant le rôle d'oxydant. L'énergie associée à l'oxydation du bitume par les ions nitrate de sodium a été évaluée à  $297 \pm 13$  kJ/mol de  $\text{NaNO}_3$ . Cette valeur est proche de celle déterminée par Hasegawa de 370 kJ/mol  $\text{NaNO}_3$ .

L'application de méthodes isoconversionnelles a permis de déterminer la dépendance de l'énergie d'activation  $E_\alpha$  en fonction du degré d'avancement  $\alpha$ . Pour des valeurs de  $\alpha < 0,2$  on trouve des valeurs de  $E_\alpha$  analogues à celles du bitume pur sollicité sous azote et sont attribuées à la pyrolyse du bitume. D'autre part, pour des valeurs de  $\alpha > 0,4$ , le profil de  $E_\alpha(\alpha)$  est proche de celui du bitume pur sous air, validant à nouveau la réaction d'oxydation du bitume, mais par les espèces de nitrate dans ces conditions.

Du point de vue de la température à laquelle interviennent ces phénomènes, l'influence de deux paramètres a été investiguée : la vitesse de chauffe et la distribution granulométrique des cristaux de sels incorporés. Les profils d'ATG et d'ATD se décalent vers des températures plus élevées lorsque la vitesse de chauffe augmente, de manière cohérente avec les énergies d'activation déterminées. De plus, pour les distributions granulaires investiguées, les réactions exothermiques semblent intervenir à des

températures d'autant plus faibles que la taille des cristaux est faible. Ceci est dû à la surface réactionnelle entre le bitume et l'oxydant.

Ensuite, l'interaction entre le nitrate de magnésium et le bitume a été investiguée par analyse thermique d'enrobés incorporant du nitrate de magnésium hydraté. L'analyse thermique de cet enrobé a mis en évidence plusieurs événements thermiques : des événements endothermiques sans perte de masse à 74°C et 89°C liés à la transition solide-solide du groupement  $\text{NO}_3$  et la fusion du nitrate de magnésium sous forme hexahydratée, respectivement. Ces deux pics sont convolués avec un troisième événement endothermique situé entre 100 et 200°C pour une vitesse de chauffe de 5°C/min, qui est accompagné d'une perte de masse attribuée au départ d'eau libre et de l'eau physisorbée du nitrate de magnésium. Entre 200 et 500°C plusieurs réactions sont convoluées : départ de l'eau liée, pyrolyse du bitume, décomposition de la forme anhydre du sel, oxydation du bitume par les espèces de nitrate et la pyrolyse de la fraction résiduelle du bitume après interaction. Le couplage de la DTG avec l'ATD a montré que dans cette gamme de température, deux événements majeurs sont observés : entre 200 et 400°C, on observe un pic en DTG accompagné d'un événement exothermique lié ainsi à l'oxydation du bitume par les nitrates ; alors qu'entre 400 et 500°C un événement endothermique est accompagné d'un second pic en DTG dû à la pyrolyse de la fraction résiduelle du bitume. L'intégration du pic exothermique était délicate car les flux de chaleurs dégagés étaient difficilement discernables de la ligne de base. C'est pourquoi des essais de microcalorimétrie ont été menés sur ces enrobés à 0,1°C/min. Les résultats ont montré une réactivité exothermique qui s'étale sur large gamme de température avec une valeur d'énergie de 316 kJ/mol nitrate légèrement plus élevée que celle observée pour l'enrobé incorporant du  $\text{NaNO}_3$  ( $297 \pm 13$  kJ/mol  $\text{NaNO}_3$ ). Cet écart pourrait provenir d'une sous-estimation de la teneur en nitrate de magnésium dans l'enrobé, qui conduirait à la surestimation de la valeur d'énergie exprimée en kJ/mol nitrate.

Du point de vue thermocinétique, les énergies d'activation déterminées par les différentes méthodes cinétiques sont cohérentes. Par la méthode de Kissinger, l'énergie d'activation associée au second pic de la DTG de la perte de masse majoritaire montre une valeur proche de celle obtenue pour la réaction d'oxydo-réduction bitume- $\text{NaNO}_3$ . Le troisième pic de DTG est associé à une valeur d'énergie d'activation proche de celle du bitume sollicité sous azote, indiquant que cette étape est majoritairement liée à la pyrolyse du bitume. L'évolution de  $E_\alpha(\alpha)$  avec les méthodes isoconversionnelles montre que pour  $\alpha$  compris entre 0,05 et 0,4, les valeurs des énergies d'activation effectives sont proches de celles du bitume chauffé sous  $\text{N}_2$ . Pour des valeurs de  $\alpha$  supérieur à 0,4, l'allure de l'énergie d'activation est proche de celle du bitume pur sous air et de l'enrobé contenant du nitrate de sodium, suggérant une étape d'oxydation.

L'analyse des gaz émis lors de la décomposition thermique des enrobés incorporant les deux types de sel de nitrate a mis en évidence plusieurs familles chimiques comme des alcanes, alcènes, composés

benzéniques, du  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  etc... Les résultats ont montré que la plupart des composés organiques sont émis à partir de  $400^\circ\text{C}$ , donc lors de la pyrolyse et de l'oxydation du bitume par les nitrates avec un maximum d'émission atteint à  $450^\circ\text{C}$  (lors de la vitesse de perte de masse maximale de la pyrolyse du bitume sous  $\text{N}_2$ ). Certains gaz sont émis à une température plus faible, ceci est probablement dû à l'oxydation du bitume par les nitrates. Certaines différences sont observées entre l'enrobé incorporant du nitrate de sodium et celui qui contient du nitrate de magnésium hydraté. Par exemple, l'émission de l'eau est maximale lors du départ de l'eau libre/physisorbée de l'enrobé incorporant du  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  hydraté, par contre cette émission est maximale lors de la réactivité exothermique à  $400^\circ\text{C}$  pour l'enrobé incorporant du  $\text{NaNO}_3$ . L'émission du  $\text{CO}_2$  a montré une intensité plus importante dans la région de l'oxydation pour les deux types d'enrobés. Une autre famille de gaz a été émise ponctuellement lors de l'interaction bitume- $\text{NaNO}_3$  et correspond à la famille nitrile. Cette famille n'a pas été détecté pour les enrobés incorporant du  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  hydraté.

L'analyse par FT-IR du résidu après analyse thermique des enrobés incorporant les deux types de sel de nitrate montre une diminution de l'intensité des bandes attribuées aux liaisons C-H aliphatiques, C=O, S=O et O=S=O, due aux réactions de craquage thermique et d'oxydation. Ces résultats sont cohérents avec les analyses des gaz émis lors de la décomposition thermique. De nouvelles liaisons sont formées telles que des liaisons C=C pour le système bitume- $\text{NaNO}_3$ . Enfin le résidu après traitement thermique a été investigué par DRX. Les résultats ont montré la présence de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et d'oxyde de magnésium  $\text{MgO}$  pour l'enrobé incorporant du  $\text{NaNO}_3$  et  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  hydraté, respectivement.



## **Conclusion finale et perspectives**



Dans le but d'apporter des éléments de connaissance complémentaires à l'étude de sûreté relative à la maîtrise du risque incendie associé aux fûts d'enrobés bitumineux en vue de leur futur stockage en couche géologique profonde, le travail de thèse réalisé a porté sur l'étude des phénomènes physico-chimiques et thermo-chimiques mis en jeu lors du chauffage externe des enrobés bitumineux. Il a été choisi d'étudier en premier lieu un système simplifié, le bitume pur utilisé pour l'enrobage, puis d'augmenter successivement le degré de complexité du système étudié en prenant en compte des sels présents dans les FEB, notamment le nitrate de sodium,  $\text{NaNO}_3$  et le nitrate de magnésium hydraté  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Dans un premier temps, le choix s'est porté sur ces sels étant donné qu'ils sont présents en quantité importante dans certains enrobés et car ils présentent une réactivité en température avec le bitume. Pour ce faire, des analyses thermiques, de gaz et structurales, ainsi que des modélisations cinétiques des essais thermiques ont été réalisées pour ces différents systèmes.

L'étude du bitume pur sous  $\text{N}_2$  met en évidence des phénomènes endothermiques accompagnés d'une perte de masse de 85% débutant vers 266°C lorsque le bitume est sollicité à 5°C/min, qui résulte de la convolution de plusieurs réactions et est attribuée à la pyrolyse du bitume, qui consiste en des réactions de craquage. Un décalage de la température de début de ce phénomène vers des températures plus élevées a été observé lorsque la vitesse de chauffe utilisée pour l'analyse augmente. L'analyse des gaz émis lors de ces essais thermiques a mis en évidence la présence de plusieurs espèces chimiques telles que des alcanes, des alcènes, des composés aromatiques et soufrés, qui sont émis au cours de la pyrolyse et dont le maximum d'émission se produit à 450°C, lorsque la vitesse de perte de masse est la plus élevée. Du  $\text{CO}_2$  et de l'eau sont également produits lors de la pyrolyse et présentent un maximum d'émission au-delà de 450°C, ce qui peut être dû aux réactions de réticulation des hydrocarbures et à la scission et reformage des groupes fonctionnels thermolabiles contenant de l'oxygène, produisant ainsi ces molécules gazeuses. Ces réactions amènent à la formation d'un résidu carboné, le coke. L'analyse de ce résidu par FT-IR est cohérente avec ces interprétations.

L'énergie d'activation associée à cette pyrolyse a été déterminée par la méthode de Kissinger et par les méthodes isoconversionnelles de Friedman et NLN. La méthode de Kissinger a permis de déterminer une énergie d'activation de  $218 \pm 5$  kJ/mol. Cette valeur est cohérente avec l'énergie d'activation déterminée par les méthodes isoconversionnelles, qui augmente de manière monotone de 115 à 261 kJ/mol avec le degré d'avancement. Ceci est dû à l'augmentation de l'énergie nécessaire à la décomposition des fractions constitutives du bitume.

L'étude du bitume pur sous air met en évidence un comportement plus complexe, avec quatre pertes de masse qui se produisent à partir de 255°C lorsque le bitume est sollicité à 5°C/min. Les deux premières pertes de masse sont attribuées à l'étape exothermique d'oxydation à basse température (LTO), au cours de laquelle les fractions du bitume de faible masse moléculaire sont oxydées. La troisième perte de

masse est attribuée à l'étape endothermique de craquage (FD) des molécules de haut poids moléculaire qui conduit à la formation de coke. La dernière perte de masse correspond à l'étape exothermique d'oxydation à haute température (HTO), liée à l'oxydation des fractions résiduelles du bitume et du coke. Il est à noter que la température de démarrage de chacune de ces étapes augmente lorsque la vitesse de chauffe augmente. Une compétition entre les étapes FD et HTO a pu être mise en évidence, avec la perte de masse associée à l'étape FD qui augmente au détriment de celle de la HTO, lorsque la vitesse de chauffe augmente.

Le suivi des gaz émis suite à la dégradation thermique du bitume sous air montre la présence de familles chimiques identiques à celles émises lors de la dégradation thermique du bitume sous N<sub>2</sub>, telles que des alcanes, alcènes, composés aromatiques, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. Par contre, on note la présence d'espèces oxydées qui n'étaient pas observées sous N<sub>2</sub>. Pendant la LTO, l'analyse des gaz a montré la formation d'oxydes, majoritairement émis sous forme de CO<sub>2</sub>, et d'espèces oxydées à chaînes courtes telles que des aldéhydes et cétones. Ceci est dû à la décomposition des hydroperoxydes instables formés pendant cette étape, résultant en l'émission de ces oxydes. Au cours de la FD, qui correspond à l'étape de craquage des molécules de poids moléculaire élevé, des gaz similaires à ceux observés lors de la pyrolyse du bitume lorsque celui-ci est chauffé sous N<sub>2</sub> sont émis, suggérant des processus similaires durant ces étapes. On forme ainsi au cours de la FD des alcanes, alcènes, composés benzéniques, mais également des espèces oxydées (aldéhydes, cétones) qui n'ont pas été éliminées pendant la LTO. La majorité de ces gaz présente une intensité d'émission maximale dans cette étape. Ce résultat est cohérent avec l'émission maximale observée à 450°C lors de la pyrolyse du bitume. Enfin pendant la HTO, on note l'émission d'espèces oxydées (aldéhydes, cétones) suite à l'oxydation des fractions résiduelles du bitume et l'émission de CO<sub>2</sub> suite à l'oxydation du coke (émission environ 40 fois plus importante que dans le cas du bitume sous N<sub>2</sub>) et des fractions résiduelles du bitume.

Les paramètres thermocinétiques déterminés par les méthodes de Kissinger, Friedman et NLN sont cohérents pour les trois méthodes. L'évolution de  $E_{\alpha}(\alpha)$  a été déterminée pour chaque étape. Pour l'étape LTO-1, qui se produit pour des  $\alpha$  compris entre 0,01 et 0,05, l'énergie d'activation varie entre 110 et 150 kJ/mol. Les étapes LTO-2 et FD étant partiellement convoluées, aucune plage de  $\alpha$  n'a pu être attribuée avec précision pour chacune d'entre elles. Ces deux étapes se produisent pour des  $\alpha$  compris entre 0,05 et 0,65 et les énergies d'activation associées varient entre 150 et 260 kJ/mol. Les énergies d'activation attribuées à la pyrolyse du bitume sous azote et à l'étape FD sous air présentent des valeurs proches et des tendances similaires, ce qui suggère des processus similaires. L'étape HTO s'est produite pour des valeurs de  $\alpha$  supérieures à 0,65, avec une énergie d'activation de 39 kJ/mol. Cette faible valeur est attribuée au caractère facilement oxydable du coke formé pendant l'étape FD.

Les analyses thermiques réalisées avec différents débits d'air et à vitesse de chauffe constante mettent en évidence un décalage des profils thermiques vers les températures plus faibles, lorsque le débit d'air

augmente. Ceci est attribué au temps plus court nécessaire pour réaliser l'oxydation suite à l'apport d'oxygène plus conséquent.

L'analyse thermique d'un enrobé incorporant du  $\text{NaNO}_3$ , par ATG-ATD sous atmosphère de  $\text{N}_2$ , met en évidence une perte de masse majoritaire, qui débute entre  $234^\circ\text{C}$  et  $343^\circ\text{C}$ , lorsque l'enrobé est chauffé à des vitesses comprises entre 1 et  $25^\circ\text{C}/\text{min}$ . Celle-ci est associée à un événement exothermique, qui débute après que la perte de masse ait commencé. Cet événement est attribué à l'oxydation du bitume par les nitrates, au cours de laquelle le bitume possède un rôle de combustible et le  $\text{NaNO}_3$  celui de comburant. La température à laquelle cette réactivité exothermique débute augmente de  $350^\circ\text{C}$  à  $450^\circ\text{C}$  lorsque la vitesse de chauffe utilisée pour réaliser l'essai augmente de 1 à  $25^\circ\text{C}/\text{min}$ . L'analyse de cet enrobé par microcalorimétrie Calvet, à une vitesse de chauffe de  $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ , montre que cette exothermicité débute à une température de  $290^\circ\text{C}$ . L'énergie associée à l'oxydation du bitume par le  $\text{NaNO}_3$ , déterminée par microcalorimétrie et ATD, est cohérente pour ces deux techniques d'analyse, avec une valeur moyenne de  $350 \pm 100 \text{ kJ/mol}$  (la valeur de l'incertitude est basée sur les essais ATD).

L'utilisation des méthodes isoconversionnelles a permis de déterminer l'évolution de l'énergie d'activation avec le degré d'avancement de la réaction. Pour des valeurs de  $\alpha < 0,2$  l'enrobé présente une énergie d'activation analogue à celle du bitume pur sollicité sous  $\text{N}_2$ , qui suggère que l'enrobé subit un phénomène de pyrolyse du bitume. Pour des valeurs de  $\alpha > 0,4$ , le profil d'énergie d'activation est similaire à celui du bitume pur sollicité sous air pour les étapes FD et HTO, ce qui suggère que l'enrobé est le siège de réactions de craquage et d'oxydation de certains constituants du bitume.

Les produits gazeux majoritairement émis lors de l'analyse thermique de l'enrobé sont des alcanes, alcènes, composés benzéniques, du  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  etc... Les résultats montrent que la plupart des composés organiques sont émis à partir de  $400^\circ\text{C}$  donc lors de la pyrolyse et de l'interaction bitume- $\text{NaNO}_3$  avec un maximum d'émission atteint à  $450^\circ\text{C}$ . L'émission du  $\text{CO}_2$  se produit à partir de  $300^\circ\text{C}$  et montre une intensité plus importante dans la région de l'oxydation. L'eau présente une émission maximale à  $400^\circ\text{C}$  donc lors de l'interaction bitume- $\text{NaNO}_3$ . Une autre famille de gaz a été émise ponctuellement lors de l'interaction bitume- $\text{NaNO}_3$  et correspond à la famille nitrile. Ces gaz formés suggèrent que lors de l'interaction, les nitrates ont oxydé le bitume et ont pu former des liaisons nitrile  $\text{C}\equiv\text{N}$ .

L'analyse du résidu d'enrobé après l'analyse thermique suggère que celui-ci est constitué d'un mélange de coke, la spectroscopie infrarouge montrant une diminution de l'intensité des liaisons C-H aliphatiques et C=O, et de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  comme observé par DRX.

Pour tous les enrobés étudiés, qui incorporent de 2% à 46% de  $\text{NaNO}_3$  et ont été sollicités à des vitesses de chauffe comprises entre 1 et  $40^\circ\text{C}/\text{min}$ , une dépendance linéaire a été mise en évidence entre l'énergie dégagée par la réaction d'oxydation des enrobés et leur teneur en  $\text{NaNO}_3$ . Ceci suggère qu'au sein de la plage de compositions étudiée, le réactif qui limite cette réaction est le  $\text{NaNO}_3$ . L'énergie associée à l'oxydation du bitume par le  $\text{NaNO}_3$  a été évaluée à  $297 \pm 13 \text{ kJ/mol}$  de  $\text{NaNO}_3$ .

Les essais d'ATG-ATD menés sous une atmosphère de  $N_2$  pour l'enrobé incorporant du nitrate de magnésium hexahydraté, montrent que celui-ci est le siège de plusieurs phénomènes. La première perte de masse, qui se produit entre 102 et 200°C lorsque l'enrobé est sollicité à 5°C/min, correspond à la vaporisation endothermique de l'eau libre. D'autres événements thermiques sont concomitants, tels qu'une transformation cristalline et la fusion du sel hexahydraté. Les deuxièmes et troisièmes pertes de masse, observées entre 235 et 553°C (à 5°C/min), sont convoluées. La deuxième perte de masse pourrait résulter de l'oxydation exothermique du bitume par le nitrate de magnésium, qui débute à une température plus faible et avec une intensité plus modérée que dans le cas des enrobés incorporant du nitrate de sodium. D'autres phénomènes thermiques peuvent s'y ajouter, comme le départ de l'eau liée et la pyrolyse du bitume. La troisième, associée à un phénomène endothermique, peut correspondre à la pyrolyse de la fraction résiduelle de bitume convoluée à la décomposition du nitrate de magnésium anhydre. La multiplicité et la convolution de ces phénomènes thermiques amène à des difficultés d'identification des signaux en ATD.

L'application de la méthode de Kissinger pour déterminer l'énergie d'activation associée au début de la deuxième perte de masse a mené à une valeur de  $142 \pm 10$  kJ/mol, proche de celle du système bitume- $NaNO_3$  ( $125 \pm 7$  kJ/mol), suggérant ainsi qu'il s'agit du même phénomène d'oxydation exothermique du bitume par les nitrates. La troisième perte de masse est associée à une valeur d'énergie d'activation de  $222 \pm 3$  kJ/mol, proche de celle du bitume sous  $N_2$  ( $218 \pm 5$  kJ/mol), ce qui suggère que cette étape est majoritairement liée à la pyrolyse du bitume. L'évolution de  $E_\alpha(\alpha)$  avec les méthodes isoconversionnelles montre des résultats cohérents. Pour  $\alpha$  comprise entre 0,05 et 0,4, les valeurs des énergies d'activation effectives sont proches de celles du bitume sous  $N_2$ , indiquant des réactions de craquage thermique. Pour des valeurs de  $\alpha$  comprise entre 0,4 et 0,6, l'allure de l'énergie d'activation est proche de celle du bitume pur sous air et de l'enrobé au nitrate de sodium montrant une étape d'oxydation.

Les produits gazeux majoritairement émis lors de l'analyse thermique de l'enrobé incorporant du  $Mg(NO_3)_2$  hydraté sont des alcanes, alcènes, composés benzéniques,  $CO_2$ ,  $H_2O$  etc... L'eau présente une émission maximale à 150°C lors du départ de l'eau libre du sel. L'émission de  $CO_2$  se produit à partir de 150°C et montre une intensité plus importante dans la région de l'oxydation. L'émission de la majorité des composés organiques a lieu à partir de 400°C, lors de la pyrolyse et de l'interaction bitume- $Mg(NO_3)_2$ .

Le couplage des courbes DTG et ATD montre que l'augmentation de la teneur en nitrate dans l'enrobé engendre une augmentation de la vitesse de perte de masse et de l'intensité de l'exothermicité associée à l'oxydation du bitume, et une diminution de la vitesse de perte de masse associée à la pyrolyse des fractions résiduelles du bitume

La caractérisation par MEBE d'enrobés incorporant du  $\text{NaNO}_3$ , préparés par extrusion ou par mélange manuel, met en évidence une meilleure dispersion ainsi qu'une granulométrie plus faible des cristaux de  $\text{NaNO}_3$  dans les enrobés extrudés. Dans le cas de l'enrobé extrudé, la surface de contact plus élevée entre le bitume et les cristaux de  $\text{NaNO}_3$  résulte en un maximum de vitesse de perte de masse atteint à une température inférieure.

Enfin l'influence de l'irradiation sur le comportement thermique des enrobés a été étudiée. D'une façon générale, les essais d'irradiation n'ont pas montré un effet significatif sur les courbes ATG et ATD, sur les valeurs des pertes de masse ainsi que sur les valeurs des énergies intégrées. Toutefois, on observe un effet de convolution des étapes d'oxydation et de pyrolyse de la fraction résiduelle du bitume de l'enrobé qui incorpore du  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  hydraté lorsque la dose intégrée augmente.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ouvrent la voie aux perspectives décrites ci-après.

Tout d'abord, la démarche de description du comportement thermochimique et physico-chimique des enrobés bitumineux pourra être poursuivie en augmentant le niveau de complexité des systèmes d'étude. Des enrobés simplifiés de type bisels, trisels et des enrobés simulés extrudés pourront être sollicités thermiquement par ATG. La modélisation isoconversionnelle des profils de TG issus de ces analyses thermiques pourra ainsi permettre d'obtenir l'évolution de l'énergie d'activation en fonction du degré de conversion pour chaque système étudié. Ces paramètres thermocinétiques ainsi obtenus pourront être utilisés *in fine* comme données d'entrée pour la réalisation de modélisations thermochimiques décrivant les réactions ayant lieu lors de la pyrolyse ou l'oxydation du bitume lorsque celui-ci est sollicité sous N<sub>2</sub> ou sous air, respectivement, ainsi que les réactions associées à l'oxydation des enrobés bitumineux. Ces éléments permettront une compréhension plus fine et représentative des phénomènes physico-chimiques mis en jeu au sein des enrobés bitumineux lors d'une augmentation de température.

Une technique de caractérisation thermique complémentaire qui pourrait apporter des éléments d'intérêt dans le cas de notre étude est le cône calorimètre. Cette technique permet d'étudier les conditions d'inflammation de matériaux soumis à un transfert thermique par rayonnement, ce qui permet d'approcher davantage les conditions d'un scénario incendie. Différents paramètres peuvent ainsi être déterminés expérimentalement, tels que le temps avant inflammation de l'échantillon, le gradient de température au sein de l'échantillon, la mesure de perte de masse, la mesure de la teneur en O<sub>2</sub> minimale requise pour l'inflammation...

Compte tenu de la difficulté de détection des oxydes d'azote émis lors de l'analyse thermique en utilisant la GC-MS, un couplage de l'ATG avec un spectromètre infrarouge, qui est sensible à ces espèces, permettrait une meilleure compréhension du mécanisme d'oxydation du bitume par les nitrates.

## Références

- [1] D. Lesueur, “The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 145, no. 1–2, pp. 42–82, 2009, doi: 10.1016/j.cis.2008.08.011.
- [2] A. Nikolaides, *Highway Engineering Pavements, Materials and Control of Quality*, Taylor & F. 2015.
- [3] R. N. Hunter, A. Self, and J. Read, *The Shell Bitumen Handbook, 6th edition*. 2015.
- [4] R. A. Kinsara and A. Demirbas, “Upgrading of crude oil via distillation processes,” *Pet. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 14, pp. 1300–1306, 2016, doi: 10.1080/10916466.2016.1200080.
- [5] H. Singh and P. K. Jain, “Bitumen quality and manufacturing processes - Past and present technological status,” *Indian J. Chem. Technol.*, vol. 4, no. 6, pp. 259–276, 1997.
- [6] M. Paliukaitė, A. Vaitkus, and A. Zofka, “Evaluation of bitumen fractional composition depending on the crude oil type and production technology,” *9th Int. Conf. Environ. Eng. ICEE 2014*, no. January, 2014, doi: 10.3846/enviro.2014.162.
- [7] S. E. Moschopedis and J. G. Speight, “The effect of air blowing on the properties and constitution of a natural bitumen,” *J. Mater. Sci.*, vol. 12, no. 5, pp. 990–998, 1977, doi: 10.1007/BF00540983.
- [8] F. Bonemazzi and C. Giavarini, “Shifting the bitumen structure from sol to gel,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 22, no. 1–3, pp. 17–24, 1999, doi: 10.1016/S0920-4105(98)00052-7.
- [9] M. Kathleen, “Asphalt fume exposures during the manufacture of asphalt roofing products,” pp. 1–13, 2001.
- [10] M. Holý and E. Remišová, “Analysis of influence of bitumen composition on the properties represented by empirical and viscosity test,” *Transp. Res. Procedia*, vol. 40, pp. 34–41, 2019, doi: 10.1016/j.trpro.2019.07.007.
- [11] M. A. Izquierdo, F. J. Navarro, F. J. Martínez-Boza, and C. Gallegos, “Bituminous polyurethane foams for building applications: Influence of bitumen hardness,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 30, pp. 706–713, 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.12.088.
- [12] M. Wieser, A. Schaur, S. H. Unterberger, and R. Lackner, “On the effect of recycled polyolefins on the thermorheological performance of polymer-modified bitumen used for roofing-applications,” *Sustainability*, vol. 13, no. 6, p. 3284, 2021, doi: 10.3390/su13063284.
- [13] V. Carrera, M. García-Morales, F. J. Navarro, P. Partal, and C. Gallegos, “Bitumen chemical foaming for asphalt paving applications,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 18, pp. 8538–8543, 2010, doi: 10.1021/ie101136f.
- [14] L. Fuks, I. Herdzyk-koniecko, K. Kiegiel, A. Miskiewicz, and G. Zakrzewska-koltuniewicz, “Methods of Thermal Treatment of Radioactive Waste,” *Energies*, vol. 15, no. 1, p. 375, 2022, doi: 10.3390/en15010375.
- [15] H. Eschrich, “Properties and long-term behaviour of bitumen and radioactive waste-bitumen mixtures (SKBF/KBS-TR--80-14),” Sweden, 1980.
- [16] M. Mouazen, A. Poulesquen, F. Bart, J. Masson, M. Charlot, and B. Vergnes, “Rheological, structural and chemical evolution of bitumen under gamma irradiation,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 114, pp. 144–153, 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2013.03.039.
- [17] N. Sakib and A. Bhasin, “Measuring polarity-based distributions (SARA) of bitumen using simplified chromatographic techniques,” *Int. J. Pavement Eng.*, vol. 20, no. 12, pp. 1371–1384, 2019, doi: 10.1080/10298436.2018.1428972.
- [18] C. Yang *et al.*, “Investigation of physicochemical and rheological properties of SARA components separated from bitumen,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 235, p. 117437, 2020,

- doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117437.
- [19] J. M. Krishnan and K. R. Rajagopal, "Review of the uses and modeling of bitumen from ancient to modern times," *Appl. Mech. Rev.*, vol. 56, no. 2, pp. 149–214, 2003, doi: 10.1115/1.1529658.
- [20] L. W. Corbett, "Composition of Asphalt Based on Generic Fractionation, Using Solvent Deasphalting, Elution-Adsorption Chromatography, and Densimetric Characterization," *Anal. Chem.*, vol. 41, no. 4, pp. 576–579, 1969, doi: 10.1021/ac60273a004.
- [21] I. Gawel and F. Czechowski, "Study of saturated components in asphalt," *Pet. Sci. Technol.*, vol. 15, no. 7–8, pp. 729–742, 1997, doi: 10.1080/10916469708949685.
- [22] L. W. Corbett, "Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography, and densimetric characterization," *Anal. Chem.*, vol. 41, no. 4, pp. 576–579, 1969.
- [23] O. C. Mullins *et al.*, "Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model," *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 7, pp. 3986–4003, 2012.
- [24] J. R. Lin, H. Lian, K. M. Sadeghi, and T. F. Yen, "Asphalt colloidal types differentiated by Korcak distribution," *Fuel*, vol. 70, no. 12, pp. 1439–1444, 1991, doi: 10.1016/0016-2361(91)90011-X.
- [25] T. Gentzis and C. Laboratories, *Practical Advances in Petroleum Processing*, no. October 2007. 2006.
- [26] M. Mouazen, "Évolution des propriétés rhéologiques des enrobés bitume , vers une loi vieillissement / viscosité, Thèse de doctorat, ENSMP," 2011.
- [27] K. Baginska and I. Gawel, "Effect of origin and technology on the chemical composition and colloidal stability of bitumens," *Fuel Process. Technol.*, vol. 85, no. 13, pp. 1453–1462, 2004, doi: 10.1016/j.fuproc.2003.10.002.
- [28] M. C. Gonçalves and M. Fernanda, *Materials for construction and civil engineering: Science, processing, and design*. 2015.
- [29] J. De Brito and I. Flores-Colen, "Gypsum plasters dans Materials for construction and civil engineering : science, processing and design," in *Materials for Construction and Civil Engineering: Science, Processing, and Design*, 2015, pp. 123–184.
- [30] C. Mack, "Colloid chemistry of asphalts," *J. Phys. Chem.*, vol. 36, no. 12, pp. 2901–2914, 1932, doi: 10.1021/j150342a005.
- [31] S. C. Some, V. Gaudefroy, and D. Delaunay, "Méthode thermique d'évaluation de la qualité du collage bitume sur granulats par mesure de la résistance thermique de contact dans les conditions de fabrication d' enrobé bitumineux," *Noûs*, pp. 1–6, 2011.
- [32] P. R. Kapadia, M. S. Kallos, and I. D. Gates, "A review of pyrolysis, aquathermolysis, and oxidation of Athabasca bitumen," *Fuel Process. Technol.*, vol. 131, pp. 270–289, 2015, doi: 10.1016/j.fuproc.2014.11.027.
- [33] M. Cardona, D. C. Boffito, and G. S. Patience, "Thermogravimetric heat and mass transfer: Modeling of bitumen pyrolysis," *Fuel*, vol. 143, pp. 253–261, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.11.062.
- [34] T. Xu, H. Wang, X. Huang, and G. Li, "Inhibitory action of flame retardant on the dynamic evolution of asphalt pyrolysis volatiles," *Fuel*, vol. 105, pp. 757–763, 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2012.10.029.
- [35] Y. C. Park, J. Y. Paek, D. H. Bae, and D. Shun, "Study of pyrolysis kinetics of Alberta oil sand by thermogravimetric analysis," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 26, no. 6, pp. 1608–1612, 2009, doi: 10.1007/s11814-009-0277-5.
- [36] M. Benbouzid and S. Hafsi, "Thermal and kinetic analyses of pure and oxidized bitumens," *Fuel*, vol. 87, no. 8–9, pp. 1585–1590, 2008, doi: 10.1016/j.fuel.2007.08.016.
- [37] G. Jing-Song, F. Wei-Biao, and Z. Bei-Jing, "A study on the pyrolysis of asphalt," *Fuel*,

- vol. 82, no. 1, pp. 49–52, 2003, doi: 10.1016/S0016-2361(02)00136-9.
- [38] H. Y. Zhao, Y. Cao, S. P. Sit, Q. Lineberry, and W. P. Pan, “Thermal characteristics of bitumen pyrolysis,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 107, no. 2, pp. 541–547, 2012, doi: 10.1007/s10973-011-1590-x.
- [39] T. Xu, H. Shi, H. Wang, and X. Huang, “Dynamic evolution of emitted volatiles from thermal decomposed bituminous materials,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 64, pp. 47–53, 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.078.
- [40] P. Murugan, T. Mani, N. Mahinpey, and M. Dong, “Pyrolysis kinetics of Athabasca bitumen using a TGA under the influence of reservoir sand,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 90, no. 2, pp. 315–319, 2012, doi: 10.1002/cjce.20652.
- [41] P. Liu, M. Zhu, Z. Zhang, and D. Zhang, “Pyrolysis of an Indonesian oil sand in a thermogravimetric analyser and a fixed-bed reactor,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 117, pp. 191–198, 2016, doi: 10.1016/j.jaap.2015.12.001.
- [42] M. Meng, H. Hu, Q. Zhang, X. Li, and B. Wu, “Pyrolysis behaviors of Tumuji oil sand by thermogravimetry (TG) and in fixed bed reactor,” *Energy and Fuels*, vol. 21, no. 4, pp. 2245–2249, 2007, doi: 10.1021/ef070048z.
- [43] C. Jia, Q. Wang, J. Ge, and X. Xu, “Pyrolysis and combustion model of oil sands from non-isothermal thermogravimetric analysis data,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 116, no. 2, pp. 1073–1081, 2014, doi: 10.1007/s10973-013-3591-4.
- [44] A. Al-Otoom *et al.*, “Physical and thermal properties of Jordanian tar sand,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 106, pp. 174–180, 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2012.07.021.
- [45] M. A. B. Zanoni, G. Rein, L. Yermán, and J. I. Gerhard, “Thermal and oxidative decomposition of bitumen at the Microscale: Kinetic inverse modelling,” *Fuel*, vol. 264, p. 116704, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116704.
- [46] D. Yang, C. Yang, J. Xie, S. Wu, Q. Ye, and R. Hu, “Combusting behavior and pyrolysis products evaluation of SARA components separated from bitumen,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 244, p. 118401, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118401.
- [47] J. F. Masson and G. M. Polomark, “Bitumen microstructure by modulated differential scanning calorimetry,” *Thermochim. Acta*, vol. 374, no. 2, pp. 105–114, 2001, doi: 10.1016/S0040-6031(01)00478-6.
- [48] C. Zhang, T. Xu, H. Shi, and L. Wang, “Physicochemical and pyrolysis properties of SARA fractions separated from asphalt binder,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 122, no. 1, pp. 241–249, 2015, doi: 10.1007/s10973-015-4700-3.
- [49] J. Wang, T. Wang, X. Hou, and F. Xiao, “Modelling of rheological and chemical properties of asphalt binder considering SARA fraction,” *Fuel*, vol. 238, no. September 2018, pp. 320–330, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2018.10.126.
- [50] J. Hao, W. Feng, Y. Qiao, Y. Tian, J. Zhang, and Y. Che, “Thermal cracking behaviors and products distribution of oil sand bitumen by TG-FTIR and Py-GC/TOF-MS,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 151, no. June, pp. 227–239, 2017, doi: 10.1016/j.enconman.2017.08.083.
- [51] X. Zhou, T. B. Moghaddam, M. Chen, S. Wu, and S. Adhikari, “Biochar removes volatile organic compounds generated from asphalt,” *Sci. Total Environ.*, vol. 745, no. 27, p. 141096, 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141096.
- [52] S. Zhao, W. Pu, B. Sun, F. Gu, and L. Wang, “Comparative evaluation on the thermal behaviors and kinetics of combustion of heavy crude oil and its SARA fractions,” *Fuel*, vol. 239, pp. 117–125, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2018.11.014.
- [53] C. Yuan, D. A. Emelianov, and M. A. Varfolomeev, “Oxidation Behavior and Kinetics of Light, Medium, and Heavy Crude Oils Characterized by Thermogravimetry Coupled with Fourier Transform Infrared Spectroscopy,” *Energy and Fuels*, vol. 32, no. 4, pp. 5571–5580, 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b00428.

- [54] C. D. Yuan *et al.*, “Characterizing the Fuel Deposition Process of Crude Oil Oxidation in Air Injection,” *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 11, pp. 7622–7629, 2015, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b01493.
- [55] M. V. Kok, “Use of thermal equipment to evaluate crude oils,” *Thermochim. Acta*, vol. 214, no. 2, pp. 315–324, 1993, doi: 10.1016/0040-6031(93)80068-L.
- [56] O. O. Sonibare, R. Egashira, and T. A. Adedosu, “Thermo-oxidative reactions of Nigerian oil sand bitumen,” *Thermochim. Acta*, vol. 405, no. 2, pp. 195–205, 2003, doi: 10.1016/S0040-6031(03)00192-8.
- [57] M. Verşan Kk, M. A. Varfolomeev, and D. K. Nurgaliev, “Thermal characterization of crude oils in the presence of limestone matrix by TGA-DTG-FTIR,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 154, no. February, pp. 495–501, 2017, doi: 10.1016/j.petrol.2017.02.001.
- [58] Y. Wang, S. Ren, L. Zhang, J. Deng, X. Peng, and H. Cheng, “New insights into the oxidation behaviors of crude oils and their exothermic characteristics: Experimental study via simultaneous TGA/DSC,” *Fuel*, vol. 219, no. January, pp. 141–150, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.01.076.
- [59] S. Zhao, W. Pu, M. A. Varfolomeev, Y. Liu, and Z. Liu, “Oxidation characteristics of heavy oil and its SARA fractions during combustion using TG-FTIR,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 192, no. February, p. 107331, 2020, doi: 10.1016/j.petrol.2020.107331.
- [60] Y. Chen *et al.*, “Specific kinetic triplet estimation of Tahe heavy oil oxidation reaction based on non-isothermal kinetic results,” *Fuel*, vol. 242, pp. 545–552, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.01.097.
- [61] N. P. Freitag, “Chemical-reaction mechanisms that govern oxidation rates during in-situ combustion and high-pressure air injection,” *SPE Reserv. Eval. Eng.*, vol. 19, no. 4, pp. 645–654, 2016, doi: 10.2118/170162-PA.
- [62] N. Khoshnevis Gargar, A. A. Mailybaev, D. Marchesin, and H. Bruining, “Diffusive Effects on Recovery of Light Oil by Medium Temperature Oxidation,” *Transp. Porous Media*, vol. 105, no. 1, pp. 191–209, 2014, doi: 10.1007/s11242-014-0366-8.
- [63] R. Zhao, Y. Chen, R. Huan, L. M. Castanier, and A. R. Kovscek, “An experimental investigation of the in-situ combustion behavior of Karamay crude oil,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 127, pp. 82–92, 2015, doi: 10.1016/j.petrol.2015.01.005.
- [64] Z. Khansari, P. Kapadia, N. Mahinpey, and I. D. Gates, “A new reaction model for low temperature oxidation of heavy oil: Experiments and numerical modeling,” *Energy*, vol. 64, pp. 419–428, 2014, doi: 10.1016/j.energy.2013.11.024.
- [65] Z. Khansari, I. D. Gates, and N. Mahinpey, “Low-temperature oxidation of Lloydminster heavy oil: Kinetic study and product sequence estimation,” *Fuel*, vol. 115, pp. 534–538, 2014, doi: 10.1016/j.fuel.2013.07.071.
- [66] M. V. Kok, “Combustion kinetics of crude oils,” *Energy Sources*, vol. 24, no. 1, pp. 1–7, 2002, doi: 10.1080/00908310252712253.
- [67] M. V. Kk, G. Pokol, C. Keskin, J. Madarász, and S. Bagci, “Light crude oil combustion in the presence of limestone matrix,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 75, no. 3, pp. 781–789, 2004, doi: 10.1023/B:JTAN.0000027174.56023.fc.
- [68] M. Cinar, L. M. Castanier, and A. R. Kovscek, “Combustion kinetics of heavy oils in porous media,” *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 10, pp. 4438–4451, 2011, doi: 10.1021/ef200680t.
- [69] K. S. Yoshiki and C. R. Phillips, “Kinetics of the thermo-oxidative and thermal cracking reactions of Athabasca bitumen,” *Fuel*, vol. 64, no. 11, pp. 1591–1598, 1985, doi: 10.1016/0016-2361(85)90377-1.
- [70] F. Trejo, M. S. Rana, and J. Ancheyta, “Thermogravimetric determination of coke from asphaltenes, resins and sediments and coking kinetics of heavy crude asphaltenes,” *Catal. Today*, vol. 150, no. 3–4, pp. 272–278, 2010, doi: 10.1016/j.cattod.2009.07.091.

- [71] S. E. Moschopedis, S. Parkash, and J. G. Speight, "Thermal decomposition of ozone," *Fuel*, vol. 57, pp. 431–434, 1978, doi: 10.1007/BF00911837.
- [72] M. Amine Ifticene, C. Yuan, A. A. Al-Muntaser, Y. V. Onishchenko, D. A. Emelianov, and M. A. Varfolomeev, "Behavior and kinetics of the conversion/combustion of oil shale and its components under air condition," *Fuel*, vol. 324, no. PB, p. 124597, 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.124597.
- [73] S. Mouffe, "Maîtrise de la réactivité thermique lors de l'élaboration d'un conditionnement par le bitume: Thèse Université De Technologie De Compiègne (Diffusion restreinte)." 2004.
- [74] G. Prasad and S. Van Viegen, "Numéro spécial Bitume.info," *Lang. Lit.*, vol. 21, no. 2, pp. 5–9, 2005, doi: 10.20360/langandlit29465.
- [75] Y. Hoshino, T. Utsunomiya, and O. Abe, "Thermal Decomposition of Sodium Nitrate and the Effects of Several Oxides on the Decomposition.," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 54, no. 5. pp. 1385–1391, 1981, doi: 10.1246/bcsj.54.1385.
- [76] E. S. Freeman, "The kinetics of the thermal decomposition of sodium nitrate and of the reaction between sodium nitrite and oxygen," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 79, no. 4, pp. 838–842, 1957, doi: 10.1021/ja01561a015.
- [77] D. B. Bond and W. M. Jacobs, "The thermal decomposition of sodium nitrate," *Inorg. Phys. Theor.*, 1959.
- [78] T. Bauer, D. Laing, and R. Tamme, "Characterization of sodium nitrate as phase change material," *Int. J. Thermophys.*, vol. 33, no. 1, pp. 91–104, 2012, doi: 10.1007/s10765-011-1113-9.
- [79] T. Bauer, D. Laing, U. Kröner, and R. Tamme, "Sodium nitrate for high temperature latent heat storage," *11th Int. Conf. Therm. Energy Storage*, no. June, pp. 1–8, 2009.
- [80] R. . Scheele and R. . Sell, "Organic tank safety project preliminary results of energetics and thermal behavior studies of model organic nitrate and or nitrite mixtures and a simulated organic waste, Pacific Northwest Laboratory, United States." 1995.
- [81] T. Jriri, J. Rogez, C. Bergman, and J. C. Mathieu, "Thermodynamic study of the condensed phases of NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub> and CsNO<sub>3</sub> and their transitions," *Thermochim. Acta*, vol. 266, no. C, pp. 147–161, 1995, doi: 10.1016/0040-6031(95)02337-2.
- [82] R. Boualou, H. Agalit, A. Samaouali, A. El Youssfi, and K. El Alami, "Doping effect of magnesium oxide (MgO) on the enhancement of the thermal storage properties of sodium nitrate (NaNO<sub>3</sub>)," *AIP Conf. Proc.*, vol. 2190, no. December 2019, 2019, doi: 10.1063/1.5138555.
- [83] Q. Guo and T. Wang, "Study on preparation and thermal properties of sodium nitrate/silica composite as shape-stabilized phase change material," *Thermochim. Acta*, vol. 613, pp. 66–70, 2015, doi: 10.1016/j.tca.2015.05.023.
- [84] G. Sádovská, P. Honcová, R. Pilař, L. Oravová, and D. Honc, "Calorimetric study of calcium nitrate tetrahydrate and magnesium nitrate hexahydrate," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 124, no. 1, pp. 539–546, 2016, doi: 10.1007/s10973-015-5159-y.
- [85] S. Cantor, "DSC study of melting and solidification of salt hydrates," *Thermochim. Acta*, vol. 33, pp. 69–86, 1979, doi: 10.1016/0040-6031(79)87030-6.
- [86] K. Nagano, K. Ogawa, T. Mochida, K. Hayashi, and H. Ogoshi, "Thermal characteristics of magnesium nitrate hexahydrate and magnesium chloride hexahydrate mixture as a phase change material for effective utilization of urban waste heat," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 24, no. 2–3, pp. 221–232, 2004, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2003.09.003.
- [87] Y. Marcus, A. Minevich, and L. Ben-Dor, "Differential drop calorimetry for the determination of enthalpy of fusion," *J. Chem. Thermodyn.*, 2003, doi: 10.1016/S0021-9614(03)00045-4.
- [88] R. Naumann, H. H. Emons, K. Köhnke, J. Paulik, and F. Paulik, "Investigation on the

- thermal behaviour of  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  - II Results in a closed system: Melting and solidification behaviour,” *J. Therm. Anal.*, 1988, doi: 10.1007/BF01914357.
- [89] J. Madarász, P. P. Varga, and G. Pokol, “Evolved gas analyses (TG/DTA-MS and TG-FTIR) on dehydration and pyrolysis of magnesium nitrate hexahydrate in air and nitrogen,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 79, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 475–478, 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2006.12.024.
- [90] M. hui Zhang, X. Chen, and H. Dong, “A study on multistep thermal decomposition behavior and kinetics of magnesium nitrate hydrate,” *Thermochim. Acta*, vol. 701, no. March, p. 178951, 2021, doi: 10.1016/j.tca.2021.178951.
- [91] J. Mu and D. D. Perlmutter, “Thermal decomposition of metal nitrates and their hydrates,” *Thermochim. Acta*, vol. 56, no. 3, pp. 253–260, 1982, doi: 10.1016/0040-6031(82)87033-0.
- [92] T. Pradita, S. J. Shih, B. B. Aji, and Sudibyo, “Synthesis of MgO powder from magnesium nitrate using spray pyrolysis,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1823, no. March, 2017, doi: 10.1063/1.4978089.
- [93] N. Gupta *et al.*, “Effect of shape and size of carbon materials on the thermophysical properties of magnesium nitrate hexahydrate for solar thermal energy storage applications,” *J. Energy Storage*, vol. 41, no. July, p. 102899, 2021, doi: 10.1016/j.est.2021.102899.
- [94] M. Graham, E. Shchukina, P. F. De Castro, and D. Shchukin, “Nanocapsules containing salt hydrate phase change materials for thermal energy storage,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 43, pp. 16906–16912, 2016, doi: 10.1039/c6ta06189c.
- [95] Mettler-Toledo, “Thermogravimétrie pour des performances uniques,” 2007. [Online]. Available: [http://ch.mt.com/dam/mt\\_ext\\_files/Editorial/Generic/4/TGA\\_DSC\\_1\\_Product\\_Brochure\\_Editorial-Generic\\_1186143058785\\_files/tga\\_dsc1\\_fr.pdf](http://ch.mt.com/dam/mt_ext_files/Editorial/Generic/4/TGA_DSC_1_Product_Brochure_Editorial-Generic_1186143058785_files/tga_dsc1_fr.pdf).
- [96] N. Guigo, E. Forestier, and N. Sbirrazzuoli, “Thermal Properties of Biobased Polymers: Furandicarboxylic Acid (FDCA)-Based Polyesters,” in *Advances in Polymer Science*, vol. 283, 2019, pp. 190–213.
- [97] SETARAM, “Note technique du calorimètre C80.”
- [98] S. Vyazovkin and N. Sbirrazzuoli, “Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 27, no. 18, pp. 1515–1532, 2006, doi: 10.1002/marc.200600404.
- [99] S. Vyazovkin and N. Sbirrazzuoli, “Mechanism and kinetics of epoxy-amine cure studied by differential scanning calorimetry,” *Macromolecules*, vol. 29, no. 6, pp. 1867–1873, 1996, doi: 10.1021/ma951162w.
- [100] S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, and N. Sbirrazzuoli, “ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data,” *Thermochim. Acta*, vol. 520, no. 1–2, pp. 1–19, 2011, doi: 10.1016/j.tca.2011.03.034.
- [101] G. Z. Papageorgiou, D. S. Achilias, and G. P. Karayannidis, “Estimation of thermal transitions in poly(ethylene naphthalate): Experiments and modeling using isoconversional methods,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 51, no. 12, pp. 2565–2575, 2010, doi: 10.1016/j.polymer.2010.04.031.
- [102] N. Sbirrazzuoli, “Advanced isoconversional kinetic analysis for the elucidation of complex reaction mechanisms: A new method for the identification of rate-limiting steps,” *Molecules*, vol. 24, no. 9, pp. 1–16, 2019, doi: 10.3390/molecules24091683.
- [103] R. B. Zhao, Y. G. Wei, Z. M. Wang, W. Yan, H. J. Yang, and S. J. Liu, “Kinetics of Low-Temperature Oxidation of Light Crude Oil,” *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 4, pp. 2647–2654, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b02832.

- [104] S. Vyazovkin, “Computational aspects of kinetic analysis. Part C. The ICTAC Kinetics Project - The light at the end of the tunnel?,” *Thermochim. Acta*, vol. 355, no. 1–2, pp. 155–163, 2000, doi: 10.1016/S0040-6031(00)00445-7.
- [105] B. Roduit, “Computational aspects of kinetic analysis. Part E: The ICTAC Kinetics Project - Numerical techniques and kinetics of solid state processes,” *Thermochim. Acta*, vol. 355, no. 1–2, pp. 171–180, 2000, doi: 10.1016/S0040-6031(00)00447-0.
- [106] A. Khawam and D. R. Flanagan, “Role of isoconversional methods in varying activation energies of solid-state kinetics: II. Nonisothermal kinetic studies,” *Thermochim. Acta*, vol. 436, no. 1–2, pp. 101–112, 2005, doi: 10.1016/j.tca.2005.05.015.
- [107] S. Vyazovkin and C. A. Wight, “Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data,” *Thermochim. Acta*, vol. 340–341, pp. 53–68, 1999, doi: 10.1016/s0040-6031(99)00253-1.
- [108] J. H. Flynn and L. A. Wall, “General treatment of the thermogravimetry of polymers,” *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.*, vol. 70, pp. 487–523, 1966, doi: 10.6028/jres.070a.043.
- [109] S. Vyazovkin *et al.*, “ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics,” *Thermochim. Acta*, vol. 689, no. March, p. 178597, 2020, doi: 10.1016/j.tca.2020.178597.
- [110] H. . Kissinger, “Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis,” *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934).*, vol. 57, no. 4, pp. 217–221, 1956, doi: 10.1002/9781119959809.ch9.
- [111] S. Vyazovkin, “Kissinger Method in Kinetics of Materials: Things to Beware and Be Aware of,” *Molecules*, vol. 25, no. 12, pp. 1–18, 2020, doi: 10.3390/molecules25122813.
- [112] R. M. R. Wellen and E. L. Canedo, “On the Kissinger equation and the estimate of activation energies for non-isothermal cold crystallization of PET,” *Polym. Test.*, vol. 40, pp. 33–38, 2014, doi: 10.1016/j.polymertesting.2014.08.008.
- [113] J. Málek, “A computer program for kinetic analysis of non-isothermal thermoanalytical data,” *Thermochim. Acta*, vol. 138, no. 2, pp. 337–346, 1989, doi: 10.1016/0040-6031(89)87270-3.
- [114] N. Sbirrazzuoli, Y. Girault, and L. Elegant, “Simulations for Evaluation of Kinetic Methods in Differential Scanning Calorimetry . Part 3 - Peak Maximum Evolution Methods and Isoconversional Methods,” *Thermochim. Acta*, vol. 293, pp. 25–37, 1997.
- [115] H. L. Friedman, “Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic,” *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, vol. 6, no. 1, pp. 183–195, 1964, doi: 10.1002/polc.5070060121.
- [116] J. M. Criado, P. E. Sánchez-Jiménez, and L. A. Pérez-Maqueda, “Critical study of the isoconversional methods of kinetic analysis,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 92, no. 1, pp. 199–203, 2008, doi: 10.1007/s10973-007-8763-7.
- [117] N. Sbirrazzuoli, “Is the Friedman method applicable to transformations with temperature dependent reaction heat?,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 208, no. 14, pp. 1592–1597, 2007, doi: 10.1002/macp.200700100.
- [118] T. Ozawa, “A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 38, pp. 1881–1886, 1965, doi: 10.1246/bcsj.38.1881.
- [119] S. Vyazovkin and D. Dollimore, “Linear and nonlinear procedures in isoconversional computations of the activation energy of nonisothermal reactions in solids,” *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, vol. 36, no. 1, pp. 42–45, 1996, doi: 10.1021/ci950062m.
- [120] J. Cai, W. Wu, and R. Liu, “Isoconversional kinetic analysis of complex solid-state processes: Parallel and successive reactions,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 49, pp. 16157–16161, 2012, doi: 10.1021/ie302160d.
- [121] J. Cai *et al.*, “Processing thermogravimetric analysis data for isoconversional kinetic

- analysis of lignocellulosic biomass pyrolysis: Case study of corn stalk,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 82, pp. 2705–2715, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.113.
- [122] N. Sbirrazzuoli, “Determination of pre-exponential factors and of the mathematical functions  $f(\alpha)$  or  $G(\alpha)$  that describe the reaction mechanism in a model-free way,” *Thermochim. Acta*, vol. 564, pp. 59–69, 2013, doi: 10.1016/j.tca.2013.04.015.
- [123] S. Vyazovkin, “Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature,” *J. Comput. Chem.*, vol. 18, no. 3, pp. 393–402, 1997, doi: 10.1002/(SICI)1096-987X(199702)18:3<393::AID-JCC9>3.0.CO;2-P.
- [124] S. Vyazovkin, “Modification of the Integral Isoconversional Method to Account for Variation in the Activation Energy,” *J. Comput. Chem.*, vol. 22, no. 2, pp. 178–183, 2000, doi: 10.1002/1096-987x(20010130)22:2<178::aid-jcc5>3.0.co;2-%23.
- [125] N. Sbirrazzuoli, L. Vincent, and S. Vyazovkin, “Comparison of several computational procedures for evaluating the kinetics of thermally stimulated condensed phase reactions,” *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 54, no. 1, pp. 53–60, 2000, doi: 10.1016/S0169-7439(00)00103-9.
- [126] N. Sbirrazzuoli, L. Vincent, and S. Vyazovkin, “Electronic solution to the problem of a kinetic standard for DSC measurements,” *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 52, no. 1, pp. 23–32, 2000, doi: 10.1016/S0169-7439(00)00072-1.
- [127] N. Sbirrazzuoli, D. Brunel, and L. Elegant, “Different kinetic equations analysis,” *J. Therm. Anal.*, vol. 38, no. 6, pp. 1509–1524, 1992, doi: 10.1007/BF01975082.
- [128] G. Falco, N. Guigo, L. Vincent, and N. Sbirrazzuoli, “FA polymerization disruption by protic polar solvents,” *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 5, pp. 1–14, 2018, doi: 10.3390/polym10050529.
- [129] S. Shin, S. I. Im, E. H. Kwon, J. G. Na, N. S. Nho, and K. B. Lee, “Kinetic study on the nonisothermal pyrolysis of oil sand bitumen and its maltene and asphaltene fractions,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 124, pp. 658–665, 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2016.12.016.
- [130] P. Liu, M. Zhu, Z. Zhang, W. Wan, S. Yani, and D. Zhang, “Thermogravimetric studies of characteristics and kinetics of pyrolysis of buton oil sand,” *Energy Procedia*, vol. 61, pp. 2741–2744, 2014, doi: 10.1016/j.egypro.2014.12.294.
- [131] J. Lamontagne, P. Dumas, V. Mouillet, and J. Kister, “Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: Application to road bitumens,” *Fuel*, vol. 80, no. 4, pp. 483–488, 2001, doi: 10.1016/S0016-2361(00)00121-6.
- [132] M. V. Kök and C. Acar, “Kinetics of crude oil combustion,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 83, no. 2, pp. 445–449, 2006, doi: 10.1007/s10973-005-7152-3.
- [133] Y. Ren, N. P. Freitag, and N. Mahinpey, “A simple kinetic model for coke combustion during an in situ combustion (ISC) process,” 2005, doi: 10.2118/2005-110.
- [134] X. Yang and I. D. Gates, “Combustion kinetics of Athabasca bitumen from 1D combustion tube experiments,” *Nat. Resour. Res.*, vol. 18, no. 3, pp. 193–211, 2009, doi: 10.1007/s11053-009-9095-z.
- [135] C. Fan *et al.*, “The oxidation of heavy oil: Thermogravimetric analysis and non-isothermal kinetics using the distributed activation energy model,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 119, pp. 146–150, 2014, doi: 10.1016/j.fuproc.2013.10.020.
- [136] L. Wang, J. Wang, W. Pu, and T. Wang, “Combustion behavior and kinetics analysis of isothermal oxidized oils from fengcheng extra-heavy oil,” *Energies*, vol. 14, no. 19, p. 6294, 2021, doi: 10.3390/en14196294.
- [137] H. min Xiao, X. qian Ma, and Z. yi Lai, “Isoconversional kinetic analysis of co-combustion of sewage sludge with straw and coal,” *Appl. Energy*, vol. 86, no. 9, pp. 1741–1745, 2009, doi: 10.1016/j.apenergy.2008.11.016.

- [138] T. Bauer, N. Pflieger, and S. Kaesche, *Molten Salts Chemistry: From Lab To Applications*, Elsevier I. 2013.
- [139] K. Hasegawa and Y. Li, "Explosion investigation of asphalt-salt mixtures in a reprocessing plant," *J. Hazard. Mater.*, vol. 79, no. 3, pp. 241–267, 2000, doi: 10.1016/S0304-3894(00)00271-5.
- [140] R. . Krishnan, "Polarized Infrared Spectrum and Specific Heat of NaNO<sub>3</sub>," *Proc. Natl. Acad. Sci. India Sect. A Phys. Sci.*, pp. 489–495, 1961.
- [141] M. K. Trivedi and A. B. Dahryn Trivedi, "Spectroscopic Characterization of Disodium Hydrogen Orthophosphate and Sodium Nitrate after Biofield Treatment," *J. Chromatogr. Sep. Tech.*, vol. 06, no. 05, 2015, doi: 10.4172/2157-7064.1000282.
- [142] K. Petrov, A. Lyubchova, and L. Markov, "Synthesis and thermal decomposition of magnesium hydroxide nitrates," *Polyhedron*, vol. 8, no. 8, pp. 1061–1067, 1989, doi: 10.1016/S0277-5387(00)81120-1.