



HAL
open science

Etude des phénomènes physico-chimiques à l'interface émulsion de bitume/substrat minéral - Application à la formulation de Bétons Bitumineux à l'Emulsion (BBE)

Layella Ziyani

► **To cite this version:**

Layella Ziyani. Etude des phénomènes physico-chimiques à l'interface émulsion de bitume/substrat minéral - Application à la formulation de Bétons Bitumineux à l'Emulsion (BBE). Matériaux. Université Nantes Angers Le Mans, 2013. Français. NNT: . tel-01359295

HAL Id: tel-01359295

<https://hal.science/tel-01359295>

Submitted on 2 Sep 2016

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.

Thèse de Doctorat

Layella ZIYANI

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'École Centrale de Nantes
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

École doctorale : Sciences pour l'Ingénieur, Géosciences, Architecture

Discipline : Sciences pour l'Ingénieur

Unité de recherche : Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux (IFSTTAR)

Thèse soutenue le : 16/12/2013

Etude des phénomènes physico-chimiques à l'interface émulsion de bitume/substrat minéral – Application à la formulation de Bétons Bitumineux à l'Emulsion (BBE)

JURY

Président : **Pierre-Yves HICHER**, Professeur des Universités, Ecole Centrale de Nantes

Rapporteurs : **Jean-François ARGILLIER**, Expert Scientifique HDR, IFP Energies Nouvelles, Rueil-Malmaison
Véronique SCHMITT, Directeur de Recherche HDR, CRPP, Bordeaux

Examineurs : **Thierry BENVENU**, Professeur des Universités, ENSCR, Rennes
Anne DONY, Ingénieur-Docteur, ESTP, Cachan
Valéry FERBER, Directeur Environnement et Innovation, Entreprise CHARIER, Montoir de Bretagne
Vincent GAUDEFROY, Chargé de Recherche, IFSTTAR, Nantes

Directeur de thèse : **Ferhat HAMMOUM**, Directeur de Recherche HDR, IFSTTAR, Nantes

*Hâtez-vous lentement, et, sans perdre courage,
Vingt fois sur le métier remettez votre ouvrage :
Polissez-le sans cesse et le repolissez ;
Ajoutez quelquefois, et souvent effacez.*

Nicolas Boileau, Art poétique (1674)

Remerciements

Cette thèse, sous convention CIFRE avec l'Entreprise CHARIER, a été réalisée à l'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux (IFSTTAR) – site de Nantes. Au cours de cette thèse, j'ai pu bénéficier de l'aide et des conseils précieux de nombreuses personnes que je tiens à remercier dans ce mémoire.

Tout d'abord, je remercie en son nom l'Entreprise CHARIER grâce à qui la thèse a pu voir le jour. Cette thèse s'est déroulée dans un très bon cadre de travail et, même si je n'ai pas passé beaucoup de temps dans les locaux de la société, les contacts que j'ai eus avec le personnel ont été très cordiaux.

J'exprime toute ma profonde gratitude à mes encadrants pour m'avoir fait confiance. Merci à Ferhat Hammoum, chef du groupe Matériaux et Infrastructures de Transport (MIT) à l'IFSTTAR d'avoir encadré cette thèse. Je le remercie de sa disponibilité, malgré sa charge de travail importante, et de ses conseils prodigués tout au long de ces trois années. Je remercie chaleureusement mon encadrant Vincent Gaudefroy, Chargé de Recherche au groupe MIT, du soutien sans faille qu'il m'a accordée et de l'autonomie qu'il m'a laissée dans mon travail. J'ai apprécié toutes les discussions fructueuses qui m'ont permis d'avancer sur le sujet de thèse. Je suis reconnaissante envers mon autre encadrant Valéry Ferber, Directeur Environnement et Innovation à l'Entreprise CHARIER, de l'attention portée à mes travaux, du dynamisme dont il a su faire preuve et de son éternel optimisme.

Je remercie sincèrement les membres du jury d'avoir bien voulu donner un avis sur mon travail. Merci à Pierre-Yves Hicher, Professeur des Universités à l'Ecole Centrale de Nantes, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury. Toute ma reconnaissance va à Jean-François Argillier, chef de projet en Chimie à l'Institut Français du Pétrole Energies Nouvelles (IFPEN), et à Véronique Schmitt, Directeur de Recherche au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) de Bordeaux, qui ont eu la tâche délicate de rapporter mon travail de thèse. Merci également aux examinateurs : Anne Dony, Ingénieur-Docteur de l'Ecole Spéciale des Travaux Publics, du Bâtiment et de l'Industrie (ESTP) de Paris et Thierry Benvegno, Professeur des Universités de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR) qui, en plus d'être examinateur, a été rapporteur de mon comité de suivi de thèse pour l'Ecole Doctorale SPIGA.

Je souhaiterais exprimer toute ma reconnaissance envers mes collègues du groupe MIT de l'IFSTTAR qui ont contribué pour beaucoup à l'accomplissement de ce travail. Un grand merci à Nadège Buisson, Gilles Didelet, Olivier Burban, Cédric Petiteau, Sébastien Buisson, Stéphane Bouron, Jean-Noël Vélien et Jérôme Demoncheaux de leur aide et de leur investissement dans mes essais. Je remercie également mes collègues techniciens ou ingénieurs d'autres groupes de l'IFSTTAR d'avoir réalisé ou aidé à réaliser mes essais. Je pense plus particulièrement à Dominique

Demare, Nadège Caubrière et Nils Huguet pour les essais d'ICP-OES et de granulométrie laser, Erwann Rayssac pour les essais d'imprégnation, de polissage et de broyage, Jean-Pierre David pour m'avoir dépanné à maintes reprises lors de pannes d'appareil ou d'épuisement de consommables, Michel Grasset pour la formation sur la microscopie électronique à balayage (MEB), Patrick Maisonneuve pour les essais de texture de surface par microscopie et Frantz Buisson pour l'utilisation de la cribleuse. Merci également à Pierre-Emmanuel Petit et Jonathan Hamon de l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN) d'avoir réalisé les essais de diffraction des Rayons X (DRX).

Je n'oublie pas de remercier mes autres collègues du groupe MIT et du groupe LAMES (Laboratoire Auscultation, Modélisation, Expérimentation des infraStructures de transport) de la gentillesse et de l'attention portée à mon égard au cours de ces trois années, avec une mention spéciale à Valérie qui s'est occupée de toutes les formalités administratives (demandes d'achat, missions, congrès,...). J'ai une pensée émue pour Anny, qui profite maintenant de sa retraite bien méritée, et je salue Anthony, Frédéric, Andrea, Eric, Manuela, Mariane, Christelle, Julien et Antoine, avec lesquels j'ai partagés des moments drôles en salle café ou à la cantine. J'ai une pensée pour les ex-doctorants Cyrile, Tung et Manitou et pour les stagiaires passés au laboratoire. Je remercie plus particulièrement Fanny Bertrand, que j'ai eu le plaisir d'encadrer, d'avoir contribué à optimiser la formulation des matériaux à l'émulsion. Je souhaite enfin bon courage à Laure, nouvelle thésarde, dans sa thèse qui sera une suite à mes travaux.

Je me dois également de remercier les membres des entités de l'Entreprise CHARIER qui m'ont fait partager leurs connaissances et leur expérience dans le domaine des routes. J'ai pu me rendre compte à quel point la réalisation d'un chantier expérimental était difficile et pleine d'imprévus. Je remercie chaleureusement le personnel de la société SEMO, et plus spécialement Gérard Malbo, Anthony Briand et Jean-Charles Rialland de m'avoir aidé dans la fabrication des chantiers expérimentaux. Merci à Alain Hervouët et son équipe de la société BRETOME d'avoir mis en œuvre les chantiers. Merci également à Xavier Douillard de la société ATLANTIQUE EMULSIONS d'avoir fabriqué l'émulsion ayant servi aux chantiers. Merci enfin à Alban Rabaud, Ludovic Bourdais, Réginald Guinée et Emmanuelle Bury de la société HERCYNIA d'avoir assuré le suivi des chantiers.

Au cours de cette thèse, j'ai pu collaborer et échanger avec des chercheurs de l'IFSTTAR ou de l'extérieur. Les discussions que j'ai eues avec eux ont fait avancer significativement la problématique des phénomènes à l'interface émulsion/substrat minéral. Je remercie donc Dimitri Deneele, de l'IFSTTAR, de m'avoir fait partager ses connaissances en géochimie et d'avoir eu un regard critique sur mon sujet. Je remercie Michel Legret, de l'IFSTTAR, de sa contribution dans le domaine du relargage d'ions en solution aqueuse et d'avoir autorisé l'utilisation de l'ICP-OES. Merci à Hélène Terrisse, de l'IMN, de m'avoir fait partager son enthousiasme et ses connaissances sur le potentiel zêta. Enfin, je remercie Dominique Proust, de l'Université de Poitiers et Magalie Espitalier-Noël, du Laboratoire Routes et Matériaux (LRM), entité de l'Entreprise CHARIER,

d'avoir dépensé de leur temps précieux à m'inculquer quelques notions de pétrographie. Grâce à eux, j'ai eu quelques belles photos de lames minces au MEB.

Je tiens à remercier les membres de mon comité de suivi de thèse pour avoir prêté attention à l'avancement de mes travaux. Je remercie plus particulièrement Lionel Odie, du Laboratoire Régional des Ponts et Chaussées de Saint-Brieuc et Louisette Wendling du Laboratoire Régional des Ponts et Chaussées d'Autun, d'avoir répondu présents à toutes mes réunions. Leurs savoir-faire et leurs conseils m'ont été précieux. Merci à Pierre Horny, chef du laboratoire LAMES de l'IFSTTAR, pour son rôle de rapporteur pour l'Ecole Doctorale SPIGA, bien qu'au fil des réunions, la thèse portait de moins en moins sur la mécanique des matériaux. Un merci spécial à Virginie Mouillet et Valérie Battaglia, du Laboratoire Régional des Ponts et Chaussées d'Aix-en-Provence de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire pendant une semaine et d'avoir permis la réalisation d'essais en microspectroscopie infrarouge.

Je remercie toutes les autres personnes que j'aurais oublié de citer et qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de cette thèse.

Enfin, je remercie de tout cœur ma famille, mon plus fidèle supporter. Merci à mes grands-parents, mon oncle et mes tantes de leur soutien inconditionnel. Je remercie mon frère pour les bons moments passés au quotidien. Il n'y aura certainement pas assez de mots pour témoigner ma reconnaissance envers mes parents qui m'ont encouragée tout au long de mes études. Ce mémoire leur est dédié.

Table des matières

Introduction générale	21
I. Synthèse bibliographique	25
I.1. Constituants des matériaux à l'émulsion de bitume	26
I.1.1. Les émulsions de bitume	26
I.1.1.1. Définition d'une émulsion.....	26
I.1.1.2. Nature des constituants d'une émulsion de bitume	27
I.1.1.2.1. Le bitume	27
I.1.1.2.2. L'eau	29
I.1.1.2.3. Les agents chimiques : l'émulsifiant et l'acide.....	29
I.1.1.3. Fabrication d'une émulsion de bitume	31
I.1.1.4. Propriétés des émulsions de bitume	32
I.1.1.4.1. Viscosité des émulsions de bitume	32
I.1.1.4.2. Stabilité au stockage des émulsions de bitume.....	33
I.1.1.4.3. Tension interfaciale bitume/phase aqueuse	34
I.1.2. La matière minérale.....	35
I.1.2.1. Les granulats	35
I.1.2.2. Les agrégats d'enrobés recyclés	37
I.1.2.2.1. Généralités sur le recyclage des chaussées et sur les agrégats d'enrobés.....	37
I.1.2.2.2. Caractérisation des agrégats d'enrobés.....	38
I.1.3. Conclusions	39
I.2. Propriétés chimiques des matériaux à l'émulsion de bitume : que se passe-t-il au contact émulsion/substrat minéral ?	39
I.2.1. Vitesse de rupture d'une émulsion de bitume	40
I.2.1.1. Rupture chimique de l'émulsion	40
I.2.1.1.1. Rupture par adsorption	40
I.2.1.1.2. Remontée de pH.....	40
I.2.1.1.3. Mécanismes de rupture : émulsion à rupture rapide et émulsion à rupture lente.....	41
I.2.1.1.4. Coalescence des gouttes de bitume et phénomène de contraction de gel.....	41
I.2.1.1.5. Prise et mûrissement du matériau granulaire.....	42
I.2.1.1.6. Facteurs influençant la cinétique de rupture.....	43
I.2.1.2. Rupture physique de l'émulsion	43
I.2.1.3. Mesure de la vitesse de rupture	44
I.2.2. Adhésivité des émulsions de bitume	44
I.2.3. Conclusions	45
I.3. Description du contact phase aqueuse d'émulsion/substrat minéral	46
I.3.1. Interaction solution acide/substrat minéral	46
I.3.1.1. Mécanismes d'altération pour les principaux minéraux en milieu neutre et acide	47
I.3.1.2. Phénomène d'altération des roches utilisées dans les pratiques routières.....	52
I.3.1.3. Synthèse sur le phénomène d'altération des minéraux.....	53
I.3.2. Interaction émulsifiant/substrat minéral.....	53
I.3.2.1. Théorie sur l'adsorption de tensioactif à la surface d'un substrat chargé : approches thermodynamiques	54
I.3.2.2. Cas des systèmes émulsifiant cationique/substrat minéral : application au domaine routier	58
I.3.2.3. Formation de composés insolubles à la surface minérale ?	58
I.3.3. Conclusions	59
I.4. Mouillage et dé mouillage d'une émulsion de bitume sur le substrat minéral	59
I.4.1. Pré-requis sur le mouillage : notion d'angle de contact.....	59
I.4.2. Hystérésis de mouillage : angles d'avancée et de reculée.....	61
I.4.3. Mouillage de substrats texturés.....	62
I.4.3.1. Cas des surfaces rugueuses : modèle de Wenzel	62
I.4.3.2. Cas des surfaces chimiquement hétérogènes : modèle de Cassie-Baxter.....	62
I.4.3.3. Cas des surfaces composites	63

I.4.4. Adhésion liquide/solide.....	65
I.4.5. Conclusions	65
Conclusions de l'étude bibliographique.....	66
II. Matériaux à l'émulsion : propriétés mécaniques, démarche théorique et expérimentale de formulation – Application aux Bétons Bitumineux à l'Emulsion	67
II.1. Recensement des matériaux à l'émulsion de bitume	67
II.1.1. Les Bétons Bitumineux à l'Emulsion (BBE).....	68
II.1.2. Autres matériaux à l'émulsion.....	69
II.1.2.1. Les matériaux pour couche de base : les Graves-Emulsion (GE).....	69
II.1.2.2. Les matériaux coulés à froid.....	70
II.1.2.3. Les enrobés ouverts à l'émulsion	71
II.1.2.4. Les Enduits Superficiels d'Usure (ESU)	71
II.2. Propriétés mécaniques des matériaux à l'émulsion de bitume	71
II.2.1. Aptitude au compactage des matériaux à l'émulsion	71
II.2.2. Tenue à l'eau des matériaux à l'émulsion.....	72
II.2.3. Rigidité des matériaux à l'émulsion	72
II.2.4. Autres propriétés mécaniques des matériaux à l'émulsion.....	73
II.2.4.1. Orniérage des matériaux à l'émulsion	73
II.2.4.2. Résistance en fatigue des matériaux à l'émulsion	73
II.3. Formulation des matériaux à l'émulsion de bitume : aspects « théoriques »....	73
II.3.1. Démarche de formulation des matériaux à l'émulsion de bitume.....	74
II.3.2. Etapes de fabrication et de mise en œuvre des matériaux à l'émulsion	77
II.3.2.1. Fabrication des matériaux bitumineux ne contenant que des granulats neufs.....	77
II.3.2.2. Fabrication des matériaux bitumineux contenant des agrégats d'enrobés.....	78
II.4. Formulation de matériaux à l'émulsion : application aux Bétons Bitumineux à l'Emulsion (BBE)	79
II.4.1. Matériaux utilisés pour l'étude de formulation	81
II.4.1.1. Granulats.....	81
II.4.1.2. Agrégats d'enrobés	84
II.4.1.3. Liant d'apport, émulsifiant et matière fluxante pour les émulsions de bitume.....	86
II.4.2. Méthodes.....	87
II.4.2.1. Optimisation de la formule d'émulsion	87
II.4.2.1.1. Etude paramétrique	87
II.4.2.1.2. Procédé d'émulsification en laboratoire	88
II.4.2.2. Recomposition granulométrique des formules	91
II.4.2.3. Choix de l'émulsion et des teneurs en liant résiduel et eau totale	92
II.4.2.4. Formulation des Bétons Bitumineux à l'Emulsion (BBE) aux différentes échelles.....	93
II.4.2.4.1. Malaxeurs utilisés.....	93
II.4.2.4.2. Mise en œuvre de la formule F1 à grande échelle	95
II.4.2.4.3. Propriétés mesurées sur les mélanges.....	97
II.4.2.4.4. Caractérisation du liant extrait des enrobés	99
II.4.3. Résultats de l'étude de formulation et discussions	100
II.4.3.1. Meilleurs paramètres sur les mélanges	100
II.4.3.2. Formulation des enrobés à petite échelle.....	101
II.4.3.3. Formulation des enrobés à échelle intermédiaire	103
II.4.3.4. Formulation des enrobés à grande échelle.....	107
II.4.4. Conclusions sur l'étude de formulation	111
Bilan du chapitre II et formulation de la problématique scientifique de la thèse ...	112
III. Caractérisation des matériaux et méthodes d'étude de l'interface émulsion de bitume/substrat minéral.....	115
III.1. Caractérisation des granulats d'étude	115
III.1.1. Caractéristiques intrinsèques des granulats d'étude	115
III.1.2. Caractéristiques physico-chimiques des granulats d'étude	116

III.1.2.1. Identification des familles de minéraux composant les granulats	116
III.1.2.2. Composition chimique des granulats	118
III.2. Caractérisation des émulsions de bitume	119
III.3. Comportement de la matière minérale en milieu acide sans émulsifiant	122
III.3.1. Remontée de pH des granulats en milieu aqueux	122
III.3.2. Cinétique des éléments relargués par les granulats en milieu acide	122
III.3.3. Observation de la surface et de la composition du substrat minéral après contact en milieu acide.....	123
III.3.3.1. Détermination de la composition et de la surface du substrat minéral après essai de remontée de pH	123
III.3.3.2. Autre protocole d'observation de modification de surface du substrat minéral	123
III.4. Comportement de la matière minérale en milieu aqueux en présence d'émulsifiant	124
III.4.1. Rappel théorique sur le potentiel zêta.....	125
III.4.2. Protocole expérimental de mesure du potentiel zêta des granulats en absence et en présence d'émulsifiant	126
III.5. Etude du contact physique émulsion de bitume/substrat minéral via l'approche mouillabilité.....	128
III.5.1. Propriétés superficielles des bitumes, des émulsions et de leurs phases aqueuses.....	128
III.5.1.1. Mode opératoire de mesure de la tension superficielle.....	128
III.5.1.2. Concentration micellaire critique (CMC) des émulsifiants	130
III.5.1.3. Tensions superficielles du bitume et des émulsions	132
III.5.2. Détermination des énergies de surface des substrats minéraux	133
III.5.2.1. Théorie sur les énergies de surface des solides.....	133
III.5.2.2. Mode opératoire de détermination de l'énergie de surface.....	134
III.5.2.2.1. Préparation des substrats minéraux polis.....	134
III.5.2.2.2. Mesure de l'angle de contact liquide de référence/substrat	136
III.5.3. Calcul des travaux d'adhésion et de la tension interfaciale émulsion de bitume/substrat minéral.....	139
III.5.4. Mesure de l'angle de contact entre l'émulsion de bitume et le substrat minéral.....	139
III.6. Détermination des caractéristiques empiriques des mélanges émulsion de bitume/substrat minéral	140
III.6.1. Essai modifié de l'indice de rupture des émulsions.....	140
III.6.2. Essais de consistance et d'enrobage	141
III.6.3. Essais d'adhésivité d'émulsion	141
IV. Comportement de la matière minérale en milieu aqueux : lien avec la rupture des émulsions de bitume	143
IV.1. Dissolution de la matière minérale en milieu acide sans émulsifiant	143
IV.1.1. Essais de remontée de pH	144
IV.1.1.1. Remontée de pH de l'eau en contact avec le substrat minéral.....	144
IV.1.1.2. Remontée de pH de la phase acide en contact avec le substrat minéral	145
IV.1.1.2.1. Remontée de pH de la phase acide au contact avec les granulats 0/2 et les agrégats 0/10	145
IV.1.1.2.2. Influence de la surface spécifique sur la réactivité des granulats en milieu acide.....	146
IV.1.1.3. Remontée de pH de l'émulsion en contact avec le substrat minéral.....	148
IV.1.2. Cinétique de dissolution des granulats en milieu acide	150
IV.1.3. Influence du contact acide/granulats sur la morphologie et la composition des granulats.....	155
IV.1.3.1. Influence de l'acide après essai de remontée de pH sur la morphologie et la composition des granulats.....	156
IV.1.3.2. Influence de l'acide après essai d'attaque acide en conditions extrêmes sur la morphologie des granulats	159
IV.1.4. Synthèse des résultats de dissolution.....	161
IV.2. Interaction émulsifiant/substrat minéral	162
IV.2.1. Charge de surface des granulats dans l'eau pure	162

IV.2.2. Charge de surface des granulats dans les phases aqueuses d'émulsion.....	163
IV.2.2.1. Charge de surface des émulsifiants seuls.....	163
IV.2.2.2. Charge de surface des granulats en présence d'émulsifiants.....	165
IV.2.3. Synthèse des résultats de zétamétrie.....	170
IV.3. Lien entre la dissolution minérale, l'adsorption d'émulsifiant et l'indice de rupture des émulsions de bitume.....	171
IV.3.1. Influence de la présence d'argiles sur l'indice de rupture des émulsions.....	171
IV.3.2. Influence de la surface spécifique des granulats sur l'indice de rupture des émulsions...	172
IV.3.3. Indice de rupture modifié des émulsions de rupture.....	173
IV.3.4. Synthèse des résultats d'indice de rupture modifié.....	175
Conclusions du chapitre IV.....	176
V. Mouillabilité des substrats minéraux par les émulsions de bitume et adhésion émulsion/substrat.....	177
V.1. Mouillage des substrats minéraux par des liquides de référence.....	177
V.1.1. Substrats minéraux polis.....	177
V.1.2. Substrats minéraux sciés.....	180
V.1.3. Conclusions.....	181
V.2. Tensions superficielles des liants (bitume et émulsions).....	182
V.2.1. Evolution de la tension superficielle du bitume en fonction du temps.....	182
V.2.2. Mesure d'angle de contact liant bitumineux/PTFE et phase aqueuse d'émulsion/PTFE	182
V.2.3. Conclusions.....	185
V.3. Travaux d'adhésion et tension interfaciale émulsion/substrat poli.....	186
V.3.1. Résultats et interprétations.....	186
V.3.2. Conclusions.....	188
V.4. Mouillage des substrats minéraux.....	189
V.4.1. Cinétique de mouillage des émulsions de bitume sur les substrats minéraux.....	189
V.4.2. Mesure d'angles de contact émulsion/substrat.....	193
V.4.3. Conclusions.....	194
V.5. Détermination des travaux d'adhésion émulsion/substrat poli à partir des mesures d'angles de contact.....	194
V.5.1. Résultats et discussions.....	194
V.5.2. Conclusions.....	196
Conclusions du chapitre V.....	197
VI. Confrontation des essais empiriques avec les essais physico-chimiques.....	199
Conclusions du chapitre VI.....	204
Conclusions générales, perspectives et apports de la thèse pour l'Entreprise CHARIER.....	207
Références bibliographiques.....	213
Annexes.....	221
Annexe I – Extraction de liant bitumineux.....	221
Annexe II – Méthodes de caractérisation des liants.....	221
II.1. Pénétrabilité des liants.....	221
II.2. Température de ramollissement des liants (TBA).....	222
II.3. Teneur en asphaltènes des liants bitumineux.....	223
II.4. Mise en évidence du vieillissement des liants par spectroscopie infrarouge.....	224
II.5. Caractérisation rhéologique des liants bitumineux.....	224

Liste des figures

Figure I.1 – Représentation d’une émulsion H/E [5].	26
Figure I.2 – Séparation des différents constituants du bitume [2].	27
Figure I.3 – Structures chimiques du bitume: type « sol » et type « gel » [2].	28
Figure I.4 – Tensioactif cationique à la surface d’une gouttelette de bitume (émulsion H/E) [5].	30
Figure I.5 – Représentation d’une turbine rotor-stator cylindrique (moulin colloïdal) [5].	32
Figure I.6 – Variation de la viscosité de l’émulsion en fonction de la teneur en liant [5].	33
Figure I.7 – Etapes de la coalescence de gouttelettes de bitume [18].	34
Figure I.8 – Recomposition granulométrique d’un mélange granulaire à l’émulsion.	36
Figure I.9 – Teneur en SiO ₂ de quelques composés minéraux [27].	37
Figure I.10 – Procédé de retraitement en place à l’émulsion (a) et centrale mobile à l’émulsion (b) [29,30].	38
Figure I.11 – Spectre infrarouge d’un liant (bitume pur). Pic de la liaison C=O (à 1700 cm ⁻¹), de la liaison S=O (à 1030 cm ⁻¹) et des aliphatiques CH ₂ , CH ₃ (grand pic en vert à 1480 cm ⁻¹) [6].	39
Figure I.12 – Rupture d’une émulsion : adsorption d’émulsifiant à la surface du granulat, remontée de pH, floculation et coagulation [18].	41
Figure I.13 – Evolution de la relaxation de forme entre deux gouttelettes [35].	42
Figure I.14 – Réactions à l’interface émulsion-minéral selon la nature du granulat et la nature de l’émulsifiant [5].	45
Figure I.15 – Cycle géologique - transformation des roches [43].	47
Figure I.16 – Diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de la silice dissoute [45].	48
Figure I.17 – Altération des feldspaths plagioclases : vitesse de dissolution en fonction du pH de la solution [49].	49
Figure I.18 – Classification de Goldschmidt [44].	50
Figure I.19 – Etapes de la dissolution d’un minéral : cas d’un échange Na ⁺ /H ⁺ [51].	50
Figure I.20 – Modèle TLK pour un cristal [52].	51
Figure I.21 – Formation d’etch pits à la surface d’un gneiss altéré [52].	51
Figure I.22 – Remontée de pH pour 14 fillers de nature pétrographique différente [50].	53
Figure I.23 – Isothermes d’adsorption (densité d’adsorption en fonction de la concentration en tensioactifs) à la surface d’un substrat : modèle quatre régions, modèle bicouche et modèle des micelles en surface [72].	57
Figure I.24 – Isothermes d’adsorption de tensioactifs sur des surfaces hétérogènes hydrophiles - Théories de la condensation (bidimensionnelle et tridimensionnelle) [74].	58
Figure I.25 – Les différents régimes de mouillage. (a) mouillage total, (b) mouillage partiel, (c) mouillage nul. Légende : L – liquide, S – solide, V – vapeur (gaz).	60
Figure I.26 – Forces interfaciales pour le système liquide/solide.	60
Figure I.27 – Angle de contact Φ_1 au point triple pour un solide déformé localement [78].	61
Figure I.28 – Angles d’avancée et de reculée sur un solide incliné [79].	61
Figure I.29 – Goutte liquide sur un substrat solide rugueux, dx correspond au déplacement de la ligne de contact [77].	62
Figure I.30 – Goutte liquide sur un substrat solide hétérogène chimiquement, dx correspond au déplacement de la ligne de contact [77].	63
Figure I.31 – Goutte de liquide posée sur un substrat composite hydrophile. Goutte pénétrant dans les anfractuosités du solide (à gauche), goutte s’étalant sur une surface composite liquide/solide (à droite) [82].	64
Figure I.32 – Goutte liquide posée sur une surface composite solide/air hydrophobe [77].	64

Figure II.1 – BBE lors du compactage.....	69
Figure II.2 – Grave-Emulsion structurante (GE S).....	70
Figure II.3 – Schéma d'étude de formulation pour les enrobés à chaud (a) et pour les enrobés à l'émulsion (b) [93,94].	77
Figure II.4 – Finisseur (a), compacteur à pneus (b), compacteur à cylindre (c).	78
Figure II.5 – Atelier de recyclage en place à l'émulsion.	79
Figure II.6 – Procédure expérimentale pour la formulation des BBE.	81
Figure II.7 – Montage expérimental de l'essai de remontée de pH.	83
Figure II.8 – Evolution du pH de la solution acide au contact des granulats de gneiss en fonction du temps.	83
Figure II.9 – Courbes granulométriques des classes granulaires de gneiss utilisées.	84
Figure II.10 – Courbes granulométriques des agrégats d'enrobés avant et après désenrobage du liant.....	85
Figure II.11 – Evolution du pH de la solution aqueuse au contact des agrégats en fonction du temps.	85
Figure II.12 – Moulin colloïdal de type Emulbitume.	89
Figure II.13 – Recomposition granulométrique choisie pour les deux formules de BBE.	91
Figure II.14 – Mélange F1 à 4,8 % de liant résiduel et 4,3 % d'eau totale : (a) image brute, (b) image « seuillée » par le logiciel.....	93
Figure II.15 – Malaxeur de type BBMAX 25.....	94
Figure II.16 – Malaxeur (capacité 400 kg) de laboratoire : (a) dispositif de malaxage, (b) arbres et pâles du malaxeur.....	94
Figure II.17 – Malaxeur de la centrale d'enrobage à froid.	95
Figure II.18 – Dispositif de stockage et d'acheminement des granulats et agrégats.	95
Figure II.19 – Etapes de mise en œuvre de l'enrobé F1 après fabrication : (a) chargement de l'enrobé dans le camion-benne, (b) déchargement de l'enrobé vers le sol support, (c) application de l'enrobé au finisseur, (d) compactage de l'enrobé.	96
Figure II.20 – Presse à Cisaillement Giratoire (PCG).	97
Figure II.21 – Instruments de mesure du pourcentage de vides des enrobés : (a) PCG mobile, (b) gammadensimètre portable.....	98
Figure II.22 – Dispositif de mesure de la rigidité des enrobés.	99
Figure II.23 – Mélange F1 juste après fabrication. Paramètres : émulsion Em4, 5,2 % de liant résiduel, 4,3 % d'eau totale.	101
Figure II.24 – Formule F1 réalisée sur le malaxeur BBMAX 25 en sortie de malaxage. Paramètres : émulsion Em5, 5,2 % de liant résiduel, 5,7 % d'eau totale.	102
Figure II.25 – Aspect de la formule F1 en sortie du malaxeur grande capacité.....	103
Figure II.26 – Aspect de la formule F2 en sortie de malaxeur grande capacité.....	105
Figure II.27 – Aspect du mélange F1 : (a) dans le malaxeur, (b) sur la piste après compactage.....	108
Figure II.28 – Evolution du pourcentage de vides et de la teneur en eau du mélange F1 au cours du temps.	109
Figure III.1 – Diffractogramme du gneiss. Légende : Q – quartz, F – feldspath, M – mica, Cl – chlorite.	117
Figure III.2 – Diffractogramme de la diorite. Légende : Q – quartz, F – feldspath, M – mica, H – hornblende, Cl – chlorite, K – kaolinite.....	117
Figure III.3 – Diffractogramme du calcaire. Légende : Ca – calcite.	118
Figure III.4 – Principe (a) et montage expérimental (b) du spectromètre d'émission atomique.....	119
Figure III.5 – Lame mince de gneiss de 30 µm d'épaisseur.	124
Figure III.6 – Définition du potentiel zêta d'une particule chargée négativement [120].....	126

Figure III.7 – Cellule électrophorétique (a) et zêtamètre (b).	127
Figure III.8 – Tensiomètre à goutte.	129
Figure III.9 – (a) profil de goutte, (b) extraction d'une goutte pendante d'émulsion de bitume.	130
Figure III.10 – Evolution de la tension superficielle de l'eau en fonction de la concentration en émulsifiant – localisation de la CMC.	131
Figure III.11 – (a) cellule de dosage des bitumes, (b) chambre en température des bitumes, (c) aiguille en laiton.	132
Figure III.12 – Etapes de préparation des lames minérales. (a) carottage des blocs de roches, (b) sciage des carottes, (c) pré-polissage des lames, (d) polissage des lames.	135
Figure III.13 – Aspect d'une lame de calcaire avant (a) et après (b) polissage.	136
Figure III.14 – Microscope de mesure optique 3D.	136
Figure III.15 – Extraction d'une goutte d'eau posée sur une surface de gneiss via la méthode Tangent-1.	137
Figure III.16 – Evolution du diamètre de goutte d'eau et de diiodométhane sur le PTFE en fonction du temps.	138
Figure III.17 – Evolution de l'angle de contact eau/PTFE et diiodométhane/PTFE en fonction du temps.	138
Figure IV.1 – Evolution du pH de l'eau pure mise en contact avec les fractions minérales en fonction du temps.	144
Figure IV.2 – Evolution du pH de la solution acide en contact avec les granulats et les agrégats en fonction du temps.	145
Figure IV.3 – Evolution du pH de la solution acide en contact avec les granulats de diorite en fonction du temps et de la surface spécifique des granulats.	146
Figure IV.4 – Evolution du pH de la solution acide en contact avec les granulats de calcaire en fonction du temps et de la surface spécifique des granulats.	147
Figure IV.5 – Evolution du pH de la solution acide en contact avec les granulats de calcaire 4/8 et 8/10 lavés en fonction du temps.	147
Figure IV.6 – Evolution du pH de la solution acide en contact avec les agrégats en fonction du temps et de la surface spécifique des agrégats.	148
Figure IV.7 – Evolution en fonction du temps du pH de l'émulsion E2 en contact avec les granulats de gneiss et de diorite.	149
Figure IV.8 – Concentration (mg/kg de granulat) en élément Ca relargué en solution acide après contact avec les granulats 0/2.	152
Figure IV.9 – Concentration (mg/kg de granulat) en élément Ca relargué en solution acide (pH= 2,0) et en eau pure (pH = 6,0) après 120 minutes de contact avec les granulats 0/2.	153
Figure IV.10 – Vitesse de dissolution des granulats 0/2 en solution acide selon (a) Si et (b) Ca.	154
Figure IV.11 – Granulats de gneiss (a) avant dissolution et (b) après dissolution, granulats de diorite (c) avant dissolution et (d) après dissolution, granulats de calcaire (e) avant dissolution et (f) après dissolution.	156
Figure IV.12 – Diffractogramme des fillers granulaires de gneiss avant et après essai de remontée de pH. Légende : Cl – chlorite.	157
Figure IV.13 – Diffractogramme des fillers granulaires de diorite avant et après essai de remontée de pH. Légende : Cl – chlorite, K – kaolinite.	158
Figure IV.14 – Diffractogrammes des fillers granulaires de calcaire avant et après essai de remontée de pH.	158
Figure IV.15 – Amphibole (a) avant et (b) après dissolution, plagioclase (c) avant et (d) après dissolution, biotite (e) avant et (f) après dissolution, apatite (g) avant et (h) après dissolution.	160
Figure IV.16 – Potentiel zêta des fillers de granulats en fonction du pH de l'eau pure.	162
Figure IV.17 – Potentiel zêta des émulsifiants seuls en fonction du pH des phases aqueuses.	164

Figure IV.18 – Potentiel zêta des granulats dans la phase aqueuse de diamine.	165
Figure IV.19 – Potentiel zêta des granulats dans la phase aqueuse de polyamine.	165
Figure IV.20 – Potentiel zêta des granulats dans la phase aqueuse d’ammonium quaternaire.	166
Figure IV.21 – Potentiel zêta des granulats selon la phase aqueuse en présence à pH 2.	167
Figure IV.22 – Potentiel zêta des granulats selon la phase aqueuse en présence à pH 6.	168
Figure IV.23 – Potentiel zêta des granulats selon la phase aqueuse en présence à pH 9.	168
Figure IV.24 – Modèle de recouvrement des granulats par l’émulsifiant : configurations possibles [143].	169
Figure IV.25 – Valeur de l’IREC en fonction de la surface spécifique des granulats.	172
Figure IV.26 – Valeur de l’IREC pour les trois granulats en fonction de l’émulsion.	174
Figure IV.27 – Evolution de l’indice de rupture des émulsions en fonction de la surface spécifique et de la charge de surface des granulats.	175
Figure V.1 – Evolution du diamètre de goutte des liquides de référence sur une lame de gneiss poli en fonction du temps.	178
Figure V.2 – Evolution de l’angle de contact liquide de référence/lame de gneiss poli en fonction du temps.	178
Figure V.3 – Composantes polaire et dispersive des énergies de surface des substrats minéraux polis.	179
Figure V.4 – Lame sciées, a – gneiss, b – quartzite.	181
Figure V.5 – Evolution de la tension superficielle du bitume 160/220 à 140 °C en fonction du temps.	182
Figure V.6 – Diamètre de goutte de l’émulsion E3, son bitume et sa phase aqueuse en fonction du temps.	183
Figure V.7 – Angles de contact émulsion E3/PTFE, phase aqueuse de l’émulsion E3/PTFE et bitume/PTFE en fonction du temps.	183
Figure V.8 – Composantes polaires et dispersives du bitume, des émulsions E1, E2, E3 et de leurs phases aqueuses.	185
Figure V.9 – Travail d’adhésion en fonction de la nature pétrographique du substrat.	186
Figure V.10 – Travail d’adhésion en fonction de la nature de l’émulsion.	187
Figure V.11 – Goutte d’émulsion E2 sur un substrat de diorite polie à t = 0 s (a), t = 35 s (b), t = 350 s (c) et t = 600 s (d).	189
Figure V.12 – Evolution de la masse d’une goutte d’émulsion E2 sur une lame de calcaire sciée.	190
Figure V.13 – Déformation des gouttes d’émulsion vues du dessus, (a) cavité à la surface d’une goutte d’émulsion E2 posée sur une lame de gneiss polie, (b) boursouflures à la surface de gouttes d’émulsion E1 posées sur une lame de diorite sciée, (c) auréoles autour de gouttes d’émulsion E2 posées sur une lame de diorite sciée, (d) gouttes d’émulsion E3 posées sur une lame de diorite sciée.	191
Figure V.14 – Evolution du diamètre de la goutte d’émulsion E2 sur une lame de diorite polie en fonction du temps.	192
Figure V.15 – Evolution de l’angle de contact de la goutte d’émulsion E2 sur une lame de diorite polie en fonction du temps.	192
Figure V.16 – Travail d’adhésion en fonction de la nature pétrographique du substrat poli.	195
Figure V.17 – Travail d’adhésion en fonction de la nature de l’émulsion (substrat poli).	195
Figure VI.1 – Mélange de gneiss à t = 0 (a) et à t = 24 h (b), mélange de diorite à t = 0 (c) et à t = 24 h (d), mélange de calcaire à t = 0 (e) et à t = 24 h (f).	200

Liste des tableaux

Tableau I.1 – Valeurs de pK_a pour quelques couples d'amines [15,16].....	31
Tableau I.2 – Classification des familles de granulats selon leur granularité.	35
Tableau II.1 – Caractéristiques intrinsèques des granulats de gneiss.	82
Tableau II.2 – Propriétés du liant extrait des agrégats d'enrobés.	86
Tableau II.3 – Caractéristiques du bitume employé dans la fabrication des émulsions de l'étude....	86
Tableau II.4 – Caractéristiques physico-chimiques de la polyamine.....	87
Tableau II.5 – Paramètres de composition visés des 5 émulsions formulées (Em1 à Em5).....	88
Tableau II.6 – Paramètres d'émulsification des émulsions Em1 à Em5.....	90
Tableau II.7 – Pourcentage en classes granulaires pour les formules F1 et F2.....	92
Tableau II.8 – Propriétés des émulsions Em1 à Em5.....	100
Tableau II.9 – Paramètres optimaux sur les mélanges F1 et F2.....	100
Tableau II.10 – Paramètres optimaux sur les mélanges F1 et F2 à petite échelle.....	102
Tableau II.11 – Caractéristiques de l'émulsion formulée en usine.	103
Tableau II.12 – Caractéristiques visuelles et mécaniques (pourcentage de vides, tenue à l'eau, rigidité) de la formule F1 (échelle intermédiaire).	104
Tableau II.13 – Caractéristiques du liant extrait de la formule F1 après mûrissement.....	105
Tableau II.14 – Caractéristiques visuelles et mécaniques (pourcentage de vides, tenue à l'eau, rigidité) de la formule F2 (échelle intermédiaire).	106
Tableau II.15 – Caractéristiques du liant extrait de la formule F1 après mûrissement.....	107
Tableau II.16 – Caractéristiques visuelles et mécaniques (pourcentage de vides, rigidité) de la formule F1 (grande échelle).	108
Tableau II.17 – Pourcentage de vides de la plaque et des barreaux prismatiques et module complexe.	110
Tableau II.18 – Caractéristiques du liant extrait de la formule F1 (grande échelle) après mûrissement.	111
Tableau III.1 – Propriétés intrinsèques des granulats de gneiss, diorite et calcaire.....	116
Tableau III.2 – Concentrations en éléments majeurs de chaque granulat (en mg/kg de granulat). .	119
Tableau III.3 – Données physico-chimiques sur les émulsifiants.....	121
Tableau III.4 – Propriétés des émulsions E1, E2 et E3.....	121
Tableau III.5 – CMC, concentrations surfaciques et surfaces occupées par les émulsifiants.....	131
Tableau III.6 – Composantes dispersives et polaires et valeurs globales des tensions superficielles des liquides de référence.	137
Tableau III.7 – Surface spécifique des fines granulaires mesurée au granulomètre laser.....	141
Tableau III.8 – Classification de l'enrobage dans l'essai d'adhésivité d'émulsion.....	142
Tableau IV.1 – Concentrations (mg/kg de granulat) en éléments relargués en solution acide après contact avec les granulats de gneiss 0/2.....	150
Tableau IV.2 – Concentrations (mg/kg de granulat) en éléments relargués en solution acide après contact avec les granulats de diorite 0/2.	150
Tableau IV.3 – Concentrations (mg/kg de granulat) en éléments relargués en solution acide après contact avec les granulats de calcaire 0/2.	151
Tableau IV.4 – Calcul du recouvrement des granulats par les molécules d'émulsifiant.....	170
Tableau IV.5 – Valeurs au bleu V_b des fillers granulaires.	171

Tableau V.1 – Angles de contact liquide de référence/substrat poli.....	179
Tableau V.2 – Angles de contact liquide de référence/substrat scié.....	180
Tableau V.3 – Calcul du rapport $\cos \theta^*/\cos \theta$ et comparaison avec r.	181
Tableau V.4 – Angles de contact liant (bitume et émulsions)/PTFE et phase aqueuse d'émulsion/PTFE.	184
Tableau V.5 – Valeurs théoriques de la tension interfaciale émulsion/substrat minéral poli.	188
Tableau V.6 – Cosinus des angles de contact théoriques émulsion/substrat poli.....	188
Tableau V.7 – Angles de contact émulsion/substrat à la stabilisation de la ligne de contact.	193
Tableau V.8 – Valeurs de tension interfaciale émulsion/substrat poli obtenues après essais d'angles de contact émulsion/substrat poli.	196
Tableau VI.1 – Paramètres liés à l'interface émulsion E1/substrat : réactivité minérale, charge de surface, adhésion, mouillage, enrobage et adhésivité.	201
Tableau VI.2 – Paramètres liés à l'interface émulsion E2/substrat : réactivité minérale, charge de surface, adhésion, mouillage, enrobage et adhésivité.	201
Tableau VI.3 – Paramètres liés à l'interface émulsion E3/substrat : réactivité minérale, charge de surface, adhésion, mouillage, enrobage et adhésivité.	202

Introduction générale

Depuis quelques décennies, les matériaux à l'émulsion sont employés en milieu routier en couche de roulement (couche directement en contact avec les pneumatiques) et en couche de base (couche sous la couche de roulement), à la fois pour les travaux neufs et d'entretien ou pour des réparations de dégradations. Par rapport aux enrobés à chaud, ils présentent certains avantages, dont l'économie d'énergie de chauffage des granulats et du liant et la suppression d'émissions de fumées. Cependant, des inconvénients liés à la technique à l'émulsion demeurent. Premièrement, les propriétés mécaniques des matériaux à l'émulsion sont inférieures à celles des enrobés à chaud. Deuxièmement, il n'existe pas de méthode universelle de formulation de matériaux à l'émulsion et les approches adoptées en entreprise sont très empiriques. Troisièmement, l'obtention d'un matériau à l'émulsion adéquat dépend fortement des phénomènes physico-chimiques se produisant à l'interface émulsion/substrat minéral. Quelques travaux ont permis d'élucider en partie certaines problématiques liées à ces matériaux, comme la rupture de l'émulsion sur la surface minérale ou la montée en cohésion après malaxage. Ce fut le cas du projet européen OPTTEL (1996-1999) [1], rassemblant différents laboratoires universitaires, chercheurs du milieu routier et industriels. Les mécanismes à l'interface émulsion/substrat sont globalement connus, mais quelques questions d'ordre scientifique ne sont pas résolues, comme la cinétique de relargage d'ions dans l'émulsion au contact du substrat minéral en milieu acide, l'adsorption d'émulsifiant cationique sur un substrat hétérogène en composition, ou encore l'efficacité du mouillage d'une émulsion sur le substrat selon le type d'émulsion, la nature et l'état de surface du substrat.

Face aux deux chocs pétroliers de 1973 et de 1979, avec pour conséquence directe la montée fulgurante des prix du brut, les industriels ont pris conscience de l'urgence d'employer d'autres méthodes de fabrication de matériaux de chaussées en consommant un minimum de liant. Ainsi, les matériaux provenant d'anciennes chaussées, appelés agrégats d'enrobés recyclés, doivent à présent être réutilisés pour la fabrication de nouvelles routes. La France a débuté l'emploi d'agrégats plus tardivement que ses voisins européens, du fait de l'abondance de carrières dans le pays. Elle est désormais contrainte au recyclage, et ce pour des raisons environnementales. Le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable incite à la valorisation des déchets, y compris les déchets routiers, sous forme de directives politiques. Une loi du 13 juillet 1992 exige la réutilisation des matériaux de chaussées. Une circulaire de février 2009 autorise les entreprises routières à réemployer au minimum 10 % de matériaux recyclés dans la construction de nouveaux matériaux. D'après la convention collective d'engagement signée en mars 2009 entre le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable et les partenaires routiers (FNTP, USIRF,...), le pourcentage de matériaux recyclés en centrale devra passer d'ici 2012 de 23 à 60 %. L'objectif à terme est d'atteindre 100 % de matériaux recyclés.

La première expérience de recyclage date des années 1950 avec le « Retread Process », précurseur du retraitement à froid. Cette méthode consistait à reformer *in situ* une nouvelle chaussée

avec des agrégats et une émulsion de bitume. La technique de recyclage parvient à s'implanter en France, même si des réticences, dues à des à priori sur l'emploi de matériaux « vieillis », apparaissent souvent. Aujourd'hui, la technique d'enrobage à l'émulsion incorporant des agrégats d'enrobés tend à être de plus en plus utilisée car elle permet l'introduction des agrégats en grande quantité, si bien que l'impact énergétique au cours de la fabrication est considérablement réduit. Cependant, les interactions physico-chimiques entre l'émulsion et les agrégats sont peu connues. En particulier, la compatibilité liant neuf de l'émulsion/liant vieilli des agrégats n'est pas établie.

C'est dans ce contexte de technique à l'émulsion et de recyclage que s'inscrit la thèse CIFRE CHARIER. La démarche expérimentale adoptée dans cette thèse est scindée en deux parties. La première partie du travail est consacrée à l'étude de formulation de matériaux à l'émulsion de type Bétons Bitumineux à l'Emulsion (BBE), utilisés en technique routière comme couche de roulement avec et sans agrégats d'enrobés. L'étude a consisté à proposer et à mettre en place une méthode de formulation adéquate aux différents types de substrats minéraux. La méthode adoptée a nécessité un travail d'optimisation à petite échelle et à échelle intermédiaire en laboratoire, puis une réalisation d'un chantier expérimental. La seconde partie du travail, à dominante scientifique, a permis de mieux cerner les phénomènes aux interfaces au contact émulsion/minéral.

Ce mémoire est scindé en six chapitres. Le premier chapitre de ce mémoire dresse un état de l'art des phénomènes physico-chimiques se produisant à l'interface émulsion de bitume/substrat minéral. Dans un premier temps, les propriétés des constituants des matériaux à l'émulsion (émulsion et matière minérale) sont décrites. Dans un second temps, les mécanismes de rupture d'émulsion, de remontée de pH et d'adhésivité sont identifiés. Dans un troisième temps, l'accent se porte sur le comportement des minéraux en milieu acide. Dans un quatrième temps, les interactions tensioactif/substrat sont décrites. Dans un dernier temps, les aspects thermodynamiques de mouillage et d'adhésion émulsion/substrat sont indiqués.

Le second chapitre de ce mémoire est consacré à l'étude de formulation de matériaux à l'émulsion. Plus particulièrement, la méthodologie de formulation à petite et grande échelle est développée. Les matériaux utilisés lors de la fabrication sont décrits et les résultats relatifs aux propriétés visuelles et mécaniques des mélanges sont donnés.

Le troisième chapitre décrit les matériaux utilisés et les méthodes permettant de répondre à la problématique scientifique de l'interface émulsion de bitume/substrat minéral.

Le quatrième chapitre regroupe les résultats obtenus lors de l'étude du contact phase aqueuse émulsion/substrat, c'est-à-dire le contact acide/substrat et l'interaction émulsifiant/substrat.

Le cinquième chapitre rassemble les résultats de l'étude thermodynamique du contact émulsion de bitume/substrat. Les valeurs d'angles de contact et de travaux d'adhésion sont données et commentées.

Le sixième et dernier chapitre regroupe l'ensemble des essais physico-chimiques caractérisant l'interface émulsion de bitume/substrat minéral et les essais empiriques réalisés dans le domaine routier pour qualifier la rupture, l'enrobage et l'adhésivité d'une émulsion sur un substrat.

La conclusion reprend les principaux résultats expérimentaux obtenus. Des perspectives à ce travail ont été dégagées et les principaux apports de ce travail de thèse pour l'Entreprise CHARIER sont détaillés.

I. Synthèse bibliographique

La technologie de production des enrobés bitumineux à chaud pour la construction routière est très répandue en France et relativement bien maîtrisée. Cependant, face à la volonté des pouvoirs publics de répondre aux problématiques de consommation d'énergie et de ressources naturelles non renouvelables, les acteurs de la construction routière s'adaptent et proposent de nouveaux procédés pour la fabrication des chaussées. Parmi eux, la fabrication de matériaux à froid pour les routes a l'avantage d'être peu coûteuse en énergie, plus respectueuse de l'environnement et présente moins de nuisances pour les travailleurs que la technique de référence d'enrobage à chaud. Les techniques à froid se classent en deux catégories : celles employant de l'émulsion de bitume et celles employant de la mousse de bitume. Dans ce mémoire, seules les techniques à l'émulsion, plus utilisées en France que celles à la mousse, seront traitées.

Bien que la technique à l'émulsion ait connu son essor vers les années 1970, la première expérience d'application d'émulsion de bitume sur route remonte à 1902, au cours de laquelle E. Guglielminetti proposa pour le répannage des « huiles de pétrole saponifiées avec des eaux ammoniacales » [2].

La technique d'enrobage à l'émulsion de bitume connaît ensuite un succès grandissant, bien que son utilisation reste inférieure à celle de l'enrobage à chaud. En 2011, la production annuelle d'enrobés à froid en France s'élevait à 1 600 000 tonnes, alors que 40 millions de tonnes d'enrobés à chaud ont été produits [3]. Les matériaux fabriqués avec l'émulsion présentent des spécificités par rapport aux enrobés à chaud, notamment un comportement et des propriétés mécaniques évolutifs au cours du temps.

Les matériaux à l'émulsion sont constitués de granulats (90 - 95 %), d'émulsion de bitume et éventuellement d'eau d'apport. Il est possible d'introduire en substitution ou en complément des granulats un pourcentage plus ou moins élevé d'agrégats d'enrobés recyclés. Ceux-ci se définissent comme des matériaux provenant du fraisage ou de la démolition d'anciennes chaussées et récupérés pour entrer dans la composition de nouvelles chaussées. Le procédé à l'émulsion permet d'incorporer jusqu'à 100 % d'agrégats d'enrobés, si bien que le prélèvement des ressources naturelles non renouvelables peut s'en trouver fortement réduit.

Dans ce chapitre, les caractéristiques des constituants des matériaux à l'émulsion (émulsion de bitume, granulats, agrégats d'enrobés) et les phénomènes physico-chimiques se produisant à l'interface émulsion/substrat minéral sont décrits. La démarche de formulation des matériaux à l'émulsion ainsi que les propriétés mécaniques de ces matériaux feront l'objet du chapitre suivant.

I.1. Constituants des matériaux à l'émulsion de bitume

I.1.1. Les émulsions de bitume

I.1.1.1. Définition d'une émulsion

Une émulsion se définit comme un « système hétérogène thermodynamiquement instable, comportant au moins deux phases liquides non miscibles dont l'une est dispersée dans l'autre sous forme de gouttelettes dont le diamètre est en général supérieur à 0,1 micromètre. Un tel système possède une stabilité minimale qui peut être accrue par l'addition d'agents appropriés tels que des surfactifs ou des produits solides finement divisés » [4].

Les émulsions sont classées le plus généralement selon le sens de l'émulsion : elle est dite « huile dans eau » (H/E) si la phase huileuse est la phase dispersée (cf. Figure I.1) et « eau dans huile » (E/H) si la phase aqueuse est la phase dispersée. Il existe aussi des émulsions multiples. Par exemple, dans des émulsions H/E/H, des gouttelettes d'huile sont comprises dans des sphères aqueuses contenues elles-mêmes dans une phase huileuse. Les émulsions de bitume pour application routière sont très souvent des émulsions de type H/E.

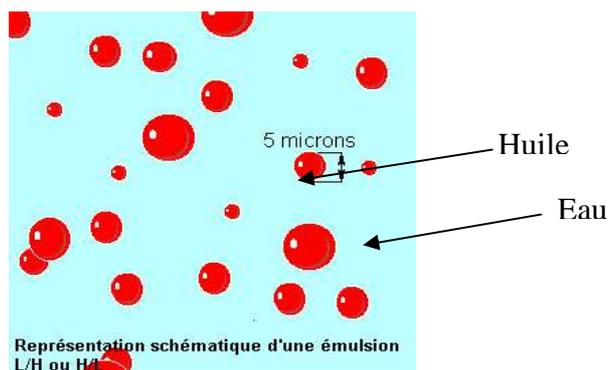


Figure I.1 – Représentation d'une émulsion H/E [5].

Les émulsions de bitume sont constituées :

- ❖ de liant : celui-ci peut être du bitume pur ou modifié,
- ❖ d'eau,
- ❖ d'émulsifiant, permettant de « co-solubiliser » les deux phases liant et eau en diminuant leur tension interfaciale (cf. I.1.1.2.3),
- ❖ d'acide pour protoner l'émulsifiant en solution.

Les caractéristiques et propriétés de chacun de ces composants sont détaillées dans la section suivante.

I.1.1.2. Nature des constituants d'une émulsion de bitume

I.1.1.2.1. Le bitume

Le bitume est un mélange d'hydrocarbures issu de la distillation fractionnée du pétrole. Le bitume est en fait la dernière fraction la plus lourde récupérée après un premier chauffage à 350 °C et un second chauffage sous vide.

Le bitume se compose de deux fractions : les asphaltènes et les maltènes. Les asphaltènes sont la fraction la plus lourde et la plus visqueuse des bitumes. Ils sont constitués de cycles aromatiques et de chaînes aliphatiques. Le rapport H/C est environ de 1, confirmant l'aromaticité de leur structure. Les asphaltènes sont insolubles dans le n-heptane (et dans les solvants aliphatiques en général) mais solubles dans le toluène. Ils sont séparés du reste des composés du bitume (maltènes) au moyen d'une extraction par un excès de n-heptane (30 à 40 volumes d'heptane pour un volume de toluène). Les asphaltènes contiennent aussi des hétéroatomes tels que S, N, O et des atomes métalliques (V, Fe,...).

Les maltènes contiennent des aromatiques à forte masse moléculaire, des résines et des saturés. Les résines sont des composés polaires, tout comme les asphaltènes, mais de masse moléculaire plus faible. Elles comportent des hétéroatomes (S, O, N).

Toutes ces molécules (asphaltènes, résines, aromatiques et saturés) peuvent être isolées chimiquement (cf. Figure I.2) par chromatographie liquide (analyse SARA).

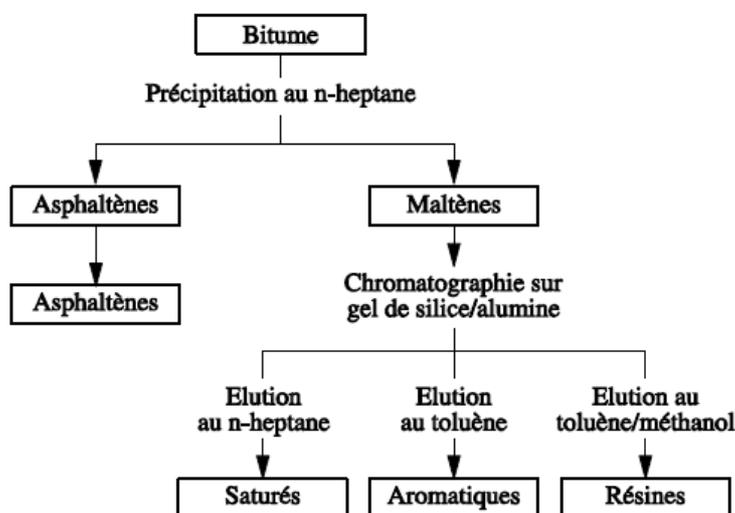


Figure I.2 – Séparation des différents constituants du bitume [2].

Les bitumes sont très souvent classés en deux entités : les bitumes naphthéniques, caractérisés par un fort taux d'asphaltènes, et les bitumes paraffiniques qui en contiennent une plus faible quantité.

Il est difficile de définir précisément la composition chimique d'un bitume. Dans la littérature, le bitume est associé à un système colloïdal comprenant des micelles entourées d'une

phase huileuse. Un modèle d'autoaggrégation des asphaltènes a été proposé dans les années 1940, dans lequel les résines jouent le rôle de « peptisant », c'est-à-dire qu'elles solubilisent les asphaltènes dans le milieu apolaire (constitué des saturés et des aromatiques). Plus tard, il a été démontré que les asphaltènes s'empilaient en feuillets grâce aux interactions entre les groupements polyaromatiques (appelées interactions π - π). L'existence de cette structure a été confirmée au moyen de la technique de diffusion des neutrons aux petits et grands angles [6].

Les résines et les asphaltènes sont les molécules les plus polaires du bitume. La quantité de ces molécules, plus particulièrement le rapport résines/asphaltènes noté r/a a une importance sur la structure du bitume. En effet, à faible rapport r/a (carence en résines), les asphaltènes flocculent : le bitume se retrouve sous une forme « gel », lui conférant un comportement identique à celui d'un liquide non newtonien. A fort r/a, les résines assurent la mobilité des asphaltènes dans le milieu. Le bitume est alors qualifié de « sol » (cf. Figure I.3) et son comportement est celui d'un liquide newtonien.

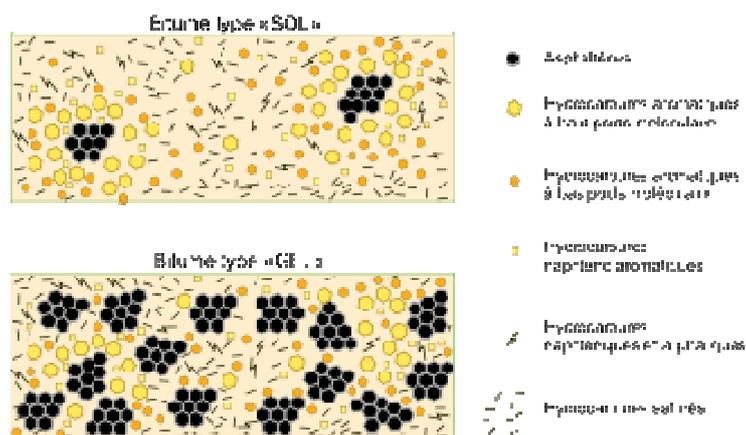


Figure I.3 – Structures chimiques du bitume: type « sol » et type « gel » [2].

Il est de coutume de classer les bitumes en fonction de leur consistance selon des essais technologiques normalisés tels que la pénétrabilité et la température de ramollissement bille-anneau (TBA). Le premier essai consiste à déterminer l'enfoncement d'une aiguille normalisée (exprimé en 1/10 millimètre) dans un bitume à une température de 25 °C et à un chargement de 100 grammes [7]. Pour le second essai, un disque de bitume est coulé dans un anneau métallique et chauffé dans un bain liquide. La température bille-anneau correspond à la température pour laquelle une bille d'acier s'enfonce à une hauteur de 25 millimètres [8]. La dénomination du grade de bitume se réfère à la valeur de pénétrabilité. Ainsi, un bitume de grade 160/220 a une pénétrabilité comprise entre 160 et 220 1/10 millimètre. Pour les émulsions, des bitumes mous de grade 160/220 ou 70/100 sont fréquemment utilisés. Les bitumes durs de grade 50/70 ou 35/50 sont plus rarement employés.

Une autre caractéristique intrinsèque des bitumes est leur indice d'acide, qui est la masse (en milligrammes) de potasse nécessaire à la neutralisation des acides du bitume [9]. Certains bitumes contiennent des acides « naturels », d'autres des acides rajoutés en raffinerie pour donner aux

bitumes un indice d'acide déterminé. Les acides ajoutés sont en général des acides naphthéniques, des acides de tall oil (mélange d'acides gras et d'acides abiétiques) et éventuellement des acides provenant de graisses végétales ou animales [10]. Les acides naphthéniques auraient des propriétés interfaciales. De plus, le bitume est également constitué d'acides forts (carboxyliques, phénols) et faibles (pyrroles), de bases fortes (cétones, sulfoxydes) et faibles ainsi que d'amphotères (2-quinolones) [11].

Selon l'application routière, les bitumes utilisés sont purs ou modifiés (cf. I.1.1.1), par exemple en ajoutant un polymère de type styrène-butadiène-styrène (SBS) ou éthylvinylacétate (EVA) afin d'obtenir un liant très consistant. Il est également possible d'introduire dans le bitume un fluidifiant ou un fluxant afin d'abaisser la viscosité et d'améliorer l'adhésion avec le granulat.

1.1.1.2.2. L'eau

L'eau employée dans les émulsions est généralement de l'eau du réseau public. En revanche, il est nécessaire de contrôler la teneur en ions. En effet, à forte concentration, ceux-ci peuvent favoriser la coalescence (cf. I.1.1.4.2) des gouttes de bitume. De plus, les ions magnésium et calcium sont susceptibles de réagir avec certains émulsifiants pour former des composés n'ayant plus de propriétés tensioactives [12]. Pour éviter ces inconvénients, une limite maximale en concentration de ces ions dans l'eau a été fixée. Elle est de 150 mg/l pour les ions magnésium et de 200 mg/l pour les ions calcium [2].

1.1.1.2.3. Les agents chimiques : l'émulsifiant et l'acide

Les émulsifiants utilisés dans les émulsions de bitume sont des tensioactifs. Ceux-ci sont des molécules possédant une longue chaîne hydrocarbonée hydrophobe et une tête polaire hydrophile de charge positive en solution. Les tensioactifs sont en général répertoriés en fonction de leur nature ionique. Quatre catégories de tensioactifs sont recensées : les anioniques (charge négative), les cationiques (charge positive), les zwitterioniques ou amphotères (charges positive et négative) et les non ioniques (groupes d'oxyde d'éthylène). Les émulsifiants pour émulsions de bitume sont en France exclusivement cationiques, mais dans d'autres pays, des émulsifiants anioniques et même non ioniques sont utilisés. Ce choix d'émulsifiant est lié à la charge de surface des granulats (cf. I.2.2).

Les émulsifiants employés dans l'industrie routière sont de type amine grasse (diamine, polyamine), ammonium quaternaire, amido-amine ou imidazoline. Le plus souvent, ils sont introduits dans l'eau car ils sont plus solubles dans cette phase. Cependant, quelques émulsifiants commerciaux sont solubles dans le bitume. La plupart des émulsifiants n'ont pas de propriétés tensioactives à l'état naturel, aussi il est souvent nécessaire de leur ajouter un acide pour les protoner en solution. Ainsi, l'ensemble eau-émulsifiant-acide forme la phase aqueuse de l'émulsion. Dans le cas d'un émulsifiant de type amine, la réaction chimique en milieu acide est la suivante :



Dans le cas d'une diamine, la réaction chimique qui se produit est décrite ci-après :



L'acide employé est très généralement de l'acide chlorhydrique, parfois de l'acide phosphorique, en raison de changement de pH plus faible et du caractère corrosif de l'acide chlorhydrique [13].

La propriété la plus remarquable des émulsifiants tensioactifs est leur capacité à s'adsorber à l'interface bitume/eau. Cela est dû à la particularité de ces molécules d'avoir une partie hydrophile et une partie hydrophobe [14]. La conséquence directe de ce phénomène est d'abaisser la tension existant entre les phases liant et eau, appelée tension interfaciale (γ_{int}). Celle-ci se définit comme le rapport de la variation d'énergie libre dF sur la variation dA de la surface entre les deux phases :

$$\gamma_{\text{int}} = \frac{dF}{dA} \quad \text{équation I.3}$$

Autrement dit, c'est le travail nécessaire pour créer une surface d'une unité d'aire. La tension interfaciale correspond à l'énergie qu'il faut fournir pour attirer les molécules d'un liquide vers l'interface entre les deux liquides. Elle s'exprime en mN/m ou en mJ/m². Lorsqu'une interface liquide/air est considérée, le terme de tension superficielle du liquide est utilisé. Dans l'émulsion, l'émulsifiant s'adsorbe sur les gouttelettes de bitume (cf. Figure I.4). La charge positive apportée par l'émulsifiant protoné permet la répulsion électrostatique entre les gouttelettes et ainsi la « stabilité » cinétique de l'émulsion.

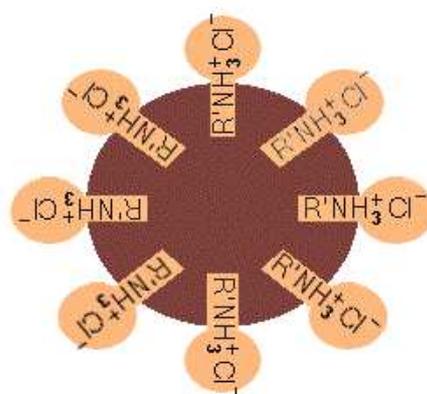


Figure I.4 – Tensioactif cationique à la surface d'une gouttelette de bitume (émulsion H/E) [5].

A partir d'une certaine concentration en émulsifiant, l'interface bitume/eau est saturée. Au-delà de cette concentration, l'émulsifiant s'autoaggrège sous forme de micelles [14]. La concentration pour laquelle apparaît la première micelle est appelée concentration micellaire critique (CMC). Cette concentration est une caractéristique importante de tout tensioactif et dépend de la nature chimique de ce tensioactif ainsi que des conditions expérimentales (température, pH, présence d'électrolytes,...) [14].

Une autre caractéristique des émulsifiants cationiques pour émulsions de bitume est leur basicité. Chimiquement, les émulsifiants aminés sont des bases fortes. Le Tableau I.1 donne des valeurs de pK_a de quelques couples d'amines.

Tableau I.1 – Valeurs de pK_a pour quelques couples d'amines [15,16].

Couples d'amines	pK_a (25 °C)
NH_4^+/NH_3	9,24
$CH_3-NH_3^+/CH_3-NH_2$	10,64
$(CH_3)_2-NH_2^+/(CH_3)_2-NH$	11,50
$(CH_3)_3-NH^+/(CH_3)_3-N$	9,90
$NH_3^+-(CH_2)_3-NH_3^+/NH_2-(CH_2)_3-NH_2$	10,47

Une autre caractéristique importante des émulsifiants tensioactifs cationiques est leur solubilité. Comme précisé plus haut, la plupart des émulsifiants cationiques pour application routière sont solubles dans l'eau. Leur solubilité dépend du rapport de leurs groupements hydrophile et hydrophobe, appelé hydrophile lipophile balance (HLB). Plus la HLB est élevée, plus le tensioactif est hydrophile. La HLB des émulsifiants pour émulsions H/E se situe entre 8 et 18 [14]. La solubilité des émulsifiants cationiques en solution aqueuse dépend également de la température. En effet, pour les tensioactifs ioniques, il existe une température, appelée point de Krafft, au-dessus de laquelle la solubilité augmente fortement.

Enfin, l'émulsifiant cationique pour application routière joue un rôle capital dans la rupture et l'adhésivité des émulsions de bitume. Cet aspect sera traité plus loin dans ce chapitre (cf. I.2 et I.3).

I.1.1.3. Fabrication d'une émulsion de bitume

Pour formuler une émulsion, il est nécessaire d'apporter de l'énergie mécanique pour cisailer le bitume et le disperser sous forme de gouttelettes (ou globules).

Pour cela, différents types de mélangeurs existent dans l'industrie. La plupart de ces mélangeurs fonctionnent sous système de turbine (cf. Figure I.5), comprenant une partie fixe, le stator, et une partie mobile, le rotor. L'appareil dispose d'un entrefer de dimension parfois variable qui permet de mieux maîtriser la granulométrie de l'émulsion. D'autres systèmes font appel à des procédés sous conditions opératoires particulières (homogénéisateur sous haute pression).

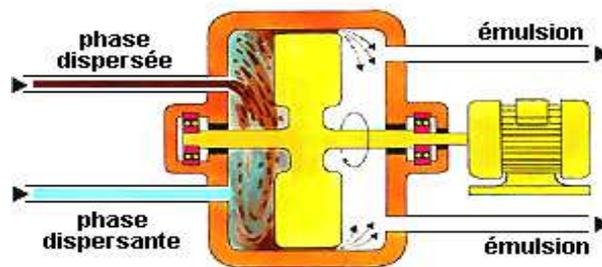


Figure I.5 – Représentation d’une turbine rotor-stator cylindrique (moulin colloïdal) [5].

Pour émulsifier le bitume, il est indispensable de le chauffer pour abaisser sa viscosité (qui est élevée à température ambiante) et de viser une valeur de 200 mPa.s. Par exemple pour un bitume de grade 160/220 (grade mou), une température de 140 °C est requise. La phase aqueuse est légèrement chauffée (40 °C) pour une meilleure solubilisation de l’émulsifiant. La température de l’émulsion ne doit pas dépasser la température de vaporisation de l’eau (100 °C). Il existe une règle thermique :

$$(T^{\circ}_{\text{bitume}} - T^{\circ}_{\text{émulsion}}) \times 0,5 \times B = (T^{\circ}_{\text{émulsion}} - T^{\circ}_{\text{phase aqueuse}}) \times 1 \times A \quad \text{équation I.4}$$

où 0,5 et 1 sont les chaleurs spécifiques du bitume et de l’eau respectivement et A et B sont les teneurs en phase aqueuse et en bitume respectivement.

La température d’émulsification est maintenue entre 90-95 °C. L’énergie apportée doit être élevée, mais ne doit pas être trop élevée pour ne pas rendre l’émulsion instable.

Un document [17] fait état de l’influence de paramètres de procédé sur les propriétés de l’émulsion. Ainsi, il a été noté que l’augmentation de la vitesse du mélangeur tend à diminuer la taille des gouttelettes de bitume.

I.1.1.4. Propriétés des émulsions de bitume

Les émulsions de bitume possèdent quelques caractéristiques intrinsèques comme le pH, la conductivité, la teneur en eau, la taille et la distribution granulométrique des gouttelettes. Le pH fera l’objet d’une attention particulière dans les parties I.2 et I.3.

Cinq principales propriétés physico-chimiques sont particulièrement observées avec les émulsions de bitumes : la viscosité, la stabilité au stockage, la tension interfaciale, la vitesse de rupture et l’adhésivité. Dans cette partie, les trois premières propriétés seront développées, les deux autres seront détaillées plus tard dans ce chapitre (cf. I.2).

I.1.1.4.1. Viscosité des émulsions de bitume

Les informations relatives à la viscosité des liants sont fondamentales. En effet, selon l’application routière (enduit superficiel, enrobé à froid,...), les émulsions doivent posséder des propriétés visqueuses particulières. Dans le cas des enduits superficiels, les émulsions ne doivent pas être trop fluides pour éviter les coulures aux accotements après application. Pour des enrobés à froid, les émulsions doivent être fluides pour permettre au liant de bien enrober les granulats.

Différents facteurs régissent la viscosité de l’émulsion, parmi lesquels figurent l’origine du bitume et la teneur en bitume. Plus la teneur en bitume est élevée, plus la viscosité de l’émulsion est

élevée (cf. Figure I.6). Par ailleurs, les émulsions sont plus visqueuses lorsque le diamètre moyen des gouttes est plus faible. De plus, les émulsions ont une viscosité plus élevée quand elles sont monodisperses.

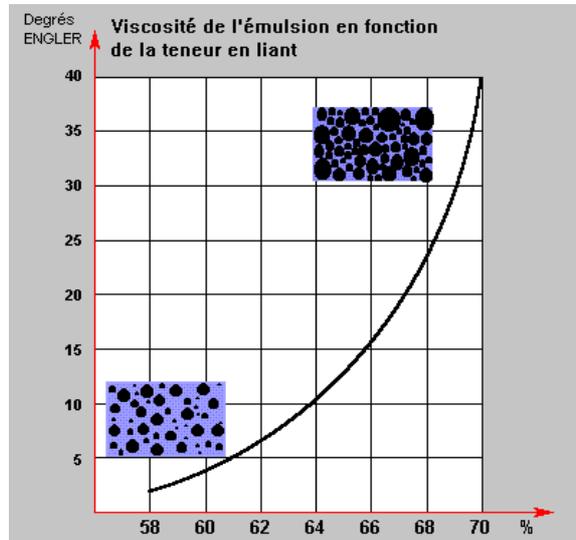


Figure I.6 – Variation de la viscosité de l'émulsion en fonction de la teneur en liant [5].

1.1.1.4.2. Stabilité au stockage des émulsions de bitume

Cette propriété est importante pour la mise en œuvre des émulsions dans les techniques d'enrobage à froid. Les différents phénomènes d'instabilité sont la décantation par sédimentation, la floculation et la coalescence.

❖ La sédimentation et le crémage

La différence de densité entre les deux phases présentes et la gravité conduisent à l'accumulation de gouttes dans la partie inférieure de l'émulsion lorsque la densité du bitume est supérieure (sédimentation) ou dans la partie supérieure quand la densité est inférieure (crémage). Une simple agitation manuelle suffit alors à redisperser les gouttelettes.

Pour des particules sphériques, la vitesse de sédimentation (ou de crémage) est définie par la loi de Stokes :

$$v = \frac{2g r^2 (\rho_1 - \rho_2)}{9\eta} \quad \text{équation I.5}$$

où r est le rayon de la goutte de bitume, g est l'accélération de la pesanteur, ρ_1 est la masse volumique de la phase dispersée, ρ_2 est la masse volumique de la phase dispersante et η est la viscosité de la phase dispersante.

Pour retarder la sédimentation (donc diminuer la vitesse v), il est nécessaire de réduire la taille des globules, d'obtenir une différence faible de masses volumiques entre les phases ou d'augmenter la viscosité de la phase dispersante.

❖ La floculation

Lors de la floculation, les gouttes s'agrègent sous l'effet de forces intermoléculaires (interactions de Van der Waals, attraction électrostatique) et du mouvement brownien. Là encore, un brassage permet la séparation des gouttelettes.

❖ La coalescence

La coalescence (cf. Figure I.7) est l'étape ultime de la rupture d'une émulsion. Ce phénomène est irréversible. Lorsque deux gouttes de bitume se rapprochent, un film de déplétion, dû à un déficit en composés solvatés, se crée entre elles. Elles finissent par fusionner pour ne former qu'une seule goutte. Pendant la fusion, il est possible qu'une petite fraction d'eau soit piégée dans la grosse goutte nouvellement formée. La répétition de ce phénomène conduit à la séparation des phases.

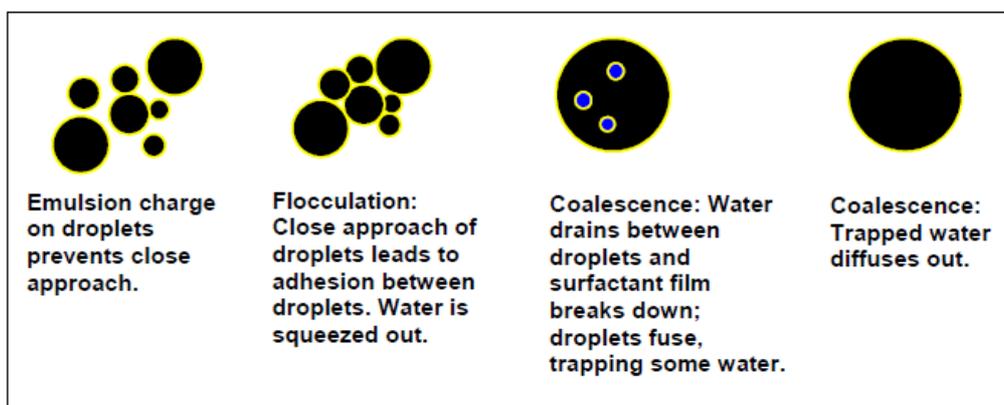


Figure I.7 – Etapes de la coalescence de gouttelettes de bitume [18].

1.1.1.4.3. Tension interfaciale bitume/phase aqueuse

Sans l'émulsifiant, il subsiste une tension interfaciale bitume/eau car le bitume contient des molécules acides et basiques ayant des propriétés interfaciales. Ces propriétés ont été mises en évidence dans différents travaux. Par exemple, Durrieu [10] a mesuré l'activité interfaciale de solutions benzéniques de bitume en fonction du pH de la solution aqueuse. Elle a constaté une activité à pH acide et basique, marquant la présence de composés polaires anioniques acides (sûrement des fonctions acides carboxyliques) et cationiques basiques (amines) dans les bitumes. Par des tests de tension interfaciale, il a été mis en évidence un effet favorable des cationiques basiques sur l'enrobage des matériaux humides. Une autre étude [19] a consisté à mesurer les tensions interfaciales bitume-eau à différents pH et pour des bitumes de nature différente (l'un naphthénique, l'autre paraffinique) avec l'anneau de du Noüy. Cette recherche a mis en évidence l'influence du pH sur la tension interfaciale et l'influence de la présence de molécules polaires dans le bitume sur la cinétique d'adsorption. Des tests de tensions interfaciales ont aussi été réalisés à plus haute température (interface bitume/eau à 80 °C) à l'aide d'un tensiomètre à goutte pour des systèmes bitume-eau et tensioactif. La baisse de la tension interfaciale a été observée [20].

Il semble aussi que le rapport résines/asphaltènes (r/a) joue également sur les propriétés interfaciales rencontrées chez les bitumes. Salou *et al.* [21] ont formulé des dispersions et des émulsions à partir de bitumes dont ils ont déterminé les teneurs en asphaltènes et résines de bitumes. Ils ont démontré qu'un haut rapport r/a donnait des dispersions et des émulsions stables, et que des rapports faibles donnaient des dispersions et des émulsions instables. Plus récemment, Jada *et al.* [22] ont corrélé le travail d'adhésion à l'interface bitume/eau à des mesures d'angles de contact. Ce travail est d'autant plus fort que le rapport r/a est élevé. Ils ont donc conclu que le rapport résines/asphaltènes conditionne la diffusion de composés polaires à l'interface eau/bitume. Toutefois, d'autres publications montrent que les émulsions eau dans pétrole brut sont plus stables pour des rapports r/a faibles. McLean et Kilpatrick [23] ont obtenu les émulsions les plus stables pour une valeur de r/a de 1/3. Ce résultat est interprété par le fait que les résines solubilisent les agrégats d'asphaltènes. Les asphaltènes se dispersent dans la phase huileuse. Ils s'adsorbent moins à l'interface, d'où une diminution de la stabilité [24]. Selon Ese *et al.* [25], l'ajout de résines a le même effet que l'ajout de démulsiants à l'interface eau/huile. Les résines réduiraient l'adsorption d'asphaltènes à l'interface. Daniel-David *et al.* [26] ont prouvé que la présence de résines diminuait la rigidité du film interfacial et par conséquent la stabilité de l'émulsion.

I.1.2. La matière minérale

I.1.2.1. Les granulats

Les granulats se définissent comme des fragments rocheux servant à la fabrication de routes, de voies ferroviaires et de certains ouvrages d'art. Ils peuvent être obtenus par récupération des dépôts de roches dans les cours d'eau (alluvions) ou par extraction de roches massives. Le plus souvent, ils sont concassés et criblés pour être utilisés en construction.

Les granulats se caractérisent d'abord par leur granularité. Ils sont en effet répartis en classes granulaires définies par deux dimensions notées d et D ; d correspond à la plus petite dimension prise par un granulat (avec un tamis d'ouverture minimale égale à 0,063 mm), D est la plus grande dimension. Les familles granulaires sont les sables, les gravillons, les graves et les fillers. Le Tableau I.2 indique les spécifications sur d et D pour ces familles pour application routière en mélange bitumineux. L'analyse granulométrique des granulats s'effectue le plus souvent par tamisage.

Tableau I.2 – Classification des familles de granulats selon leur granularité.

Classe granulaire	Valeurs de d (mm)	Valeurs de D (mm)
Sables	0	$1 < D \leq 6,3$
Gravillons	≥ 1	≤ 125
Graves	0	$2 \leq D \leq 45$
Fillers	0	< 2 , 70 % des fillers passent à 0,063 mm

Le mélange de sables, de fillers et de gravillons à différentes proportions conduit à la

recomposition d'un squelette granulaire pour un enrobé. Pour des matériaux en couche d'assise ou en couche de roulement, des normes indiquent les plages de valeurs de passants à différents tamis à respecter pour assurer les fonctions de l'enrobé considéré. La Figure I.8 représente une recombposition granulométrique d'un mélange granulaire à l'émulsion.

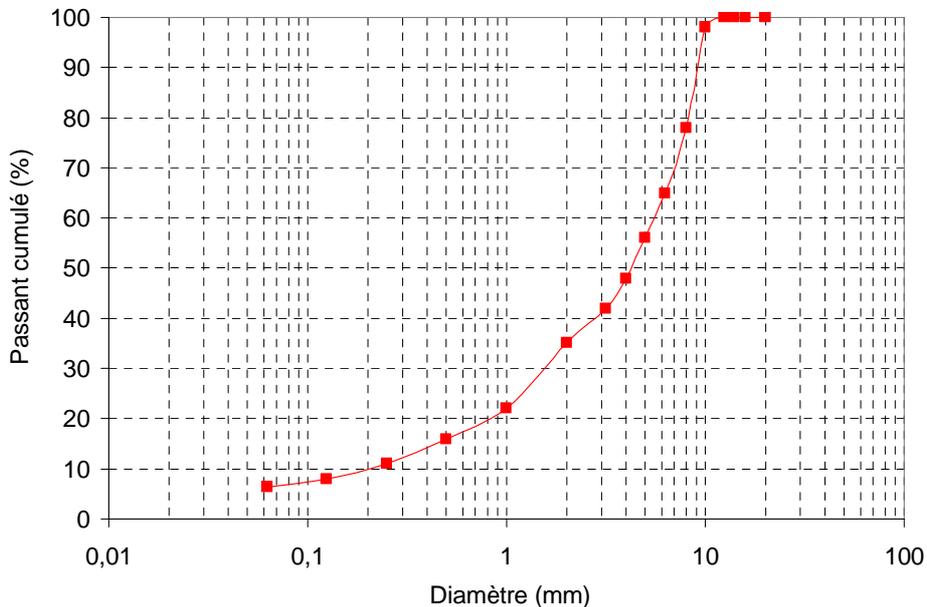


Figure I.8 – Recombposition granulométrique d'un mélange granulaire à l'émulsion.

Une autre caractéristique des granulats est leur nature pétrographique. Les roches sont classées en trois grandes familles : les roches magmatiques ou ignées (diorite, gabbro,...) formées après refroidissement et solidification du magma, les roches sédimentaires (calcaire, quartzite) issues du dépôt de sédiments sous forme de couches, et les roches métamorphiques (gneiss, granite, schiste,...) provenant de la recristallisation de roches magmatiques ou sédimentaires. Pour chacune de ces familles, ils existent des roches acides et des roches basiques. Il convient de préciser que les notions d'acidité/basicité ne font pas allusion aux définitions données par les chimistes. Il est fait référence ici à la teneur en SiO_2 de la roche. La Figure I.9 représente quelques minéraux classés en fonction de leur teneur en SiO_2 . Ainsi, une roche est dite acide si elle contient plus de 65 % de SiO_2 , elle est basique si elle a moins de 55 % de SiO_2 , et intermédiaire si la teneur en SiO_2 est comprise entre 55 et 65 %. Le caractère acide ou basique d'une roche a une incidence sur l'adhésion entre le liant et les granulats et l'adhésivité en présence d'eau.

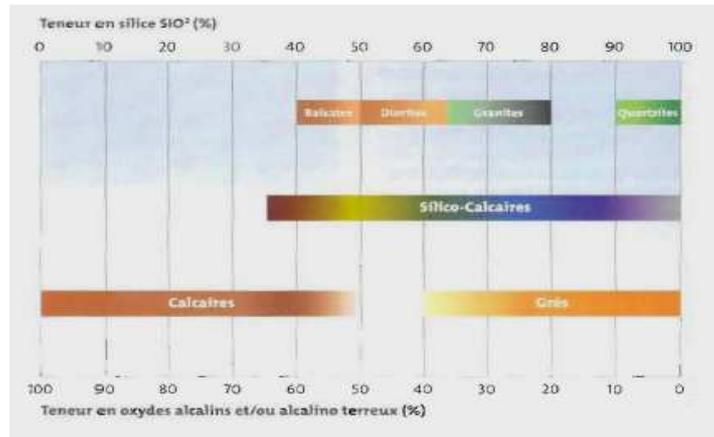


Figure I.9 – Teneur en SiO_2 de quelques composés minéraux [27].

Les granulats possèdent des caractéristiques intrinsèques liées à la roche telles que la masse volumique réelle, l'absorption d'eau, la résistance à la fragmentation, la résistance à l'usure, etc.

Ils présentent également des caractéristiques liées au procédé d'extraction et de traitement comme l'angularité ou le pourcentage en fines des gravillons. De ces caractéristiques vont dépendre le comportement des enrobés. Par exemple, un enrobé comportant des granulats longs et plats se compactera plus difficilement.

I.1.2.2. Les agrégats d'enrobés recyclés

I.1.2.2.1. Généralités sur le recyclage des chaussées et sur les agrégats d'enrobés

Les orientations politiques (Grenelle de l'Environnement, Convention d'Engagement Volontaire), sociétales et économiques ont conduit l'industrie routière à recycler les matériaux d'anciennes chaussées pour les incorporer dans la fabrication de nouvelles chaussées. Ces matériaux sont appelés agrégats d'enrobés recyclés. Ceux-ci sont définis d'après la norme NF EN 13108-8 [28] comme des « enrobés provenant de fraisage de couches d'enrobé, de concassage de plaques extraites de chaussées en enrobés, de morceaux de plaques d'enrobés, de déchets d'enrobés ou de surplus des productions d'enrobés ». Ils sont utilisables aussi bien dans les enrobés à chaud que dans les enrobés à l'émulsion de bitume.

Deux types de recyclage sont distingués : le recyclage en place, au cours duquel les matériaux sont réutilisés *in situ* dans la construction d'une nouvelle chaussée, et le recyclage en centrale, où les agrégats sont introduits dans un malaxeur avec le liant pour fabriquer un nouvel enrobé. En recyclage en place (cf. Figure I.10 a), les agrégats sont obtenus après rabotage et fraisage de l'ancienne chaussée et réutilisés tel quels, ou après concassage/criblage, pour la fabrication de la nouvelle chaussée. En recyclage en centrale (cf. Figure I.10 b), les anciennes chaussées sont déconstruites par fraisage ou par extraction au moyen d'engins mécaniques. Dans le deuxième cas, des plaques et des croûtes sont obtenues et doivent être retraitées par concassage primaire, voire secondaire, puis par criblage pour être réemployés dans une nouvelle chaussée. La formulation de nouveaux matériaux à partir de ces deux procédés de recyclage sera détaillée dans le chapitre II.

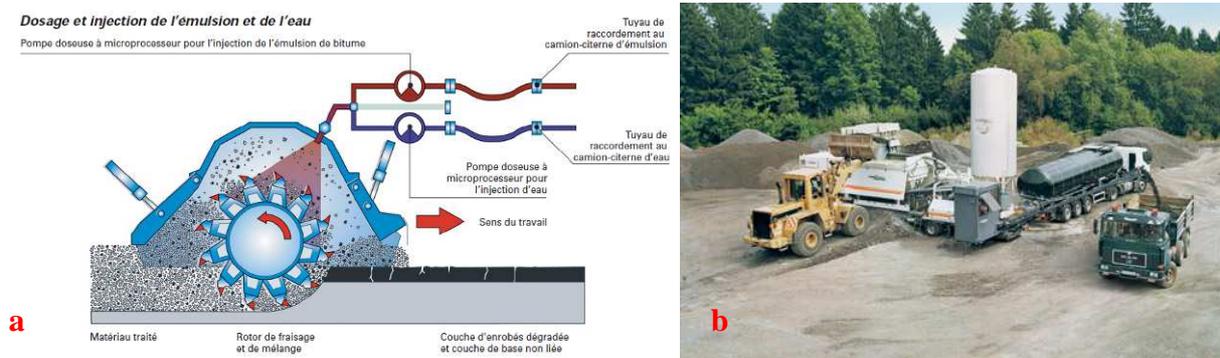


Figure I.10 – Procédé de retraitement en place à l'émulsion (a) et centrale mobile à l'émulsion (b) [29,30].

Les agrégats recyclés sont stockés en carrière ou en site de production d'enrobés, et peuvent provenir de différents chantiers. Au-delà d'un certain pourcentage en agrégats (10 % pour une couche de roulement, 20 % pour une couche d'assise), une étude préalable est nécessaire et des exigences croissantes sont appliquées aux agrégats recyclés (homogénéité de teneur en liant, régularité granulométrique,...) afin d'assurer l'homogénéité du produit final. Pour les enrobés à l'émulsion, le taux de recyclage peut être plus élevé que pour les enrobés à chaud : il peut même atteindre 100 %, compte tenu de l'utilisation de l'émulsion. L'étude préalable des lots d'agrégats pour la formulation d'enrobés à l'émulsion est également exigée.

1.1.2.2.2. Caractérisation des agrégats d'enrobés

Les propriétés des agrégats les plus souvent déterminées sont leur granulométrie avec et sans liant et les propriétés relatives au liant des agrégats.

Pour évaluer la granulométrie des agrégats sans le liant, une extraction par solvant est effectuée. Cette opération consiste à récupérer le liant des agrégats et à analyser le squelette granulaire des agrégats lavés. En principe, la même recombinaison granulométrique que celle de l'enrobé de départ doit être retrouvée par tamisage.

Les propriétés du liant des agrégats varient de celles du bitume de départ, ceci en raison du vieillissement du liant. Ce vieillissement commence dès la fabrication et la mise en œuvre de l'enrobé lorsque le liant est chauffé entre 140 et 160 °C. Il se poursuit sous l'effet du trafic et des conditions climatiques. D'un point de vue climatique, les principaux acteurs reconnus comme responsables du vieillissement de l'enrobé, et donc du liant, sont l'oxygène de l'air, les rayons UV, l'eau et la température [6].

Deux types de vieillissement du liant sont distingués : le vieillissement physique et le vieillissement chimique. Le vieillissement physique peut être causé par :

- ❖ un durcissement stérique du liant lors son refroidissement après mise en œuvre,
- ❖ l'apparition de fractions cristallisables,
- ❖ l'évaporation des fractions volatiles du liant.

Le vieillissement chimique est provoqué par l'oxygène de l'air et modifie la structure du liant :

- ❖ la fraction en asphaltènes augmente, tandis que la fraction en maltènes diminue,

- ❖ des produits d'oxydation se forment : cétones, acides carboxyliques, anhydrides d'acides, sulfoxydes [6].

Il est possible d'évaluer le vieillissement chimique d'un liant extrait d'agrégats en observant les réponses en absorbance des liaisons carbonyle et sulfoxyde en spectroscopie infrarouge (cf. Figure I.11). Plus particulièrement, un indice carbonyle est déterminé, correspondant au rapport de l'aire du pic de la liaison C=O (carbonyle) $A_{C=O}$ (situé à 1700 cm^{-1}) sur l'aire des deux pics des liaisons C-H des groupements aliphatiques du liant A_{aliph} (situés à 1450 et 1370 cm^{-1}). De la même manière, l'indice sulfoxyde est égal au rapport $A_{S=O}$ (pic à 1030 cm^{-1}) sur A_{aliph} .

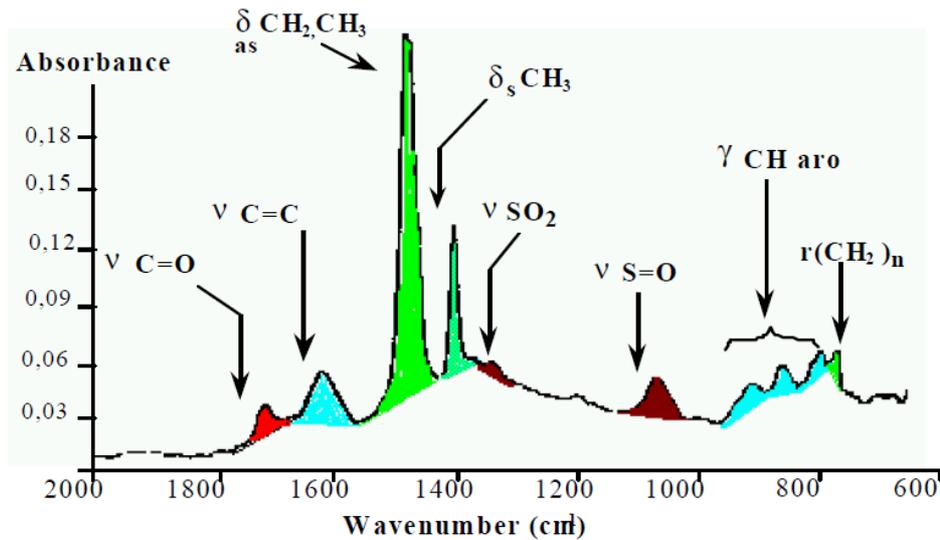


Figure I.11 – Spectre infrarouge d'un liant (bitume pur). Pic de la liaison C=O (à 1700 cm^{-1}), de la liaison S=O (à 1030 cm^{-1}) et des aliphatiques CH₂, CH₃ (grand pic en vert à 1480 cm^{-1}) [6].

I.1.3. Conclusions

Ainsi, l'émulsion est un système complexe composé de bitume et d'eau et stabilisé cinétiquement par l'émulsifiant. Le contact émulsion/substrat minéral (granulats et/ou agrégats) engendre des phénomènes chimiques qu'il convient de décrire.

I.2. Propriétés chimiques des matériaux à l'émulsion de bitume : que se passe-t-il au contact émulsion/substrat minéral ?

Au contact de l'émulsion avec la matière minérale lors de la fabrication des matériaux, des phénomènes physico-chimiques se produisent. Plus particulièrement, les espèces chimiques de l'émulsion (acide, émulsifiant, composés acides et basiques du bitume) interagissent avec les espèces chimiques du substrat minéral (carbonates, silicates). Ces réactions ont pour conséquence la rupture de l'émulsion sur le substrat, la filmification du liant de l'émulsion en surface et le mûrissement de l'enrobé après départ de l'eau. De plus, les pontages émulsifiant/espèces du substrat permettent l'adhésivité. Dans cette section sont décrits les mécanismes généraux de la rupture qui

est une des caractéristiques fondamentales de l'émulsion (cf. I.1.1.4) et de l'adhésivité entre le substrat et le liant.

I.2.1. Vitesse de rupture d'une émulsion de bitume

La vitesse de rupture est l'une des propriétés fondamentales d'une émulsion de bitume. C'est après la rupture que l'enrobé commencera à développer progressivement ses propriétés mécaniques nécessaires pour supporter un trafic.

La rupture est très difficile à maîtriser. Concrètement, l'émulsion doit rester stable au stockage, commencer au malaxage avec l'enrobé et sous la vis du finisseur, mais la rupture finale doit se produire pendant le compactage (exsudation de l'eau du matériau pour atteindre les compacités voulues). La vitesse de rupture est d'autant plus difficile à prévoir qu'elle est fonction des caractéristiques de l'émulsion et du granulat.

La rupture d'une émulsion est un procédé multi-étapes dans lequel les gouttes de liant flocculent, puis coalescent.

Dans la littérature sont souvent distinguées la rupture « chimique », au cours de laquelle les espèces tensioactives de l'émulsion réagissent à la surface du granulat ; et la rupture « physique », où l'hétérofloculation des gouttes de liant se produit sans générer de réaction chimique.

I.2.1.1. Rupture chimique de l'émulsion

Les facteurs les plus importants lors du phénomène de rupture sont la remontée de pH due à la réaction entre les acides de l'émulsion et le granulat, l'adsorption d'émulsifiant « libre » à la surface du granulat et l'hétérofloculation des gouttelettes de liant avec les fines [18].

I.2.1.1.1. Rupture par adsorption

Lors du contact émulsion-granulat, les molécules d'émulsifiant « libre », c'est-à-dire celles ne micellisant pas le bitume, s'adsorbent à la surface du granulat par interaction électrostatique entre les charges positives de l'émulsifiant et les charges négatives du granulat. Les têtes polaires de l'émulsifiant libre s'adsorbent, tandis qu'il y a des interactions de Van der Waals entre queues hydrophobes permettant leur étalement à la surface. La surface du granulat au départ hydrophile devient hydrophobe par recouvrement d'une couche d'émulsifiant. Les molécules d'émulsifiant entourant les gouttes de bitume sont également attirées par la surface du granulat (il y a compétition entre les molécules libres d'émulsifiant et les molécules à la surface des gouttelettes). Ces molécules se désorbent de la surface des gouttes. Ces gouttes s'appauvrissent en charges positives, ce qui favorise leur floculation et leur coalescence.

I.2.1.1.2. Remontée de pH

La réaction entre les acides de l'émulsion et le granulat entraîne la libération d'espèces alcalines du granulat (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), occasionnant une remontée de pH [31,32]. Les espèces émulsifiantes cationiques de l'émulsion sont déprotonées et deviennent de moins en moins tensioactives. Les répulsions électrostatiques entre gouttes diminuent, les globules flocculent, puis

coalescent. A la surface du granulat, les espèces émulsifiantes sont neutralisées. Il y aura une formation de composés insolubles assurant l'adhésivité liant-granulat. La remontée de pH est plus importante pour les granulats basiques. Il en résulte une rupture plus rapide. La Figure I.12 reprend les étapes de rupture d'une émulsion : adsorption, remontée de pH, floculation et coagulation.

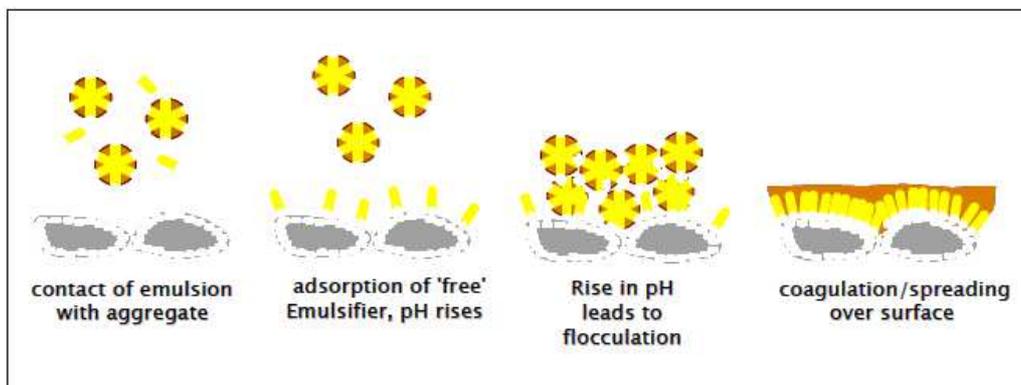


Figure I.12 – Rupture d'une émulsion : adsorption d'émulsifiant à la surface du granulat, remontée de pH, floculation et coagulation [18].

1.2.1.1.3. Mécanismes de rupture : émulsion à rupture rapide et émulsion à rupture lente

Pour une émulsion cationique à rupture rapide, les étapes s'organisent de cette manière :

- ❖ l'émulsifiant libre s'adsorbe à la surface du granulat. Il réagit avec les charges opposées. Le recouvrement d'émulsifiant rend la surface lipophile (rupture par adsorption),
- ❖ les espèces ioniques du granulat neutralisent les espèces acides de l'émulsion (remontée de pH). Les gouttes se « déchargent » en cations, menant à la floculation des gouttes, puis la coalescence,
- ❖ l'eau commence à s'évaporer,
- ❖ les gouttes s'étalent sur la surface du matériau.

Dans le cas des émulsions cationiques à rupture lente, l'évaporation de l'eau est le phénomène dominant, mais dans la plupart des cas, les réactions chimiques entre l'émulsion et le granulat se produisent. La rupture débute, sans que l'eau n'ait complètement été évacuée. Lorsque le matériau granulaire comporte beaucoup de fines, l'hétérofloculation a lieu et un mastic est formé.

1.2.1.1.4. Coalescence des gouttes de bitume et phénomène de contraction de gel

La coalescence entre deux gouttes de bitume peut être décrite comme suit : un film fin dépourvu d'espèces solvatées se crée quand les deux particules se rapprochent. Dans la littérature, il est parfois mentionné que la coalescence induit la formation d'une émulsion inverse eau dans bitume. Le phénomène de coalescence est suivi d'une relaxation de forme (cf. Figure I.13) due à la tension interfaciale. Les gouttes finissent par fusionner pour ne former qu'une seule goutte plus grosse. La coalescence a lieu à la surface du granulat, plus précisément sur la couche d'émulsifiant. La relaxation est caractérisée par un temps t_R dépendant de la viscosité des gouttes de bitume, de leur diamètre et de la tension interfaciale. Deux cas limites sont à distinguer :

- ❖ si t_R est petit devant le temps t_B correspondant au temps caractéristique du mouvement brownien des particules, chaque coalescence de gouttes sera suivi d'une relaxation de forme rapide et les gouttes fusionneront,
- ❖ si t_R est beaucoup plus grand que t_B , la relaxation prendra plus de temps qu'une coalescence entre deux gouttes. Dans cette configuration, les gouttes s'accumulent jusqu'à former un gel qui se contracte pour réduire son aire de surface. Ce cas est plus fréquent chez les émulsions de bitume en raison de la viscosité élevée des gouttelettes. Cette contraction de gel favorise l'évacuation de l'eau puis son évaporation.

Des auteurs [33,34] ont mis en évidence le phénomène de contraction de gel après coalescence provoquée mécaniquement ou sous l'action d'un agent destabilisant. Pour des phases dispersées très visqueuses, un gel constitué d'un filet de gouttes se contracte avec le temps pour réduire son aire de surface. Ce phénomène a d'ailleurs été comparé au procédé de frittage dans les céramiques.

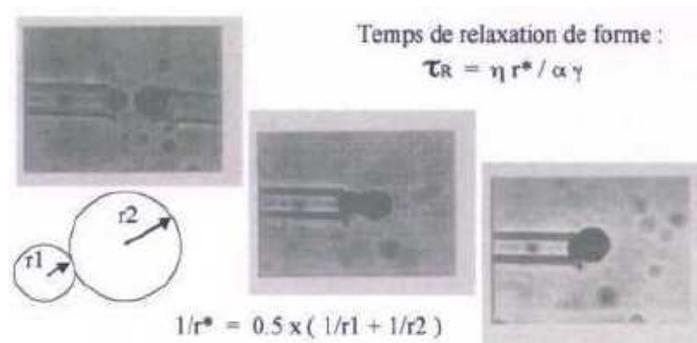


Figure I.13 – Evolution de la relaxation de forme entre deux gouttelettes [35].

1.2.1.1.5. Prise et mûrissement du matériau granulaire

Au regard des sources bibliographiques, les auteurs ne donnent pas la même définition de la prise et du mûrissement :

- ❖ premièrement, l'émulsifiant s'adsorbe à la surface du granulat et les gouttelettes s'étalent en formant un film,
- ❖ deuxièmement, l'émulsion s'appauvrit en tensioactif. La coalescence des gouttes se produit sur la première couche de liant et l'eau s'évapore. Il est dit que l'enrobé fait « prise ». Certains auteurs évoquent même une extension de la rupture dans les espaces intergranulaires [36,37]. La cohésion n'est pas assurée et les granulats peuvent s'arracher,
- ❖ troisièmement, l'évaporation de l'eau est quasi-totale et à la surface du granulat, un film continu de liant est créé. L'ensemble liant-matière minérale forme un matériau cohésif. Le matériau a mûri et la couche de chaussée est apte à supporter un trafic.

1.2.1.1.6. Facteurs influençant la cinétique de rupture

Un des paramètres de l'émulsion pouvant influencer sur la rupture est la nature de l'émulsifiant. Ainsi, une émulsion rompt plus rapidement avec une diamine qu'avec une polyamine du fait du nombre moins élevé de têtes polaires. La teneur en émulsifiant est aussi un facteur à prendre en compte : la vitesse de rupture est plus élevée à faible concentration en amines. Une émulsion est plus stable à faible pH. Enfin, la taille et la distribution granulométrique des gouttes de bitume jouent sur la vitesse. Plus l'émulsion est fine et monodisperse, plus elle est stable.

Yazgan [38] recense d'autres paramètres comme :

- ❖ la texture du granulat : un granulat poreux et rugueux fera que l'émulsion rompra plus rapidement,
- ❖ l'humidité du granulat : l'enrobage est plus facile avec des granulats humides, mais le temps d'évaporation est plus grand,
- ❖ les conditions climatiques : la rupture est en principe plus rapide à températures élevées, mais il a déjà été constaté des phénomènes de « peau » sur les enduits superficiels, du piégeage d'eau et un retardement au mûrissement dans ces températures,
- ❖ la surface spécifique du granulat,
- ❖ les sollicitations mécaniques (trafic),
- ❖ la surface du granulat : les ions calcium et magnésium réagissent avec l'émulsifiant. Une déstabilisation a lieu, provoquant l'accélération de la prise,
- ❖ la température du granulat et de l'émulsion : à basses températures, la rupture est plus lente.

Dans d'autres cas, le grade du bitume a une influence sur la rupture, en particulier pour des émulsions instables. Les bitumes mous ont tendance à retarder la rupture. Une hausse en température de l'émulsion en revanche accélère l'évaporation de l'eau, la coalescence et les processus chimiques liant-granulat. Enfin, l'effet du roulement par le trafic routier améliorerait le mûrissement de l'enduit [32].

1.2.1.2. Rupture physique de l'émulsion

La rupture physique de l'émulsion consiste en la séparation des phases, la floculation des gouttes de bitume sur le granulat et l'évaporation de l'eau, sans occasionner de réaction chimique.

Les données trouvées dans la littérature ne permettent pas toujours de différencier les étapes de l'obtention d'un enrobé à l'émulsion fonctionnel par rupture physique au contact des surfaces minérales.

La présence de fines dans le mélange granulaire a un impact sur le résultat en stabilité. Zizi *et al.* [39] ont pu mettre en évidence deux mécanismes de rupture physique avec les fillers. Les particules minérales comprises entre 20 et 100 μm sont agglomérées par les gouttelettes. Dans le cas des plus fines ($< 20 \mu\text{m}$), les interactions électrostatiques prédominent et les particules s'agglomèrent sous l'action de l'eau de l'émulsion. L'eau joue le rôle d'agent agglomérant, et la coalescence des gouttes sera d'autant plus grande que la teneur en eau est faible.

I.2.1.3. Mesure de la vitesse de rupture

Théoriquement, la stabilité d'une émulsion peut être évaluée en déterminant son énergie libre de formation. Les gouttes de bitume sont recouvertes de tensioactif à leur surface. Les cations et les contre-ions les entourant constituent la double couche ionique. La théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek) stipule que deux interactions s'opposent: des forces répulsives dues à la double couche, et des forces attractives dues aux interactions de Van der Waals. L'énergie libre s'exprime comme la résultante de ces forces. Expérimentalement, l'énergie libre est déterminée en mesurant le déplacement électrophorétique des particules par potentiel zêta (cf. chapitre III). Dans la littérature, beaucoup d'auteurs ont pu corréliser la vitesse de rupture aux valeurs de potentiel zêta et étudier l'influence d'autres paramètres sur la mobilité des particules, comme l'augmentation de l'hydrophilie de l'émulsifiant. Ainsi, Jada *et al.* [22] ont montré des résultats intéressants en potentiel zêta en prenant pour émulsifiant un mélange de deux amines.

Des tests ont été développés ces dernières décennies pour mesurer la vitesse de rupture. Le plus connu est l'indice de rupture IREC, consistant à peser le nombre de particules fines (de silice) pouvant provoquer la rupture de cent grammes d'émulsion [40]. La mesure du potentiel zêta est de plus en plus employée. D'autres méthodes ont vu le jour. Ainsi, Such *et al.* [41] ont évalué le phénomène de rupture-mûrissement d'enrobés par un test de diapason et corrélié les résultats avec ceux obtenus à la fois par l'indice de rupture IREC et par le test d'agglutination Gerland (qui reprend le même principe que l'IREC, mais avec des granulats à la place de fines).

I.2.2. Adhésivité des émulsions de bitume

L'adhésivité se définit comme l'aptitude à créer des forces d'interaction entre deux surfaces [42]. Deux modes d'adhésivité sont distingués : l'adhésivité active, qui est l'enrobage des granulats secs ou humides par le bitume ; et l'adhésivité passive, qui est la capacité d'un liant à résister au désenrobage sous l'action de l'eau. L'adhésivité dépend beaucoup des caractéristiques de l'émulsion et de celles du substrat minéral. La présence d'eau dans l'émulsion est également importante.

De la même façon que l'émulsion et la nature des granulats influent sur la rupture de l'émulsion, l'adhésivité dépend également de ces deux paramètres. Ainsi, l'adhésivité d'une émulsion est meilleure pour des concentrations en émulsifiant plus élevées. Toutefois il ne faudrait pas augmenter à outrance cette teneur sous peine d'obtenir une émulsion trop stable. Par ailleurs une émulsion monodisperse et fine conduit à une bonne adhésivité. Enfin, une valeur faible de pH (entre 3 et 5) est préférable pour avoir de bons résultats [36].

L'adhésivité liant/substrat est assurée par la formation de composés à la surface. Elle est différente selon la nature du granulat.

Pour des matériaux siliceux chargés négativement, les ions silanol Si-O⁻ réagissent avec l'émulsifiant pour former un silicate d'amine insoluble. L'efficacité du recouvrement de liant à la surface dépend de la teneur en émulsifiant: si elle est trop élevée, la surface du granulat est saturée en tensioactif, mais l'émulsion n'est pas rompue. A concentration acceptable, les molécules

amphiphiles s'adsorbent à la surface minérale. Les charges positives de l'émulsion sont attirées par les charges négatives provenant du granulat, le déséquilibre à l'interface eau/bitume se crée. La rupture de l'émulsion se produit et le granulat est théoriquement recouvert d'un film de liant.

Dans le cas de granulats chargés positivement en surface (calcaires), deux réactions entrent en compétition : le tensioactif réagit avec les carbonates pour former un carbonate d'amine insoluble et la rupture de l'émulsion se produit, ou les ions calcium agissent sur les ions Cl^- de l'acide chlorhydrique pour former du chlorure de calcium soluble. Des ions alcalins sont libérés, ce qui provoque une remontée de pH.

Dans les deux cas décrits (silicates d'amine et carbonates d'amine), ces hypothèses seront confrontées avec celles décrites par une approche plus thermodynamique, en partie I.3.

Le schéma présenté en Figure I.14 regroupe tous les mécanismes d'adhésivité pour des roches calcaires et siliceuses. Pour une émulsion anionique, aucune réaction n'est possible pour des matériaux siliceux, d'où l'utilisation quasi exclusive des émulsions cationiques en milieu routier, les granulats siliceux étant privilégiés dans les enrobés routiers du fait de leur résistance à l'usure.

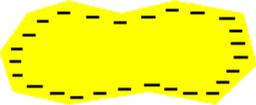
Matériau	Emulsion cationique	Emulsion anionique
Matériau électro-positif (calcaire, basalte) 	réaction de neutralisation ▼ RUPTURE formation de carbonate d'amine insoluble ▼ ADHESIVITE	attraction ▼ RUPTURE formation de savon de calcium insoluble ▼ ADHESIVITE
Matériau électro-négatif (silex, quartzite, granit) 	attraction ▼ RUPTURE formation de silicate d'amine insoluble ▼ ADHESIVITE	pas de réaction de neutralisation pas de réaction

Figure I.14 – Réactions à l'interface émulsion-minéral selon la nature du granulat et la nature de l'émulsifiant [5].

I.2.3. Conclusions

Ainsi, la rupture chimique de l'émulsion de bitume à la surface minérale peut être engendrée de deux manières :

- ❖ l'acide contenu dans l'émulsion réagit avec les espèces composant le substrat, provoquant une remontée de pH de l'émulsion et sa coalescence,
- ❖ l'émulsifiant s'adsorbe à la surface minérale par attraction électrostatique, les gouttelettes de bitume s'appauvrissent en émulsifiant et finissent par coalescer sous l'impulsion du mouvement brownien.

La rupture de l'émulsion peut également être physique : l'émulsion coalesce préférentiellement sur les éléments granulaires les plus fins.

La réaction entre l'émulsifiant cationique et les espèces ioniques du substrat conduit à la formation de composés insolubles de type carbonate d'amine ou silicate d'amine. Cette réaction favoriserait l'adhésivité du liant de l'émulsion à la surface du substrat.

L'acide de l'émulsion et l'émulsifiant jouent un rôle crucial dans le contact émulsion/substrat. Il est donc important de décrire plus précisément l'action de l'acide ainsi que le mécanisme d'adsorption de l'émulsifiant. Ceci fait l'objet de la prochaine section.

I.3. Description du contact phase aqueuse d'émulsion/substrat minéral

Dans cette partie, le phénomène se produisant lorsque les granulats et/ou les agrégats sont en contact avec une phase aqueuse est expliqué. Ce phénomène est bien connu des géologues sous le nom d'altération. Les interactions ayant lieu entre un émulsifiant et un substrat minéral sont également détaillées.

I.3.1. Interaction solution acide/substrat minéral

L'altération géologique est la destruction d'une roche, quelle que soit sa nature (magmatique, métamorphique ou sédimentaire), conduisant à la formation de nouveaux composés. Elle n'est pas à confondre avec l'érosion, qui est la mobilisation des nouveaux composés d'altération formés [43]. Plusieurs types d'altération sont distingués :

- ❖ l'altération physique, liée aux cycles de gel-dégel, aux actions mécaniques dans la roche,
- ❖ l'altération chimique, pour laquelle des réactions chimiques se produisent entre l'eau et la roche,
- ❖ l'altération biologique, faisant intervenir des réactions entre les organismes vivants (animaux, végétaux) et la roche.

Seule l'altération chimique sera traitée dans ce mémoire.

L'altération fait partie intégrante du cycle géologique (cf. Figure I.15), dans lequel est décrite la création des différentes classes de roches.

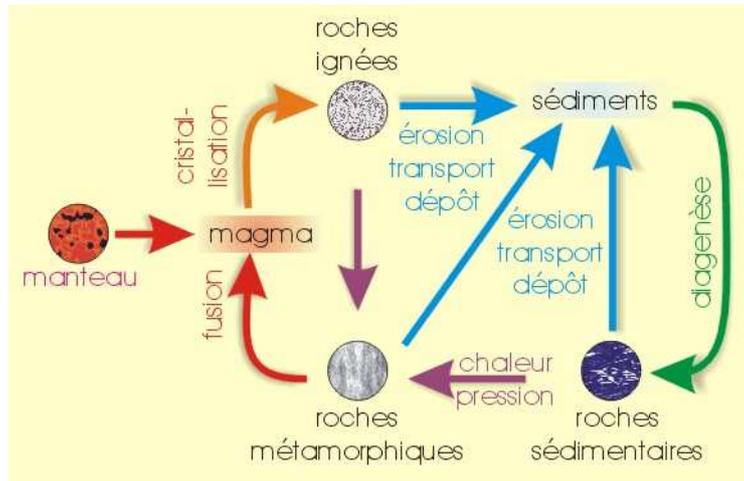


Figure I.15 – Cycle géologique - transformation des roches [43].

L'altération d'une roche par l'eau résulte de diverses réactions chimiques : hydratation, décarbonatation, oxydation-réduction,...mais c'est l'hydrolyse qui constitue le phénomène le plus fréquent [44]. Au cours de ce processus, il est possible de former des composés secondaires, selon le type de minéral attaqué. Dans cette section sont détaillés les mécanismes mis en jeu pour les quelques minéraux existants : hydrolyse pour le quartz, les feldspaths et les micas, dissolution pour le calcaire, en milieu neutre et acide. Les conséquences d'une telle altération des roches sur les plans chimique et morphologique seront abordées. Les principaux facteurs influant sur cette altération seront cités. Enfin, les phénomènes d'altération observés sur une échelle de temps géologique élevée seront confrontés aux phénomènes d'altération observés sur des échelles de temps plus courtes et représentatives des pratiques routières en termes de mise en œuvre des matériaux à l'émulsion de bitume.

I.3.1.1. Mécanismes d'altération pour les principaux minéraux en milieu neutre et acide

Le quartz, composé de SiO_2 , se solubilise dans l'eau en donnant de l'acide silicique comme suit :



Cependant, la vitesse et le taux de solubilisation vont dépendre du climat. Pour des régions tempérées sèches, le quartz sera peu solubilisé. Pour des régions chaudes et humides, le taux de solubilisation est élevé. La solubilisation du quartz dépend également de la température. En effet, elle augmente quand la température est élevée. Enfin, le facteur pH n'est pas négligeable. A pH inférieur à 9, la silice est sous la forme d'acide silicique H_4SiO_4 . Au-delà de cette valeur, la solubilité augmente. Le diagramme de prédominance des espèces chimiques de la silice (cf. Figure I.16) montre que pour des valeurs de pH élevées, la silice est sous la forme H_3SiO_4^- et $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$:

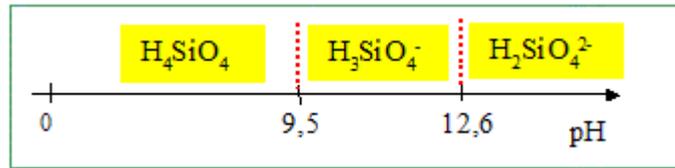


Figure I.16 – Diagramme de prédominance des espèces acido-basiques de la silice dissoute [45].

Les feldspaths sont des aluminosilicates classés en deux catégories : les feldspaths de potassium (orthose) et les plagioclases, comprenant les plagioclases de sodium (albite) et les plagioclases de calcium (anorthite). Toutefois, les substitutions entre Na et Ca sont fréquentes et incomplètes, si bien qu'il est possible de rencontrer des plagioclases composés à la fois de calcium et de sodium. C'est le cas de l'augite ou de la hornblende.

Pour chaque espèce composant les feldspaths, la sensibilité à l'altération sera différente. Comme pour le quartz, le silicium sera peu soluble en climat tempéré et sec et soluble en milieu chaud et humide. Sous l'effet de l'altération, l'aluminium se combine avec les hydroxydes pour former de la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ insoluble. Les autres composants K, Na et Ca sont solubles dans l'eau. Le feldspath initial est détruit et donne naissance à des argiles : illite, smectite ou kaolinite, selon les conditions de drainage et de lessivage du milieu.

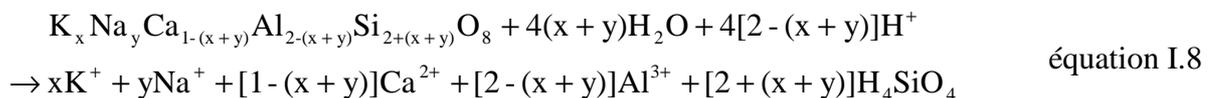
Une échelle d'altération est constatée chez les feldspaths. Les feldspaths de potassium sont plus résistants que les plagioclases. Chez les plagioclases même, l'albite (Na) est plus résistante à l'altération que l'anorthite (Ca).

La vitesse de dissolution des feldspaths v en milieu aqueux s'exprime ainsi [46] :

$$v = k [\text{H}^+]^n \quad \text{équation I.7}$$

où k est la constante de vitesse ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) et n une constante empirique. Elle est dépendante du pH, comme le montre la Figure I.17, où une courbe en cloche est obtenue. La vitesse est minimale à des pH compris entre 4 et 6. La dépendance de la vitesse de dissolution au pH provient du fait que les ions hydroxyde s'adsorbent à la surface du substrat.

Comme il est constaté sur la Figure I.17, l'altération des feldspaths est accrue en milieu acide. En effet, les protons H^+ vont remplacer les espèces K, Na et Ca, ce qui favorise davantage la solubilité. Une étude a montré qu'après traitement avec de l'acide chlorhydrique dosé à différentes concentrations, l'élément aluminium était plus prépondérant que le silicium [47]. La dissolution des feldspaths en milieu acide s'écrit [48] :



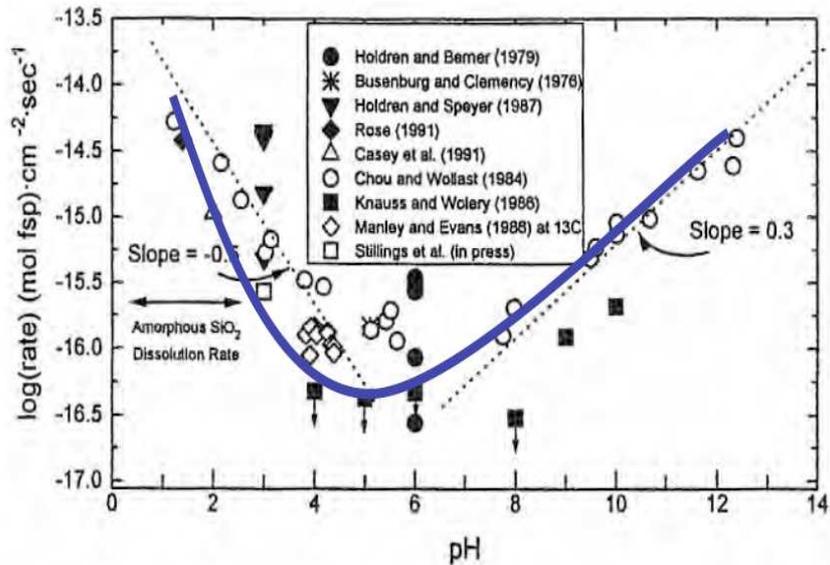


Figure I.17 – Altération des feldspaths plagioclases : vitesse de dissolution en fonction du pH de la solution [49].

Les micas sont aussi des aluminosilicates de formule $K(Mg,Fe,Al_2)(AlSi_3O_{10})(OH)_2$. Comme pour les feldspaths, le silicium sous forme H_4SiO_4 est peu altéré. Seuls les composés K, Mg ou Fe sont solubles dans l'eau. La réaction d'hydrolyse conduit à la formation d'argiles : illite, puis kaolinite ou smectite selon les conditions de drainage du milieu.

Le calcaire, roche sédimentaire, est largement constitué des éléments calcium et carbonate. Lorsqu'il ne contient que ces deux éléments, il est appelé calcaire « franc ». Quand il contient du silicium, il est dit calcaire « siliceux ». Au contact de l'eau pure, le calcaire ne réagit pas. C'est en présence d'eau riche en CO_2 que le calcaire se dissout pour former du bicarbonate de calcium soluble :



La dissolution est favorisée à pH acide. La réaction de dissolution s'écrit [50] :



Les éléments K, Na Ca et Si sont solubles dans l'eau. La classification de Goldschmidt (cf. Figure I.18) recense les éléments solubles et insolubles en fonction de leur taille et de leur charge :

- ❖ les gros ions peu chargés (K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , ...) sont solubles,
- ❖ les petits éléments Si, S, P très chargés s'associent à l'élément oxygène pour former des oxyanions solubles,
- ❖ les éléments de taille et de charge moyenne (Fe^{3+} , Al^{3+}) se combinent avec les hydroxydes pour former des composés insolubles.

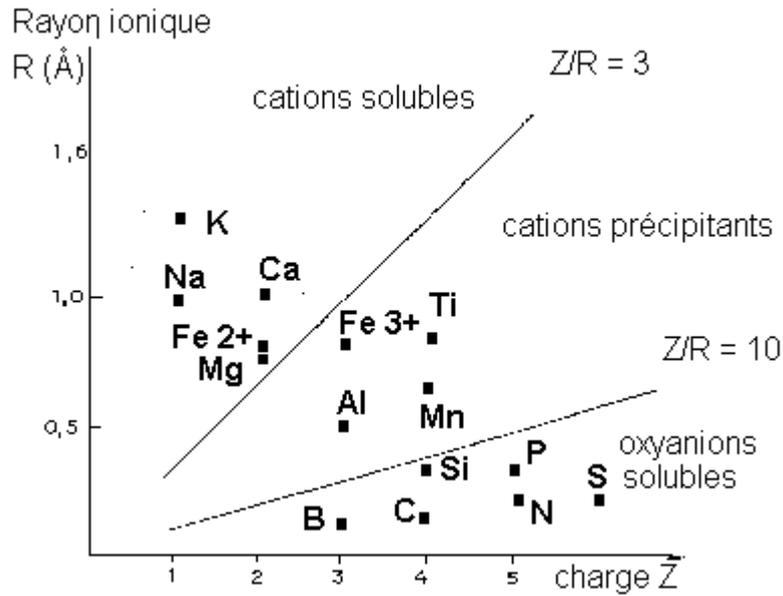


Figure I.18 – Classification de Goldschmidt [44].

La dissolution minérale peut être décrite par deux mécanismes : la diffusion à travers une couche d'altération et la réaction contrôlée en surface. La diffusion implique l'échange ionique entre les ions H^+ et les espèces alcaline du minéral (K, Na, Mg, Ca), le remplacement d'un de ces éléments par H^+ et le relargage des espèces alcalines en solution (cf. Figure I.19). Ces étapes conduisent à la formation d'une couche d'altération riche en éléments non solubles (Si, O,...) et une modification du pH de la solution (diminution ou remontée de pH). La cinétique de dissolution du minéral dépend de l'épaisseur de la couche altérée.

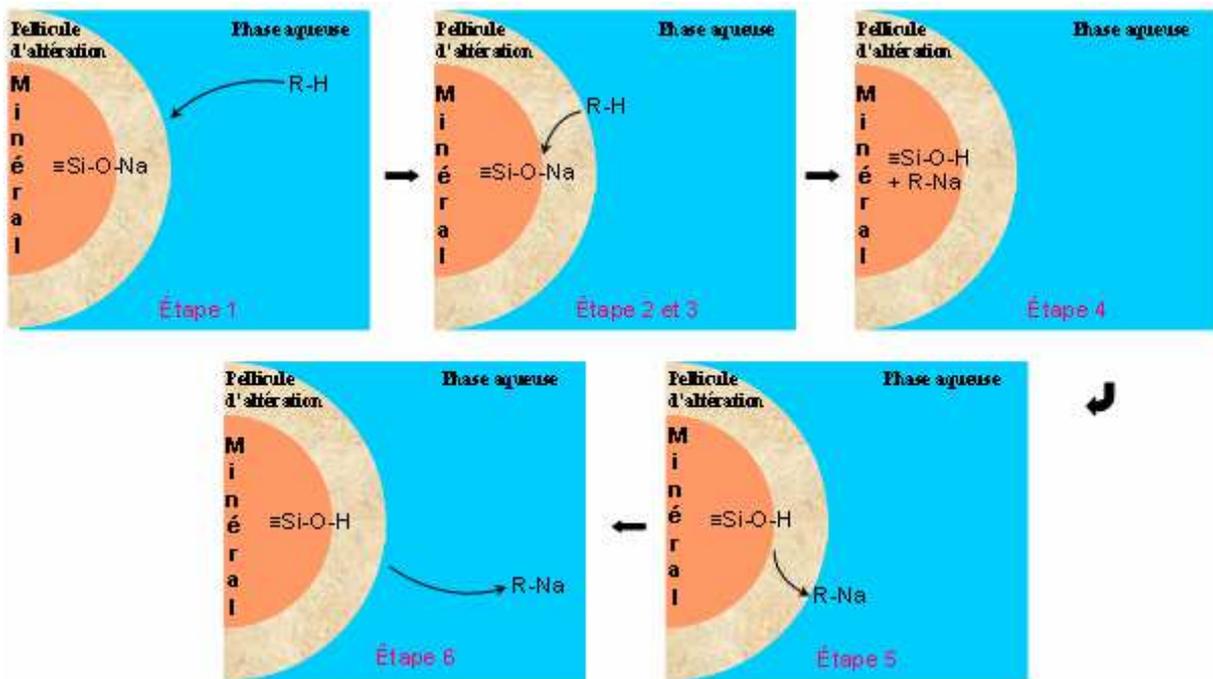


Figure I.19 – Étapes de la dissolution d'un minéral : cas d'un échange Na^+/H^+ [51].

Le modèle de dissolution par réaction en surface stipule que la dissolution se produit sur des sites spécifiques de la surface [52,53]. Il s'agit plus particulièrement de sites présentant des dislocations, caractérisés via le modèle TLK (Terrace, Ledge, Kink). La surface présente des zones planes (les « terrasses »), des marches et des décrochements (cf. Figure I.20). Les marches et décrochements sont les sites les plus réactifs car l'énergie de surface y est élevée.

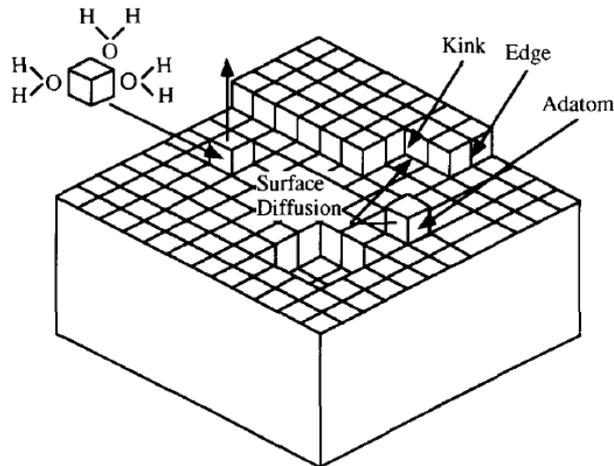


Figure I.20 – Modèle TLK pour un cristal [52].

Lors de la dissolution, les ions sont d'abord transportés, puis il y a échange ionique avec les sites spécifiques. La dissolution révèle ces défauts sous la forme de « trous » plus communément appelés etch pits (cf. Figure I.21). Il a été observé la formation de ces etch pits à la surface de particules solides pendant un temps d'altération donné en phase aqueuse. Des travaux relatent l'observation d'un tel phénomène au moyen de techniques telles que la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) [52] ou la microscopie à force atomique (AFM) [54–56].

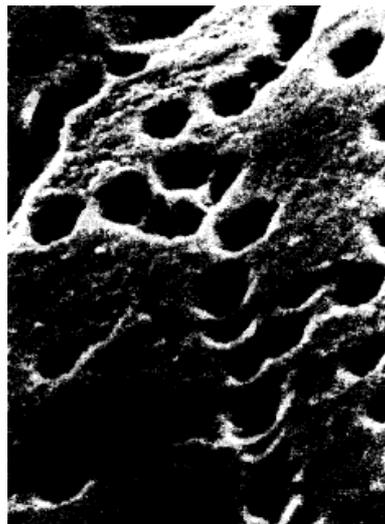


Figure I.21 – Formation d'etch pits à la surface d'un gneiss altéré [52].

Les principaux paramètres influant la vitesse de dissolution sont le pH et la température de la solution [46,57], le rapport liquide/solide [55], les compositions chimiques de la solution et du

minéral, la taille du minéral, la présence d'acides organiques et de ligands [58] et la composition de l'air ambiant, lorsque la dissolution se produit en système ouvert [58]. C'est pour cette raison que, pour un même minéral, différentes valeurs de vitesse de dissolution peuvent être trouvées dans la littérature.

Lors de l'altération, le réseau cristallin du minéral de départ peut également évoluer. S'il est détruit, il s'agit alors de néoformation. Il reste intact dans le cas des feldspaths. D'autres travaux ont mis en évidence la formation de minéraux argileux pendant la dissolution, comme cela a été observé chez les micas à pH légèrement acide [59], ou lors de la dissolution du gneiss dans l'eau distillée [60]. Enfin, il est possible que la surface spécifique du minéral soit également modifiée après hydrolyse. En effet, comme en témoignent quelques travaux [61,62], la surface spécifique minérale diminue après dissolution car la dissolution a lieu préférentiellement sur les particules fines.

I.3.1.2. Phénomène d'altération des roches utilisées dans les pratiques routières

La question de la réactivité minérale en phase aqueuse a suscité un grand intérêt de la part des professionnels de l'industrie routière depuis qu'il a été démontré que le contact phase aqueuse d'émulsion/substrat minéral était un paramètre clé dans la rupture des émulsions de bitume. Les premiers travaux en la matière publiés dans la littérature ont consisté en la mesure au cours du temps du pH d'une phase aqueuse contenant de l'acide et une diamine lorsque celle-ci est mise en contact avec des granulats [32]. Il a été mis en évidence une remontée de pH de la phase aqueuse, passant d'un pH initial de 2 à un pH de 6 en 40 minutes. Une autre étude intéressante [63] a montré que la présence de poussières sur les granulats avait une influence sur la remontée de pH. Mais d'après cette même étude, c'est la présence de fillers calcaires en petite quantité qui a conduit à une rupture rapide de l'émulsion. Les auteurs ont modélisé la remontée de pH de ces fillers en considérant une loi cinétique d'ordre 1 et ont mis en évidence une évolution linéaire de la remontée de pH et une bonne corrélation entre le modèle et les résultats expérimentaux.

D'autres travaux ont été réalisés dans le cadre du projet européen OPTTEL (OPTimisation des Emulsions cationiques à rupture Lente pour la construction et la maintenance des chaussées) mené de 1996 à 1999 [1]. Ce projet avait pour but de mieux asseoir la compréhension des mécanismes de rupture des émulsions, des paramètres influant la rupture et la formulation d'enrobés à l'émulsion. Pour rendre compte d'abord de la réactivité minérale en phase aqueuse, 14 fillers de nature pétrographique différente ont été testés en termes de remontée de pH et de spectroscopie d'absorption atomique pour doser les ions relargués lors de l'attaque d'une phase acide. Les essais ont permis de classer les matériaux selon leur réactivité (cf. Figure I.22) : les fillers non réactifs, pour lesquels le pH variait faiblement au cours de la mesure, les fillers moyennement réactifs, où le pH variait d'une à deux unités, et les fillers réactifs.

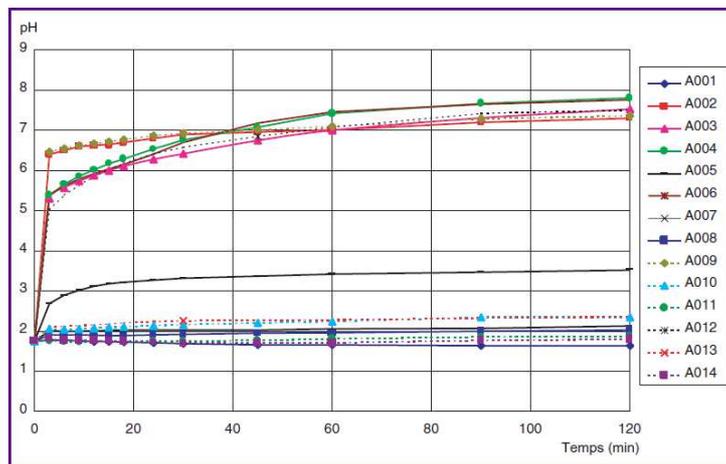


Figure I.22 – Remontée de pH pour 14 fillers de nature pétrographique différente [50].

Les essais de spectroscopie ont révélé le relargage d'ions calcium en majorité, mais aussi des ions potassium pour les fillers siliceux.

Enfin, des essais de remontée de pH de fillers en contact avec une même émulsion de bitume cationique ont montré une différence de l'ordre d'une à deux unités de pH avec les mêmes essais en présence d'une phase acide.

Une étude plus récente [64] s'est concentrée sur la réactivité en phase aqueuse des agrégats d'enrobés. Elle a montré que la remontée de pH était la même que celle des granulats d'origine, par conséquent le bitume vieilli présent à la surface des granulats n'affecte pas la remontée de pH.

I.3.1.3. Synthèse sur le phénomène d'altération des minéraux

Toutes les études menées sur l'altération des roches d'un point de vue géologique concernent de longues périodes (quelques semaines à quelques mois). En effet, l'altération est un processus lent pour lequel la cinétique de dissolution des minéraux dépend beaucoup des paramètres expérimentaux. Pour revenir à la problématique des enrobés à l'émulsion, les processus de contact phase aqueuse d'émulsion/matière minérale s'étendent sur des temps bien plus courts que ceux considérés dans le domaine de la géologie. Aucune information n'a été relevée dans la littérature sur la cinétique ou sur les conséquences morphologiques de l'altération sur les minéraux pour de tels temps. De plus, les rapports solide/liquide impliqués sont différents de ceux considérés par les géologues. Il est donc important d'obtenir des informations sur la cinétique d'altération pour les temps courts représentatifs des temps de contact émulsion/substrat minéral.

I.3.2. Interaction émulsifiant/substrat minéral

Les interactions tensioactif/substrat ont fait l'objet de nombreuses études au cours de ces dernières décennies. Les champs d'application les plus concernés sont la flottation des minerais, la récupération améliorée du pétrole, la détergence, les peintures et les procédés de dispersion/floculation [65]. L'objectif principal de ces travaux était d'identifier les mécanismes d'adsorption d'un tensioactif, quel qu'il soit (ionique, non ionique, amphotère) sur un substrat, chargé positivement ou négativement en surface. Les premiers travaux sur l'adsorption se sont

basés sur des approches électroniques du système tensioactif/substrat. Un des premiers modèles développés était le modèle de double couche diffuse de Gouy-Chapman [66,67]. Le substrat y est considéré comme une couche de surface bidimensionnelle et le tensioactif en solution comme une couche diffuse, caractérisée par son épaisseur, effectuant des interactions électrostatiques avec la couche de substrat. Le modèle tient compte de plusieurs hypothèses :

- ❖ la solution aqueuse est considérée comme un milieu homogène de constante diélectrique donnée,
- ❖ la surface du substrat est énergétiquement homogène, c'est-à-dire que l'énergie de surface du substrat est identique en tout point,
- ❖ les espèces ioniques en solution sont des charges ponctuelles et ne s'adsorbent qu'au travers de la couche diffuse [67].

Il s'est avéré que ce modèle comportait quelques limites :

- ❖ expérimentalement, la constante diélectrique varie en même temps que le champ électrique,
- ❖ l'hypothèse de charges ponctuelles implique d'atteindre des concentrations extrêmes en tensioactif [67].

D'autres modèles « électroniques » ont donc été proposés pour résoudre ces limites, comme le modèle de Stern et le modèle de la triple couche.

A la différence du modèle de la couche diffuse, le modèle de Stern permet de distinguer la couche de Stern, compacte, contenant les contre-ions solvatés ou non, et la couche diffuse. Cependant, la couche de Stern ne différencie pas les ions liés chimiquement à la surface (ions chimisorbés) des ions liés à la surface par interaction électrostatique (ions physisorbés) [66]. Le modèle de la triple couche a donc été proposé. Ce modèle stipule qu'à l'interface solide/solution, il existe trois couches :

- ❖ la première comprend les ions chimisorbés partiellement ou complètement désolvatés,
- ❖ la seconde contient les ions physisorbés solvatés,
- ❖ la troisième correspond à la couche diffuse des précédents modèles.

De nouveaux modèles considérant les interactions latérales des tensioactifs ont été validés. Ils s'appuient sur des approches thermodynamiques. A la différence des modèles électriques, ils tiennent compte des interactions chaîne-chaîne du tensioactif. Quelques-uns de ces modèles sont détaillés dans la section suivante.

I.3.2.1. Théorie sur l'adsorption de tensioactif à la surface d'un substrat chargé : approches thermodynamiques

L'adsorption thermodynamique dans les systèmes liquide-liquide, solide-liquide ou solide-gaz a fait l'objet de nombreuses études. La première d'entre elles, menée par I. Langmuir en 1918, traite du cas de molécules de gaz sur les substrats solides. Langmuir proposa un modèle d'adsorption avec quelques hypothèses simples [68] :

- ❖ la surface du substrat est supposée plane. Cela induit que tous les sites d'adsorption sont équivalents,
- ❖ les molécules adsorbées forment une monocouche,
- ❖ les sites d'adsorption n'accueillent qu'une seule molécule, dans le cas contraire, ils restent vides,
- ❖ il n'existe pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Le modèle stipule que, à température et pression données, le taux de recouvrement τ des molécules gazeuses est exprimé en fonction de la pression partielle du gaz [69] :

$$\tau = \frac{\lambda P}{1 + \lambda P} \quad \text{équation I.11}$$

où λ est la constante de Langmuir, correspondant au rapport de la constante d'adsorption k_1 sur la constante de désorption k_{-1} .

Pour des molécules d'un composé dans une phase liquide, l'équation I.11 devient :

$$\tau = \frac{\lambda K}{1 + \lambda K} \quad \text{équation I.12}$$

où K est la concentration du composé [70].

Toutefois, ce modèle ne tient pas compte de la rugosité et autres inhomogénéités de la surface du substrat. De plus, il est supposé que l'adsorption est de type monocouche, alors qu'il est possible que plusieurs couches se forment. De nouveaux modèles ont par la suite été proposés, dérivant plus ou moins de l'approche de Langmuir : isotherme de Freundlich, isotherme de Temkin, théorie de Brunauer, Emmett, Teller (BET),...

D'autres approches thermodynamiques ont été adoptées pour définir l'adsorption d'un tensioactif sur un substrat. Au début du processus d'adsorption, les molécules de tensioactif se dirigent vers l'interface eau/substrat. Puisque la surface est chargée, la tête polaire du tensioactif est adsorbée sur la surface, tandis que la queue hydrophobe reste en phase aqueuse. La densité d'adsorption Γ s'écrit :

$$\Gamma = l C \exp(-\Delta G_{\text{ads}}/RT) \quad \text{équation I.13}$$

avec l la longueur de chaîne du tensioactif, C la concentration du tensioactif en solution, ΔG_{ads} l'énergie libre d'adsorption, R la constante des gaz parfaits et T la température considérée.

Thermodynamiquement, l'énergie libre d'adsorption ΔG_{ads} résulte de plusieurs contributions d'énergie :

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta G_{\text{elec}} + \Delta G_{\text{chem}} + \Delta G_{\text{C-C}} + \Delta G_{\text{C-S}} + \Delta G_{\text{H}} + \Delta G_{\text{H}_2\text{O}} + \dots \quad \text{équation I.14}$$

où ΔG_{elec} est l'énergie libre due aux interactions électrostatiques entre les tensioactifs ioniques et les charges de la surface solide, ΔG_{chem} est l'énergie liée aux interactions chimiques, comme la formation d'une liaison covalente entre les molécules de tensioactif et la surface minérale, $\Delta G_{\text{C-C}}$ est l'énergie d'interaction chaîne-chaîne des tensioactifs, $\Delta G_{\text{C-S}}$ représente l'énergie d'interaction entre les chaînes hydrophobes du tensioactif et les sites hydrophobes de la surface du substrat, ΔG_{H} correspond à l'énergie liée aux liaisons hydrogène et $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$ est l'énergie de désolvation [71].

L'adsorption dépend donc de nombreux paramètres inhérents au tensioactif et au substrat et des interactions possibles entre eux.

Plusieurs modèles d'adsorption sont recensés dans la littérature. L'un des plus répandus, faisant appel au concept d'hémimicelles a été proposé par Gaudin et Fuerstenau en 1955. Lorsque l'évolution de la densité d'adsorption en fonction de la concentration en tensioactifs est tracée en échelle log-log, quatre régions sont distinguées (cf. Figure I.23) :

- ❖ la première région (faible concentration en tensioactifs) correspond à l'adsorption de molécules individuelles de tensioactif par interaction électrostatique,
- ❖ la seconde, pour laquelle la densité d'adsorption augmente fortement, représente l'adsorption favorisée à la fois par l'attraction électrostatique et par les fortes interactions chaîne-chaîne des tensioactifs. Les hémimicelles, qui sont des structures agrégées de tensioactifs à la surface du substrat, se forment, rendant la surface du substrat hydrophobe,
- ❖ la troisième région correspond aux interactions chaîne-chaîne et à la répulsion électrostatique engendrée par l'égalité de charges entre la surface minérale et les molécules de tensioactifs,
- ❖ la dernière région correspond à une stabilisation de l'adsorption pour une concentration en tensioactifs de l'ordre de la concentration micellaire critique (CMC). A la CMC, la surface du substrat est recouverte de tensioactifs et des micelles se forment en solution et la charge de surface est neutralisée. Les molécules de tensioactifs s'adsorbent sur la première couche de tensioactifs déjà formée par orientation inverse, les têtes polaires dirigées vers la phase aqueuse confèrent au système un caractère hydrophile [71–73].

Il existe d'autres modèles plus ou moins différents de celui de Gaudin et Fuerstenau (cf. Figure I.23). Par exemple, le modèle bicouche stipule que les tensioactifs, associés en bicouche, s'adsorbent à la surface à concentration faible en tensioactifs dès la région II. Les structures formées à la surface sont plus connues sous le nom d'ad-micelles. Dans un autre modèle, les molécules de tensioactifs s'agrègent en micelles avant de s'adsorber [72].

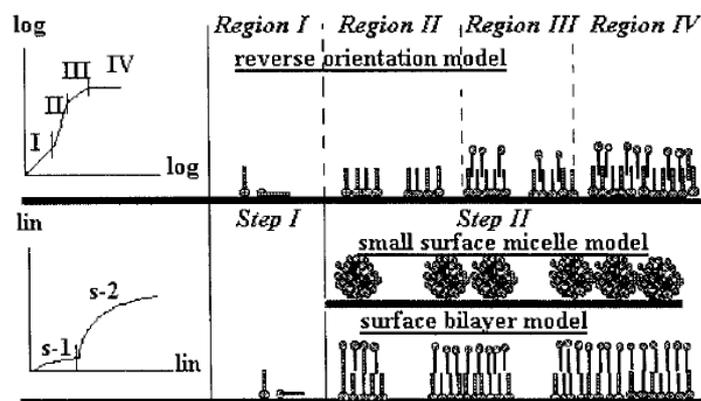


Figure I.23 – Isothermes d'adsorption (densité d'adsorption en fonction de la concentration en tensioactifs) à la surface d'un substrat : modèle quatre régions, modèle bicouche et modèle des micelles en surface [72].

Dans les années 1960, Cases et Mutaftschiev développent le modèle de la condensation bidimensionnelle, qui tient compte aussi bien des énergies potentielles normales et latérales du système que de l'hétérogénéité énergétique de surface. Le modèle stipule que l'adsorption se produit de manière hiérarchique. Le recouvrement en surface de tensioactif s'effectue d'abord dans les domaines homogènes de haute énergie, puis dans les domaines de plus faible énergie [74]. Ce phénomène est mis en évidence dans la Figure I.24, courbe I, dans laquelle l'évolution du taux de recouvrement de la surface est représentée en fonction de la concentration à l'équilibre du tensioactif. Les marches correspondent au remplissage des sites homogènes d'adsorption lorsque la concentration à l'équilibre du tensioactif augmente. Lorsque la surface du substrat est très hétérogène, la courbe obtenue est continue (cf. Figure I.24, courbe II), la pente de l'isotherme est indépendante de la longueur de la chaîne hydrophobe du tensioactif. Une deuxième couche de tensioactif s'ajoute par condensation bidimensionnelle au-dessus de la première couche lorsque celle-ci est remplie. La surface devient hydrophile.

Tous les modèles décrits précédemment considèrent que la liaison tensioactif/substrat est forte. Dans le cas d'interactions faibles, la configuration d'adsorption tensioactif/substrat dépend de la solubilité du substrat, mais aussi de la température d'essai T . En effet, au-dessus d'une température appelée température de Krafft T_{Krafft} , la solubilité du tensioactif augmente et les molécules de tensioactif s'agrègent sous forme de micelles. Ainsi :

- ❖ lorsque $T > T_{Krafft}$, le modèle d'adsorption retenu est la formation de phases à petites dimensions. Pour une concentration en tensioactif inférieure à la CMC, les molécules de tensioactif forment en surface des petits agrégats sphériques dont la taille est équivalente à celle des micelles formées après atteinte de la CMC (cf. Figure I.24, courbe V),
- ❖ lorsque $T < T_{Krafft}$, le type d'adsorption dépend de la solubilité du substrat. Pour des composés comme la calcite, les molécules de tensioactif s'associent en agrégats lamellaires bicouches en surface. Un mode d'adsorption semblable à celui des silicates est retrouvé. Pour des composés solubles comme l'apatite, le

substrat réagit chimiquement au tensioactif : le tensioactif précipite en surface : c'est la théorie de la condensation tridimensionnelle (cf. Figure I.24, courbe VI).

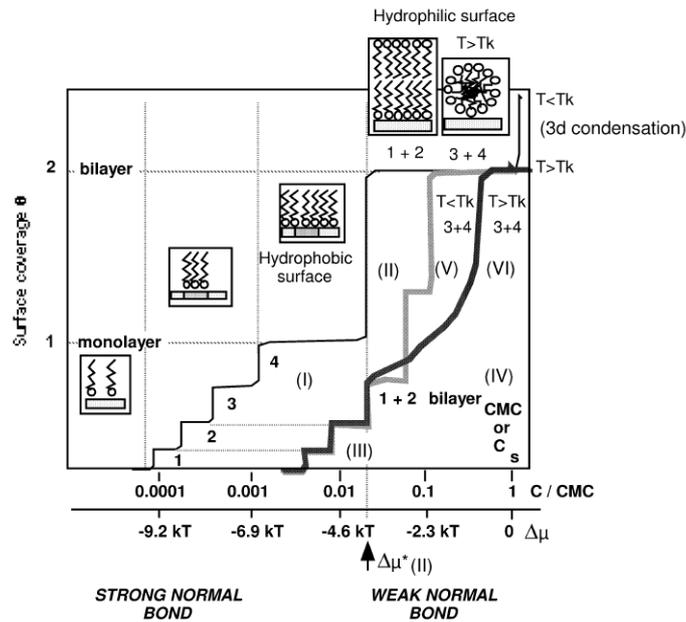


Figure I.24 – Isothermes d’adsorption de tensioactifs sur des surfaces hétérogènes hydrophiles - Théories de la condensation (bidimensionnelle et tridimensionnelle) [74].

I.3.2.2. Cas des systèmes émulsifiant cationique/substrat minéral : application au domaine routier

Les spécialistes du domaine routier ont pris conscience de l’importance des phénomènes d’adsorption émulsifiant/substrat minéral lors de la rupture de l’émulsion de bitume. C’est pour cette raison que des travaux sur les phénomènes d’adsorption émulsifiant/substrat minéral ont émergé ces dernières décennies. Les conclusions de ces études sont issues des théories sur l’adsorption mentionnées dans le paragraphe précédent (cf. I.3.2.1). Par exemple, Opanassenko [75] a mis en évidence l’adsorption d’agrégats d’ammonium quaternaire à la surface de particules fines de granite et de quartz. Rodriguez-Valverde [76] va plus loin en proposant un mécanisme de rupture d’émulsion de bitume à la surface minérale :

- ❖ les molécules libres d’émulsifiant s’adsorbent à la surface par attraction électrostatique ou par échange d’ions, ou par interaction de Van der Waals, si la surface minérale est peu chargée,
- ❖ les micelles d’émulsifiant s’adsorbent en formant des hémimicelles à la surface (théorie de Gaudin et Fuerstenau, cf. I.3.2.1)
- ❖ le bitume finit par s’étaler à la surface après évaporation de l’eau.

I.3.2.3. Formation de composés insolubles à la surface minérale ?

Selon les caractéristiques du tensioactif et les interactions tensioactif/substrat, l’adsorption s’accompagnait de formation d’agrégats de tensioactif en surface. Cela n’est pas sans faire penser à la formation de carbonates et de silicates d’amine qui seraient moteurs de l’adhésivité liant/substrat

minéral (cf. I.2.2). La formation de tels composés suppose une réaction de l'émulsifiant cationique ($\text{pH} < 9$) avec les espèces ioniques du minéral en surface. Or, les silicates sont peu solubles et peu réactifs, ce qui contredirait l'éventuelle création d'un précipité. Pour les composés solides tels que la calcite, il est raisonnablement supposé que la réaction ait lieu, en raison des conditions de pH favorables à la solubilisation. Or, il a été démontré que le recouvrement par le tensioactif à la surface de la calcite augmentait avec la concentration en tensioactif, sans augmenter pour autant la concentration en ions calcium en solution. Ce résultat s'oppose donc à l'hypothèse d'un précipité de type carbonate d'amine. L'adsorption d'amine se ferait de la même manière qu'avec les silicates [65].

I.3.3. Conclusions

Durant l'altération en milieu acide, les éléments composant le substrat minéral sont relargués en solution aqueuse. La dissolution peut également s'accompagner d'une réaction en surface, au cours de laquelle des etch pits ou des composés secondaires peuvent être formés.

Plusieurs modèles d'adsorption de tensioactif à la surface minérale ont été proposés. Dans les modèles thermodynamiques, la conformation du tensioactif évolue en fonction de sa concentration. Plus particulièrement, à concentration supérieure ou égale à la CMC, les micelles de tensioactif se structurent à la surface du substrat sous forme d'agrégats sphériques ou sous forme de bicouche. Par ailleurs, les informations à disposition révèlent qu'il est peu probable que des composés de type carbonate d'amine soient créés ; ce qui est en contradiction avec les éléments théoriques sur l'adhésivité émulsion/substrat minéral (cf. I.2.2).

Après avoir exposé les réactions entre l'acide et le substrat ainsi que l'adsorption d'émulsifiant à la surface minérale, il serait intéressant d'étudier l'étalement et l'adhésion du liant de l'émulsion sur le substrat. Ceci fait l'objet de la section suivante.

I.4. Mouillage et démouillage d'une émulsion de bitume sur le substrat minéral

I.4.1. Pré-requis sur le mouillage : notion d'angle de contact

Lorsqu'une goutte de liquide se pose sur un solide, plusieurs régimes de mouillage peuvent être rencontrés (cf. Figure I.25) :

- ❖ soit le liquide s'étale complètement : le mouillage est alors total (a),
- ❖ soit le liquide mouille partiellement le solide : dans ce cas, la goutte forme une calotte sphérique à l'équilibre sur le solide avec un angle de contact θ (b),
- ❖ soit le liquide ne mouille pas du tout la surface solide : l'angle de contact est dans ce cas proche de 180° (c) [77].



Figure I.25 – Les différents régimes de mouillage. (a) mouillage total, (b) mouillage partiel, (c) mouillage nul. Légende : L – liquide, S – solide, V – vapeur (gaz).

Ces régimes peuvent être différenciés par un paramètre d'étalement S . Celui-ci s'exprime en fonction de la tension interfaciale liquide/vapeur γ_{LV} , de la tension interfaciale solide/vapeur γ_{SV} et de la tension interfaciale liquide/solide γ_{SL} :

$$S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV}) \quad \text{équation I.15}$$

Lorsque $S > 0$, le mouillage est total, quand $S < 0$, il est partiel.

A l'équilibre en mouillage partiel, la somme des forces s'exerçant à la ligne de contact liquide/solide s'annule (cf. Figure I.26) ; ce qui donne l'équation appelée équation de Young :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad \text{équation I.16}$$

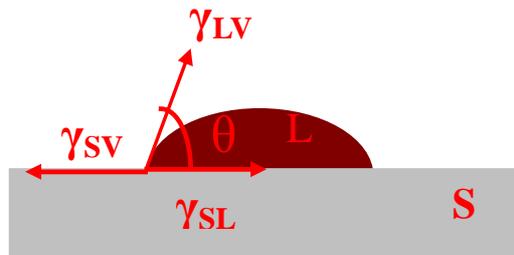


Figure I.26 – Forces interfaciales pour le système liquide/solide.

Cette équation est valable pour des surfaces solides « idéales », c'est-à-dire pour des surfaces planes, rigides, lisses, homogènes chimiquement et non réactives au liquide considéré ; ce qui est rarement le cas des solides rencontrés dans la vie courante. Pour les surfaces « réelles », l'angle de contact observé oscille entre deux valeurs limites appelées angle d'avancée et angle de reculée.

Dans le cas d'une surface solide lisse, mais déformée localement (cf. Figure I.27), l'angle de contact à l'équilibre au point triple Φ_1 n'est plus déterminé par l'équation de Young, mais par l'équation de Smith :

$$\frac{\gamma_{SV}}{\sin \phi_1} = \frac{\gamma_{SL}}{\sin \phi_2} = \frac{\gamma_{LV}}{\sin \phi_3} \quad \text{équation I.17}$$

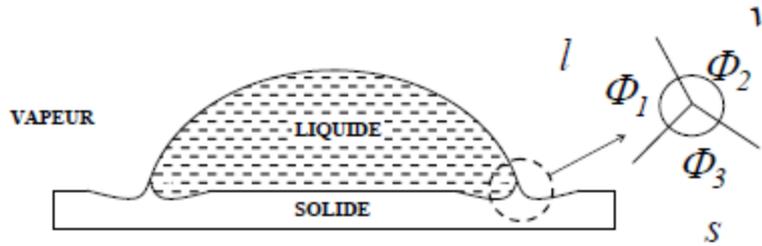


Figure I.27 – Angle de contact Φ_1 au point triple pour un solide déformé localement [78].

I.4.2. Hystérésis de mouillage : angles d'avancée et de reculée

Pour une surface idéale, l'angle de contact statique à l'équilibre est donné par l'équation de Young. Une surface réelle, quant à elle, peut présenter des irrégularités de surface (rugosité, anfractuosités) ou être chimiquement hétérogène. Dans ce cas, l'angle de contact statique peut prendre une multitude de valeurs. Ce phénomène peut être mis en évidence en posant une goutte de liquide sur un solide réel et faire varier le volume de la goutte. Lorsque le volume augmente (en injectant du liquide), l'angle de contact augmente jusqu'à ce que la ligne de contact bouge. La valeur seuil d'angle atteinte avant déplacement de la ligne correspond à l'angle d'avancée θ_a . À l'inverse, si le volume de liquide diminue (par aspiration), l'angle de contact diminue jusqu'à une autre valeur seuil appelée angle de reculée θ_r en-dessous de laquelle la ligne de contact bouge. L'hystérésis de mouillage ($\Delta\theta$) est la différence entre l'angle d'avancée et l'angle de reculée. Elle rend compte des irrégularités de surface et du caractère réel des matériaux étudiés.

Les angles d'avancée/reculée peuvent être mesurés en inclinant le solide d'un certain angle ψ (cf. Figure I.28). L'angle à l'arrière de la goutte correspond à l'angle de reculée, tandis que l'angle au front est l'angle à l'avancée.

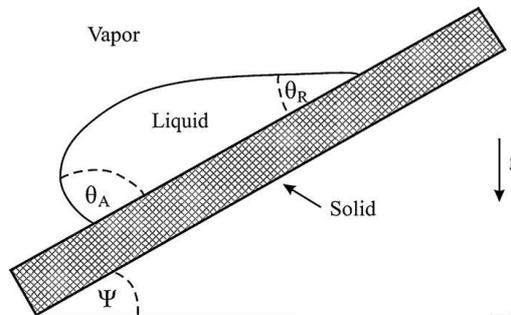


Figure I.28 – Angles d'avancée et de reculée sur un solide incliné [79].

Les facteurs justifiant la création d'une hystérésis de contact sont :

- ❖ la rugosité du substrat solide,
- ❖ l'hétérogénéité chimique du solide,
- ❖ l'effet du volume de goutte de liquide,
- ❖ la réorientation moléculaire,
- ❖ la rigidité hétérogène en surface,
- ❖ la pénétration du liquide dans le solide [80].

Les paramètres rugosité et hétérogénéité chimique sont ceux détaillés dans la section suivante.

I.4.3. Mouillage de substrats texturés

I.4.3.1. Cas des surfaces rugueuses : modèle de Wenzel

Une goutte de liquide sur un substrat solide poli aura un certain angle de contact θ_E à l'équilibre. Sur le même substrat, mais cette fois rugueux, la goutte présentera une autre valeur d'angle de contact θ^* . Le but est de connaître l'impact de la rugosité sur l'évolution de l'angle de contact. La taille de la goutte est considérée comme suffisamment grande devant la taille des aspérités et anfractuosités du substrat.

En se plaçant sur une lame rugueuse (cf. Figure I.29), la ligne de contact va bouger. La variation d'énergie de surface dE s'écrit :

$$dE = r(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) dx + \gamma_{LV} dx \cos \theta^* \quad \text{équation I.18}$$

où dx est le déplacement de la ligne de contact, θ^* est l'angle de contact apparent, et r est le facteur de rugosité, égal au rapport de la surface réelle du solide sur sa surface projetée sur l'axe horizontal. A l'équilibre, $dE = 0$, d'où :

$$\cos \theta^* = r \cos \theta_E \quad \text{équation I.19}$$

C'est la relation de Wenzel. Pour $r = 1$, l'équation de Young est obtenue.

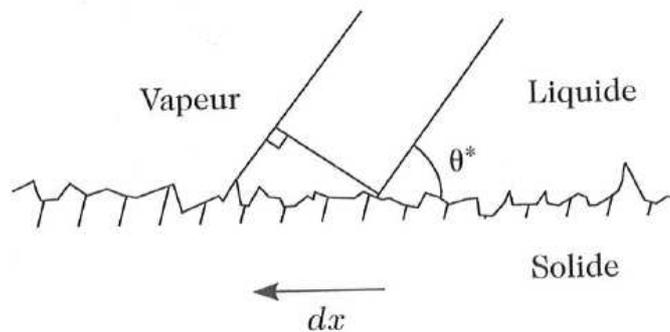


Figure I.29 – Goutte liquide sur un substrat solide rugueux, dx correspond au déplacement de la ligne de contact [77].

Deux cas de figure sont discernés :

- ❖ si $\theta_E < 90^\circ$ avec $r > 1$, $\theta^* < \theta_E$,
- ❖ si $\theta_E > 90^\circ$ avec $r > 1$, $\theta^* > \theta_E$.

Le mouillage sera différent selon que le substrat est hydrophile ($\theta_E < 90^\circ$) ou hydrophobe ($\theta_E > 90^\circ$). La rugosité permet donc d'améliorer ou de freiner le mouillage d'un solide [81].

I.4.3.2. Cas des surfaces chimiquement hétérogènes : modèle de Cassie-Baxter

Une surface plane est maintenant considérée, mais composée de deux phases différentes (cf. Figure I.30), f_1 et f_2 sont les fractions de surface de chaque phase et θ_1 et θ_2 les angles de contact du

liquide sur chacune des phases. La variation d'énergie de surface dE lors du déplacement dx de la goutte s'écrit [77] :

$$dE = f_1 (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})_1 dx + f_2 (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})_2 dx + \gamma_{LV} dx \cos \theta^* \quad \text{équation I.20}$$

A l'équilibre, $dE = 0$, d'où :

$$\cos \theta^* = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad \text{équation I.21}$$

C'est l'équation de Cassie-Baxter. Pour plus de deux phases, l'équation généralisée devient :

$$\cos \theta^* = \sum_{n=1}^N f_n \cos \theta_n \quad \text{équation I.22}$$

Ainsi, l'angle apparent peut prendre de multiples valeurs entre θ_1 et θ_2 .

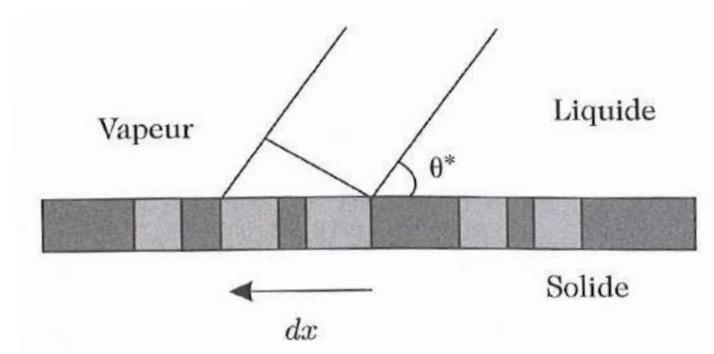


Figure I.30 – Goutte liquide sur un substrat solide hétérogène chimiquement, dx correspond au déplacement de la ligne de contact [77].

I.4.3.3. Cas des surfaces composites

Les surfaces composites sont les surfaces à la fois rugueuses et hétérogènes chimiquement. Deux types de surfaces sont différenciés: les surfaces hydrophiles et les surfaces hydrophobes.

❖ Surfaces hydrophiles

Une goutte est posée sur un substrat hydrophile (angle d'Young $\theta_E < 90^\circ$) de rugosité r composé de deux phases solide et air de fractions Φ_S et $1 - \Phi_S$ respectivement. Le mouillage est considéré comme partiel. L'angle de contact apparent θ^* est trouvé grâce à la relation de Cassie-Baxter :

$$\cos \theta^* = 1 - \phi_s + \phi_s \cos \theta_E \quad \text{équation I.23}$$

L'évolution de l'énergie de surface du solide dE après déplacement dx de la ligne de contact est :

$$dE = (r - \phi_s)(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) dx + (1 - \phi_s) \gamma_{LV} dx \quad \text{équation I.24}$$

A l'équilibre, $dE = 0$; ce qui donne :

$$\cos \theta_E = \frac{1 - \phi_s}{r - \phi_s} = \cos \theta_c \quad \text{équation I.25}$$

θ_c est l'angle critique. Selon la valeur de l'angle d'Young en fonction de θ_c , le comportement de la goutte va être différent (cf. Figure I.31) :

- ❖ si $\theta_c < \theta_E < 90^\circ$: le solide n'est pas mouillé en front de goutte et le mouillage est régi selon l'équation de Wenzel,
- ❖ si $\theta_E < \theta_c$: la goutte pénètre dans les anfractuosités du substrat et s'étale sur une surface composite liquide/solide. L'équation de Wenzel n'est alors plus valable.

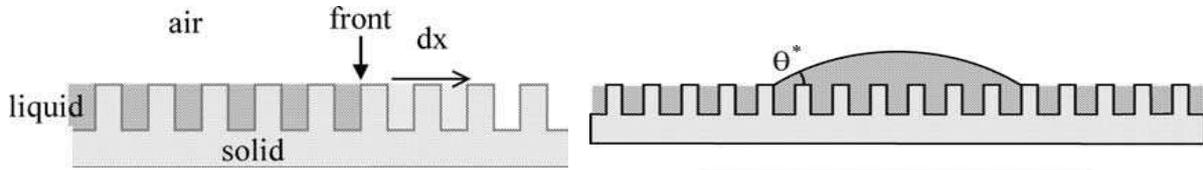


Figure I.31 – Goutte de liquide posée sur un substrat composite hydrophile. Goutte pénétrant dans les anfractuosités du solide (à gauche), goutte s'étalant sur une surface composite liquide/solide (à droite) [82].

❖ Surfaces hydrophobes

Comme précédemment, une goutte de liquide est posée sur une surface rugueuse composée de phases solide et air (de fractions Φ_S et $1 - \Phi_S$), mais hydrophobe (cf. Figure I.32). Dans cette configuration, l'air est piégé dans les anfractuosités de la surface. Le liquide ne mouille pas ces anfractuosités, si bien qu'un système composite liquide-solide-air est obtenu. La ligne de contact peut être « clouée » à la surface par les coins formant les rugosités, d'où la facilité pour le liquide de s'enlever.

Puisque la surface est hétérogène chimiquement, l'équation de Cassie-Baxter peut s'appliquer pour trouver l'angle de contact apparent [77] :

$$\cos \theta^* = -1 + \phi_S (\cos \theta_E + 1) \quad \text{équation I.26}$$

Pour un déplacement dx de la ligne de contact, l'évolution de l'énergie de surface est :

$$dE = (r - \phi_S)(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) dx + (\phi_S - 1) \gamma_{LV} dx \quad \text{équation I.27}$$

A l'équilibre :

$$\cos \theta_E = \frac{\phi_S - 1}{r - \phi_S} = \cos \theta_c \quad \text{équation I.28}$$

Deux cas sont possibles :

- ❖ si $90^\circ < \theta_E < \theta_c$: les poches d'air sont métastables,
- ❖ si $\theta_c < \theta_E < 180^\circ$: les poches d'air sont stables.

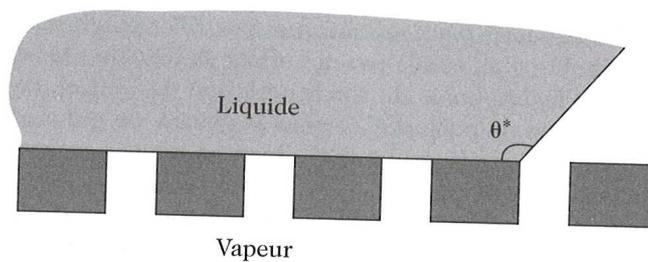


Figure I.32 – Goutte liquide posée sur une surface composite solide/air hydrophobe [77].

I.4.4. Adhésion liquide/solide

Pour enrober des granulats avec de l'émulsion de bitume, le liant doit s'étaler le mieux possible sur le substrat minéral, mais il est également souhaitable qu'il adhère au substrat. Pour qu'une telle adhésion ait lieu, le liquide doit « interagir » avec le solide. Deux types d'interactions d'ordre physico-chimique sont recensés :

- ❖ les interactions polaires, regroupant les liaisons hydrogène, électrostatiques, acide-base,
- ❖ les interactions dispersives, liées aux interactions de Van der Waals (Keesom, Debye, London).

Pour des composés minéraux riches en oxygène, comme les silicates, les interactions dominantes sont les liaisons hydrogène. Il a été montré que les interactions polaires sont responsables de l'adhésion, bien que d'autres travaux mentionnent que l'adhésion est gouvernée par les interactions de type Van der Waals [83].

Généralement, l'adhésion solide/liquide est qualifiée au moyen du travail d'adhésion W_{SL} . Ce paramètre dépend des tensions interfaciales liquide/vapeur γ_{LV} , solide/vapeur γ_{SV} et solide/liquide γ_{SL} :

$$W_{adh} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad \text{équation I.29}$$

Le travail d'adhésion indique si l'adhésion liquide/solide est énergétiquement favorable ou non. La tension interfaciale solide/liquide γ_{SL} traduit quant à elle l'efficacité d'une liaison solide/liquide.

Souvent, l'expression du travail d'adhésion est séparée en deux composantes traduisant le type d'interactions mises en jeu :

$$W_{adh} = W_{SL}^P + W_{SL}^D \quad \text{équation I.30}$$

W_{SL}^P est la composante polaire du travail d'adhésion, W_{SL}^D est la composante dispersive.

Un autre paramètre intéressant pour rendre compte de l'adhésion liquide/solide est le paramètre d'interaction ϕ . Il est défini par l'équation de Good et Girifalco :

$$\phi = \frac{W_{adh}}{(W_{CS} W_{CL})^{0,5}} \quad \text{équation I.31}$$

W_{CS} et W_{CL} sont les énergies de cohésion du solide et du liquide respectivement. Une valeur de ϕ proche de 1 signifie qu'il y aura rupture sur le liquide ou sur le substrat, une valeur de ϕ très inférieure à 1 traduira une rupture à l'interface liquide/solide [84].

I.4.5. Conclusions

Pour une surface idéale, il est possible de prédire grâce à l'équation de Young l'angle de contact d'un liquide sur un solide. Pour une surface réelle, le régime de mouillage est moins prévisible. La rugosité permet d'améliorer le mouillage ou au contraire de le défavoriser. L'hétérogénéité chimique a également un impact non négligeable sur l'évolution de l'angle de contact. Il est également possible de qualifier l'adhésion liquide/solide en calculant le travail

d'adhésion, dépendant des tensions superficielles de chaque phase ainsi que de la tension interfaciale liquide/solide.

Il était important de développer les concepts généraux de mouillage sur des substrats rugueux et chimiquement hétérogènes, dans la mesure où les granulats et les agrégats d'enrobés présentent ces caractéristiques. Ces considérations vont servir dans le cas de la thèse à mieux appréhender le mouillage d'une émulsion de bitume sur des substrats minéraux. Il ne faut pas non plus négliger le fait que les granulats et/ou agrégats peuvent potentiellement présenter des particules fines en surface, si bien que le cas de figure sera celui d'une surface composite à trois phases. Par ailleurs, il faut garder à l'esprit que les modèles de mouillage décrits précédemment sont valables pour un liquide, alors que l'émulsion de bitume est une dispersion de deux phases. Il faut envisager que ces modèles peuvent ne pas s'appliquer pour l'émulsion.

Conclusions de l'étude bibliographique

L'obtention d'un matériau à l'émulsion adéquat pour utilisation en couche de roulement ou en couche de base dépend fortement des phénomènes physico-chimiques se produisant à l'interface émulsion/substrat minéral, plus particulièrement :

- ❖ des réactions acido-basiques entre l'acide de l'émulsion et le substrat,
- ❖ de l'adsorption de l'émulsifiant à la surface minérale,
- ❖ du contact émulsion/substrat d'un point de vue thermodynamique, en considérant la mouillabilité et l'adhésion de l'émulsion sur le substrat.

Si les mécanismes sont globalement connus, des questions restent en suspens :

- ❖ quelle est la cinétique de remontée de pH pour un granulat et une émulsion donnés ?
- ❖ les études géochimiques ont montré que la réaction de dissolution entraîne parfois des modifications morphologiques et structurales du substrat minéral. Qu'en est-il lors de la remontée de pH sur des temps courts ? S'il y a une modification, quelles conséquences sur l'enrobage du substrat ?
- ❖ comment se produit l'adsorption d'un émulsifiant cationique pour une concentration supérieure à sa CMC, c'est-à-dire à une concentration usuelle des pratiques routières ?
- ❖ comment est le mouillage d'un substrat minéral par une émulsion de bitume ? Quels paramètres sont influents sur le mouillage ?

Les éléments bibliographiques à disposition serviront dans un premier temps à commencer l'étude de formulation des matériaux à l'émulsion pour une réalisation à grande échelle (chantier expérimental). Avant de détailler la démarche adoptée, il convient de faire un état de l'art sur ces matériaux.

II. Matériaux à l'émulsion : propriétés mécaniques, démarche théorique et expérimentale de formulation – Application aux Bétons Bitumineux à l'Emulsion

Le chapitre I était focalisé sur les caractéristiques des constituants des matériaux à l'émulsion : matière minérale et émulsion de bitume, ainsi que sur les phénomènes physico-chimiques se produisant à l'interface émulsion/substrat minéral. Le chapitre II est consacré au matériau à l'émulsion, mais d'un point de vue macroscopique. La formulation d'un tel matériau est beaucoup plus complexe que celle d'un enrobé à chaud, ceci en raison de la présence d'eau dans l'émulsion qui retarde le recouvrement des propriétés mécaniques du matériau. De plus, il n'existe pas de méthode universelle de formulation d'enrobés à l'émulsion.

Dans cette thèse, l'intérêt est de pouvoir proposer une méthode de formulation d'enrobé à l'émulsion valable pour des matériaux contenant ou non des agrégats d'enrobés, de formuler un enrobé sur site réel et de suivre l'évolution des propriétés mécaniques de cet enrobé au cours d'un temps suffisamment long (de un à deux ans). Différentes étapes de formulation, au cours desquelles il a fallu travailler à différentes échelles, ont été nécessaires avant de pouvoir fabriquer l'enrobé à l'émulsion sur chantier.

Ce chapitre présente dans un premier temps les différents matériaux à l'émulsion existant en milieu industriel. L'intérêt est davantage porté sur les Bétons Bitumineux à l'Emulsion (BBE), utilisés en couche de roulement. Dans un second temps, les principales propriétés mécaniques des matériaux à l'émulsion comme la compacité, la tenue à l'eau et la rigidité, sont décrites. Dans un troisième temps, la démarche « théorique » de formulation d'un matériau à l'émulsion est développée. La dernière partie de ce chapitre est dédiée à la démarche expérimentale adoptée dans cette thèse pour fabriquer des BBE avec et sans agrégats d'enrobés, de l'échelle de la paillasse au chantier. Plus particulièrement, les matériaux utilisés durant cette étude, les méthodes de caractérisation des enrobés et les outils de la formulation sont détaillés ; les résultats relatifs aux propriétés des mélanges sont discutés. Enfin, le recensement des inconvénients et lacunes liés à la démarche de formulation permet de façon claire de poser la problématique de la thèse.

II.1. Recensement des matériaux à l'émulsion de bitume

Les enrobés à l'émulsion peuvent être employés pour diverses applications :

- ❖ dans les travaux d'entretien, ils servent à réparer les défauts plus ou moins importants de la chaussée : nids-de-poule, déflachages, orniérage, ..., à anticiper d'éventuels défauts en appliquant une couche protectrice en surface ou à renforcer des structures existantes,
- ❖ dans les travaux de rénovation de chaussées,

- ❖ dans la construction de nouvelles routes, en couche d'assise ou en couche de roulement. Ce dernier cas a été étudié dans cette thèse.

Parmi les enrobés à l'émulsion sont recensés :

- ❖ les enrobés non stockables, regroupant les Graves-Emulsion (GE), les Bétons Bitumineux à l'Emulsion (BBE), les enrobés coulés à froid et les coulis bitumineux,
- ❖ les enrobés stockables, comme les enrobés ouverts à l'émulsion.

Dans cette partie, les propriétés importantes des BBE et des GE sont détaillées. Les autres matériaux sont décrits plus succinctement. Enfin, les enduits superficiels d'usure (ESU) sont mentionnés.

II.1.1. Les Bétons Bitumineux à l'Emulsion (BBE)

Les premiers BBE apparaissent dans les années 1970 sous la forme d'enrobés ouverts, c'est-à-dire sans fraction fine (granularité d/D). Depuis les années 1990, des formules de BBE fermées ont été développées et ont trouvé des champs d'application intéressants dans l'entretien routier.

La définition de ces matériaux est donnée dans la norme NF P98-139 [85] sous la nomination « Bétons Bitumineux à Froid (BBF) » : « bétons bitumineux denses non stockables (utilisation dans les 24 heures) préparés à partir de granulats 0/10 ou 0/14, de liant hydrocarboné (émulsion de bitume pur ou modifié), malaxés à froid dans une installation appelée centrale. Ils sont ensuite transportés et mis en œuvre sur la chaussée ».

Cette définition est contestée par les professionnels routiers car elle est incomplète. De plus, les spécifications sur les produits, plus particulièrement sur les pourcentages de vides, ne concordent pas avec les applications en pratique. La terminologie de « Bétons Bitumineux à l'Emulsion » sera donc utilisée.

Les BBE (cf. Figure II.1) sont utilisés en couche de roulement sur 2 à 8 centimètres d'épaisseur pour des trafics faibles à moyen. Contrairement aux GE, il est nécessaire d'obtenir un enrobage complet de toutes les fractions granulaires afin d'éviter les phénomènes d'arrachement et de plumage. Les BBE sont non ou peu stockables. Il existe quelques spécifications sur les granulats (géométrie, propriétés mécaniques). L'émulsion utilisée est de rupture lente ou surstabilisée. Enfin, il est possible de formuler de BBE avec 100 % d'agrégats d'enrobés.



Figure II.1 – BBE lors du compactage.

L'emploi de BBE a de nombreux avantages, comme :

- ❖ une bonne macrotecture favorisant une bonne adhérence avec les pneumatiques des véhicules,
- ❖ une bonne résistance à l'orniérage et au fluage,
- ❖ une bonne résistance aux déformations du support,
- ❖ les avantages des enrobés à l'émulsion : économie d'énergie, bon impact environnemental.

Cependant, les BBE présentent quelques inconvénients :

- ❖ malgré la nécessité d'avoir toutes les fractions enrobées, il n'est pas rare d'observer une adsorption préférentielle de l'émulsion sur les éléments fins. L'enrobage est donc hétérogène ; ce qui ne permet pas d'obtenir l'aspect noir homogène caractéristique de l'enrobé bitumineux neuf,
- ❖ la teneur en émulsion est élevée,
- ❖ une trop grande humidité des granulats et/ou des agrégats d'enrobés a un impact sur l'uniformité de la chaussée.

II.1.2. Autres matériaux à l'émulsion

II.1.2.1. Les matériaux pour couche de base : les Graves-Emulsion (GE)

La première application de Grave-Emulsion, remontant aux années 1950, a été réalisée lors d'un retraitement en place. Pour cette expérience appelée « retread process », une ancienne chaussée secondaire a été scarifiée, puis reprofilée in situ en ajoutant des granulats et de l'émulsion [5]. La technique a ensuite été adaptée pour les fabrications en centrale et pour les routes primaires.

Les Graves-Emulsion sont définies dans la norme XP P98-121 [86] comme des « matériaux préparés à partir d'un mélange d'émulsion de bitume, de granulats et d'eau, dosés et malaxés à froid » :

- ❖ soit dans une installation appelée centrale. Dans ce cas, les Graves-Emulsion sont transportées et mises en œuvre sur chaussées,
- ❖ soit dans un appareil de type malaxeur et finisseur associés, réalisés *in situ*.

Dans la norme, deux types de GE sont distingués :

- ❖ les GE R (pour reprofilage), utilisées pour le reprofilage et les réparations de défauts (déflachages, trous, dégradations dues au gel,...). Ce sont les plus couramment fabriquées,
- ❖ les GE S (structurantes) (cf. Figure II.2), employées pour la construction d'une nouvelle chaussée en couche d'assise ou de liaison ou pour des travaux de renforcement.

Quelques différences d'application existent entre les deux types de GE. Par exemple, les GE S ne sont stockables que pendant quelques jours, tandis que les GE R sont stockables jusqu'à quelques semaines. Les granularités employées, les courbes granulométriques ainsi que les épaisseurs d'application sont également différentes, ce qui conduit à des exigences différentes en termes de formulation et d'application (les Graves-Emulsion de type R ne sont pas soumises aux épreuves de mesure de la compacité et de tenue à l'eau).



Figure II.2 – Grave-Emulsion structurante (GE S).

La particularité des GE est que les fractions fines et sableuses sont préférentiellement enrobées avec l'émulsion, au détriment des gravillons qui ne le sont que partiellement ou alors pas du tout. C'est le mastic formé qui permet la cohésion entre les gros grains. Cependant, il existe des procédés pour lesquels toutes les fractions granulaires sont enrobées (double enrobage ou enrobage séquentiel par exemple, cf. II.3.1).

Les principales propriétés mécaniques des GE sont :

- ❖ une bonne résistance à l'orniérage,
- ❖ une bonne résistance à la fissuration,
- ❖ une bonne résistance aux efforts de traction par flexion,
- ❖ une bonne adaptation aux supports déformables grâce au mastic riche en liant.

II.1.2.2. Les matériaux coulés à froid

Une définition complète des matériaux coulés à froid est fournie dans la norme NF EN 12273 [87] : « revêtements superficiels constitués de mélanges de granulats, d'eau, d'émulsion de

bitume et d'additifs préparés et appliqués sur place (à l'avancement). Les revêtements peuvent comprendre une ou plusieurs couches ». Les matériaux coulés à froid comprennent les coulis bitumineux à froid, pour lesquels la taille des granulats ne dépasse pas 4 millimètres, et les Enrobés Coulés à Froid (ECF), pour lesquels la taille des granulats est plus élevée que pour les coulis.

Les coulis bitumineux sont apparus vers les années 1920. Peu à peu, ils ont été remplacés par les ECF. Ils restent très peu utilisés en France. En revanche, quelques pays en emploient en grande quantité, comme aux Etats-Unis, où ils sont plus connus sous le nom de « slurry seals ».

Les matériaux coulés à froid sont utilisés pour des trafics faibles, en couche de surface, pour des travaux d'entretien de chaussée. Ils servent principalement à imperméabiliser le support. La particularité de ces matériaux est l'utilisation quasi systématique d'un liant polymère dans l'émulsion de bitume.

II.1.2.3. Les enrobés ouverts à l'émulsion

Les enrobés ouverts à l'émulsion sont employés pour réparer des dégradations de type « nid-de-poule » ou déflachage. Ils sont de granularité d/D et l'émulsion est à rupture rapide, avec souvent un bitume fluidifié ou fluxé permettant le stockage des enrobés pendant plusieurs semaines. Ces enrobés sont moins résistants au trafic que les enrobés denses à l'émulsion (BBE et GE).

II.1.2.4. Les Enduits Superficiels d'Usure (ESU)

Les ESU sont utilisés en couche de roulement de faible épaisseur pour imperméabiliser et redonner une rugosité suffisante de la chaussée. Ils sont constitués d'au moins une couche de liant et d'une couche de gravillons. L'émulsion employée pour les ESU est à rupture rapide. Les spécifications de ces matériaux sont inscrites dans la norme NF EN 12271 [88].

II.2. Propriétés mécaniques des matériaux à l'émulsion de bitume

II.2.1. Aptitude au compactage des matériaux à l'émulsion

Une des propriétés intrinsèques d'un matériau bitumineux est sa masse volumique, qui s'exprime en fonction de la masse volumique des constituants (granulats et/ou agrégats, émulsion). Il ne faut pas confondre la masse volumique réelle MVR d'un matériau, qui est la masse volumique sans les vides, et la masse volumique apparente MVA, tenant compte des vides (pores ouverts, interstices). La compacité C d'un matériau bitumineux s'exprime en fonction de MVR et MVA :

$$C = 100 \frac{MVA}{MVR} \quad \text{équation II.1}$$

Le pourcentage de vides du matériau est égal à $100 - C$.

Pour la formulation d'un matériau, les normes recommandent une gamme de compacité à atteindre. Les recompositions granulométriques théoriques sont calibrées pour respecter les exigences en compacité. Pour être le plus proche de la courbe théorique de l'enrobé, le dosage et la granulométrie des différentes fractions granulaires sont importants. L'ajout de sables et de fillers

permet la cohésion de l'enrobé par enchâssement des gros grains, mais aussi le comblement des vides intergranulaires, donc l'augmentation de la compacité. L'introduction d'une trop grande teneur en fillers a un impact négatif sur les propriétés mécaniques finales du mélange, comme par exemple une mauvaise résistance à l'orniérage. Meilleure est la compacité d'un mélange, meilleures sont la rigidité et la résistance à l'orniérage.

L'aptitude au compactage d'un matériau est mesurable selon diverses méthodes. En France, la plus utilisée est l'essai de la Presse à Cisaillement Giratoire (PCG). Pour cet essai, le matériau fraîchement fabriqué est introduit dans une éprouvette. Cette éprouvette subit à la fois une pression verticale en son sommet et des rotations. L'évolution du pourcentage de vides de l'enrobé en fonction du nombre de girations est mesurée. Dans certains systèmes, il est possible de récolter l'eau (eau d'ajout et eau de l'émulsion) extrudée au cours de l'essai [89]. Dans d'autres pays, comme aux Etats-Unis, c'est l'essai Marshall qui fait référence. Pour ce test, la compression est engendrée au moyen de coups portés par une dame de compactage sur les éprouvettes.

II.2.2. Tenue à l'eau des matériaux à l'émulsion

Un bon matériau à l'émulsion doit être capable d'atteindre rapidement ses propriétés mécaniques après le compactage et le mûrissement, mais il doit aussi résister dans le temps aux sollicitations du trafic et aux conditions climatiques particulières, comme la pluie. Si le collage émulsion/substrat minéral est mauvais, l'eau peut s'infiltrer à l'interface et désenrober le substrat. L'affinité émulsion/substrat dépend des paramètres de l'émulsion, tels que la nature du liant, la nature chimique et la teneur en émulsifiant.

L'évaluation de la tenue à l'eau des enrobés consiste le plus souvent en des essais mécaniques, au cours desquels des éprouvettes d'enrobé à l'état sec et humide sont soumises à des sollicitations en traction ou en compression. Le facteur « tenue à l'eau » correspond aux différences de comportement entre éprouvettes sèches et éprouvettes immergées dans l'eau. En France, l'essai Duriez est le plus couramment pratiqué. Son principe sera décrit en partie II.4.2.4.3.

II.2.3. Rigidité des matériaux à l'émulsion

Une chaussée doit être suffisamment rigide pour supporter les charges dues aux passages de poids lourds en minimisant leur transfert à la couche de forme et au sol support. Le rôle fondamental d'une couche d'assise est de disposer d'un couple rigidité/résistance aux forces de compression et de traction assurant une durée de vie maîtrisée de la chaussée. La rigidité d'un matériau dépend de quelques paramètres, comme le type de liant utilisé ou la compacité. En particulier, plus la compacité d'un matériau sera élevée, plus sa rigidité sera élevée.

Expérimentalement, la rigidité d'un matériau est évaluée au moyen d'essais de flexion, de traction ou de compression diamétrale sur des corps d'épreuve dont la forme dépend du type d'essai réalisé. En France, l'essai de module complexe est souvent pratiqué. Pour les matériaux à l'émulsion, il est nécessaire de faire mûrir le corps d'épreuve avant d'effectuer l'essai. En effet, le matériau n'acquiert une certaine rigidité qu'après évacuation quasi-complète de l'eau qu'il contient.

Sans entrer dans le détail de la théorie sur le comportement viscoélastique des matériaux bitumineux, le module complexe d'un matériau est défini comme le rapport de la contrainte sur la déformation, tous deux définis en notation complexe. Ce module se note E^* et s'exprime en MPa. Il s'écrit également $E^* = E_1 + i E_2$, où E_1 et E_2 sont respectivement le module d'élasticité et le module de perte. Pour cet essai de module complexe, l'échantillon sous forme d'éprouvette trapézoïdale ou de barreau prismatique est sollicité en flexion sous contrainte sinusoïdale à différentes températures et à différentes fréquences [2]. Le système mesure la force appliquée, la déformation engendrée par cette sollicitation (en général inférieure à 50×10^{-6}) ainsi que l'angle de phase. Un algorithme permet de remonter aux grandeurs E_1 et E_2 , ainsi qu'à la norme du module complexe $|E^*|$. Plusieurs représentations du module complexe sont possibles et renseignent sur les propriétés du matériau étudié. La représentation d'une courbe maîtresse est généralement employée. Cette courbe est obtenue en superposant toutes les isothermes du matériau sur une seule et même courbe par translation à partir de l'isotherme à 15 °C, généralement prise pour référence.

II.2.4. Autres propriétés mécaniques des matériaux à l'émulsion

II.2.4.1. Orniéage des matériaux à l'émulsion

L'orniéage est la déformation permanente longitudinale d'une chaussée sous l'effet du trafic routier. La manifestation physique de ce phénomène est l'apparition d'un tassement sous forme d'ornière longitudinale dans les bandes de roulement sur la chaussée.

Il existe plusieurs essais d'évaluation de l'orniéage. Dans l'essai réalisé couramment en France, une roue chargée et équipée d'un pneu effectue des passages longitudinaux sous de nombreux cycles à la température de 60 °C. La profondeur d'ornière créée par le passage de la roue est mesurée. Il est noté que les matériaux à l'émulsion sont sensibles aux conditions expérimentales de l'essai d'orniéage. En effet, la température appliquée a tendance à accentuer le phénomène.

II.2.4.2. Résistance en fatigue des matériaux à l'émulsion

Les phénomènes de traction provoqués par le passage des poids lourds sollicitent la base des couches d'assise d'une chaussée, entraînant une accumulation des dégradations qui conduit à la rupture du matériau (fatigue mécanique).

Dans l'essai de fatigue réalisé en France, une éprouvette trapézoïdale subit une sollicitation en flexion sous contrainte sinusoïdale. La force appliquée est mesurée ainsi que le déplacement jusqu'à la rupture du matériau. Une droite de régression représentant le déplacement en fonction du nombre de cycles est tracée. Grâce à cette droite, le paramètre ϵ_6 , qui est la valeur de déformation à la rupture pour 10^6 cycles, est obtenu.

II.3. Formulation des matériaux à l'émulsion de bitume : aspects « théoriques »

Les matériaux à l'émulsion sont fabriqués en mélangeant les granulats et/ou les agrégats d'enrobés à température ambiante, l'émulsion de bitume chauffée au maximum à 40 °C et

éventuellement de l'eau d'apport pour pré-humidifier la matière minérale lorsque son humidité intrinsèque est faible. Les avantages de cette technique sont :

- ❖ gain d'énergie : l'économie en énergie réalisée en enrobage à froid en comparaison à chaud est estimée à environ 30 %,
- ❖ danger réduit pour les travailleurs et les usagers, car aucune fumée d'enrobé n'est engendrée.

Cependant, la formulation des matériaux à l'émulsion est moins représentative que celle des enrobés à chaud car il est difficile de reproduire de manière complètement fiable le procédé de fabrication (l'énergie de malaxage notamment). De plus, les matériaux à l'émulsion présentent un comportement évolutif au cours du temps dû à la présence d'eau dans l'émulsion et à l'ajout d'eau d'apport. Cet inconvénient rend difficile la prédiction du comportement mécanique de ces matériaux.

Dans ce paragraphe, la démarche « théorique » de formulation est décrite, les propriétés recherchées ainsi que la conception des matériaux à l'émulsion, du malaxage à la mise en œuvre.

II.3.1. Démarche de formulation des matériaux à l'émulsion de bitume

La première étape de formulation consiste à définir une recombinaison granulométrique du matériau à fabriquer. Il convient ensuite de fixer une teneur en liant résiduel et en eau totale dans le mélange. Des méthodes empiriques existent pour trouver ces paramètres.

Il est nécessaire de connaître quelques paramètres importants sur les granulats et/ou les agrégats. Avant de chercher la teneur en eau totale optimale du mélange, la teneur en eau des granulats et/ou des agrégats doit être connue. Souvent, les granulats et/ou les agrégats contiennent des fines qu'il faut quantifier avant de reconstituer le squelette granulaire de l'enrobé.

La formulation d'un enrobé dépend aussi des caractéristiques de l'émulsion. Celle-ci doit, en effet, être compatible avec la matière minérale, c'est-à-dire favoriser la cohésion intergranulaire et l'adhésion. D'ailleurs, il est courant dans le domaine routier d'affirmer qu'il existe des couples émulsion/granulats. Le choix de l'émulsifiant et de l'acide de l'émulsion s'avère crucial. Une affinité chimique doit se produire entre les molécules de l'émulsifiant et le substrat minéral pour que le film de liant s'étale. De même qu'avec la matière minérale, il est nécessaire de connaître la teneur en eau de l'émulsion pour déterminer la teneur en eau totale du mélange. Cette approche repose en grande partie sur l'expérience et le tâtonnement, sans beaucoup de considérations physiques.

Pour la fabrication d'un enrobé à l'émulsion, les paramètres de procédé sont également à considérer. Il n'existe pas de méthode commune en France. A l'heure actuelle, les procédés de fabrication de ces matériaux restent des méthodes d'entreprise. Par exemple, pour les Bétons Bitumineux à l'Emulsion, la société SCREG propose un pré-enrobage à chaud des sables, puis un enrobage complet avec l'émulsion et les gravillons en une seule fois [90]. Dans le protocole établi par la société COLAS, les gravillons sont pré-enrobés par une première émulsion, puis les éléments fins sont enrobés par une seconde émulsion, différente de la première par sa viscosité : c'est un

enrobage séquencé. L'ensemble est mélangé dans le malaxeur [91].

Il est noté que les paramètres de procédé ayant une influence sur l'aspect et la cohésion du matériau final sont :

- ❖ le type de malaxeur : il est souvent rapporté que selon la configuration des arbres (horizontaux ou verticaux), la répartition de l'émulsion sur le substrat minéral peut varier,
- ❖ l'inclinaison du malaxeur,
- ❖ la vitesse de malaxage,
- ❖ le temps de malaxage : pour une formule à teneur en eau totale faible, plus le temps de malaxage est long, moins le mélange final sera maniable. Pour une formule à teneur en eau totale élevée, plus le temps est long, plus l'exsudation d'eau sera forte.

La première étape de validation d'une formule d'enrobé consiste à observer l'aspect que cette formule présente juste en sortie de malaxage. Le résultat visuel dépend de la teneur en eau totale. Si celle-ci est faible, le mélange sera plutôt noir et « sec » et donc difficile à manier. Au contraire, à forte teneur en eau totale, le mélange présentera un aspect marron avec une exsudation d'eau plus ou moins forte (« soupe »). Il ne pourra alors pas forcément être compacté dans de bonnes conditions. La répartition du liant sur le substrat minéral est également observée. Cependant, les exigences sont différentes selon le type de matériau fabriqué. Pour un Béton Bitumineux à l'Emulsion (BBE), les granulats et/ou les agrégats doivent être intégralement recouverts de liant. Pour une Grave-Emulsion (GE), la fraction granulaire n'est pas intégralement enrobée. Pour évaluer la qualité d'enrobage de la formule finale, le pourcentage de granulats et/ou d'agrégats recouverts par le liant est estimé visuellement. L'enrobage est sujet à la surface spécifique totale de l'enrobé. Il est établi que les matériaux granulaires présentant une surface spécifique élevée (fillers, sables) vont adsorber plus de liant, au détriment des autres éléments (gravillons). Cette relation entre épaisseur de film et surface spécifique est caractérisée par une grandeur appelée module de richesse K [2] et définie comme suit :

$$K = \frac{TL}{\alpha \sqrt[3]{\Sigma}} \quad \text{équation II.2}$$

TL est la teneur en liant résiduel de l'enrobé, α est un coefficient dépendant de la masse volumique réelle des granulats MVR_g :

$$\alpha = \frac{2,65}{MVR_g} \quad \text{équation II.3}$$

Σ est la surface spécifique de l'enrobé défini par l'équation de Duriez [92] :

$$\Sigma = 0,25 G + 2,3 S + 12 s + 150 f \quad \text{équation II.4}$$

G est la fraction granulaire de taille supérieure à 6,3 mm,

S est la fraction granulaire de taille comprise entre 0,25 et 6,3 mm,

s est la fraction granulaire de taille comprise entre 0,063 et 0,25 mm,

f est la fraction granulaire de taille inférieure à 0,063 mm.

Dans l'équation II.3, TL est exprimée en % ppc (partie pour cent), c'est-à-dire en pourcentage de liant par rapport à la masse de granulats secs. Cependant, cette unité a été abandonnée au profit de la teneur en %, c'est-à-dire en pourcentage de liant par rapport à la masse totale de l'enrobé (bitume + granulats et/ou agrégats). Dans tout le document, les teneurs en liant (comme les teneurs en eau totale) seront exprimées en %.

Des normes sur quelques matériaux à l'émulsion préconisent des valeurs minimales du module de richesse K. Pour un BBE, le module de richesse doit être de 3,6 minimum pour une émulsion à 60 % de liant [85].

L'efficacité du collage liant/substrat minéral réside dans la durabilité de ce collage, même sous l'effet de l'eau. Cette propriété est appelée adhésivité passive (cf. chapitre I).

La cohésion intergranulaire est également un critère de qualité pour un enrobé à l'émulsion. L'appréciation de la cohésion consiste généralement à un essai réalisé « à la main », où une pression manuelle de l'enrobé est effectuée, permettant d'apprécier le collage entre granulats.

Le mélange doit être suffisamment maniable pour être mis en œuvre sur le chantier. La maniabilité d'un mélange est évaluée « à la main », mais d'autres méthodes moins « empiriques », comme la méthode de mesure de couple ou le maniabilimètre Nynas existent. Celles-ci permettent d'évaluer la résistance de l'enrobé sous une sollicitation (torsion, cisaillement). Très souvent, cet essai est réalisé à différents temps de cure. Il est remarqué que plus ce temps est long, moins le mélange est maniable. Cet essai est nécessaire car le lieu de fabrication de l'enrobé peut être éloigné de celui du chantier. Le mélange doit donc être suffisamment maniable à l'issue du transport pour être mis en œuvre.

Une fois l'enrobé à l'émulsion fabriqué et jugé visuellement convenable d'après les critères énumérés ci-dessus, il convient de tester son comportement mécanique (cf. Figure II.3 (b)). La méthode d'évaluation diffère de celle adaptée aux enrobés à chaud (cf. Figure II.3 (a)) par un remaniement des essais ainsi que la prise en compte du mûrissement des matériaux. Par exemple, pour un enrobé à chaud, l'essai d'orniérage est réalisé à 60 °C ; ce qui est difficilement praticable pour les enrobés à l'émulsion qui sont davantage fragilisés pour des températures élevées.

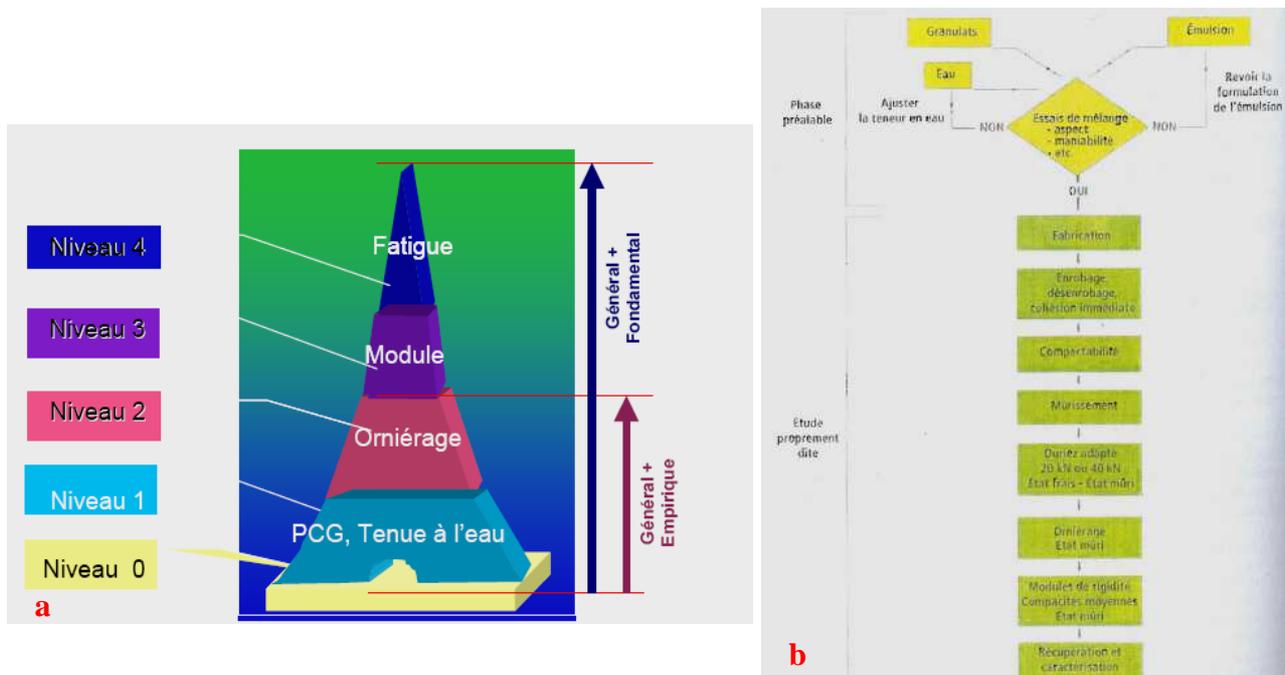


Figure II.3 – Schéma d'étude de formulation pour les enrobés à chaud (a) et pour les enrobés à l'émulsion (b) [93,94].

Même après validation de toutes les étapes de l'étude, il n'est pas garanti que l'enrobé à l'émulsion, appliqué sur le chantier, présente les propriétés souhaitées. En effet, il n'existe pas de loi de transposition de petite à grande échelle, si bien qu'en pratique, il est nécessaire d'effectuer des allers et retours entre le laboratoire et le chantier.

II.3.2. Etapes de fabrication et de mise en œuvre des matériaux à l'émulsion

II.3.2.1. Fabrication des matériaux bitumineux ne contenant que des granulats neufs

Les enrobés à l'émulsion sont fabriqués en centrale d'enrobage. Cette centrale peut être une centrale dédiée aux enrobés à chaud où l'alimentation des tambours sécheurs servant à chauffer les granulats et/ou les agrégats aurait au préalable été court-circuitée. Les centrales d'enrobage à l'émulsion peuvent être fixes ou mobiles, ce qui permet de fabriquer à proximité du chantier et de réaliser des économies de transport.

Avant la fabrication d'un enrobé, les différentes classes de granulats sont introduites dans des trémies permettant de maîtriser les flux des différents granulats (prédoseurs). Des tapis convoyeurs transportent les matériaux jusqu'au malaxeur. La vitesse ou le débit appliqué à chaque trémie doit correspondre à la proportion de chaque classe granulaire dans l'enrobé. Les granulats sont malaxés à blanc, puis l'eau d'apport est envoyée vers le malaxeur. L'émulsion est ajoutée via une pompe en tête ou en queue de malaxeur. L'ensemble est malaxé pendant une durée dépendant des réglages du malaxeur (inclinaison, orientation des pâles,...). La formule finale est versée dans un camion-benne et transportée vers le chantier.

Sur le chantier, l'enrobé obtenu est répandu sur le sol support par une niveleuse ou plus généralement par un finisseur (cf. Figure II.4 (a)), dont la table est réglée pour obtenir l'épaisseur de couche désirée. La dernière étape de la mise en œuvre de l'enrobé est le compactage. Deux modes de compactage sont recensés :

- ❖ le compactage à pneu (cf. Figure II.4 (b)), qui permet à l'enrobé d'être tassé,
- ❖ le compactage au cylindre (cf. Figure II.4 (c)), qui confère un lissage de la surface et un bon uni de la chaussée créée. Des vibrations sont souvent appliquées, de telle sorte que le matériau soit tassé.

En général les deux modes de compactage sont combinés pour que le matériau atteigne la compacité souhaitée.



Figure II.4 – Finisseur (a), compacteur à pneus (b), compacteur à cylindre (c).

II.3.2.2. Fabrication des matériaux bitumineux contenant des agrégats d'enrobés

Comme évoqué dans le chapitre I, deux modes de recyclage sont possibles : le recyclage en place et le recyclage en centrale. La fabrication d'un enrobé à l'émulsion va dépendre du mode de recyclage choisi.

Dans le cas du recyclage en centrale des agrégats, la procédure de fabrication est analogue à celle appliquée pour les matériaux ne contenant que des granulats neufs. Une trémie supplémentaire est prévue pour doser les agrégats recyclés. Toute la fraction granulaire (comprenant des éléments fins et gros) est versée sur les tapis convoyeurs vers le malaxeur. Les agrégats recyclés sont mélangés à blanc en même temps que les granulats. Le reste de la méthode de fabrication est identique à celle utilisée avec les enrobés ne contenant que des granulats.

A titre d'information, de plus en plus d'industriels préfèrent cribler les agrégats avant de les incorporer dans de nouvelles chaussées. Il est rappelé qu'un premier criblage est effectué pour enlever les grosses fractions et les croûtes d'agrégats. Après obtention d'un tas d'agrégats d'une certaine classe granulométrique, il est possible de séparer par tamisage ce lot en différentes classes granulaires, comme il est coutume de le faire avec les granulats. Cette opération permet d'éviter les

problèmes souvent rencontrés de variabilité granulométrique du lot initial d'agrégats [95]. Cela permet aussi plus de liberté sur la recombinaison des formules d'enrobés contenant des agrégats et une meilleure maîtrise de leur compacité. La technique requiert le matériel adéquat (cribleuse, trémies supplémentaires pour le chargement de chaque classe granulaire) et des emplacements supplémentaires pour le stockage des classes granulaires d'agrégats.

Dans le cas du recyclage en place (cf. Figure II.5), les agrégats sont réutilisés tels quels après rabotage et fraisage. Les granulats neufs éventuels, l'eau d'apport et l'émulsion sont ajoutés, puis le matériau est mis en œuvre et compacté. Il existe des ateliers de recyclage pour lesquels chaque fonction est intégrée : dosage d'émulsion, pré-compactage, réglage.



Figure II.5 – Atelier de recyclage en place à l'émulsion.

II.4. Formulation de matériaux à l'émulsion : application aux Bétons Bitumineux à l'Emulsion (BBE)

Une méthode de formulation a été proposée pour fabriquer deux mélanges à partir de la même émulsion. Le premier mélange, appelé F1, ne contient que des granulats neufs, tandis que le second mélange, appelé F2, contient une proportion importante d'agrégats d'enrobés (75 %). L'émulsion doit donc être compatible à des matériaux neufs et à des matériaux recouverts de liant vieilli. L'évolution dans le temps des propriétés mécaniques des mélanges (compacité, rigidité) a été suivie. Avant l'étape de fabrication sur chantier, il était nécessaire de mettre en œuvre une étude en laboratoire à différentes échelles :

- ❖ échelle de la paillasse, dans laquelle des mélanges de 500 grammes sont fabriqués à la main. C'est l'étape préliminaire permettant de définir les teneurs en liant résiduel et eau totale,
- ❖ petite échelle : les mélanges sont fabriqués dans un malaxeur pouvant incorporer jusqu'à 20 kilogrammes d'enrobé. Au cours de cette étape, il est possible d'ajuster les teneurs en liant résiduel et eau totale des mélanges,
- ❖ échelle intermédiaire : les enrobés sont fabriqués dans un malaxeur grande capacité pouvant incorporer jusqu'à 400 kilogrammes d'enrobé,
- ❖ l'étape sur chantier implique la fabrication de plusieurs dizaines de tonnes d'enrobé. Seule la formule F1 a été produite sur chantier.

Les paramètres liés à l'émulsion (teneur en liant, nature et teneur en émulsifiant), au mélange (teneur en liant résiduel, teneur en eau totale) et à la granulométrie des substrats minéraux (granulats et/ou agrégats) ont été choisis de manière à obtenir des enrobés avec les meilleures aspects visuels (enrobage, aspect hydrique, cohésion) et mécaniques.

Il n'existe pas de méthode de formulation de matériaux à l'émulsion, mais les pratiques actuelles utilisées permettent d'identifier des étapes communes :

- ❖ caractérisation des constituants minéraux,
- ❖ choix des paramètres de l'émulsion,
- ❖ calage de la granulométrie, de la teneur en liant résiduel et de la teneur en eau totale du mélange,
- ❖ évaluation des propriétés initiales du mélange : aspect, enrobage, cohésion, adhésivité,
- ❖ évaluation des propriétés mécaniques du mélange : pourcentage de vides, tenue à l'eau, rigidité, résistance à l'orniérage, résistance à la fatigue.

Ces étapes communes ont servi de base pour constituer une méthode de formulation des Bétons Bitumineux à l'Emulsion F1 et F2 choisie pour la thèse (cf. Figure II.6).

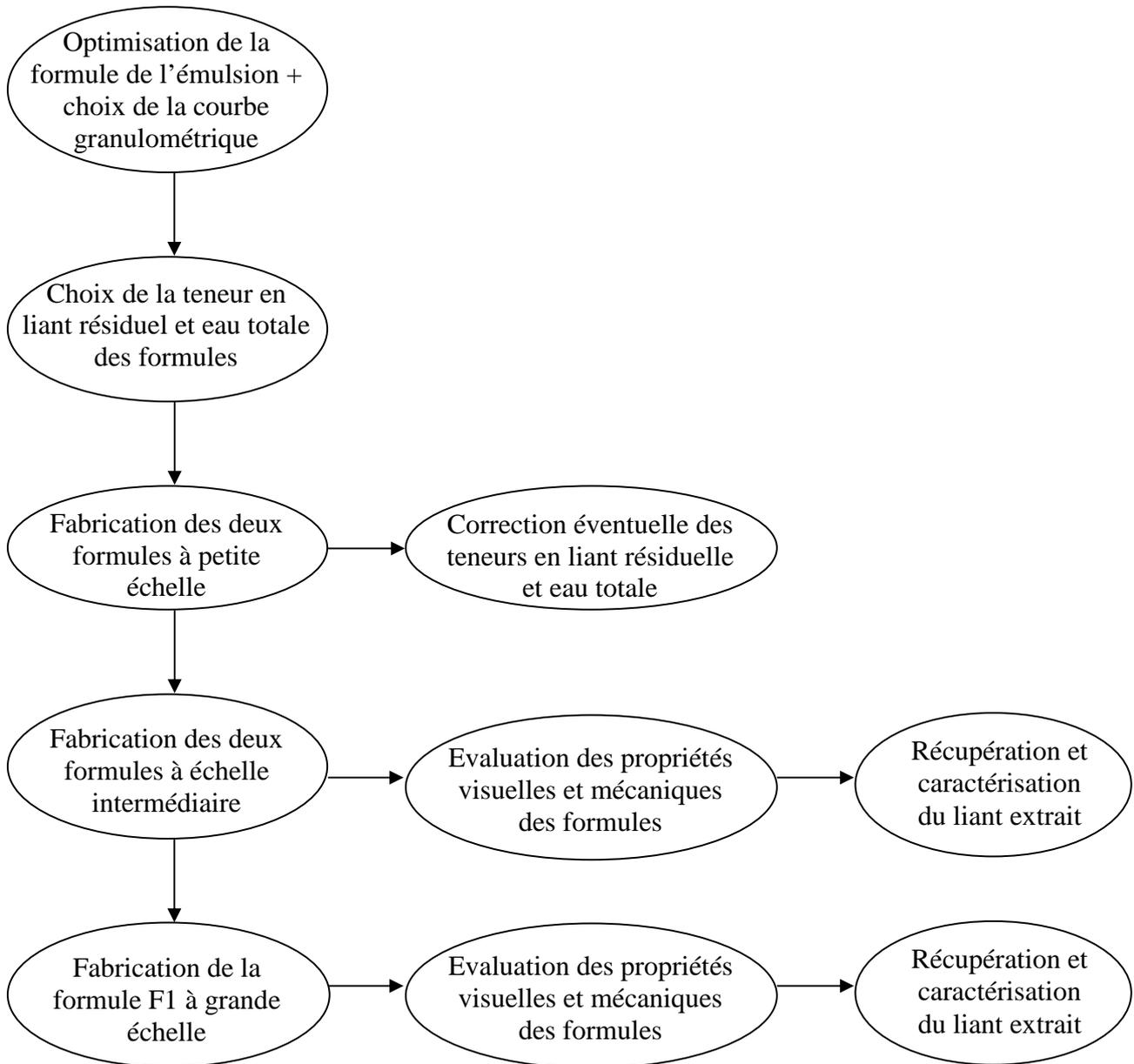


Figure II.6 – Procédure expérimentale pour la formulation des BBE.

Dans la section qui suit, les caractéristiques des granulats, agrégats et émulsions utilisés pour l'étude de formulation sont décrites. Toutes les méthodes, procédés et propriétés mécaniques mesurées sont détaillées. Enfin, les résultats relatifs au comportement des formules d'enrobés à l'émulsion sont donnés.

II.4.1. Matériaux utilisés pour l'étude de formulation

II.4.1.1. Granulats

Les granulats utilisés pour l'étude de formulation sont de type gneiss et proviennent d'une carrière appartenant à l'Entreprise CHARIER. Le gneiss est disponible sous trois coupes granulométriques : 0/2, 2/6 et 6/10.

Pour la formulation d'un matériau à l'émulsion, les propriétés les plus importantes à connaître sur les granulats sont :

- ❖ la masse volumique réelle : elle sert à calculer le module de richesse de l'enrobé à partir de l'équation de Duriez (cf. équation I.6 du chapitre I). Elle est généralement mesurée au moyen d'un pycnomètre selon la norme NF EN 1097-6 [96],
- ❖ la teneur en eau : pour estimer la teneur en eau totale d'un enrobé à l'émulsion, il faut connaître la teneur en eau de tous les constituants en présence. Elle est mesurée par différence de masse d'un échantillon séché en étuve ventilée à 110 °C, selon la norme NF EN 1097-5 [97],
- ❖ la présence ou non d'argiles : un nombre important d'argiles réactives peut avoir un impact sur la rupture de l'émulsion et sur la tenue à l'eau des matériaux à l'émulsion. Idéalement, les matériaux à l'émulsion sont formulés avec des granulats non ou peu argileux. La présence d'argiles est quantifiée par addition de bleu de méthylène sur les fractions sableuses (0/2) de granulats, comme le préconise la norme NF EN 933-9+A1 [98],
- ❖ l'absorption d'eau : certains granulats, en particulier ceux ayant une porosité élevée, peuvent absorber l'eau de l'émulsion et/ou l'eau d'apport. Ce phénomène peut avoir une influence sur l'aspect final de l'enrobé (enrobé sec ou enrobé présentant une exsudation d'eau) et ses performances. Le coefficient d'absorption d'eau est mesuré selon la norme NF EN 1097-6 [96]. Les granulats testés dans l'essai de masse volumique réelle sont récupérés et séchés à l'étuve. Le coefficient d'absorption d'eau correspond au rapport de la différence de masse après séchage sur le volume d'échantillon.

Les propriétés intrinsèques des granulats de gneiss sont regroupées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 – Caractéristiques intrinsèques des granulats de gneiss.

Classes granulaires	Masse volumique (g/cm³)	Teneur en eau (%)	Valeur au bleu (g bleu/kg granulat)	Absorption d'eau (%)
0/2	2,65	0,3 ± 0,1	0,7 ± 0,0	1,2 ± 0,5
2/6	2,65	0,2 ± 0,0	-	0,5 ± 0,2
6/10	2,63	0,2 ± 0,1	-	0,4 ± 0,3

Il est à noter que les granulats de gneiss sont peu argileux, étant donnée la faible valeur au bleu obtenue sur la fraction sableuse (0/2). De plus, aucun effet de rupture rapide d'émulsion par succion d'eau n'a été à craindre, au regard des faibles valeurs obtenues en teneur en eau et en absorption d'eau.

En plus des propriétés intrinsèques, il est important de connaître la réactivité chimique des granulats. En effet, le pH d'une émulsion de bitume peut remonter au contact de granulats réactifs

en raison de la présence d'acide (cf. chapitre I), ce qui est supposé influencer la rupture rapide de cette émulsion. La réactivité des granulats de gneiss a été évaluée par mesure du pH d'une solution acide en fonction du temps selon un protocole adapté [99] (cf. Figure II.7).

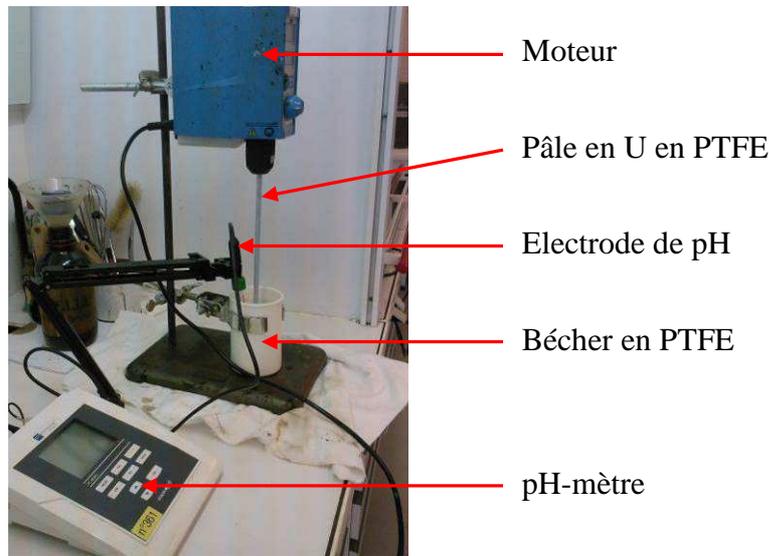


Figure II.7 – Montage expérimental de l'essai de remontée de pH.

La solution acide a été préparée en ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré à 32 % à de l'eau pure (Millipore), de telle sorte que le pH de la solution soit égal à 2,0. Un volume de 300 millilitres de cette solution a été versé dans un bécher contenant 60 grammes de granulats 0/2. Le système en contact avec l'air a été agité fréquemment à une vitesse de 100 tr/min. Le pH de la solution a été mesuré toutes les 2 minutes pendant 10 minutes, puis à 15, 30, 45, 60 et 120 minutes. L'évolution du pH de la solution en contact avec le gneiss est présentée en Figure II.8.

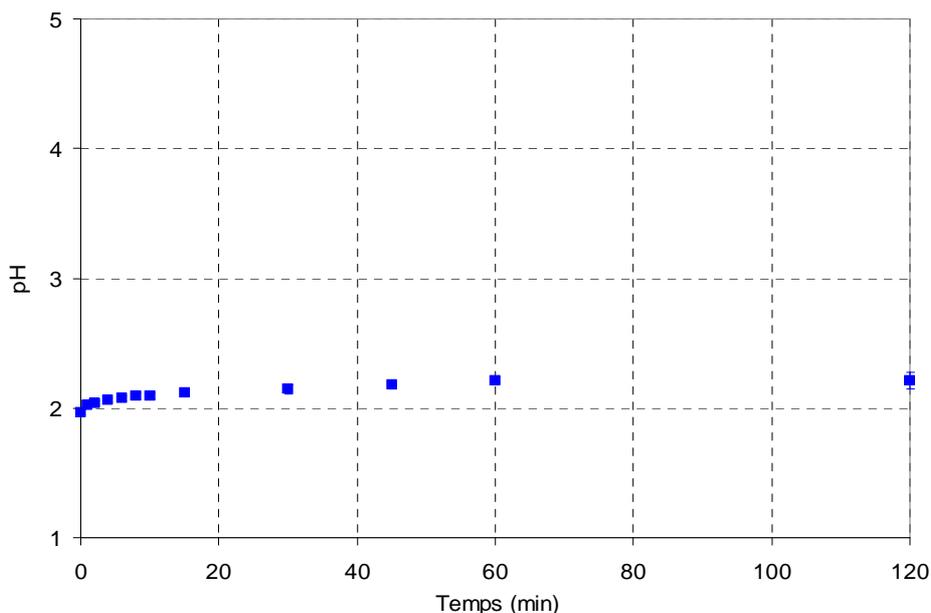


Figure II.8 – Evolution du pH de la solution acide au contact des granulats de gneiss en fonction du temps.

Après 120 minutes de réaction, le pH de la solution est passé de 2,0 à 2,2. Il en est conclu que la remontée de pH est faible. Les granulats de gneiss sont peu réactifs en phase acide. Ce résultat sera davantage discuté ultérieurement dans ce document (cf. chapitre IV).

Les courbes granulométriques des granulats de gneiss (cf. Figure II.9) ont été déterminées par tamisage.

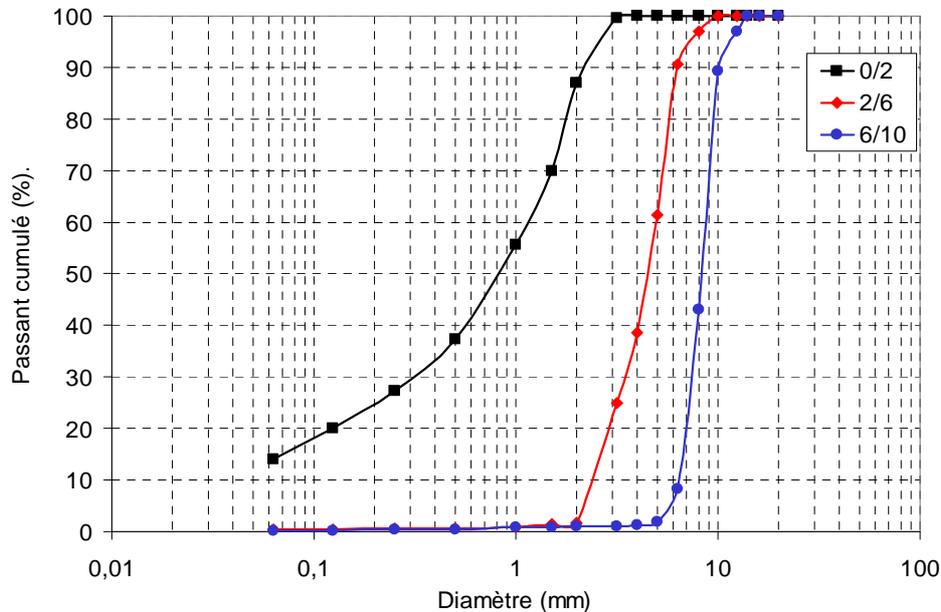


Figure II.9 – Courbes granulométriques des classes granulaires de gneiss utilisées.

II.4.1.2. Agrégats d'enrobés

Il est rappelé que les agrégats sont un mélange de granulats et de liant vieilli. Pour caractériser ces agrégats, il est nécessaire de connaître les propriétés des granulats et du liant les composant.

Les agrégats d'enrobés récupérés en carrière sont issus du rabotage de la couche de roulement d'un tronçon de route nationale en région Pays de la Loire. Les matériaux ont fait l'objet d'un concassage/criblage destiné à obtenir un matériau de granulométrie maîtrisée. Lors du prélèvement, les agrégats ont été brassés au moyen d'une pelleteuse afin de les homogénéiser. La granulométrie des agrégats bruts a été déterminée par tamisage. Une extraction du bitume a été réalisée afin de caractériser le liant et de déterminer la courbe granulométrique des agrégats sans présence de liant. Le mode opératoire d'extraction est décrit en Annexes. Les courbes granulométriques des agrégats avant et après désenrobage du liant sont présentées en Figure II.10. Aux tamis les plus fins, le pourcentage d'agrégats bruts (avant désenrobage) récupérés est faible. Cela est dû au fait que les grains fins, enrobés par le liant, se sont agglomérés aux éléments les plus gros.

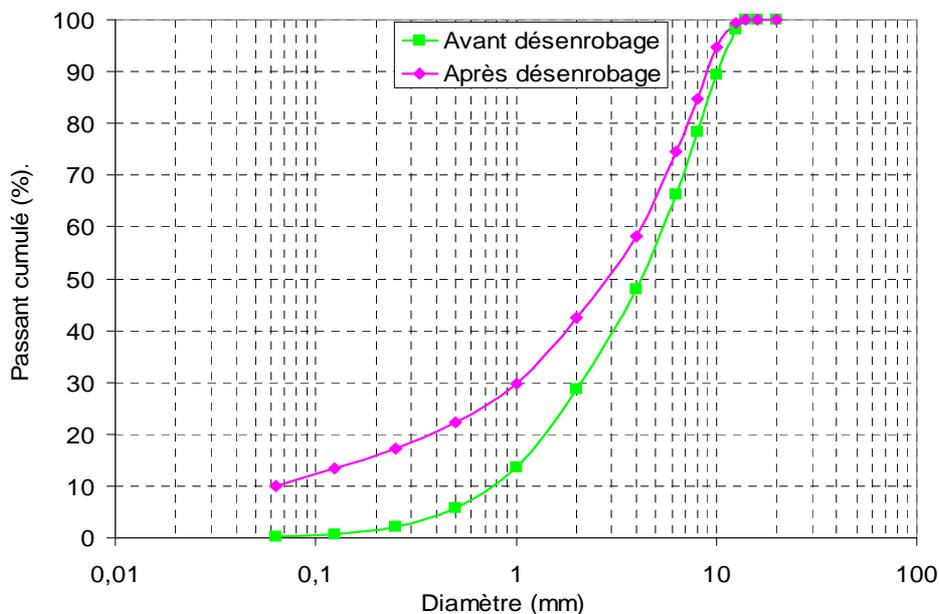


Figure II.10 – Courbes granulométriques des agrégats d'enrobés avant et après désenrobage du liant.

De la même manière qu'avec les granulats de gneiss, la réactivité chimique des agrégats d'enrobés avant désenrobage a été évaluée en réalisant l'essai de remontée de pH (cf. Figure II.11).

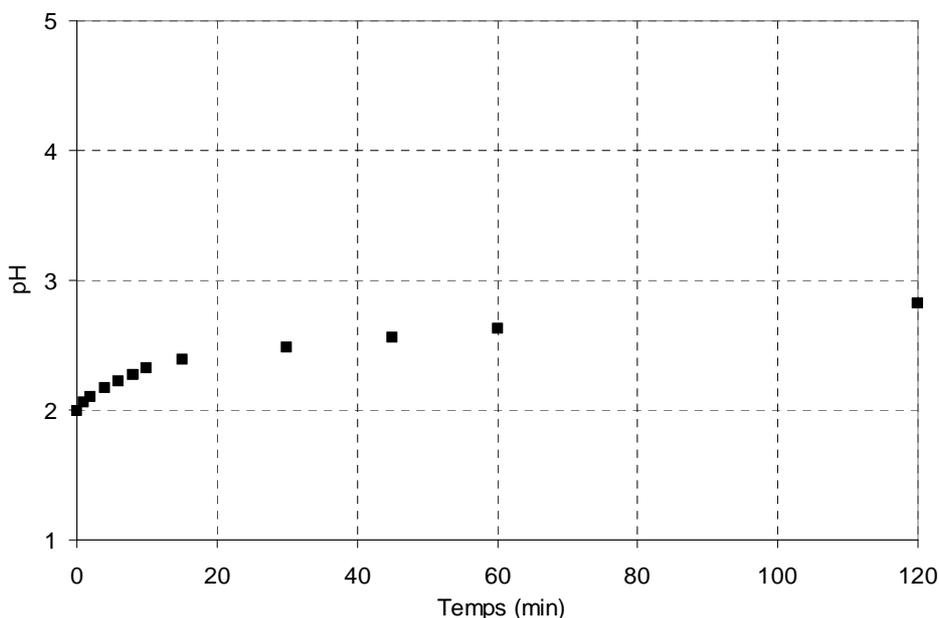


Figure II.11 – Evolution du pH de la solution aqueuse au contact des agrégats en fonction du temps.

Le graphique montre que les agrégats sont peu réactifs, au vu de la faible remontée de pH. Après désenrobage, il a été remarqué que l'évolution du pH était similaire à celle des agrégats bruts.

Pour compléter la caractérisation des agrégats d'enrobés, le liant vieilli récupéré après extraction a été analysé. Tout liant vieilli se caractérise d'abord par sa consistance à température

ambiante et à la température dite de ramollissement au moyen des essais de pénétrabilité et de TBA (cf. chapitre I). Le module complexe à 15 °C-10 Hz permet de préciser ses propriétés rhéologiques. Enfin, le vieillissement du liant est caractérisé par spectroscopie infrarouge, en particulier en observant les pics d'absorbance des groupements carbonyle et sulfoxyde (cf. chapitre I). Les méthodes de caractérisation de la consistance, de la rhéologie et du vieillissement des liants sont indiquées en Annexes.

Toutes les propriétés du liant extrait (pénétrabilité, température de ramollissement bille-anneau TBA, teneur en asphaltènes, indices carbonyle et sulfoxyde et module complexe à 15 °C-10 Hz) sont rassemblées dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 – Propriétés du liant extrait des agrégats d'enrobés.

Propriétés du liant	Valeurs
Pénétrabilité (1/10 ^{ème} mm)	12 ± 0
TBA (°C)	69,6 ± 0,1
Pourcentage de liant dans les agrégats (%)	5,2 ± 0,3
Teneur en asphaltènes (%)	22,3 ± 0,3
Indice carbonyle	9,0 ± 0,5
Indice sulfoxyde	11,4 ± 0,9
Module complexe à 15 °C - 10 Hz (MPa)	130 ± 10

Le liant récupéré possède les propriétés d'un liant vieilli. En effet, les valeurs de pénétrabilité et de TBA le classent dans le grade 10/20, donc parmi les liants les plus durs. Les indices élevés obtenus par spectroscopie infrarouge montrent la forte présence de groupements carbonyle et sulfoxyde témoins du vieillissement du liant. Enfin, un autre témoin du vieillissement du liant est sa teneur en asphaltènes élevée (22,3 %). En effet, les groupements les plus sujets au vieillissement (carbonyles, sulfoxydes) se trouvent dans les asphaltènes [6].

II.4.1.3. Liant d'apport, émulsifiant et matière fluxante pour les émulsions de bitume

Le liant utilisé pour toutes les émulsions de l'étude de formulation est un bitume pur paraffinique de grade 160/220. Le choix de ce grade de bitume est justifié par l'utilisation de la même émulsion pour la formule d'enrobé F2 (avec agrégats). Un grade mou permet une meilleure « remobilisation » du liant vieilli. Ses principales propriétés sont regroupées dans le Tableau II.3.

Tableau II.3 – Caractéristiques du bitume employé dans la fabrication des émulsions de l'étude.

Propriétés du liant	Valeurs
Pénétrabilité (1/10 ^{ème} mm)	206 ± 1
TBA (°C)	38,8 ± 0,1
Teneur en asphaltènes (%)	8,6 ± 0,1
Module complexe à 15 °C-10 Hz (MPa)	24 ± 5

L'émulsifiant utilisé pour toutes les émulsions de l'étude de formulation est de type polyamine de formule chimique $R-[NH-(CH_2)_3]_n-NH_2$, habituellement utilisé en technique routière pour la fabrication d'enrobés à l'émulsion. L'émulsifiant de polyamine a une chaîne hydrophile de groupement propylène polyamine. Le nombre n de ce groupement est probablement égal à 3 (ce qui donnerait un groupement tripropylène tétraamine). Les caractéristiques physico-chimiques de cet émulsifiant sont rassemblées dans le Tableau II.4.

Tableau II.4 – Caractéristiques physico-chimiques de la polyamine.

Nom chimique	N-alkyl « suif » propylène polyamine
Formule chimique	$R-[NH-(CH_2)_3]_n-NH_2$
Composition de la chaîne hydrocarbonée R	$C_{14} : 2 \% ; C_{16} : 30 \% ; C_{18} : 25 \% ;$ $C_{18=} : 40 \% ; C_{20} : 3 \%$
Etat à température ambiante	solide
Pourcentage d'émulsifiant dans le produit commercial (%)	≥ 95
Masse molaire (g/mol)	488
Masse volumique (g/cm ³)	0,86 à 50 °C
Viscosité (mPa s)	≈ 30 à 50 °C
HLB	8,8

Le choix de la polyamine a été motivé par deux raisons. La première est que, pour un BBE, il était nécessaire d'obtenir une émulsion stockable suffisamment longtemps et à rupture lente. Les groupements hydrophile et hydrophobe de la polyamine sont assez importants pour assurer pendant une longue période la répulsion électrostatique entre gouttelettes de bitume, pourvu qu'une quantité suffisante de polyamine soit introduite. La seconde raison est que la rupture de l'émulsion contenant la polyamine sensible au pH sur les granulats de gneiss se fait de manière lente et contrôlée, puisque les granulats de gneiss sont peu réactifs d'après les résultats (cf. Figure II.8).

Pour certaines des émulsions formulées, de la matière fluxante a été ajoutée. Celle-ci permet d'abaisser la viscosité du bitume d'apport et de remobiliser le liant vieilli des agrégats. La matière fluxante est composée de 50 % de fluxant commercial et 50 % de bitume 70/100.

II.4.2. Méthodes

II.4.2.1. Optimisation de la formule d'émulsion

II.4.2.1.1. Etude paramétrique

L'étape de formulation d'émulsion est cruciale dans la fabrication de mélanges à l'émulsion. Le liant sous forme d'émulsion doit, en effet :

- ❖ prendre une stabilité au stockage cohérente avec les pratiques industrielles,

- ❖ apporter une maniabilité suffisante lors de la mise en œuvre,
- ❖ rompre pour évacuer l'eau lors du compactage et favoriser une adhésion au substrat minéral et une cohésion intergranulaire rapide au jeune âge.

Les paramètres influençant les propriétés finales sont :

- ❖ les paramètres liés au liant : origine du brut, grade du bitume, acidité du bitume, teneur en bitume dans l'émulsion, présence ou non de fluxant dans la formule,
- ❖ les paramètres liés à la phase aqueuse : nature de l'émulsifiant, teneur en émulsifiant, nature de l'acide, pH de la phase aqueuse,
- ❖ les paramètres liés au procédé d'émulsification : type de mélangeur, vitesse d'agitation, taille de l'entrefer, températures des constituants.

Deux variables de composition ont été retenues, à savoir la teneur en liant et la teneur en matière fluxante. La teneur en émulsifiant (polyamine) dans les émulsions a été fixée à 8 kg/t d'émulsion. Ce dosage est élevé, mais il garantit la stabilité au stockage des émulsions. Au total, cinq émulsions notées Em1 à Em5 ont été formulées. Leurs paramètres de composition sont regroupés dans le Tableau II.5. Dans les pratiques usuelles, le pourcentage maximum de matière fluxante introduite est de 3 % par rapport au bitume pour une émulsion à 60 % de liant. Dans une émulsion à 65 %, plus de matière fluxante est nécessaire pour fluidifier le bitume. Cependant, un tel ajout pose des problèmes d'ordre pratique, notamment en raison de la volatilité du fluxant. Par conséquent, le pourcentage maximum de matière fluxante introduite pour une émulsion à 65 % est de 1 % par rapport au bitume.

Tableau II.5 – Paramètres de composition visés des 5 émulsions formulées (Em1 à Em5).

Paramètres	Em1	Em2	Em3	Em4	Em5
Teneur en liant (%)	60	60	60	65	65
Teneur en matière fluxante (% par rapport au bitume)	0	1	3	0	1
Teneur en émulsifiant polyamine (kg/t émulsion)	8	8	8	8	8

II.4.2.1.2. Procédé d'émulsification en laboratoire

Pour formuler les émulsions de bitume, un moulin colloïdal de type Emulbitume a été utilisé. L'appareil monté sur châssis comprend :

- ❖ deux cuves thermorégulées de capacités de 6 litres environ : l'une est dédiée à la phase aqueuse, l'autre au liant,
- ❖ deux circuits distincts (cf. Figure II.12) : l'un pour la phase aqueuse, l'autre pour le liant. Ils comprennent des vannes permettant le mode brassage en début de manipulation, l'acheminement de leurs phases respectives vers le turbo-malaxeur ainsi que la vidange des phases en fin d'essai. Le circuit liant est doté d'un cordon chauffant facilitant sa circulation,

- ❖ un turbo-malaxeur de type Atomix®, dans lequel la phase aqueuse et le liant sont mélangés. Il comprend le rotor mobile et le stator fixe. L'entrefer (l'espace entre le rotor et le stator) est de 1 millimètre. La vitesse du système de malaxage, réglable sur un vernier gradué de 0 à 100, a été fixée à 10000 tr/min environ. En sortie de malaxage, le débit est de 150 à 200 l/h,
- ❖ un pupitre de commande où les paramètres de température dans les cuves et dans le circuit liant sont réglables,
- ❖ une pompe pour chaque phase. La vitesse de la pompe phase aqueuse est réglable au moyen d'un vernier, celle de la pompe liant est paramétré directement sur le pupitre de commande. Un étalonnage préalable sur l'Emulbitume a permis de déterminer les vitesses à appliquer en consigne sur les pompes afin d'obtenir les débits en liant et en phase aqueuse souhaités.

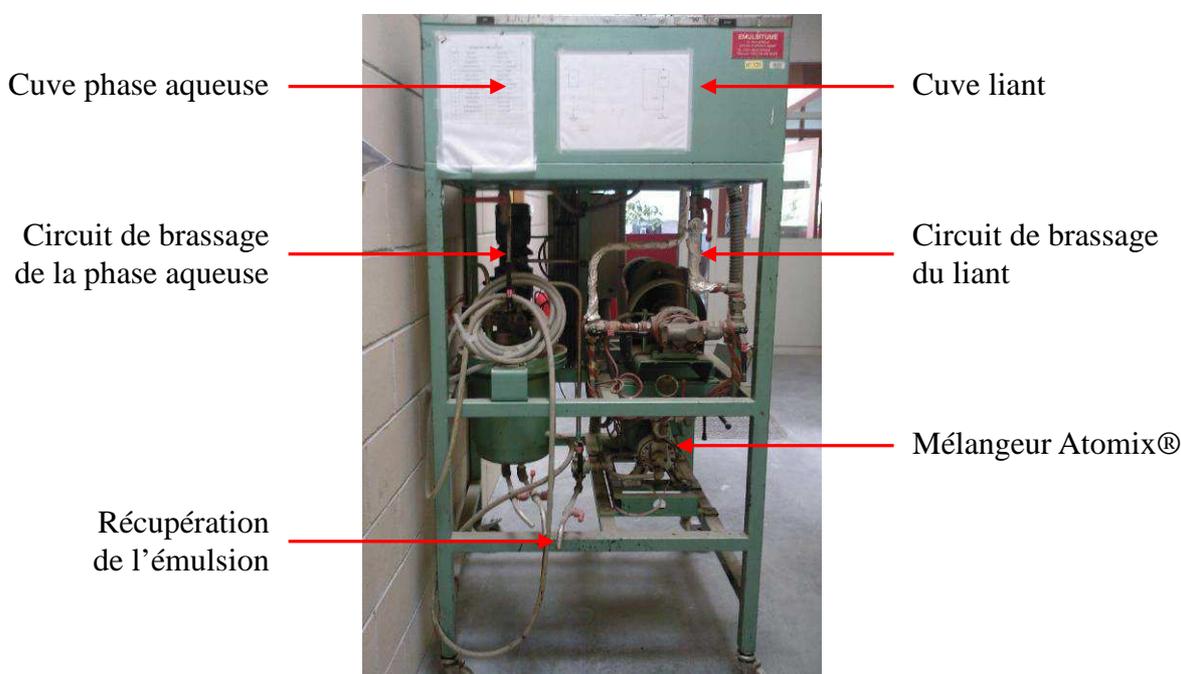


Figure II.12 – Moulin colloïdal de type Emulbitume.

De plus, les températures de la phase aqueuse, du liant et des émulsions en sortie du mélangeur ont été mesurées au moyen d'une sonde en température externe. Les paramètres du procédé d'émulsification (vitesse des pompes, températures des phases, température de l'émulsion) des 5 émulsions formulées sont regroupés dans le Tableau II.6.

Tableau II.6 – Paramètres d'émulsification des émulsions Em1 à Em5.

Paramètres de procédé	Em1	Em2	Em3	Em4	Em5
Vitesse pompe liant (tr/min)	176	176	176	176	176
Vitesse pompe phase aqueuse (%)	43	43	38	34	34
Vitesse mélangeur (%)	80	80	90	80	90
Température bitume (°C)	140	140	≈ 140	≈ 138	≈ 156
Température phase aqueuse (°C)	51-52	≈ 40	≈ 40	≈ 48	39-40
Température émulsion (°C)	72-80	70-73	70-78	73-82	72-77

Les 5 émulsions ont été caractérisées en termes de résidu sur tamis, teneur en eau, pH, viscosité, indice de rupture, taille et distribution granulométrique des gouttelettes selon les essais normalisés décrits succinctement ci-après :

- ❖ résidu sur tamis (NF EN 1429 [100]) : la masse d'émulsion retenue sur un tamis de 0,500 mm d'ouverture de mailles ou sur deux tamis, l'un de 0,500 mm et l'autre de 0,160 mm d'ouverture de mailles, est pesée,
- ❖ teneur en eau (NF EN 1428 [101]) : l'eau d'une émulsion est entraînée par distillation à reflux. Un solvant non miscible à l'eau (toluène) est ajouté à l'émulsion. L'émulsion est chauffée, puis elle se condense et est recueillie dans un tube gradué. La teneur en eau s'exprime comme le rapport de la masse d'eau récupérée dans le tube sur la masse d'émulsion au départ,
- ❖ pH (NF EN 12850 [102]) : le pH d'une émulsion est déterminé à l'aide d'un pH-mètre et d'électrodes (une électrode de référence au calomel saturé et une électrode de verre pour la mesure). Les électrodes et le pH doivent être au préalable étalonnés,
- ❖ viscosité (NF EN 12846-1 [103]) : le temps d'écoulement mis par une masse d'émulsion donnée pour s'écouler au travers d'un orifice d'une taille donnée et à une température donnée est mesuré,
- ❖ indice de rupture IREC (NF EN 13075-1 [40]) : 100 grammes d'émulsion sont pesés et agités à une vitesse constante. La masse de fines de référence pour laquelle l'émulsion va rompre est déterminée. Une émulsion à rupture rapide est caractérisée par un indice IREC inférieur à 60, une émulsion à rupture a un IREC supérieur à 120 et une émulsion dont l'IREC est compris entre 60 et 120 est dite semi-rapide (ou semi-lente),
- ❖ taille et distribution granulométrique des gouttelettes de bitume : le diamètre moyen d_{50} et la distribution granulométrique se définissant comme le rapport d_{84}/d_{16} sont déterminés au moyen d'un granulomètre laser (LS230®, Beckman Coulter). Le modèle optique de Mie (indice de réfraction = $1,625 + 0,005i$) est utilisé. Expérimentalement, 4 gouttes d'émulsion sont introduites dans 20 millilitres de phase aqueuse d'émulsion.

Grâce à l'Emulbitume, il est possible de produire jusqu'à 10 litres d'émulsion. L'Emulbitume a été utilisé pour fabriquer les émulsions lors des essais de consistance (cf. II.4.2.3). Les fabrications des formules à échelle intermédiaire et à grande échelle ont nécessité une quantité plus importante en émulsion (30 litres à l'échelle intermédiaire, 8 tonnes à grande échelle). Pour ces fabrications, un moulin colloïdal d'usine a donc été employé pour fabriquer la « meilleure » émulsion sélectionnée après optimisation.

II.4.2.2. Recomposition granulométrique des formules

La courbe granulométrique théorique choisie pour les deux enrobés F1 et F2 est basée sur les principaux passants définis dans la norme NF P 98-139 [85] sur les Bétons Bitumineux à Froid (BBF) et sur une référence bibliographique [5]. Les deux formules d'enrobés ont été recomposées (cf. Figure II.13) à partir des courbes granulométriques des granulats neufs (cf. Figure II.9), des agrégats avant désenrobage du liant (cf. Figure II.10) et de la courbe granulométrique théorique d'un BBF. D'après la norme NF P 98-139 sur les BBF, les pourcentages de passants des tamis 0,080 ; 2 et 6,3 mm sont respectivement fixés à 7, 35 et 65 %. Chaque formule recomposée respecte cette contrainte. Le reste des pourcentages de passants (de 0,063 à 10 mm) pour les formules est déterminé numériquement à l'aide d'un solveur.

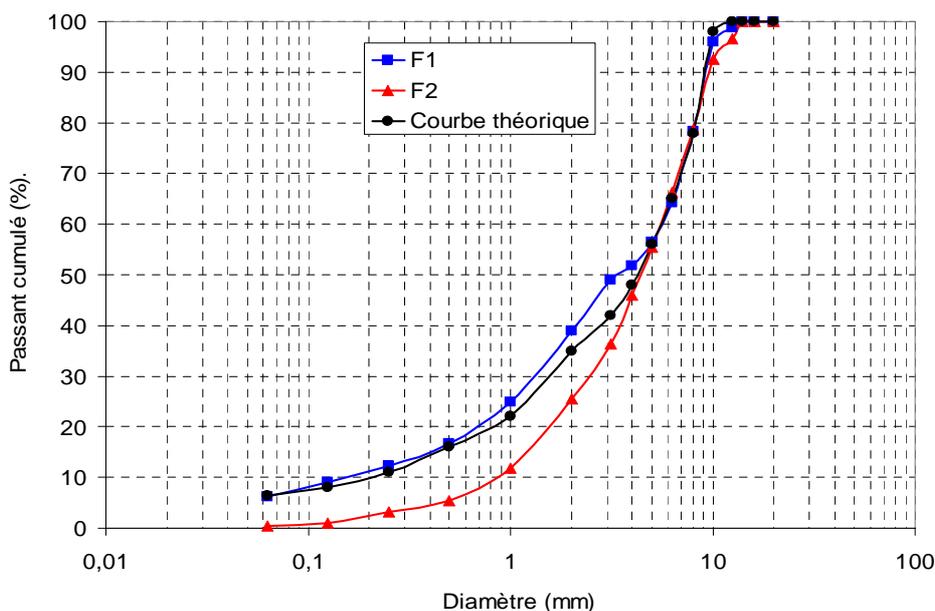


Figure II.13 – Recomposition granulométrique choisie pour les deux formules de BBE.

Un écart apparaît entre la courbe de F2 et la courbe théorique entre 0,063 et 4 mm. Cet écart sera discuté plus tard dans ce document (cf. II.4.3.2).

A partir des courbes granulométriques des granulats neufs disponibles et des agrégats d'enrobés (cf. Figure II.13), la recomposition granulométrique aboutit pour les formules F1 et F2 aux compositions figurant dans le Tableau II.7.

Tableau II.7 – Pourcentage en classes granulaires pour les formules F1 et F2.

Formule	Pourcentage (%)			
	Granulats 0/2	Granulats 2/6	Granulats 6/10	Agrégats 0/10
F1	44	19	37	0
F2	2	10	13	75

II.4.2.3. Choix de l'émulsion et des teneurs en liant résiduel et eau totale

Il convenait de déterminer pour les deux formules F1 et F2 la teneur en liant résiduel ainsi que la teneur en eau totale (eau de l'émulsion + eau des granulats + eau d'apport éventuelle). Pour se faire, des essais de consistance et d'enrobage ont été réalisés. Cette procédure [104] consiste à évaluer l'enrobé selon trois critères : l'aspect hydrique, la cohésion et l'enrobage, pour une émulsion donnée. Les essais ont été pratiqués à deux niveaux de teneur en liant et trois niveaux de teneur en eau totale.

Pour ces essais, 500 grammes de granulats de gneiss et/ou d'agrégats avec leur courbe granulométrique recomposée (cf. Figure II.13) ont été introduits dans un bol émaillé et mélangés à blanc avec une spatule pendant 15 secondes. L'eau d'apport a été ensuite ajoutée et l'échantillon a été mélangé pendant 30 secondes. Enfin, l'émulsion à 25 °C a été versée et le tout a été à nouveau agité pendant 30 secondes. L'enrobé formé a été dispersé sur un chiffon sec non absorbant (cf. Figure II.14 (a)). Le mélange a été évalué en attribuant une note de 0 à 4 pour chaque critère. Ainsi, une note de 0 sur l'aspect hydrique est caractéristique d'un mélange très sec et très raide, tandis qu'une note de 4 qualifie un mélange de type « soupe » avec une forte exsudation d'eau. De la même manière, la qualité de l'enrobage a été évalué (0 pour un mauvais enrobage, 4 pour un très bon enrobage), ainsi que la cohésion (0 : mélange non cohésif, 4 : mélange très cohésif). Cette évaluation est également réalisée 4 heures et 24 heures après la fabrication. En complément de l'observation visuelle de l'enrobage, des photographies des mélanges ont été prises puis traitées par analyse d'image à l'aide du logiciel Image J®. A partir d'une image couleur d'un échantillon en 8-bits, le logiciel procède à un seuillage de l'image pour un niveau de gris défini et segmente la photographie en noir et blanc (cf. Figure II.14 (b)). La différence de surface entre les zones blanchies et noircies permet d'évaluer le taux d'enrobage des granulats par le bitume.



Figure II.14 – Mélange F1 à 4,8 % de liant résiduel et 4,3 % d'eau totale :
(a) image brute, (b) image « seuillée » par le logiciel.

II.4.2.4. Formulation des Bétons Bitumineux à l'Emulsion (BBE) aux différentes échelles

II.4.2.4.1. Malaxeurs utilisés

Pour fabriquer les mélanges bitumineux à petite échelle (entre 10 et 20 kilogrammes), un malaxeur de laboratoire de type BBMAX 25 (cf. Figure II.15) a été employé. Il est constitué d'une cuve cylindrique qui contient l'échantillon à enrober, d'un bras porte-outil de mélange capable d'effectuer un mouvement épicycloïdal et d'une pâle métallique qui racle le liant et les matériaux collés à la paroi de la cuve. Le motoréducteur de l'appareil est muni d'un arbre vertical fonctionnant à deux vitesses. Sur le BBMAX 25, les vitesses atteintes par l'outil sont égales à 90 tr/min (petite vitesse) et 180 tr/min (grande vitesse). La même procédure de malaxage a été adoptée pour les deux mélanges. Avant fabrication, l'eau d'apport a été ajoutée aux granulats et/ou aux agrégats. Les granulats et/ou les agrégats ont été agités à 180 tr/min pendant 30 secondes. L'émulsion, conditionnée à 40 °C, a ensuite été introduite en une seule fois et l'ensemble a été mélangé à 90 tr/min pendant 60 secondes. Les temps de malaxage ont été définis à partir d'essais de convenance sur le malaxeur.

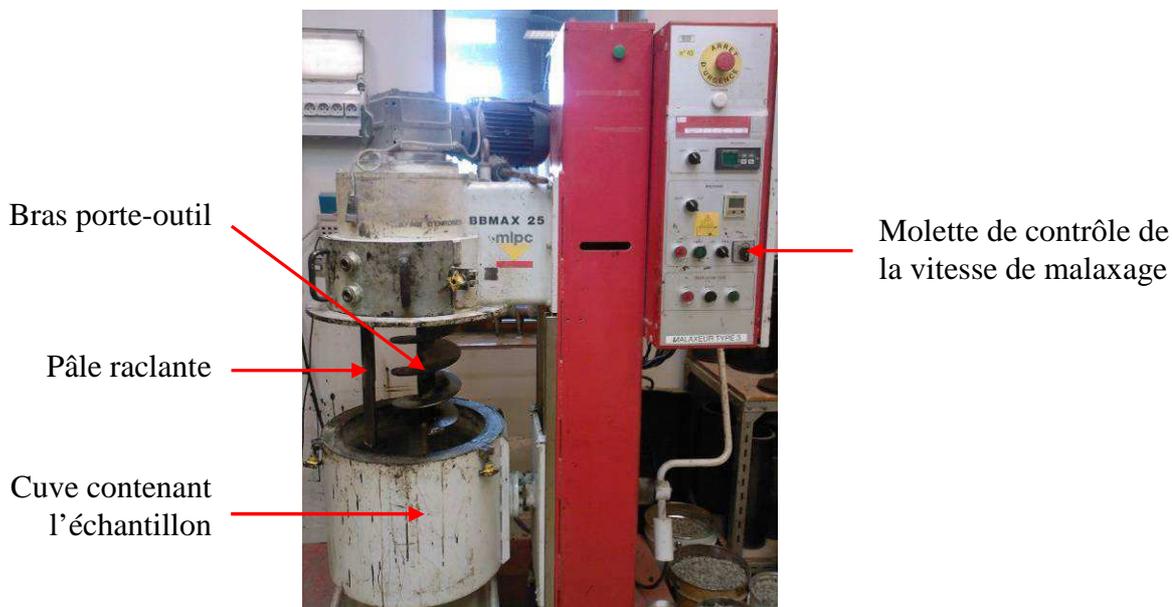


Figure II.15 – Malaxeur de type BBMAX 25.

Pour les fabrications de mélanges à échelle intermédiaire, le malaxeur grande capacité disponible au laboratoire (cf. Figure II.16) a été utilisé. De type discontinu, il possède des arbres horizontaux et permet de produire jusqu'à 400 kilogrammes d'enrobés. Une autre différence, et non des moindres, est la vitesse de malaxage pouvant être atteinte, en comparaison aux 90 et 180 tr/min du BBMAX 25.

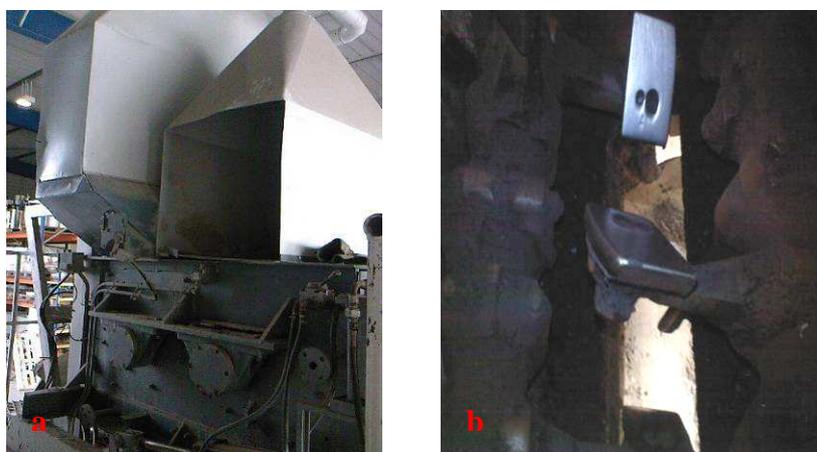


Figure II.16 – Malaxeur (capacité 400 kg) de laboratoire : (a) dispositif de malaxage, (b) arbres et pâles du malaxeur.

La procédure de malaxage suivante a été utilisée pour les deux formules : après insertion de toutes les fractions granulaires dans le malaxeur et mélange à blanc, l'eau d'apport a été ajoutée et le tout a été agité pendant une minute. L'émulsion maintenue à 40 °C a été ensuite introduite et mélangée aux granulats pendant une minute.

Pour les fabrications à grande échelle, un malaxeur industriel a été utilisé. Ce malaxeur (cf. Figure II.17) disponible en centrale d'enrobage mesure 2,80 mètres de long et est capable de produire des enrobés à un débit maximal de 150 t/h. Il dispose de deux arbres horizontaux.



Figure II.17 – Malaxeur de la centrale d'enrobage à froid.

Les granulats et les agrégats ont été introduits dans des trémies (cf. Figure II.18) et acheminés vers le malaxeur via un tapis.



Figure II.18 – Dispositif de stockage et d'acheminement des granulats et agrégats.

Des essais de faisabilité de fabrication ont été conduits. Lors de ces tests, les paramètres de malaxage pour la réalisation de la planche, dont l'inclinaison du malaxeur, ont été fixés. Le malaxeur a été relevé sur le côté « sortie des matériaux » d'une hauteur d'environ 10 centimètres. La rampe servant à acheminer l'émulsion a été fixée tout à gauche du malaxeur, côté « entrée des granulats ». Pour évacuer les matériaux fabriqués vers le camion-benne, une trappe est tirée automatiquement.

II.4.2.4.2. Mise en œuvre de la formule F1 à grande échelle

Le mélange F1 a été fabriqué le 29 novembre 2011. D'un point de vue météorologique, le temps était globalement couvert voire pluvieux (pluie fine le matin, puis plus soutenue dès 15 heures). Les conditions météorologiques n'étaient donc pas les plus favorables mais elles n'ont cependant pas perturbé le chantier, qui s'est terminé avant les pluies les plus importantes.

La planche expérimentale s'étend sur environ 30 mètres de long et 3,6 mètres de large. La piste expérimentale est fréquemment parcourue par des camions chargés de matériaux (granulats, enrobés).

Il a été décidé d'appliquer une couche de 7 centimètres d'épaisseur à la planche expérimentale. Cette valeur élevée vise à obtenir après carottage une épaisseur suffisante pour la confection de barreaux en vue de l'essai de module complexe.

Avant la fabrication, la qualité du support sur lequel le mélange a été posé a été évaluée par des essais de déflexion à la poutre. Pour faciliter le collage du mélange sur le sol support, la moitié du sol support a été couverte d'une couche d'accrochage, qui est une émulsion composée de 65 % de liant et provenant d'une usine de liants.

En sortie de malaxage, l'enrobé a été versé dans un camion-benne (cf. Figure II.19 (a)) de capacité d'environ 10 tonnes et acheminé vers la zone de réalisation de la planche, puis a été mis en œuvre au finisseur sur le sol support (cf. Figure II.19 (b)). L'enrobé a été appliqué en surface sur les 3,6 mètres de largeur de la piste au finisseur sans chauffage de la table (cf. Figure II.19 (c)). Le finisseur est réglé pour appliquer une couche de 8,5 centimètres, épaisseur qui a diminué après compactage pour atteindre les 7 centimètres souhaités. Pour pouvoir compacter l'enrobé, un compacteur à cylindre a été employé (cf. Figure II.19 (d)).



Figure II.19 – Etapes de mise en œuvre de l'enrobé F1 après fabrication :
(a) chargement de l'enrobé dans le camion-benne, (b) déchargement de l'enrobé vers le sol support,
(c) application de l'enrobé au finisseur, (d) compactage de l'enrobé.

II.4.2.4.3. Propriétés mesurées sur les mélanges

Les propriétés « visuelles » : aspect hydrique, enrobage et cohésion, ont été évaluées sur les mélanges fabriqués à petite échelle, échelle intermédiaire et grande échelle selon la méthode décrite en II.4.2.3.

Le pourcentage de vides des formules a été évalué en laboratoire via l'essai de la Presse à Cisaillement Giratoire (PCG), dont le principe a été sommairement décrit en II.2.1. L'échantillon d'enrobé tout juste fabriqué est introduit dans une éprouvette de 150 millimètres de diamètre et 150 millimètres de hauteur et inséré dans la PCG (cf. Figure II.20). L'éprouvette, inclinée d'un angle externe de 1°, est mise sous compression statique de 0,66 MPa (soit une force axiale de 11,7 kN), tout en effectuant des rotations à 30 tr/min autour de l'axe vertical [105]. La PCG mesure au cours du pétrissage la hauteur réelle h de l'enrobé en fonction du nombre de girations. La compacité est obtenue via l'équation suivante :

$$C = 100 \frac{h_{\min}}{h} \quad \text{équation II.5}$$

où h_{\min} est la hauteur minimale de l'enrobé obtenue pour 0 % de vide (soit 150 millimètres, la hauteur de l'éprouvette). L'équation II.5 est en fait identique à l'équation II.1, mais exprimée ici en fonction des hauteurs réelle et apparente du matériau bitumineux.

L'eau extrudée en haut et en bas de l'éprouvette est pesée tout au long de l'essai au moyen d'une balance. Les valeurs de pourcentages de vides obtenus sont les moyennes de trois essais.



Figure II.20 – Presse à Cisaillement Giratoire (PCG).

La PCG a été utilisée pour les formules fabriquées à l'échelle intermédiaire. Pour les formules à grande échelle, le pourcentage de vides de la formule F1 en sortie de malaxage a été mesuré à l'aide la Presse à Cisaillement Giratoire (PCG) mobile de laboratoire (cf. Figure II.21 (a)), amenée à la centrale d'enrobage le jour du chantier. Les valeurs de pourcentages de vides sont les moyennes de deux essais. De plus, un gammadensimètre portatif (cf. Figure II.21 (b)) a été utilisé pour mesurer la compacité en place de l'enrobé après compactage. Pour cet essai, le pourcentage de vides de l'enrobé est déterminé par comptage des rayonnements gamma en rétrodiffusion. Plus particulièrement, la masse volumique apparente MVA est calculée à l'aide de l'équation :

$$MVA = \frac{\ln\left(\frac{N_0}{N}\right)}{k \mu x} \quad \text{équation II.6}$$

où N_0 est le nombre de photons sans l'enrobé, N est le nombre de photons ayant traversé l'enrobé sans subir d'interaction, k est le coefficient de réglage de l'appareil, μ est le coefficient d'absorption massique des granulats (égal à 0,07 cm²/g pour les granulats de gneiss) et x est l'épaisseur d'enrobé traversé par le rayonnement gamma [106]. Le pourcentage de vides du matériau est obtenu via l'équation II.1. Le gammadensimètre est posé sur une couche d'enrobé suffisamment lisse et convertit automatiquement le nombre de photons traversé en MVA. Une correction est à faire sur la valeur de MVA en raison de la teneur en eau du matériau. Les valeurs de pourcentages de vides sont les moyennes de trois valeurs.

L'intérêt de disposer d'une PCG mobile en complément du gammadensimètre portatif était de confectionner des éprouvettes dans lesquelles il serait possible de scier des barreaux prismatiques et mesurer en laboratoire la rigidité de l'enrobé au travers de l'essai de module complexe.

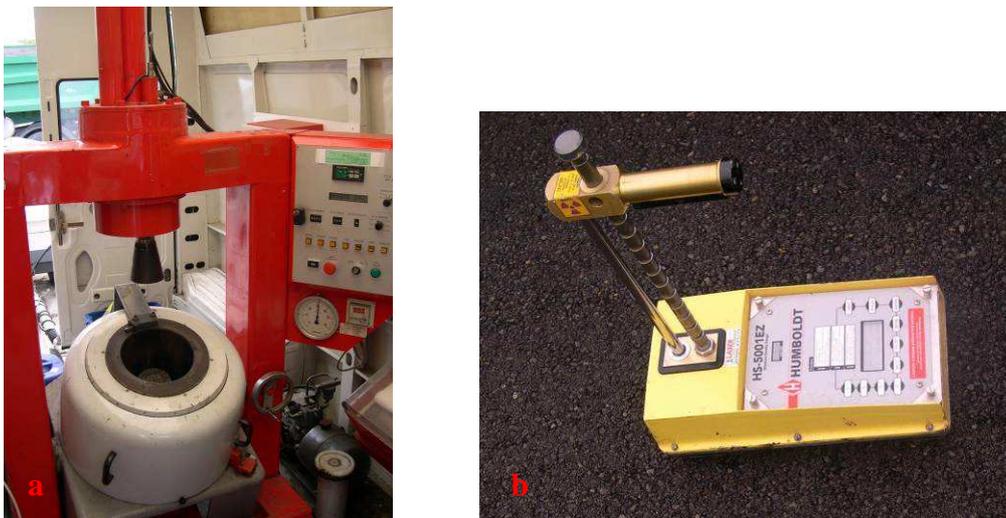


Figure II.21 – Instruments de mesure du pourcentage de vides des enrobés : (a) PCG mobile, (b) gammadensimètre portatif.

La tenue à l'eau des formules à l'échelle intermédiaire a été estimée en laboratoire au moyen de l'essai Duriez, référencé sous la norme NF P 98-251-4 [107]. Pour ce faire, 10 éprouvettes ont été confectionnées après fabrication des enrobés dans des cylindres métalliques de 80 millimètres de diamètre. Elles ont été démoulées le lendemain et conservées en enceinte à 18 °C et 50 % d'humidité relative. Au bout de 7 jours de « mûrissement », les dimensions (diamètres et hauteurs) ainsi que le poids des éprouvettes ont été évalués afin de calculer leur masse volumique apparente. Les éprouvettes ont été séparées en deux lots : le premier a été conservé à 18 °C et 50 % d'humidité pendant 7 jours, le second a été immergé dans l'eau dans les mêmes conditions de température et d'humidité. Les résistances en compression à sec R et sous immersion r ont été déterminées au bout de 14 jours de mûrissement, après avoir soumis les deux lots d'éprouvettes à

un écrasement. Les rapports r/R sont calculés pour chaque éprouvette. Le r/R moyen est exprimé comme la moyenne des 10 valeurs de r/R trouvées.

La rigidité des formules fabriquées à l'échelle intermédiaire et à grande échelle a été caractérisée à l'aide de l'essai de module complexe, dont le principe théorique a été décrit sommairement en II.2.3. Elle est évaluée sur des corps d'épreuve de type barreau prismatique. Dans le cas des formules fabriquées à échelle intermédiaire, des plaques d'enrobés de dimensions $400 \text{ mm} \times 600 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$ ont été confectionnées, compactées sur un banc de compactage, conservées à $18 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 jours pour permettre à l'eau d'évacuer, puis sciées sous eau afin d'obtenir plusieurs barreaux de dimensions $120 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$. Dans le cas de l'enrobé fabriqué à grande échelle, les éprouvettes récupérées après l'essai PCG ont été sciées à cœur sous eau après 60 jours de conservation à $18 \text{ }^\circ\text{C}$ pour obtenir les barreaux de $120 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$. Dans les deux cas, les barreaux récupérés après sciage ont été mis sous conservation à $18 \text{ }^\circ\text{C}$ à sec pendant 14 jours. Passé ce délai, ils ont été collés à leur base sur des casques métalliques, puis mis en conditionnement sous enceinte après séchage de la colle. Les essais ont été réalisés sur un système de mesure de rigidité des matériaux bitumineux (Symeris mlpc®), conformément à la norme NF EN 12697-26 [108]. Le barreau subit une sollicitation sinusoïdale à différentes fréquences sur deux points de sa tête (flexion deux points). Le système mesure la force appliquée, la déformation engendrée par cette sollicitation (en général inférieure à 50×10^{-6}) ainsi que le déphasage. Un algorithme permet de déterminer la valeur du module complexe. Les essais sont effectués à $15 \text{ }^\circ\text{C}$ et à 10 Hz . Ces niveaux de température et de fréquence sont traditionnellement pris comme référence pour caractériser la rigidité d'un matériau bitumineux. Le module complexe a été calculé sur une moyenne de trois barreaux prismatiques.

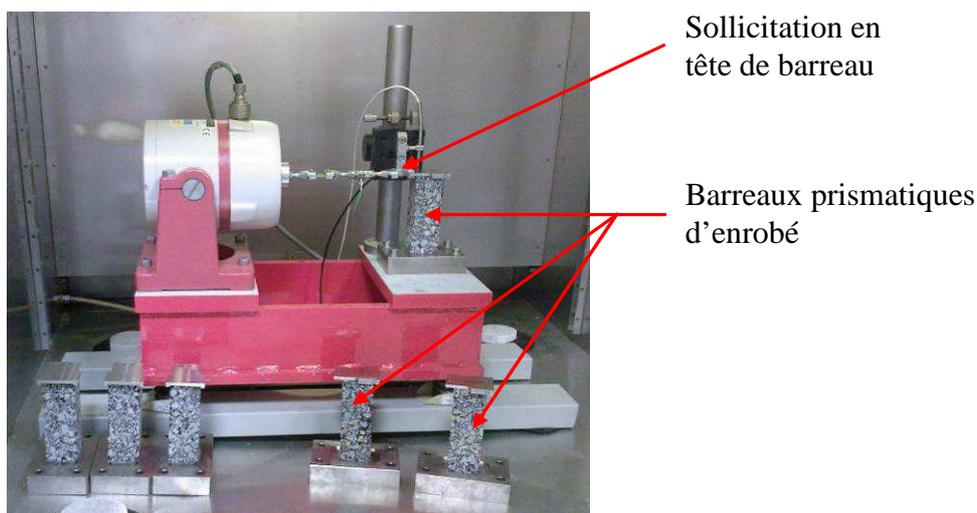


Figure II.22 – Dispositif de mesure de la rigidité des enrobés.

II.4.2.4.4. Caractérisation du liant extrait des enrobés

Les liants des formules fabriquées à échelle intermédiaire et à grande échelle ont été récupérés par extraction selon le même protocole utilisé pour extraire le liant des agrégats d'enrobés

(cf. II.4.1.2). Ils ont été caractérisés en termes de consistance (pénétrabilité, température de ramollissement bille-anneau TBA) et de vieillissement (indices carbonyle et sulfoxyde) selon les méthodes expliquées en Annexes.

II.4.3. Résultats de l'étude de formulation et discussions

II.4.3.1. Meilleurs paramètres sur les mélanges

Les cinq émulsions ont été caractérisées en termes de résidu sur tamis, teneur en eau, pH, viscosité, indice de rupture, taille et distribution granulométrique des gouttelettes selon les essais normalisés. Les propriétés de ces émulsions sont regroupées dans le Tableau II.8.

Tableau II.8 – Propriétés des émulsions Em1 à Em5.

Propriétés	Em1	Em2	Em3	Em4	Em5
Résidu sur tamis 500 μm (%)	0,04 \pm 0,01	0,04 \pm 0,00	0,03 \pm 0,01	0,05 \pm 0,00	0,03 \pm 0,01
Résidu sur tamis 160 μm (%)	0,06 \pm 0,01	0,02 \pm 0,01	0,04 \pm 0,01	0,05 \pm 0,02	0,07 \pm 0,01
pH	3,0 \pm 0,0	1,8 \pm 0,0	2,8 \pm 0,0	2,0 \pm 0,0	2,1 \pm 0,0
Teneur en eau (%)	41,7 \pm 0,5	42,1 \pm 0,5	38,4 \pm 0,1	35,9 \pm 0,0	37,5 \pm 0,1
Viscosité STV 2 mm (s)	53 \pm 2	57 \pm 3	60 \pm 3	58 \pm 1	65 \pm 2
d ₅₀ (μm)	3,5 \pm 0,1	3,5 \pm 0,2	3,6 \pm 0,1	4,3 \pm 0,0	3,8 \pm 0,1
d ₈₄ /d ₁₆	4,66 \pm 0,29	5,50 \pm 1,37	4,83 \pm 0,58	4,96 \pm 0,13	4,88 \pm 0,35
Indice de rupture IREC	145 \pm 4	147 \pm 7	123 \pm 5	120 \pm 1	125 \pm 3

Il est constaté que ces émulsions sont toutes à rupture lente, d'après les valeurs d'IREC obtenues.

Les essais de consistance et d'enrobage (cf. II.4.2.3) ont été réalisés sur les formules F1 et F2. Les paramètres optimaux obtenus en aspect hydrique, cohésion et enrobage juste après fabrication sont rassemblés dans le Tableau II.9. Les teneurs en liant résiduel et eau totale sont exprimées en % (cf. II.3.1).

Tableau II.9 – Paramètres optimaux sur les mélanges F1 et F2.

Formule	Meilleures notes aspect, cohésion, enrobage	Meilleure émulsion	Teneur optimale en liant résiduel (%)	Teneur optimale en eau totale (%)
F1	A2, C2, E4	Em4 et Em5	5,2	4,3
F2	A2, C2, E4	Em4 et Em5	4,3	4,3

Les paramètres optimaux sont obtenus pour des teneurs en liant résiduel de 5,2 % et 4,3 % pour les formules F1 et F2 respectivement. La quantité de liant nécessaire à l'enrobage de la formule F2 est moindre car elle contient une proportion importante en agrégats déjà enrobés par du liant vieilli. Avec les compositions optimales en teneurs en liant et en eau totale l'aspect hydrique et

l'enrobage des formules sont très bons (A2 et E4). Le mélange F1 avec les paramètres optimaux est présenté en Figure II.23. Le traitement sur Image J® de cette image a donné un enrobage de 99 %. En revanche, la cohésion des formules est moyenne. Il est souvent difficile pour un enrobé à l'émulsion de trouver un compromis entre aspect visuel, cohésion et enrobage. D'après le Tableau II.9, les meilleures formules ont été obtenues avec les émulsions Em4 et Em5. Il est noté que ce sont les émulsions ayant une teneur en liant supérieure à 60 %, donc une teneur en eau plus faible. En fixant une telle teneur en liant, il est possible d'ajouter plus ou moins d'eau au mélange selon la teneur en eau totale voulue, donc possible de mieux contrôler l'aspect final du mélange (notamment en évitant l'exsudation d'eau).



Figure II.23 – Mélange F1 juste après fabrication.
Paramètres : émulsion Em4, 5,2 % de liant résiduel, 4,3 % d'eau totale.

Les meilleures notes ont été obtenues lorsque les formules F1 et F2 contenaient soit l'émulsion Em4, soit l'émulsion Em5. Il en a été déduit qu'une teneur en matière fluxante de 1 % n'a pas d'influence sur l'aspect hydrique, ni sur la cohésion, ni sur l'enrobage des mélanges. Le choix a été fait de sélectionner l'émulsion Em5 car il est préférable d'ajouter une quantité minimale de matière fluxante dans le liant afin de réduire la viscosité du bitume et de permettre un emploi plus facile.

II.4.3.2. Formulation des enrobés à petite échelle

Il est connu des formulateurs expérimentés qu'un changement d'échelle peut avoir un impact important sur les propriétés finales d'un enrobé, si bien que des essais de faisabilité en vraie grandeur s'avèrent être indispensables. Plus particulièrement, il n'est pas rare de fixer une teneur en eau totale dans un mélange et de s'apercevoir en changeant de malaxeur que cette teneur en eau totale n'était finalement pas appropriée. Les essais de convenance ont été réalisés en reproduisant la formule F1 obtenue au cours des essais de consistance (émulsion Em5, 5,2 % de liant résiduel, 4,3 % d'eau totale). A la différence des essais de consistance, l'enrobé F1 présentait un aspect final sec, peu cohésif et les gravillons étaient moins bien enrobés, avec un pourcentage d'enrobage

estimé par Image J® à 89 %. Le changement de malaxeur a bien induit une modification des propriétés finales de la formule F1.

Il était donc nécessaire d'ajuster les paramètres, plus particulièrement la teneur en eau totale du mélange, au vu de l'aspect sec obtenu. D'autres mélanges ont été fabriqués, en ne faisant varier que la teneur en eau totale. Les paramètres optimaux en aspect hydrique, cohésion et enrobage juste après fabrication trouvés pour les formules F1 et F2 sont regroupés dans le Tableau II.10.



Figure II.24 – Formule F1 réalisée sur le malaxeur BBMAX 25 en sortie de malaxage. Paramètres : émulsion Em5, 5,2 % de liant résiduel, 5,7 % d'eau totale.

Tableau II.10 – Paramètres optimaux sur les mélanges F1 et F2 à petite échelle.

Formule	Meilleures notes aspect, cohésion, enrobage	Teneur optimale en liant résiduel (%)	Teneur optimale en eau totale (%)
F1	A2, C2, E3	5,2	5,7
F2	A2, C2, E4	4,3	4,8

La meilleure formule F1 (cf. Figure II.24 et Tableau II.10) a été obtenue pour une teneur en eau totale de 5,7 %. Juste après sa fabrication, la formule F1 a présenté un enrobage satisfaisant, bien que la fraction 6/10 s'enrobait plus difficilement, d'où la note E3 obtenue. La couleur du mélange était noire, signe que l'émulsion a rompu à la surface granulaire. Le pourcentage d'enrobage donné par Image J® est de 99 %. La démarche d'optimisation a été identique pour le mélange F2. La teneur en eau totale validée pour ce mélange est de 4,8 % (au lieu de 4,3 % dans les essais de consistance).

Ainsi, les paramètres de composition des formules validées pour le reste de l'étude (échelle intermédiaire et grande échelle) sont les suivants :

Formule F1 :

Emulsion Em5 (62,5 % de liant, 1 % de matière fluxante)
Teneur en liant résiduel : 5,2 %
Teneur en eau totale : 5,7 %

Formule F2 :

Emulsion Em5 (62,5 % de liant, 1 % de matière fluxante)
Teneur en liant résiduel : 4,3 %
Teneur en eau totale : 4,8 %

II.4.3.3. Formulation des enrobés à échelle intermédiaire

Les deux formules F1 (100 % de granulats neufs, 5,2 % de liant résiduel, 5,7 % d'eau totale) et F2 (75 % d'agrégats d'enrobés, 4,3 % de liant résiduel, 4,8 % d'eau totale) ont été produites sur le malaxeur grande capacité (cf. II.4.2.4.1). L'émulsion utilisée a été formulée en usine (cf. II.4.2.1.2) avec les paramètres de composition de l'émulsion Em5. L'émulsion d'usine a été caractérisée en termes de teneur en eau, de viscosité, de pH, de taille des gouttelettes de liant, de distribution granulométrique des gouttelettes (d_{84}/d_{16}), de stabilité à la rupture via l'essai IREC. Les résultats sont regroupés dans le Tableau II.11.

Tableau II.11 – Caractéristiques de l'émulsion formulée en usine.

Propriétés de l'émulsion	Valeurs
Résidu sur tamis à 500 μm (%)	$0,01 \pm 0,00$
Résidu sur tamis à 160 μm (%)	$0,01 \pm 0,02$
pH	$1,4 \pm 0,0$
Teneur en eau (%)	$35,4 \pm 0,4$
Viscosité STV 2 mm (s)	50 ± 0
d_{50} (μm)	$3,7 \pm 0,2$
d_{84}/d_{16}	$3,75 \pm 0,45$
Indice de rupture IREC	132 ± 2

L'émulsion formulée est caractéristique des émulsions cationiques à rupture lente, comme le montre la valeur de l'indice IREC.

La formule F1 a été caractérisée après fabrication en termes d'aspect hydrique, de cohésion et d'enrobage, puis en termes de pourcentages de vides, de tenue à l'eau, et sa rigidité a été évaluée après 30 jours de mûrissement. L'aspect de la formule F1 en sortie de malaxage est représenté en Figure II.25, tandis que toutes ses caractéristiques sont regroupées dans le Tableau II.12.



Figure II.25 – Aspect de la formule F1 en sortie du malaxeur grande capacité.

Tableau II.12 – Caractéristiques visuelles et mécaniques (pourcentage de vides, tenue à l'eau, rigidité) de la formule F1 (échelle intermédiaire).

Caractéristiques		Valeurs
Propriétés « visuelles »		A1, C3, E3
Pourcentage de vides (%)	10 girations	22,3 ± 0,6
	60 girations	15,6 ± 0,3
	100 girations	14,0 ± 0,3
	200 girations	12,0 ± 0,2
	Nombre de girations au début de la forte extrudation d'eau	30 ± 2
Tenue à l'eau	Masse volumique apparente (g/cm ³)	2,18 ± 0,02
	Résistance en compression à sec R (MPa)	3,78 ± 0,27
	Résistance en immersion r (MPa)	3,64 ± 0,07
	r/R	0,96 ± 0,09
Rigidité	Pourcentage de vides géométriques des barreaux (%)	21,1 ± 0,6
	Module complexe E* à 15 °C-10 Hz (MPa)	1098 ± 132

Le mélange était de couleur noire, signe que l'émulsion avait rompu dès la fin du malaxage. La fraction 6/10 a été encore la moins enrobée. Le pourcentage d'enrobage trouvé par Image J® est estimé à 83 %, valeur moins élevée que lors des essais à petite échelle. Le mélange était raide et moyennement maniable en sortie de malaxage. La rupture de l'émulsion s'était donc produite rapidement. Le pourcentage de vides est de 15,6 % à 60 girations, et de 12,0 % à 200 girations. Globalement, les pourcentages de vides sont satisfaisants, même s'ils sont supérieurs à ceux préconisés par la norme NF P98-139 sur les Bétons Bitumineux à Froid [85]. Cependant, il a déjà été souligné que les pourcentages de vides de la norme ne sont pas représentatifs des valeurs trouvées en pratique en laboratoire et sur site (cf. II.1.1). L'eau commence à être évacuée rapidement du mélange (à 10 girations). La formule F1 présente des valeurs de résistance et un rapport r/R tout à fait satisfaisants vis-à-vis de la norme NF P 98-139. F1 présente donc une très bonne tenue à l'eau. Le module à 15 °C-10 Hz est de 1098 MPa, ce qui est une valeur plutôt satisfaisante pour un enrobé à l'émulsion pour couche de roulement.

Après mûrissement de la formule F1, le liant a été extrait et caractérisé en termes de pénétrabilité, de TBA et de caractéristiques spectroscopiques de vieillissement (I_{CO} et I_{SO}). L'ensemble des résultats est rassemble dans le Tableau II.13.

Tableau II.13 – Caractéristiques du liant extrait de la formule F1 après mûrissement.

Liant extrait de la formule F1	Valeurs
Pénétrabilité (1/10 ^{ème} mm)	95 ± 1
TBA (°C)	45,2 ± 0,1
Teneur en asphaltènes (%)	10,5 ± 0,2
I _{CO}	0,0 ± 0,4
I _{SO}	7,3 ± 0,3
Module à 15 °C-10 Hz (MPa)	30 ± 5

Les caractéristiques du liant récupéré sont différentes de celles du liant utilisé pour fabriquer l'enrobé (cf. Tableau II.3). En effet, le liant, de classe initiale 160/220, est passé à une classe 70/100, d'après les résultats de pénétrabilité et de TBA. Le liant récupéré est donc légèrement plus dur. La teneur en asphaltènes a augmenté faiblement de 8,6 à 10,5 après extraction. L'indice carbonyle trouvé en spectroscopie infrarouge est nul, tandis que l'indice sulfoxyde est moyen. Le vieillissement du liant récupéré est donc faible. Enfin, la rigidité du liant a peu augmenté : le module est passé de 24 MPa à 15 °C-10 Hz à 30 MPa à la même température et à la même fréquence. En conclusion, le vieillissement du liant récupéré de la formule F1 est faible.

L'aspect final de la formule F2 en sortie de malaxage est donné dans la Figure II.26, tandis que ses caractéristiques (propriétés « visuelles », propriétés mécaniques) sont regroupées dans le Tableau II.14.



Figure II.26 – Aspect de la formule F2 en sortie de malaxeur grande capacité.

Tableau II.14 – Caractéristiques visuelles et mécaniques (pourcentage de vides, tenue à l'eau, rigidité) de la formule F2 (échelle intermédiaire).

Caractéristiques		Valeurs
Propriétés « visuelles »		A0, C4, E4
Pourcentage de vides (%)	10 girations	26,1 ± 0,4
	60 girations	18,9 ± 0,5
	100 girations	16,9 ± 0,4
	200 girations	14,4 ± 0,5
	Nombre de girations au début de la forte extrudation d'eau	60 ± 20
Tenue à l'eau	Masse volumique apparente (g/cm ³)	2,20 ± 0,01
	Résistance en compression à sec R (MPa)	5,07 ± 0,10
	Résistance en immersion r (MPa)	4,16 ± 0,35
	r/R	0,82 ± 0,08
Rigidité	Pourcentage de vides géométriques des barreaux (%)	26,7 ± 0,2
	Module complexe E* à 15 °C-10 Hz (MPa)	1324 ± 46

Le mélange en sortie de malaxage était d'une noirceur plus prononcée que pour la formule F1. L'intensité de la couleur est due à la présence en grande proportion des agrégats d'enrobés, déjà noircis de bitume vieilli. La formule était globalement bien enrobée (E4). Cependant, elle était encore plus raide que F1 (C4). Cette prise en masse très rapide a rendu difficile le prélèvement d'échantillons pour les essais. Les pourcentages de vides trouvés aux différentes girations sont supérieurs à ceux trouvés dans la formule F1. Une explication plausible est l'écart entre la courbe granulométrique de la formule F2 et celle de la courbe théorique (cf. Figure II.13). En effet, la présence d'une forte proportion en agrégats d'enrobés laisse moins de liberté sur les autres fractions de granulats neufs à choisir. De plus, la courbe granulométrique des agrégats avant désenrobage (cf. Figure II.10) montre la faible présence d'éléments fins. Ce sont justement ces éléments fins qui doivent combler les vides intergranulaires et permettre une bonne compacité des mélanges bitumineux. Les valeurs de R et de r/R respectent celles voulues par la norme. Il est noté que les valeurs de R et r considérées individuellement sont supérieures à celles obtenues pour F1. Enfin, la valeur de module est satisfaisante. Elle est supérieure à celle trouvée dans la formule F1. Ceci est probablement dû à la présence d'agrégats dans la formule F2. Plus particulièrement, l'apport de liant vieilli améliore le module de l'enrobé [109].

De la même manière qu'avec la formule F1, le liant de l'enrobé F2 a été extrait et les propriétés du liant récupéré ont été déterminées. Les résultats sont regroupés dans le Tableau II.15.

Tableau II.15 – Caractéristiques du liant extrait de la formule F1 après mûrissement.

Liant extrait de la formule F1	Valeurs
Pénétrabilité (1/10 ^{ème} mm)	30 ± 1
TBA (°C)	56,0 ± 0,1
Teneur en asphaltènes (%)	16,0 ± 0,3
I _{CO}	3,6 ± 0,3
I _{SO}	10,2 ± 0,6
Module à 15 °C-10 Hz (MPa)	75 ± 20

Le liant récupéré de F2 est dur, à en juger les valeurs de pénétrabilité et de TBA trouvées. Il est également remarqué que la teneur en asphaltènes, les indices carbonyle et sulfoxyde sont élevés. Enfin, le module de rigidité est plutôt élevé. Il en est conclu que le liant extrait de F2 est un liant vieilli. Il est constaté que les propriétés du liant récupéré sont plus proches de celle du liant des agrégats (cf. Tableau II.2) que de celles du liant de l'émulsion (cf. Tableau II.3). Cela est en rapport avec la quantité élevée d'agrégats contenue dans la formule F2 (75 %).

En conclusion, en passant d'un malaxeur de type BBMAX 25 à un malaxeur de grande capacité, il a été constaté que l'aspect des formules obtenues était différent. En effet, en sortie du malaxeur grande capacité, les mélanges F1 et F2 étaient raides et noirs, preuve que l'émulsion a rompu rapidement au contact des granulats. Les différences observées à petite échelle et échelle intermédiaire sont probablement expliquées par l'effet du malaxeur. L'émulsion, rompant rapidement, provoque la montée en cohésion rapide de l'enrobé. Le mélange devient « figé », d'où la difficulté de prélèvement observée pour la formule F2. Les pourcentages de vides de la formule F1 sont satisfaisants, tandis qu'ils sont plus élevés pour la formule F2. Ceci est dû à la recombinaison granulométrique de la formule et de la présence en grande quantité d'agrégats d'enrobés. Les résultats en essais Duriez montrent que les formules F1 et F2 présentaient une bonne tenue à l'eau. Enfin, les valeurs de module trouvées pour les deux formules sont satisfaisantes.

II.4.3.4. Formulation des enrobés à grande échelle

La formule F1 a été fabriquée à grande échelle sur le malaxeur de centrale d'enrobage (cf. II.4.2.4.1) avec l'émulsion fabriquée en usine (cf. II.4.2.1.2 et II.4.3.2) et les paramètres de composition optimaux trouvés à petite échelle (5,2 % de liant résiduel, 5,7 % d'eau totale).

Lors de la mise en œuvre, l'enrobé ne semblait pas avoir fait prise dans le camion-benne, ni sous le finisseur. Le déchargement du camion dans le finisseur s'est déroulé assez facilement. Aucun égouttage n'a été constaté. Le finisseur n'a pas été bloqué par l'enrobé. Cependant, le compactage sur site a été confronté à une fissuration au passage du compacteur lourd en vibration, ce qui a conduit à employer un compacteur plus léger et beaucoup moins efficace. L'épaisseur importante d'enrobé (7 centimètres) a probablement amplifié cette difficulté.

Après fabrication, les propriétés visuelles de la formule ainsi que ses propriétés mécaniques ont été caractérisées. Le pourcentage de vides a été déterminé au moyen de la Presse à Cisaillement Giratoire mobile et du gammadensimètre portatif (cf. II.4.2.4.3), tandis que la rigidité de la formule a été évaluée en mesurant le module complexe de barreaux prismatiques prélevés sur les éprouvettes PCG. L'aspect du mélange F1 est représenté dans la Figure II.27. Toutes les propriétés du mélange F1 sont regroupées dans le Tableau II.16.



Figure II.27 – Aspect du mélange F1 : (a) dans le malaxeur, (b) sur la piste après compactage.

Tableau II.16 – Caractéristiques visuelles et mécaniques (pourcentage de vides, rigidité) de la formule F1 (grande échelle).

Caractéristiques		Valeurs
Propriétés « visuelles »		A2, C3, E3
Pourcentage de vides (%) PCG	10 girations	24,0 ± 0,4
	60 girations	16,2 ± 0,2
	100 girations	14,5 ± 0,2
	200 girations	12,4 ± 0,2
Pourcentage de vides (%) gammadensimètre	Teneur en eau (%)	4,7 ± 0,5
	Pourcentage de vides après 8 passes vibrantes	31,4 ± 0,2
Rigidité sur éprouvettes PCG	Pourcentage de vides des barreaux (%)	10,5 ± 0,3
	Module complexe $ E^* $ à 15 °C-10 Hz (MPa)	3248 ± 273

En sortie de malaxeur, le mélange F1 a présenté une couleur marron foncé à noir, signe que l'émulsion avait quasiment rompu (cf. Figure II.27). La fraction 6/10 a été la moins riche en liant (cf. Figure II.27). Ce résultat n'est guère surprenant car la fraction 0/2, ayant une surface spécifique élevée, a absorbé une grande quantité d'émulsion. L'analyse d'image sur Image J® a donné un pourcentage d'enrobage de 80 %. L'aspect hydrique du mélange (A2) est meilleur que lors des

essais à l'échelle intermédiaire (A1), alors que la quantité d'eau d'ajout et d'émulsion sont les mêmes. Ce résultat est peut-être dû à la teneur en eau des granulats plus élevée le jour du chantier que lors des essais en laboratoire. La pluie fine du matin (cf. II.4.2.4.2) est sûrement à l'origine de l'humidité des granulats. Les pourcentages de vides trouvés par PCG sont légèrement plus élevés que lors des essais à échelle intermédiaire. L'écart de pourcentage de vides est de 1 à 2 % entre les deux échelles aux faibles girations ; il n'est que de 0,5 % aux fortes girations. Comme la courbe granulométrique est la même, cet écart peut être dû aux différences de réglage entre les appareils de PCG. Le pourcentage de vides trouvé par gammadensimétrie est beaucoup plus élevé que les pourcentages obtenus par la PCG. Ceci s'explique par la faible énergie qui a pu être mise en œuvre sur le chantier, au regard de celle déployée dans la PCG. Le compactage sur site avec le petit compacteur n'a donc pas été suffisamment efficace. La rigidité des barreaux ($|E^*| = 3248$ MPa) est bien meilleure que lors des essais en laboratoire ($|E^*| = 1098$ MPa). Deux raisons peuvent expliquer ce résultat. La première raison est que le corps d'épreuve choisi pour prélever les barreaux (éprouvettes PCG) n'est pas le même que lors des essais de laboratoire (plaques 400 mm × 600 mm × 120 mm). La seconde raison est que le pourcentage de vides des barreaux prélevés sur éprouvettes PCG est plus faible que celui des barreaux prélevés sur plaques. En effet, plus le pourcentage de vides d'un matériau bitumineux est faible (autrement dit, plus la compacité d'un matériau est élevée), plus la rigidité d'un matériau bitumineux est élevée (cf. II.2.3).

L'évolution du pourcentage de vides de la formule F1 en fonction du temps est représentée dans la Figure II.28.

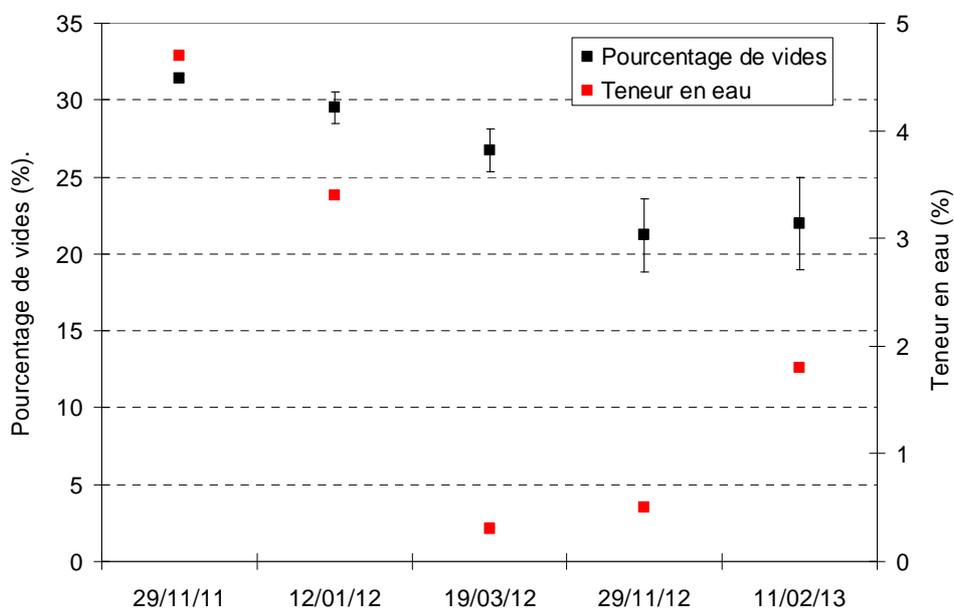


Figure II.28 – Evolution du pourcentage de vides et de la teneur en eau du mélange F1 au cours du temps.

Le pourcentage de vides du mélange diminue au cours du temps. Il a légèrement remonté entre le 29 novembre 2012 et le 11 février 2013. La circulation du trafic et la maturation de l'enrobé ont donc permis un post-compactage de la planche, bien qu'après le 11 février 2013, le pourcentage de vides soit toujours élevé (22 %). La teneur en eau a elle aussi diminué au cours du temps. En début de prélèvement (29 novembre 2011), la teneur en eau s'élevait à 4,7 %. Cela signifie que dès le compactage, le mélange a évacué de l'eau (teneur en eau totale = 5,7 %). La teneur en eau du mélange a légèrement augmenté entre le 29 novembre 2012 et le 11 février 2013. Le passage des poids lourds ainsi que les conditions climatiques (ensoleillement, températures élevées en été) ont permis l'exsudation d'eau.

Le 11 février 2013, une plaque d'enrobé F1 de 7 cm d'épaisseur a été sciée à la tronçonneuse, puis conservée au laboratoire à 18 °C pendant 2 mois. Au cours de cette période, la perte en eau de la plaque a été évaluée. Quand la perte en eau de la plaque a été constante (40 jours environ), le pourcentage de vides a été déterminé par gammadensimétrie. Pour ce faire, la plaque a été déposée sur le côté et le pointeur du banc a effectué une vingtaine de relevés sur 6 lignes horizontales, de la surface vers le fond de la couche. Après les essais de gammadensimétrie, la plaque a été sciée sous eau et les barreaux prismatiques ont été récupérés, puis conservés 14 jours avant de tester leur module complexe. L'ensemble de ces résultats sont rassemblés dans le Tableau II.17.

Tableau II.17 – Pourcentage de vides de la plaque et des barreaux prismatiques et module complexe.

Propriétés mesurées		Valeurs
Perte en eau de la plaque à valeur constante (%)		1,8 ± 0,1
Pourcentage de vides gammadensimétrie (%)	Ligne 1	19,8 ± 1,2
	Ligne 2	19,7 ± 1,5
	Ligne 3	19,0 ± 1,8
	Ligne 4	17,7 ± 1,7
	Ligne 5	18,9 ± 1,8
	Ligne 6	20,1 ± 1,6
Pourcentage de vides géométriques des barreaux (%)		19,9 ± 0,5
Module complexe $ E^* $ à 15 °C-10 Hz (MPa)		2396 ± 315

Il est constaté après sciage que la plaque a perdu de l'eau en quantité non négligeable. Cela est dû au fait que, même après mûrissement de la planche, il reste de l'eau provenant de l'émulsion ou de l'eau d'apport incluse dans les porosités intergranulaires et non évacuée après le post-compactage. D'après le Tableau II.17, le pourcentage de vides commence à diminuer de la surface vers le milieu de l'épaisseur de la plaque, puis augmente en fond de couche. Sur site, le compactage est efficace pour une certaine épaisseur, mais n'a pas d'impact sur la compacité vers le fond de la planche, d'où l'augmentation trouvée en fond de plaque. Les pourcentages de vides par

gammadensimétrie sont très proches de ceux obtenus par mesure géométrique. Le module complexe trouvé est plus élevé que celui trouvé lors des essais en laboratoire (cf. Tableau II.12), à pourcentage de vides proche et à période de mûrissement d'échantillon proche. Ce résultat est lié à l'amélioration de la compacité depuis la fabrication et au mûrissement de la planche.

Les propriétés du liant extrait de la formule F1 à grande échelle ont été déterminées à partir d'un échantillon d'enrobé prélevé sous la vis du finisseur lors de la mise en œuvre mûri pendant 18 jours à température ambiante. Les résultats de consistance et de spectroscopie sont rassemblés dans le Tableau II.18.

Tableau II.18 – Caractéristiques du liant extrait de la formule F1 (grande échelle) après mûrissement.

Liant extrait de la formule F1	Valeurs
Pénétrabilité (1/10 ^{ème} mm)	141 ± 3
TBA (°C)	42,0 ± 0,3
Teneur en asphaltènes (%)	-
I _{CO}	0,0 ± 0,3
I _{SO}	3,9 ± 0,3

Les valeurs trouvées en pénétrabilité et TVA indiquent que le liant extrait est de classe 100/150, donc de type mou. Les résultats en teneur en asphaltènes et indices spectroscopiques montrent que le liant a peu vieilli.

II.4.4. Conclusions sur l'étude de formulation

La méthode adoptée pour l'étude de formulation a permis de fabriquer des Bétons Bitumineux à l'Emulsion (BBE) avec ou sans agrégats d'enrobés. Il a été nécessaire de procéder en différentes étapes afin de définir les paramètres sur l'émulsion et les paramètres de mélange (courbe granulométrique, teneur en liant résiduel, teneur en eau totale). Il a été mis en évidence dans ce travail que les paramètres de procédé avaient un impact non négligeable sur l'aspect final des mélanges. En effet, les énergies de malaxage fournies lors des essais d'ajustement, des essais à petite échelle et à échelle intermédiaire sont différentes, si bien que l'aspect hydrique, la cohésion et l'enrobage des formules étaient différents d'une échelle à une autre. Ainsi, après les essais d'ajustement, il a été nécessaire de paramétrer à nouveau les teneurs en liant résiduel et eau totale des mélanges. Entre la petite échelle et l'échelle intermédiaire, les différences sur les propriétés visuelles des mélanges peuvent également être attribuées au procédé de fabrication d'émulsion qui a changé. En effet, les paramètres d'émulsification sur l'Emulbitume et ceux appliqués sur le moulin colloïdal d'usine sont différents, bien que les propriétés finales de ces émulsions soient similaires.

A échelle intermédiaire, la formule F1 montre des résultats satisfaisants en termes de propriétés visuelles et de propriétés mécaniques. La formule F2 a un pourcentage de vides élevé en PCG, mais possède toutefois une bonne tenue à l'eau et une bonne rigidité d'après les résultats. Ceci

est en grande partie lié à l'effet bénéfique des agrégats dans cette formule. A grande échelle, les propriétés de la formule F1 sont satisfaisantes. Les pourcentages de vides trouvés en PCG sont légèrement plus élevés que lors des essais à échelle intermédiaire, tandis que la compacité en place est élevée ; ceci est dû à un compactage insuffisamment efficace avec un seul mode de compactage (cylindres). Les modules complexes obtenus sur éprouvettes PCG sont très bons car la compacité des corps d'épreuve est bonne. Après 15 mois de mûrissement, la planche expérimentale a pu être carottée et testée en laboratoire. Le module complexe trouvé est satisfaisant au regard du pourcentage de vides obtenu et la compacité en place a augmenté grâce au post-compactage induit par le passage des poids lourds sur la planche.

Bilan du chapitre II et formulation de la problématique scientifique de la thèse

Une méthode de formulation a été proposée et établie afin de réaliser en laboratoire et en vraie grandeur des matériaux à l'émulsion contenant des granulats neufs et/ou des agrégats d'enrobés. A la suite de cette méthode, des interrogations sur le comportement des matériaux à l'émulsion obtenus peuvent se poser :

- ❖ la rupture de l'émulsion sur les granulats de gneiss et les agrégats d'enrobés a été rapide, et davantage lors des essais à l'échelle intermédiaire et à grande échelle. Le changement d'échelle est certainement à l'origine de l'accélération de la vitesse de rupture de l'émulsion, mais est-ce le seul facteur ? D'après les connaissances sur les mécanismes de rupture d'émulsion détaillés dans le chapitre I et les essais de caractérisation des granulats et/ou agrégats, l'adsorption d'émulsifiant peut être la cause de la rupture chimique de l'émulsion. Mais la méthode empirique de formulation ne permet en aucun cas de répondre à cette hypothèse,
- ❖ l'enrobage des formules était satisfaisant, même si les gros grains ont été moins bien enrobés que les fractions fines. La surface spécifique est un facteur jouant sur les propriétés finales visuelles des mélanges, mais est-il le seul facteur ? De plus, le mouillage de l'émulsion sur le substrat minéral est-il optimal ?
- ❖ pour d'autres granulats plus « réactifs », la remontée de pH aurait pu être le déclencheur de la rupture d'émulsion. Mais à quelle vitesse se serait faite cette rupture ? La rupture aurait-elle induit des modifications en surface pouvant perturber l'enrobage ?
- ❖ avec un autre émulsifiant que celui utilisé (à base de polyamine), quelle aurait été la rupture de l'émulsion ou quel aurait été l'enrobage ?

Par conséquent, même en ayant obtenu des formules adéquates pour couche de roulement, il est à ce stade de l'étude difficile d'expliquer les réelles interactions entre l'émulsion et le substrat minéral. Pour comprendre les phénomènes macroscopiques de l'enrobage ou de l'adhésion, il est nécessaire de passer à l'échelle microscopique, en adoptant une démarche plus « scientifique ».

Pour ce faire, il est proposé de travailler à différents niveaux :

- ❖ étude de l'interaction acide de l'émulsion/substrat minéral. Il ne s'agit pas de reprendre les éléments existant dans la littérature, mais d'apporter des compléments d'information, comme la cinétique de relargage d'ions provenant du substrat et l'effet de l'acide sur la structure et la morphologie du substrat. Ces données permettront de fournir des informations sur la vitesse de rupture d'une émulsion sur un substrat dit « réactif »,
- ❖ étude de l'interaction émulsifiant/substrat. Le but n'est pas de déterminer l'adsorption d'un émulsifiant sur un substrat selon sa concentration (isotherme d'adsorption), mais de qualifier l'adsorption pour une concentration en émulsifiant représentative des conditions d'utilisation dans une émulsion routière, c'est-à-dire pour une concentration supérieure à la CMC,
- ❖ étude de l'interaction de l'émulsion sur le substrat via l'évaluation de sa mouillabilité. L'objectif est de déterminer l'aptitude au mouillage selon la nature de l'émulsion, la nature et l'état de surface du substrat. Ainsi, cette étude donnera quelques indications sur l'étalement, le mouillage et l'enrobage d'une émulsion sur un substrat donné.

Il est encore plus intéressant de faire le lien entre cette approche scientifique et les essais empiriques servant à caractériser la rupture, l'enrobage et l'adhésivité de l'émulsion sur le substrat. Les quatre chapitres qui suivent décrivent l'approche scientifique adoptée, les essais correspondant, les résultats obtenus et l'établissement d'une comparaison avec les essais normalisés pratiqués dans le domaine routier.

III. Caractérisation des matériaux et méthodes d'étude de l'interface émulsion de bitume/substrat minéral

Dans ce chapitre sont présentés le matériel et les méthodes utilisés pour étudier les interactions acide/substrat, émulsifiant/substrat et émulsion/substrat. Afin de déterminer l'influence du substrat sur ces interactions, trois granulats de nature pétrographique différente ont été choisis : un de type gneiss, qui est celui employé lors de l'étude de formulation (cf. chapitre II), un de type diorite et un de type calcaire. Ils ont été extraits de carrières de l'ouest de la France. Les agrégats d'enrobés n'ont fait l'objet que d'une seule étude : celle de leur comportement en phase acide ; c'est pourquoi dans le reste du document le terme « substrat minéral » désignera majoritairement les granulats. Trois émulsions ont également été employées. Elles diffèrent par la nature de l'émulsifiant : un à base de diamine, un à base de polyamine (cf. chapitre II) et un à base d'ammonium quaternaire. En fin de chapitre sont décrits les essais empiriques réalisés dans le domaine routier pour caractériser la rupture et l'enrobage des émulsions sur le substrat.

III.1. Caractérisation des granulats d'étude

III.1.1. Caractéristiques intrinsèques des granulats d'étude

Le gneiss est divisé en trois coupes granulométriques : 0/2, 2/6 et 6/10. La diorite comprend quatre coupes granulométriques : 0/2, 2/4, 4/6 et 6/10, tandis que le calcaire est divisé en trois coupes : 0/4, 4/8 et 8/12,5.

Le découpage granulométrique du calcaire n'est pas très courant dans le domaine des matériaux bitumineux, mais est fréquent dans l'utilisation des matériaux hydrauliques (bétons de ciment).

Un tamisage a été effectué sur certaines fractions granulométriques afin d'obtenir des classes granulaires plus classiques du domaine des enrobés (0/2, 6/10).

Les caractéristiques intrinsèques des granulats (masse volumique, teneur en eau, valeur au bleu de méthylène) sont regroupées dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 – Propriétés intrinsèques des granulats de gneiss, diorite et calcaire.

Nature pétrographique	Classe granulaire	Masse volumique (g/cm ³)	Teneur en eau (%)	Valeur au bleu (g bleu/kg granulat)
Gneiss	0/2	2,65	0,2	0,7
	2/6	2,65	0,2	-
	6/10	2,63	0,2	-
Diorite	0/2	2,85	0,5	0,7
	2/4	2,86	0,2	-
	4/6	2,91	0,3	-
	6/10	2,89	0,2	-
Calcaire	0/4	2,74	0,1	0,4
	4/8	2,60	0,0	-
	8/12,5	2,71	0,0	-

Les granulats sont peu argileux, d'après les faibles valeurs au bleu obtenues. Il y a donc peu de risque d'action des argiles dans les phénomènes de rupture des émulsions avec ces matériaux. Les granulats sont en outre naturellement secs, ce qui indique que pour une formulation de ces matériaux avec de l'émulsion, il est nécessaire de les pré-humidifier pour permettre un meilleur collage (cf. chapitre II).

III.1.2. Caractéristiques physico-chimiques des granulats d'étude

III.1.2.1. Identification des familles de minéraux composant les granulats

La composition minérale de ces granulats a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX). Pour se faire, un diffractomètre Bruker D8 Advance X-Ray (Bruker AXS GmbH, Allemagne) muni d'une anticathode en cuivre (longueur d'onde $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) a été utilisé. Avant l'analyse, les fractions sableuses (0/2) de granulats ont été broyées et séchées à 110 °C pendant une nuit. Les diffractogrammes obtenus (cf. Figure III.1, Figure III.2, Figure III.3) ont été enregistrés entre 5 et 60° en mode θ -2 θ avec un pas de 0,016° en utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha_1$ et interprétés à l'aide du logiciel EVA Diffracplus®.

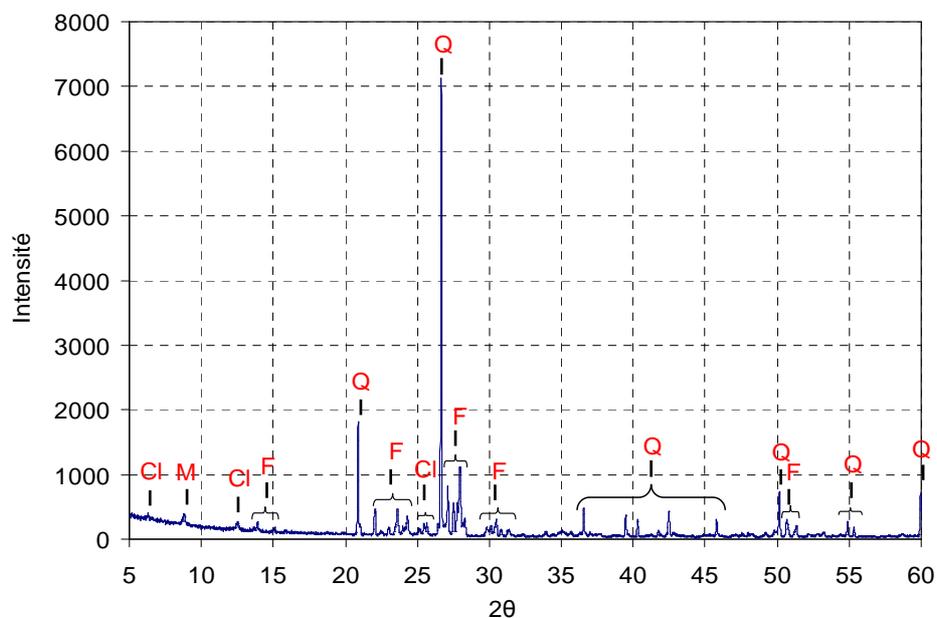


Figure III.1 – Diffractogramme du gneiss. Légende : Q – quartz, F – feldspath, M – mica, Cl – chlorite.

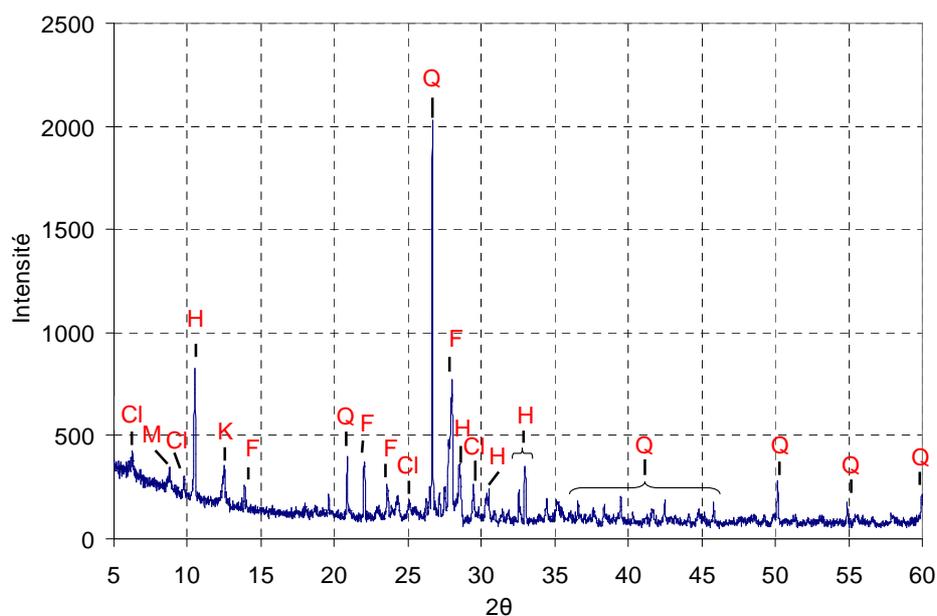


Figure III.2 – Diffractogramme de la diorite. Légende : Q – quartz, F – feldspath, M – mica, H – hornblende, Cl – chlorite, K – kaolinite.

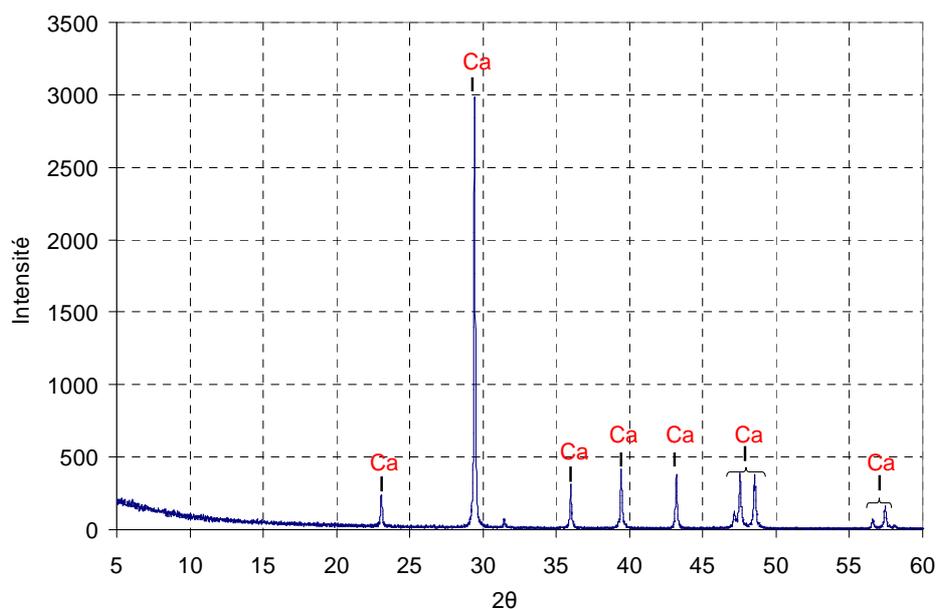


Figure III.3 – Diffractogramme du calcaire. Légende : Ca – calcite.

L'analyse DRX a révélé la présence de quartz, de feldspath, de mica et de traces d'argile dans le gneiss (cf. Figure III.1). La diorite contient les mêmes minéraux que le gneiss, ainsi que de la hornblende de magnésium (cf. Figure III.2). L'analyse n'a pas permis de distinguer le type de feldspath ou de mica en présence. Néanmoins, une analyse primaire simplifiée sur le gneiss a montré que le mica était majoritairement de la biotite. Le calcaire est composé de calcite pure (cf. Figure III.3).

III.1.2.2. Composition chimique des granulats

L'analyse chimique des granulats a été réalisée par spectroscopie d'émission optique couplée par induction de plasma ou ICP-OES. L'essai consiste à quantifier les éléments présents dans les granulats par détection de leurs signaux lumineux. Le principe et l'appareillage (720-ES, Varian, Inc.) sont représentés en Figure III.4. L'échantillon à analyser (très souvent sous forme liquide) est acheminé vers un nébuliseur dans lequel il va être vaporisé. L'échantillon est ensuite injecté dans un plasma d'argon à haute fréquence sous forme d'aérosol. Les particules de l'échantillon sont ionisées. Lors de l'ionisation, les électrons de chaque élément sont excités et émettent des photons lors de leur retour à l'état fondamental. Ces photons passent dans un ou plusieurs monochromateurs, puis dans des détecteurs. L'intensité de la lumière émise, propre à chaque élément, est comparée à celle de l'élément pur contenu dans un étalon préparé dans les mêmes conditions que l'échantillon. Le rapport d'intensité donne directement la concentration de l'élément dans l'échantillon. Les domaines de longueur d'onde comprennent celles de l'ultraviolet et celles du visible [110].

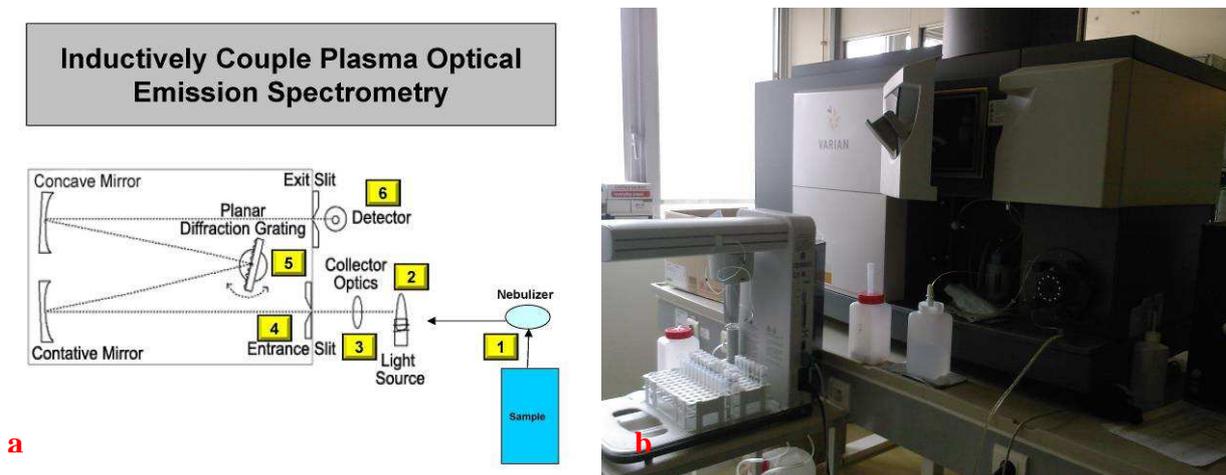


Figure III.4 – Principe (a) et montage expérimental (b) du spectromètre d'émission atomique.

L'introduction des granulats à l'état solide est possible. Cependant, l'échantillon à analyser doit être homogène et bien échantillonné [111]. Pour éviter cette contrainte, les granulats ont été mis en solution par fusion alcaline. La procédure adoptée est celle décrite dans la norme ISO 14869-2 [112]. Une masse de 0,2 g de granulat préalablement broyé et séché est introduite dans un creuset. Cet échantillon est mélangé à 0,2 g de tétraborate de dilithium $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et à 0,8 g de métaborate de lithium LiBO_2 . L'ensemble est chauffé à 1000 °C jusqu'à dissolution de l'échantillon. Le produit de réaction obtenu, communément appelé « perle », est dissous sous agitation magnétique dans une solution diluée d'acide nitrique HNO_3 .

La technique d'ICP-OES a permis d'obtenir les concentrations en éléments majeurs (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti, Si) exprimées en mg/kg de granulat (cf. Tableau III.2).

Tableau III.2 – Concentrations en éléments majeurs de chaque granulat (en mg/kg de granulat).

Granulat	Al (mg/kg)	Ca (mg/kg)	Fe (mg/kg)	K (mg/kg)	Mg (mg/kg)	Mn (mg/kg)	Na (mg/kg)	P (mg/kg)	Ti (mg/kg)	Si (mg/kg)
Gneiss	65389	6245	12593	25198	2201	274	29691	252	777	352504
Diorite	72414	50793	72665	12761	25719	1363	24047	1107	11108	302493
Calcaire	451	401530	1003	386	2029	17	300	183	38	1657

Le calcium est l'élément majoritaire retrouvé dans le calcaire et le silicium est prépondérant dans le gneiss et la diorite. Il est possible par calcul de trouver le pourcentage en oxydes correspondant à chaque élément (Al_2O_3 pour l'élément Al, CaO pour l'élément Ca,...). Ainsi, le silicium est présent à hauteur de 75,5 % dans le gneiss, ce qui fait de lui un granulat acide au sens des pétrographes ; et à 64,8 % dans la diorite, ce qui la classe parmi les granulats acido-basiques.

III.2. Caractérisation des émulsions de bitume

Trois émulsions ont été utilisées dans cette étude. Dans tout le document, elles seront désignées sous les noms E1, E2 et E3. Elles sont composées de 65 % de bitume paraffinique qui est

celui utilisé pour l'étude de formulation (cf. chapitre II). Les propriétés de ce bitume ont été détaillées dans le chapitre II. Les émulsions diffèrent entre elles par la nature de l'émulsifiant et la teneur en acide chlorhydrique. La première émulsion (E1), est à base d'un émulsifiant de type diamine. La seconde (E2) contient un émulsifiant de type polyamine, tandis que la troisième émulsion (E3) est à base d'ammonium quaternaire. Les caractéristiques chimiques des trois émulsifiants sont rassemblées dans le Tableau III.3. Par souci de simplification, l'émulsifiant utilisé pour l'émulsion E1 sera appelé « émulsifiant diamine », celui utilisé pour l'émulsion E2 « émulsifiant polyamine » et celui utilisé pour l'émulsion E3 « émulsifiant ammonium quaternaire »

L'émulsifiant utilisé pour formuler l'émulsion E2 a une chaîne hydrophile de groupement propylène polyamine. Les informations à disposition montrent que le nombre n de ce groupement est probablement égal à 3 (ce qui donnerait un groupement tripropylène tétraamine). L'émulsifiant à base d'ammonium quaternaire est une formulation à base d'eau et d'hexylène glycol (10 % minimum). Les données sur l'état à température ambiante, la masse molaire et la masse volumique sont celles du produit commercial, et non de l'ammonium seul. La HLB (définition dans le chapitre I) de la polyamine est plus élevée que celle de la diamine. La polyamine est donc plus hydrophile que la diamine. Le produit commercial à base d'ammonium quaternaire n'a pas de HLB car c'est un sel d'ammonium.

La teneur en émulsifiant dans chaque émulsion a été fixée à 0,8 %. Cette concentration a été choisie pour deux raisons. La première est que c'est une concentration d'usage pour des émulsions d'enrobage, bien que l'émulsifiant à base de diamine soit généralement utilisé à des concentrations plus faibles pour la fabrication d'enduits superficiels. La seconde raison est qu'il a été voulu dans cette thèse de comparer des émulsions à même teneur en produit émulsifiant commercial, et non à même pouvoir émulsifiant. Cela permettait par conséquent d'ôter le paramètre « concentration en émulsifiant » comme paramètre supplémentaire influant sur la rupture ou l'enrobage.

La teneur en acide a été fixée entre 0,8 et 0,9 % pour la diamine et la polyamine. Aucun acide n'a été ajouté dans la formulation de l'émulsion E3 car le sel d'ammonium est déjà protoné en solution.

Les émulsions E1, E2 et E3 ont toutes les trois été formulées à l'Emulbitume selon la même procédure appliquée lors de l'étude de formulation (cf. chapitre II).

Les trois émulsions ont été caractérisées selon les essais normalisés cités en chapitre I et résumés précédemment (cf. II.4.2.1.2). Leurs propriétés sont regroupées dans le Tableau III.4. Ces émulsions sont bien caractéristiques des émulsions d'enrobage. Les indices de rupture trouvés indiquent qu'elles sont à rupture semi-lente à lente. Les émulsions sont fluides et de granulométrie fine à distribution monodisperse.

Tableau III.3 – Données physico-chimiques sur les émulsifiants.

	Diamine	Polyamine	Ammonium quaternaire
Nom chimique	N-alkyl « suif » propylène diamine	N-alkyl « suif » propylène polyamine	Dichlorure de pentaméthyl « suif » alkyltriméthylammonium
Formule chimique	R-NH-(CH ₂) ₃ -NH ₂	R-[NH-(CH ₂) ₃] _n -NH ₂	R-N ⁺ (CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ - N ⁺ (CH ₃) ₃ , 2 Cl ⁻
Composition de la chaîne hydrocarbonée R	C ₁₄ : 2 % ; C ₁₆ : 30 % ; C ₁₈ : 25 % ; C ₁₈₌ : 40 % ; C ₂₀ : 3 %	C ₁₄ : 2 % ; C ₁₆ : 30 % ; C ₁₈ : 25 % ; C ₁₈₌ : 40 % ; C ₂₀ : 3 %	C ₁₄ : 2 % ; C ₁₆ : 30 % ; C ₁₈ : 25 % ; C ₁₈₌ : 40 % ; C ₂₀ : 3 %
Etat à température ambiante	solide	solide	liquide (formulation)
Pourcentage d'émulsifiant dans le produit commercial (%)	≥ 85	≥ 95	≥ 25
Masse molaire (g/mol)	337	488	483 (formulation)
Masse volumique (g/cm ³)	0,830 à 50 °C	0,860 à 50 °C	0,998 à 25 °C (formulation)
Viscosité (mPa s)	2,94 à 50 °C	≈ 30 à 50 °C	-
HLB	4,7	8,8	-

Tableau III.4 – Propriétés des émulsions E1, E2 et E3.

Propriétés	Emulsion E1	Emulsion E2	Emulsion E3
Résidu sur tamis 500 µm (%)	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,00	0,01 ± 0,00
Résidu sur tamis 160 µm (%)	0,06 ± 0,01	0,09 ± 0,07	0,03 ± 0,01
Teneur en eau (%)	35,8 ± 0,1	36,0 ± 0,0	36,3 ± 0,5
Viscosité STV 2 mm (s)	63 ± 4	47 ± 2	41 ± 1
IREC	117 ± 0	115 ± 1	113 ± 1
d ₅₀ (µm)	3,2 ± 0,0	5,0 ± 0,0	3,2 ± 0,0
d ₈₄ /d ₁₆	5,7 ± 0,1	6,3 ± 0,1	4,8 ± 0,1
pH	3,3 ± 0,0	3,1 ± 0,0	5,7 ± 0,0
pH de la phase aqueuse	2,3 ± 0,0	2,1 ± 0,0	6,4 ± 0,0
Stabilité au stockage	oui	oui	oui

III.3. Comportement de la matière minérale en milieu acide sans émulsifiant

III.3.1. Remontée de pH des granulats en milieu aqueux

La réactivité des granulats d'étude est évaluée par mesure du pH d'une phase liquide en contact avec les granulats en fonction du temps selon le protocole décrit dans le chapitre II. Trois phases liquides ont été choisies :

- ❖ de l'eau pure, afin de connaître la réactivité des granulats à pH neutre,
- ❖ une solution acide, composée d'eau pure et d'acide chlorhydrique à 32 %, dont le pH est de $2,0 \pm 0,1$. Elle a été utilisée pour évaluer l'effet de l'acide sur les granulats. Par souci de terminologie, la solution sera nommée solution acide dans tout le document,
- ❖ une émulsion de bitume, afin de déterminer l'influence de la présence d'émulsifiant et de bitume sur la remontée de pH. L'émulsion employée est l'émulsion E2 (à base de polyamine).

En général, l'essai est réalisé en présence de granulats 0/2. Compte tenu des matériaux à disposition, un tamisage a été nécessaire pour la classe 0/4 du calcaire afin de le modifier en classe 0/2. Afin de montrer l'influence de la surface spécifique des granulats sur la remontée de pH, d'autres essais de remontée de pH ont été effectués avec différentes classes granulaires 2/4 ou 2/6, 6/10, 0/10 et non enrobées. Enfin, les essais de remontée de pH ont été pratiqués sur les agrégats 0/10 dans l'eau pure et en solution acide afin d'évaluer leur réactivité selon le pH du milieu.

III.3.2. Cinétique des éléments relargués par les granulats en milieu acide

La composition chimique d'une émulsion de bitume peut être modifiée lorsqu'elle est en contact avec un substrat minéral. En effet, la remontée de pH s'accompagne d'un relargage d'ions qui est dû à la réaction de l'acide de l'émulsion avec les espèces du substrat et à leur libération en milieu aqueux. Les essais qui sont décrits ci-après ont pour but de déterminer l'évolution dans le temps de la composition chimique d'une émulsion de bitume en milieu acide après contact avec le substrat minéral. Ils doivent également permettre d'identifier les éléments les plus relargués en milieu acide selon la nature minéralogique du substrat.

Il a été procédé à une étude du relargage par suivi des concentrations en éléments majeurs du substrat (Si, Al, Ca, K, Mg, Fe, Na, Mn, P, Ti) dans la solution acide pour différents temps : 15, 30, 60, 120 et 1440 minutes. L'essai consiste à collecter dans le temps la solution acide au cours de l'essai de remontée de pH. La solution acide n'est pas prélevée in situ pour ne pas modifier son environnement chimique. Aussi, à chaque temps, la solution acide et les granulats sont renouvelés. Une attention particulière a été portée sur l'échantillonnage des granulats afin d'obtenir des résultats de remontée de pH reproductibles. A chaque temps, la solution acide est prélevée et filtrée pour enlever les granulats, puis centrifugée à 450 tr/min pendant 10 minutes pour enlever les fines restantes. En fin de centrifugation, la solution acide est filtrée à travers une membrane de $0,45 \mu\text{m}$ de taille de pore et conservée au réfrigérateur à $2 \text{ }^\circ\text{C}$. L'analyse des éléments est réalisée quelques

jours après filtration par ICP-OES. Avant introduction dans le nébuliseur, la solution acide a été acidifiée avec une solution diluée d'acide nitrique.

En plus des essais cinétiques en solution acide, l'eau pure a été prélevée à 120 minutes lors de l'essai de remontée de pH pour analyse des éléments relargués par ICP-OES. Cet essai a permis de déterminer l'influence du pH de la phase liquide sur la concentration en éléments relargués.

Des essais croisés inter-laboratoires ont permis de déterminer les incertitudes relatives de mesure sur les concentrations en chaque élément. Ainsi, ces incertitudes s'élèvent à 6 % pour Al, Fe, Mn et Mg, 7 % pour P, Ca et Si, et 8 % pour Na et K.

III.3.3. Observation de la surface et de la composition du substrat minéral après contact en milieu acide

Les études géochimiques relevées dans la littérature ont démontré qu'après de longues périodes de contact solide/liquide, la surface et la composition du solide pouvaient être modifiés. Une question importante est de savoir si, dans les systèmes solution acide/substrat minéral, des changements de morphologiques et structurels du substrat pouvaient se produire dans les conditions expérimentales de la thèse. En effet, une modification de composition (par exemple, création d'argiles) peut influencer sur la rupture de l'émulsion. De plus, les modifications de surface du substrat peuvent engendrer des défauts d'enrobage de l'émulsion sur ce substrat.

Pour vérifier ces hypothèses, deux protocoles expérimentaux ont été mis en œuvre. Ils sont détaillés dans les sections qui suivent.

III.3.3.1. Détermination de la composition et de la surface du substrat minéral après essai de remontée de pH

Après 120 et 1440 minutes de contact solution acide/substrat lors de l'essai de remontée de pH, les granulats laissés lors de la première filtration et les fines de centrifugation ont été récoltés. Après 5 rinçages à l'eau pure, les granulats ont été séchés en étuve à 40 °C pendant 7 jours. Une partie de ces granulats a été broyée pour analyse en DRX afin de rendre compte d'un éventuel changement de composition des granulats. L'autre partie a été conservée pour observation de la surface par microscopie électronique à balayage (MEB) avec un appareillage S-570, Hitachi. Pour faciliter l'observation, l'échantillon granulaire 0/2 dédié aux observations est séparé par tamisage en trois classes : < 0,063 mm, [0,063 mm; 0,500 mm] et > 0,500 mm. Une petite quantité de granulats de chaque classe est posée sur un support métallique recouvert en surface d'une pastille autocollante. L'ensemble est métallisé à un mélange or-carbone.

III.3.3.2. Autre protocole d'observation de modification de surface du substrat minéral

L'observation au MEB des granulats après remontée de pH s'avère très instructive sur le changement éventuel de morphologie. Cependant, elle ne donne pas d'informations sur les espèces minérales réagissant exactement au contact avec l'acide. Un autre protocole a donc été dressé. A la différence du précédent mode opératoire, une attaque acide a été réalisée sur les mêmes substrats

minéraux d'étude, mais non sous forme granulaire. Des blocs de roches non altérés de gneiss, diorite et calcaire ont été prélevés en carrière. Ils sont issus d'un premier concassage primaire et servent à la fabrication des granulats d'étude. Les blocs ont été sciés, puis réduits en « sucres » de quelques centimètres d'épaisseurs avant collage sur une lame de microscope avec du baume de Canada. Ces sucres ont été affinés par polissage à disque diamanté jusqu'à l'obtention de lames minces de 30 μm d'épaisseur (cf. Figure III.5). Cette technique est couramment employée dans le domaine de la géologie pour caractériser la composition d'une roche.



Figure III.5 – Lame mince de gneiss de 30 μm d'épaisseur.

Un nouveau mode opératoire de contact substrat/acide a été adopté. Plusieurs lames minces d'un même bloc de roche ont été observées en microscopie optique en lumière polarisée. Les principales familles minérales (quartz, feldspaths, micas, amphiboles) sont repérées durant l'observation au microscope à l'aide d'un marqueur. Les lames sont métallisées au carbone, puis observées au MEB (Jeol 5600 LV). Des clichés des familles minérales sont pris en mode électrons secondaires et en rétrodiffusés. Après observation, les lames sont nettoyées à l'acétone pour enlever la pellicule de carbone, sans que ce nettoyage n'induisse une quelconque modification de la surface. Ceci est vérifié après observation des lames rincées en lumière polarisée. De l'acide chlorhydrique concentré à 32 % est déposé sur chaque site minéral repéré au marqueur et laissé en contact avec la lame pendant 36 heures. Passé ce délai, les lames sont rincées à l'eau pure, puis séchées et métallisées de nouveau au carbone avant observation au MEB.

III.4. Comportement de la matière minérale en milieu aqueux en présence d'émulsifiant

L'adsorption électrostatique d'émulsifiant à la surface minérale est un des mécanismes recensés dans la littérature comme initiateur de la rupture des émulsions de bitume. Bien que ce phénomène ait été étudié dans le domaine routier, les études concernent des systèmes granulaires pétrographiquement homogènes, comme la silice ou le quartz [76,113–116]. Peu de références concernent l'adsorption sur substrat hétérogène [117,118]. Dans ce travail de thèse, l'adsorption d'émulsifiant cationique sur substrats homogènes (calcaire) et hétérogènes (gneiss et diorite) a été

étudiée par des mesures de mobilité électrophorétique.

III.4.1. Rappel théorique sur le potentiel zêta

Il est rappelé qu'une particule chargée (négativement par exemple) possède une double couche électrique (cf. chapitre I) constituée de :

- ❖ la couche de Stern contenant les contre-ions,
- ❖ la couche diffuse. Plus les ions se situent loin de la couche de Stern, plus leur concentration diminue.

L'épaisseur de la double couche κ^{-1} , appelée également longueur de Debye, s'exprime ainsi :

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2 e^2 N_A I}} \quad \text{équation III.1}$$

où ϵ_0 et ϵ_r sont respectivement la permittivité du vide et la constante diélectrique du milieu, k_B est la constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K), T est la température, e est la charge de la particule, N_A est la constante d'Avogadro et I est la force ionique du milieu. Plus la force ionique est élevée, plus la double couche est comprimée.

Du fait d'une charge de surface sur les particules, des effets électrocinétiques peuvent se produire [119] :

- ❖ sous l'effet d'un champ électrique, les particules se déplacent alors qu'elles sont en suspension dans un liquide au repos : c'est l'électrophorèse,
- ❖ à l'inverse, sous l'effet, d'un champ électrique, le liquide se déplace alors que les particules restent immobiles : il s'agit d'électro-osmose,
- ❖ lorsqu'un liquide se déplace alors que les particules sont fixes, un champ électrique appelé potentiel d'écoulement peut être créé,
- ❖ lorsque les particules se déplacent dans un liquide fixe, un champ électrique peut être créé : c'est le potentiel de sédimentation.

Dans le cas de l'électrophorèse, la vitesse des particules sous un champ électrique est appelée vitesse électrophorétique v . Le rapport de cette vitesse sur la norme du champ électrique E est appelée mobilité électrophorétique μ :

$$\mu = \frac{v}{E} \quad \text{équation III.2}$$

Lorsque la particule se déplace dans un liquide, les ions de la couche de Stern et ceux de la couche diffuse proches de la couche de Stern se déplacent en même temps. La barrière fictive séparant ces ions avec ceux de la couche diffuse est appelé plan de cisaillement. Le potentiel électrique au niveau de ce plan est appelé potentiel zêta ζ (cf. Figure III.6).

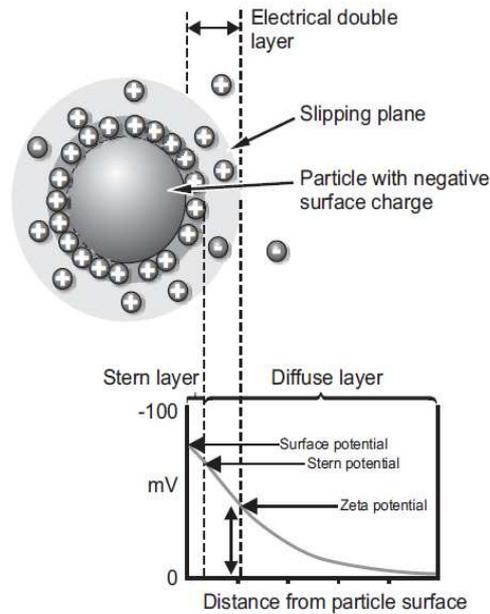


Figure III.6 – Définition du potentiel zêta d'une particule chargée négativement [120].

La valeur du potentiel zêta est exprimée à partir de la mobilité électrophorétique. Lorsque $ak < 1$ où a est le rayon de la particule, ζ et μ sont liés par la relation de Henry :

$$\mu = \frac{2 \varepsilon_r \zeta f(\kappa a)}{3 \eta} \quad \text{équation III.3}$$

où η est la viscosité du milieu et $f(\kappa a)$ est la fonction de Henry, prenant généralement les valeurs 1,5 et 1,0. Lorsque $ak \gg 1$, c'est-à-dire lorsque la particule est grande et en milieu à force ionique élevée, ζ et μ sont liés par la relation de Smoluchowski :

$$\mu = \frac{\varepsilon \varepsilon_r}{\eta} \zeta \quad \text{équation III.4}$$

III.4.2. Protocole expérimental de mesure du potentiel zêta des granulats en absence et en présence d'émulsifiant

Pour chaque nature minéralogique (gneiss, diorite, calcaire), une fraction 0/2 est broyée, tamisée pour obtenir des particules dont la taille est inférieure à 0,063 mm et séchée à 105 °C jusqu'à masse constante. Les granulats n'ont pas été lavés, bien qu'ils contiennent des argiles (cf. III.1.1) et que les argiles possèdent une charge de surface [119,121]. Il était nécessaire de caractériser les granulats à leur état « brut ». De plus, la quantité d'argiles est suffisamment faible pour induire un changement significatif sur le potentiel zêta. Pour tous les essais, 15 mg de granulats ont été introduits dans des flacons contenant 20 ml de liquide. Le système est laissé au repos pendant 30 minutes, temps nécessaire à la phase liquide pour atteindre un pH constant. Passé ce délai, le système est soumis à une agitation magnétique pendant 1 à 3 minutes pour mettre en suspension les particules qui ont sédimenté. Environ 1 ml de la suspension est prélevé et introduit dans la cellule électrophorétique (cf. Figure III.7). Cette cellule est en forme de U et contient deux électrodes. Un faisceau laser est envoyé sur les particules soumises à un champ électrique. Un phénomène de diffusion se produit : les particules diffusent la lumière avec un effet Doppler, c'est-

à-dire avec un décalage de phase entre le faisceau diffusé et le faisceau de référence [121]. La détermination du potentiel zêta comprend deux étapes. Au cours de la première étape, la mobilité est mesurée en appliquant un courant alternatif rapide pour éviter la polarisation des électrodes. Dans la seconde étape, le courant est inversé en une seule période pour définir la résolution du potentiel [121].

Les essais de mobilité électrophorétique sont réalisés sur un zétamètre (Zétasizer ZS, Malvern Instruments) (cf. Figure III.7). Au vu de la taille des particules, la mobilité électrophorétique est convertie en potentiel zêta selon l'équation de Smoluchowski. La température d'essai est de 25 °C, la viscosité est égale à 0,8862 mPa.s. et la constante diélectrique est prise à 78,5. La charge initiale des granulats en suspension est d'abord évaluée dans l'eau pure. Plus particulièrement, le potentiel zêta des suspensions est mesuré en fonction du pH en solution. Tous les essais sont réalisés en présence d'un électrolyte (NaCl 0,01 M) afin de fixer la force ionique du milieu. Le pH est varié sur la gamme 2-12 en ajoutant des solutions de HCl ou NaOH concentrées à 0,1 M et 1 M. Dans le cas du calcaire, il a été remarqué que pour les valeurs de pH comprises entre 2 et 6, les liquides passaient d'un aspect turbide à transparent, signe d'une dissolution du calcaire à ces pH. Par conséquent, seuls les résultats de potentiel zêta sur les pH compris entre 8 et 12 ont été considérés.

Pour rendre compte de l'adsorption électrostatique d'émulsifiant sur les granulats, des essais de potentiel zêta ont également été effectués en présence des émulsifiants de l'étude (diamine, polyamine et ammonium quaternaire) à la concentration de 2,2 % en phase aqueuse, soit 23 g/l. Cette concentration est supérieure à la concentration micellaire critique (CMC) des émulsifiants (cf. III.5.1.2). Le ratio solide/liquide est le même que celui des essais dans l'eau pure. Le même électrolyte (NaCl) à la même concentration a été ajouté dans les flacons d'émulsifiant. Les potentiels zêta ont été mesurés pour trois valeurs de pH : 2, 6 et 9. Les pH ont été ajustés par ajout de solutions de HCl et de NaOH, comme précédemment.

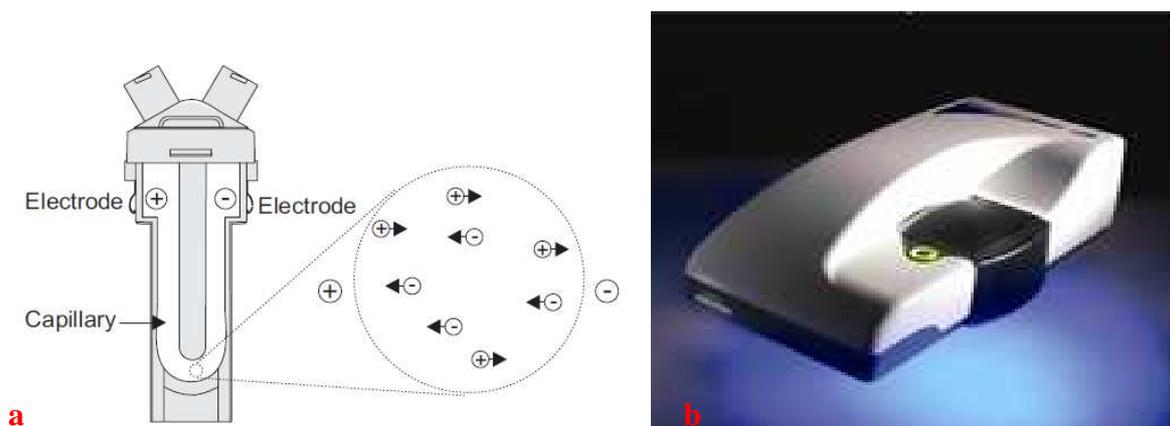


Figure III.7 – Cellule électrophorétique (a) et zétamètre (b).

III.5. Etude du contact physique émulsion de bitume/substrat minéral via l'approche mouillabilité

Les phénomènes chimiques se produisant entre l'émulsion de bitume et le substrat minéral ont été abordés précédemment. Dans ce travail, le contact physique émulsion/substrat a également été considéré afin de mieux comprendre l'étalement et l'adhésion de l'émulsion sur le substrat. L'étalement est un facteur important, mais difficile à maîtriser, car il dépend de nombreux paramètres, comme la nature de l'émulsion (nature du bitume, nature de l'émulsifiant), la nature pétrographique du substrat, mais aussi de l'état de surface du substrat (présence de fines, rugosité). Dans cette section, les méthodes de caractérisation des propriétés superficielles des substrats d'étude et des émulsions sont détaillées. Ces propriétés ont permis de calculer des travaux d'adhésion. Enfin, des essais d'angles de contact ont été mis en place afin de caractériser le mouillage d'un substrat par une émulsion selon la nature de l'émulsion, la nature et l'état de surface du substrat.

III.5.1. Propriétés superficielles des bitumes, des émulsions et de leurs phases aqueuses

III.5.1.1. Mode opératoire de mesure de la tension superficielle

Toutes les tensions superficielles ont été mesurées au moyen d'un tensiomètre à goutte (cf. Figure III.8) de type DSA 100 (Krüss GmbH). L'instrument est muni d'une caméra CCD de résolution 1024×768 pixel, d'une source de lumière halogène, d'un prisme pour réfracter la lumière, d'une cellule de dosage et d'une chambre en température. L'échantillon liquide est introduit dans une seringue de 1 ml située en-dessous de la cellule de dosage. Les gouttes sont créées en faisant couler le liquide de la seringue vers une aiguille sertie sous la seringue.

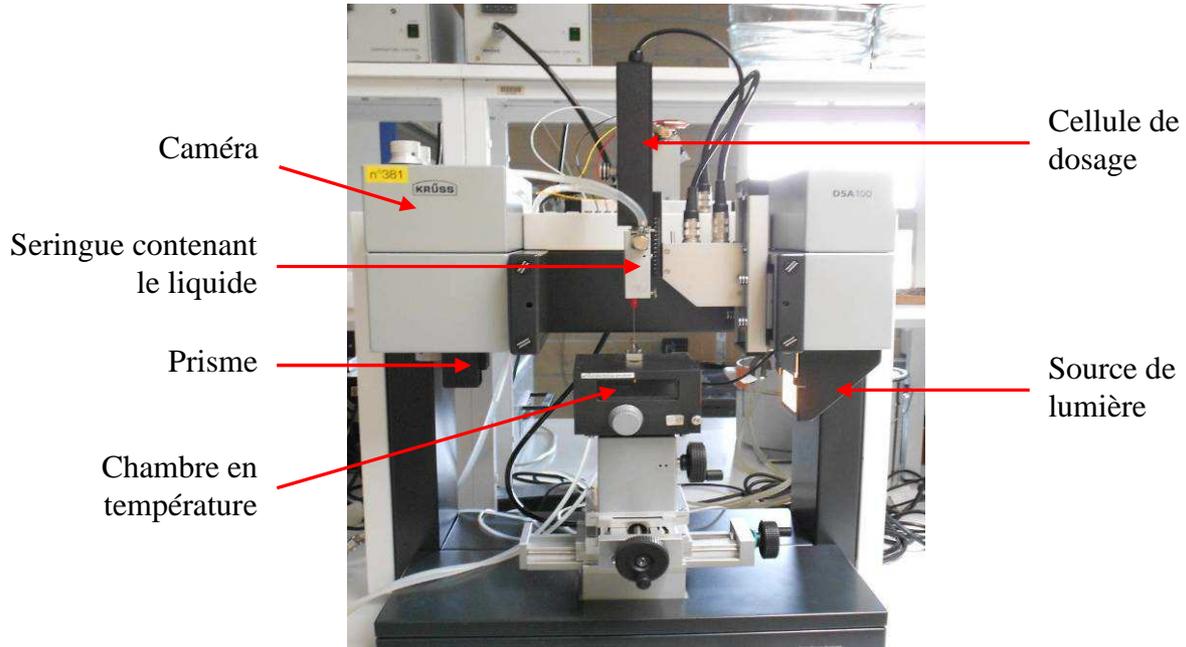


Figure III.8 – Tensiomètre à goutte.

Les tensions superficielles ont été mesurées via la méthode de la goutte pendante. L'essai consiste à créer une goutte au bout de l'aiguille, en faisant attention à ne pas créer de bulles d'air. La caméra retransmet la forme de la goutte vers le logiciel Drop Shape Analysis. Un cliché photographique de la goutte est pris et le profil de goutte est extrait (cf. Figure III.9 (b)).

En bout d'aiguille à l'équilibre, les seules forces appliquées sur la goutte sont les forces gravitationnelles et les forces interfaciales. Ces dernières dépendent de la différence de pression ΔP à l'intérieur et à l'extérieur du liquide et s'expriment selon la loi de Laplace :

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{équation III.5}$$

où R_1 et R_2 sont les rayons de courbure de la goutte.

Géométriquement, un profil de goutte représenté selon un axe horizontal X, un axe vertical Z et un angle Φ (cf. Figure III.9 (a)) peut être décrit par plusieurs équations [122,123] :

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\phi}{dS} &= \frac{2}{B} - Z - \frac{\sin \phi}{X} \\ \frac{dX}{dS} &= \cos \phi \\ \frac{dZ}{dS} &= \sin \phi \end{aligned} \right\} \quad \text{équation III.6}$$

avec les conditions limites à l'apex :

$$\left. \begin{aligned} X = Z = S = \phi &= 0 \\ \frac{\sin \phi}{X} &= \frac{1}{B} \end{aligned} \right\} \quad \text{équation III.7}$$

$B = \frac{1}{a k_{\text{apex}}}$ est le paramètre de forme avec k_{apex} l'inverse du rayon de courbure ; $a = \sqrt{\frac{\gamma}{\Delta \rho g}}$ est la

constante capillaire avec $\Delta\rho$ la différence entre la masse volumique du liquide et la masse volumique de l'air et g la constante de pesanteur. L'équation 1 est une forme particulière de l'équation de Laplace. X , Z et S sont des variables sans dimension et s'expriment selon :

$$\left. \begin{aligned} x &= X a \\ z &= Z a \\ s &= S a \end{aligned} \right\} \text{équation III.8}$$

Le logiciel se base sur les équations III.6 à III.8 et des données physico-chimiques sur la goutte (masse volumique, constante de pesanteur) pour calculer la tension superficielle.

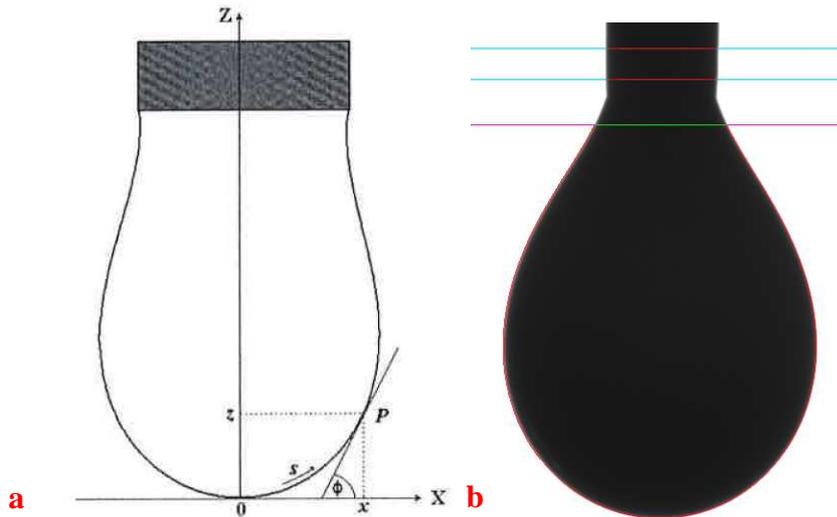


Figure III.9 – (a) profil de goutte, (b) extraction d'une goutte pendante d'émulsion de bitume.

Quel que soit le liquide (émulsion, phase aqueuse, bitume), les valeurs de tensions superficielles obtenues sont les moyennes de 10 essais.

III.5.1.2. Concentration micellaire critique (CMC) des émulsifiants

La CMC des émulsifiants étudiés a été déterminée en mesurant l'évolution de la tension superficielle de l'eau en fonction de la concentration en émulsifiant. Les dilutions de phase aqueuse ont été préparées à partir d'une solution mère à 2,2 % d'émulsifiant et d'eau ultrapure. Cette concentration correspond au dosage de l'émulsifiant dans chaque émulsion, soit 0,8 %. La CMC est la concentration en émulsifiant pour laquelle la première micelle est formée. Expérimentalement, c'est la concentration minimale pour laquelle la tension superficielle n'évolue plus. Graphiquement, la CMC est l'abscisse du point d'intersection de deux droites : la première correspondant à la diminution de la tension de surface, la seconde au palier en tension. L'évolution de la tension superficielle de l'eau en fonction de la concentration en émulsifiant avec les trois émulsifiants de l'étude est représentée sur la Figure III.10.

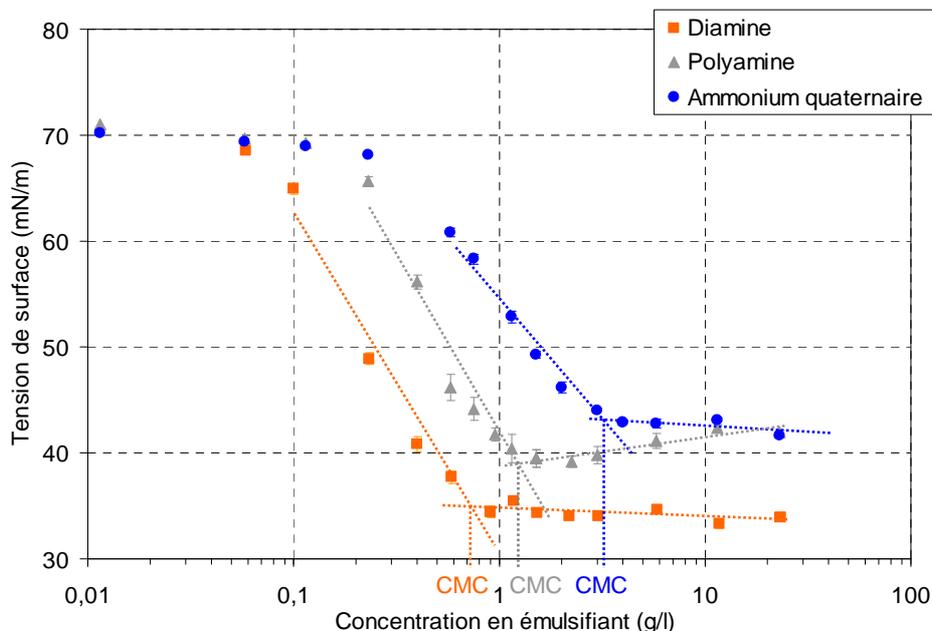


Figure III.10 – Evolution de la tension superficielle de l'eau en fonction de la concentration en émulsifiant – localisation de la CMC.

Grâce à ce graphique, il est également possible de déterminer la concentration surfacique Γ_s en excès d'émulsifiant via l'équation de Gibbs :

$$\Gamma_s = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C} \right)_{T,P} \quad \text{ou} \quad \Gamma_s = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right)_{T,P} \quad \text{équation III.9}$$

R étant la constante des gaz parfaits, T la température (25 °C), C la concentration en émulsifiant en mol/l et γ est la tension superficielle. De la concentration Γ_s , la surface S occupée par une molécule d'émulsifiant exprimée en \AA^2 peut être calculée :

$$S = \frac{1}{\Gamma_s N_A} \quad \text{équation III.10}$$

où N_A est la constante d'Avogadro = $6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Le graphique de la Figure III.10 et l'équation de Gibbs donnent les CMC, les concentrations surfaciques et les surfaces occupées suivantes (cf. Tableau III.5) :

Tableau III.5 – CMC, concentrations surfaciques et surfaces occupées par les émulsifiants.

Emulsifiant	CMC (g/l)	Γ_s (mol/m ²)	S (\AA^2)
Diamine	0,7	$5,7 \cdot 10^{-6}$	29,3
Polyamine	1,2	$5,9 \cdot 10^{-6}$	28,4
Ammonium quaternaire	3,2	–	–

La CMC de l'émulsifiant diamine est la plus faible et celle de l'ammonium quaternaire est la plus élevée. Cela signifie que la diamine sature plus rapidement la surface de l'eau. Il n'est donc pas surprenant d'obtenir une valeur de S plus élevée pour cet émulsifiant : puisque les molécules occupent plus de surface, la quantité d'émulsifiant à ajouter pour saturer la surface sera plus faible. Il est remarqué dans le cas de l'ammonium quaternaire que la concentration surfacique et la surface

occupée par les molécules d'émulsifiant n'ont pas été calculées. En effet, l'émulsifiant ammonium est une préparation commerciale contenant un autre composé. La masse molaire totale du produit est inconnue, d'où la difficulté de calculer une CMC en mol/l et par conséquent les paramètres de concentration surfacique et de surface occupée.

La CMC de l'émulsifiant diamine est plus faible que celle de l'émulsifiant polyamine. Ce résultat est à relier avec la proportion des groupements hydrophile et hydrophobe de chaque émulsifiant quantifiée par la HLB (cf. I.1.1.2.3). D'après le Tableau III.3, la HLB de la diamine est plus faible que celle de la polyamine ; ce qui signifie que la diamine est moins hydrophile que la polyamine. Les tensioactifs moins hydrophiles forment plus facilement des micelles, d'où une CMC plus faible [124].

III.5.1.3. Tensions superficielles du bitume et des émulsions

La tension superficielle du bitume pur a été mesurée au moyen d'un dispositif adapté, avec une cellule de dosage et une chambre permettant de travailler à des températures pouvant atteindre 450 °C (cf. Figure III.11 (a) et (b)). L'aiguille (cf. Figure III.11 (c)) servant à la création de gouttes est en laiton et possède un diamètre interne de 2,020 mm. La mesure de tension superficielle du bitume a été réalisée à 140 °C.



Figure III.11 – (a) cellule de dosage des bitumes, (b) chambre en température des bitumes, (c) aiguille en laiton.

Les essais de tension superficielle des émulsions ont été réalisés à 25 °C. Ce choix de température a été motivé par le fait que quasiment tous les essais de caractérisation d'émulsion pratiqués dans l'industrie routière sont effectués à cette température. L'aiguille utilisée pour les tensions superficielles de la phase aqueuse est métallique et a un diamètre interne de 0,514 mm. L'aiguille employée pour les émulsions de bitume possède un embout en polypropylène de 0,789 mm de diamètre interne. L'émulsion mouille peu le polypropylène, ce qui permet un écoulement plus facile dans l'aiguille. Le débit d'écoulement des émulsions et de leurs phases aqueuses est de 200 μ l/min. Dans chaque cas, un même volume de goutte a été imposé afin d'obtenir des valeurs reproductibles ne dépendant pas du volume. Cette génération volumique est réalisée

automatiquement avec le logiciel.

III.5.2. Détermination des énergies de surface des substrats minéraux

III.5.2.1. Théorie sur les énergies de surface des solides

Plusieurs méthodes existent pour calculer l'énergie de surface d'un solide. Toutes reposent sur la mesure d'angles de contact de liquides de référence sur le solide. Les plus utilisées sont les approches de Zisman, Fowkes, Wu, Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) et Good-Van Oss-Chaudhury (GVOC). Le principe de chacune d'entre elles est rappelé succinctement ci-après.

❖ Modèle de Zisman

La tension superficielle d'un solide γ_S équivaut à la tension superficielle du liquide γ_L en-dessous de laquelle l'angle de contact θ liquide/solide étudié est égal à 0° . La courbe de Zisman consiste au tracé de $\cos \theta$ en fonction de γ_L en prenant plusieurs liquides. La théorie de Zisman est valable pour des surfaces solides non polaires. Elle n'est pas valable pour des surfaces polaires, ni pour des surfaces en verre, métalliques et céramiques. Elle ne tient pas compte des interactions éventuelles entre le solide et le liquide. Le calcul de γ_S se fait à partir de l'unique valeur de γ_L .

❖ Méthode de Fowkes

A la différence du modèle de Zisman, l'approche de Fowkes tient compte des interactions polaires et dispersives existant dans le liquide et le solide. La théorie de Fowkes est basée sur 3 équations : l'équation de Young (cf. chapitre I), l'équation de Dupré définissant le travail d'adhésion :

$$W_{adh} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad \text{équation III.11}$$

et l'expression du travail d'adhésion comme la moyenne géométrique des composantes dispersives et polaires du liquide et du solide :

$$W_{adh} = 2 \left[\left(\gamma_L^D \gamma_S^D \right)^{1/2} + \left(\gamma_L^P \gamma_S^P \right)^{1/2} \right] \quad \text{équation III.12}$$

avec $W_{adh}^D = 2 (\gamma_L^D \gamma_S^D)^{1/2}$ la composante dispersive du travail d'adhésion et $W_{adh}^P = 2 (\gamma_L^P \gamma_S^P)^{1/2}$ la composante polaire du travail d'adhésion. Les composantes polaires sont liées aux interactions polaires de type liaison hydrogène, électrostatique ou les interactions de Van der Waals de type Keesom et Debye. Les interactions dispersives sont liées aux interactions de Van der Waals de type London.

Les équations III.11 et III.12 donnent :

$$\frac{\gamma_L (1 + \cos \theta)}{2} = \left(\gamma_L^D \gamma_S^D \right)^{1/2} + \left(\gamma_L^P \gamma_S^P \right)^{1/2} \quad \text{équation III.13}$$

❖ Méthode de Wu

Cette méthode est valable lorsque l'énergie de surface du solide est faible. L'équation de détermination de γ_S s'écrit :

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 4 \left(\frac{\gamma_L^P \gamma_S^P}{\gamma_L^P + \gamma_S^P} + \frac{\gamma_L^D \gamma_S^D}{\gamma_L^D + \gamma_S^D} \right) \quad \text{équation III.14}$$

❖ Méthode de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK)

L'expression de l'énergie de surface du solide selon cette méthode s'écrit :

$$\frac{\gamma_L (1 + \cos \theta)}{2 (\gamma_L^D)^{1/2}} = (\gamma_S^D)^{1/2} + (\gamma_S^P)^{1/2} \frac{(\gamma_L^P)^{1/2}}{(\gamma_L^D)^{1/2}} \quad \text{équation III.15}$$

Elle est obtenue en divisant l'équation de Fowkes par $(\gamma_L^D)^{1/2}$. La théorie d'Owens-Wendt est valable pour des surfaces de polarité moyenne et de charge de surface faible.

❖ Méthode de Good-Van Oss-Chaudhury (GVOC)

Pour la théorie de Van Oss, la composante polaire d'Owens-Wendt et de Fowkes est séparée elle-même en deux composantes : l'une dite acide, liée à la capacité pour une surface solide de réagir avec un liquide donneur d'électrons, l'autre dite basique, liée à l'aptitude pour un solide de réagir avec un liquide accepteur d'électrons. L'équation permettant de trouver l'énergie de surface γ_S s'écrit :

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2 \left[(\gamma_L^D \gamma_S^D)^{1/2} + (\gamma_L^+ \gamma_S^-)^{1/2} + (\gamma_L^- \gamma_S^+)^{1/2} \right] \quad \text{équation III.16}$$

Les méthodes les plus utilisées sur les substrats minéraux sont les méthodes OWRK et GVOC [83,125]. Dans la thèse, la méthode OWRK a été choisie. Elle a été préférée à la méthode GVOC car plus facile à utiliser et moins controversée.

III.5.2.2. Mode opératoire de détermination de l'énergie de surface

L'énergie de surface des substrats minéraux d'étude (gneiss, diorite, calcaire) a été déterminée. Pour compléter la palette minéralogique, un matériau de type quartzite a également été choisi. Pour ce faire, quatre liquides de référence ont été employés : de l'eau, du diiodométhane, de l'éthylène glycol et du glycérol, pour lesquels les composantes polaires et dispersives ainsi que la composante globale de la tension de surface sont connues. L'essai a d'abord été réalisé sur un substrat de référence, en l'occurrence le polytétrafluoroéthylène (PTFE) ou téflon afin de valider la méthode. Les lames de PTFE ont été testées telles quelles. Deux états de surface des substrats minéraux ont été éprouvés : l'état poli et l'état dit « scié », ceci afin de mettre en évidence l'influence de l'état de surface des matériaux sur leurs propriétés superficielles. L'état poli a requis une préparation spécifique qui est détaillée ci-après.

III.5.2.2.1. Préparation des substrats minéraux polis

Les angles de contact ont été mesurés à partir de lames minérales préparées à partir de blocs de roches ayant servi à l'obtention des granulats d'étude. Ces blocs, prélevés en carrière, sont issus d'un concassage primaire et ne présentent pas d'altération. Ils ont été forés au moyen d'une carotteuse munie d'un carottier de diamètre interne de 40 mm (cf. Figure III.12 (a)). Les carottes

récupérées du forage ont été sciées sous eau pour obtenir des lames de 40 mm de diamètre et 10 mm d'épaisseur (cf. Figure III.12 (b)).

Pour obtenir des surfaces les plus lisses possibles, une procédure de polissage a été appliquée sur les lames. La première étape a consisté en un pré-polissage pour gommer les traces de la scie au moyen de disques diamantés (Struers) de taille différente (cf. Figure III.12 (c)). Le protocole expérimental de cette étape est le suivant :

- ❖ pré-polissage au MD Piano 220 μm sous eau du robinet pendant 8 minutes,
- ❖ pré-polissage au MD Piano 1200 μm sous eau du robinet pendant 8 minutes.

La seconde étape est celle du polissage. Elle a permis de gommer les rayures présentes à la surface des lames. Elle a été effectuée au moyen de suspensions diamantées facilement nettoyables à l'eau sur un drap de polissage (cf. Figure III.12 (d)). Pour améliorer l'élimination des suspensions pendant le polissage, les lames ont été polies dans une base éthanol. La procédure est la suivante :

- ❖ polissage au MD Dac 200 μm avec suspension Diaduo 9 μm pendant 5 minutes,
- ❖ polissage au MD Dac 200 μm avec suspension Diaduo 3 μm pendant 5 minutes.

Pour toutes les étapes (pré-polissage et polissage), la vitesse de platine a été fixée à 300 tr/min. A chaque fin d'étape, les lames ont été nettoyées à l'eau distillée.

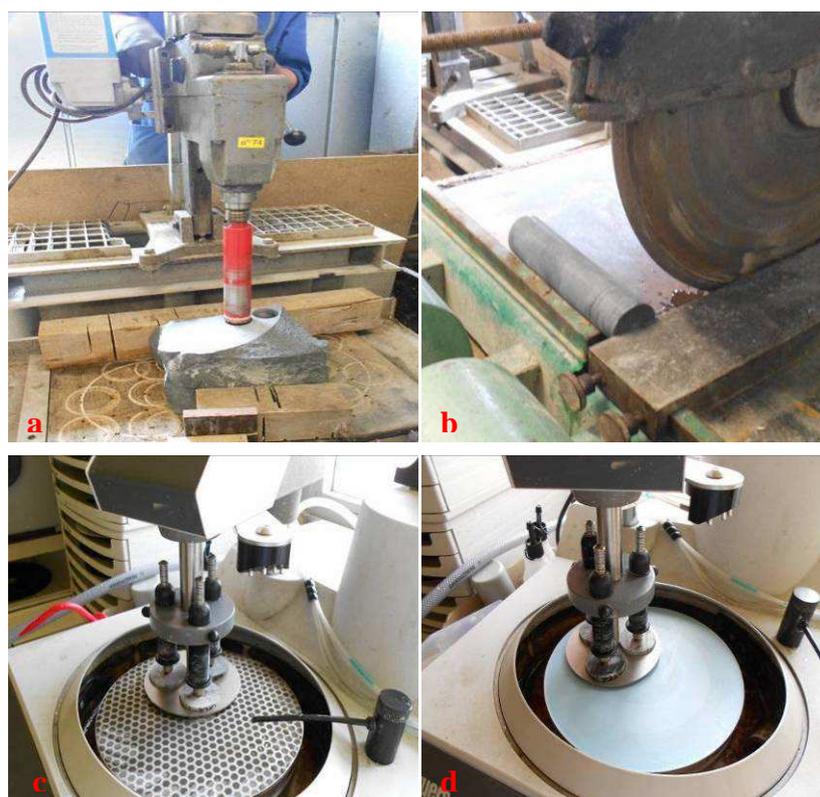


Figure III.12 – Etapes de préparation des lames minérales. (a) carottage des blocs de roches, (b) sciage des carottes, (c) pré-polissage des lames, (d) polissage des lames.

Les états de surface ont été contrôlés au moyen d'un microscope optique. La Figure III.13 montre l'état de surface d'une lame de calcaire avant et après polissage.

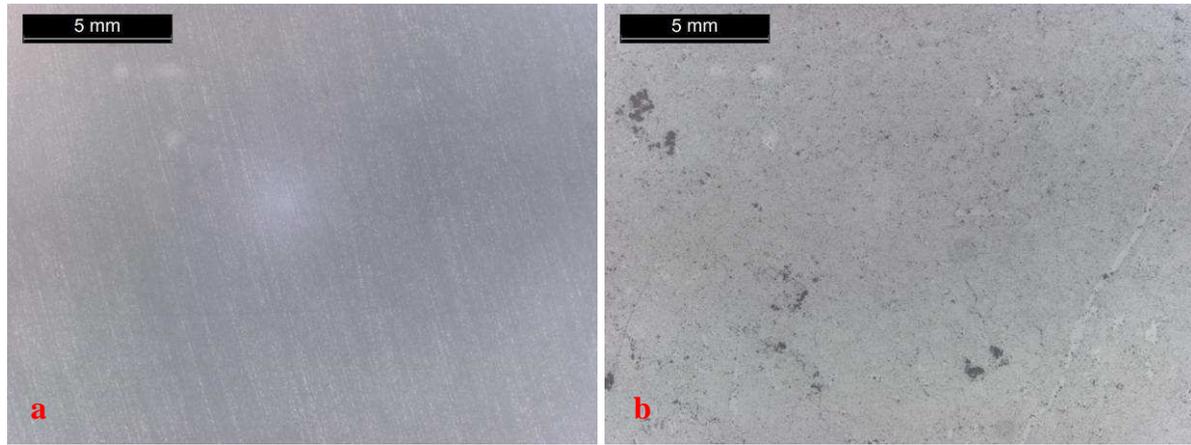


Figure III.13 – Aspect d'une lame de calcaire avant (a) et après (b) polissage.

La rugosité des lames minérales polies et non polies a été contrôlée au moyen d'un microscope de mesure optique 3D InfiniteFocus Standard, Alicona (cf. Figure III.14). Le paramètre de rugosité r , déterminé à l'aide du logiciel Alicona® correspond au rapport de la surface réelle de la lame sur sa surface projetée. Des surfaces de 20 mm par 20 mm ont été balayées au centre des lames avec des grossissements de 5 et de 10. A ces grossissements, la résolution verticale basse vitesse est de 1 à 4 μm .

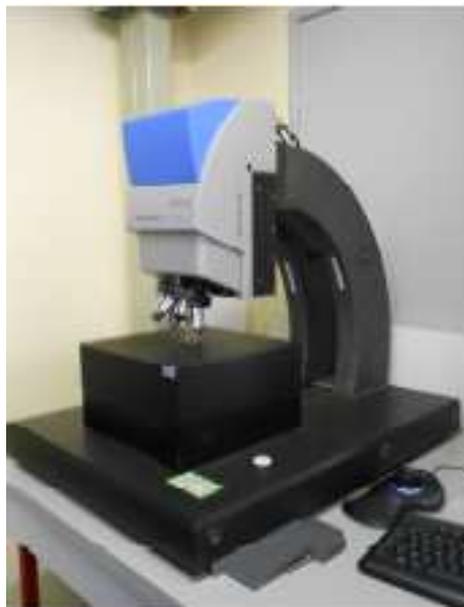


Figure III.14 – Microscope de mesure optique 3D.

III.5.2.2.2. Mesure de l'angle de contact liquide de référence/substrat

Les angles de contact ont été mesurés via la méthode de la goutte posée à l'aide du tensiomètre à goutte décrit précédemment (cf. Figure III.8). Les lames minérales polies et sciées ainsi que les lames de téflon ont été introduites dans la chambre en température à 25 °C, sans humidité relative. Les gouttes de liquide de référence ont été formées au moyen d'une cellule multi-dosage (débit d'écoulement : 200 $\mu\text{l}/\text{min}$).

La valeur d'angle de contact moyen est déterminée après prise photographique d'une goutte posée à la surface du substrat, extraction du profil de goutte et calcul des angles à gauche et à droite

via un modèle d'extraction choisi (cf. Figure III.15). Le logiciel propose différents modèles basés sur des équations mathématiques. Le modèle utilisé pour les angles de contact entre les liquides de référence et les substrats (minéraux et PTFE) est la méthode Tangent-1. Celle-ci « fitte » le profil de goutte via l'équation d'une ellipse. La méthode Tangent-2 a été employée pour les émulsions de bitume. Elle se base sur une équation polynomiale d'ordre élevé et convient bien pour les angles de contact évoluant dans le temps.

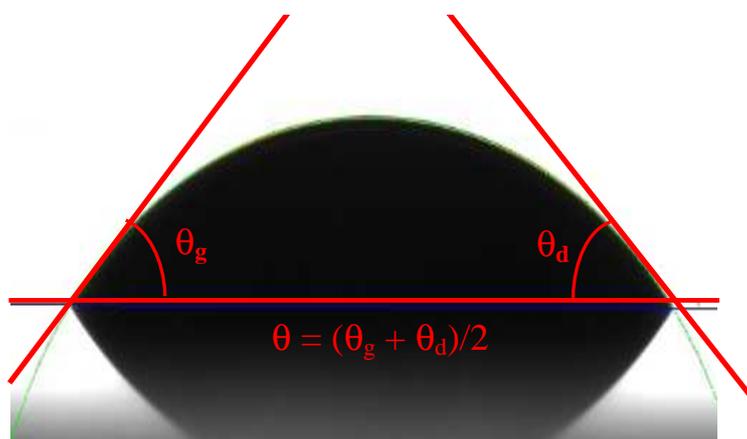


Figure III.15 – Extraction d'une goutte d'eau posée sur une surface de gneiss via la méthode Tangent-1.

La méthode OWRK a été utilisée pour déterminer les énergies de surface (cf. III.5.2.1). Les angles de contact entre liquides de référence et substrats ont été mesurés et les énergies de surface déterminées via l'équation III.15. Les tensions superficielles globales ainsi que les composantes dispersives et polaires des liquides de référence sont regroupées dans le Tableau III.6.

Tableau III.6 – Composantes dispersives et polaires et valeurs globales des tensions superficielles des liquides de référence.

Liquide	γ_L (mN/m)	γ_L^P (mN/m)	γ_L^D (mN/m)
Eau	72,8	51,0	21,8
Diiodométhane	50,8	0,0	50,8
Ethylène glycol	47,7	16,8	30,9
Glycérol	63,4	26,4	37,0

Au moins 5 valeurs d'angles de contact ont été prises sur au moins deux lames, hormis avec le glycérol, pour lequel les angles de contact sont la moyenne d'au moins 3 valeurs. Chaque valeur représente une goutte. L'angle de contact liquide de référence/substrat a été mesuré au cours du temps, à raison d'une mesure toutes les cinq secondes. Un exemple d'évolution du diamètre de goutte et d'angle de contact liquide/PTFE est représenté sur la Figure III.16 et la Figure III.17.

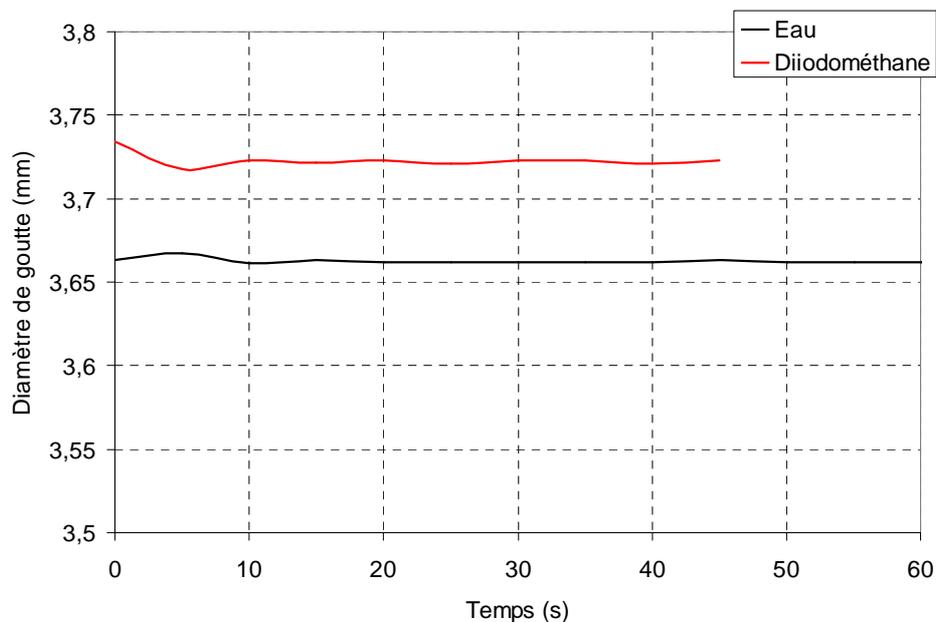


Figure III.16 – Evolution du diamètre de goutte d'eau et de diiodométhane sur le PTFE en fonction du temps.

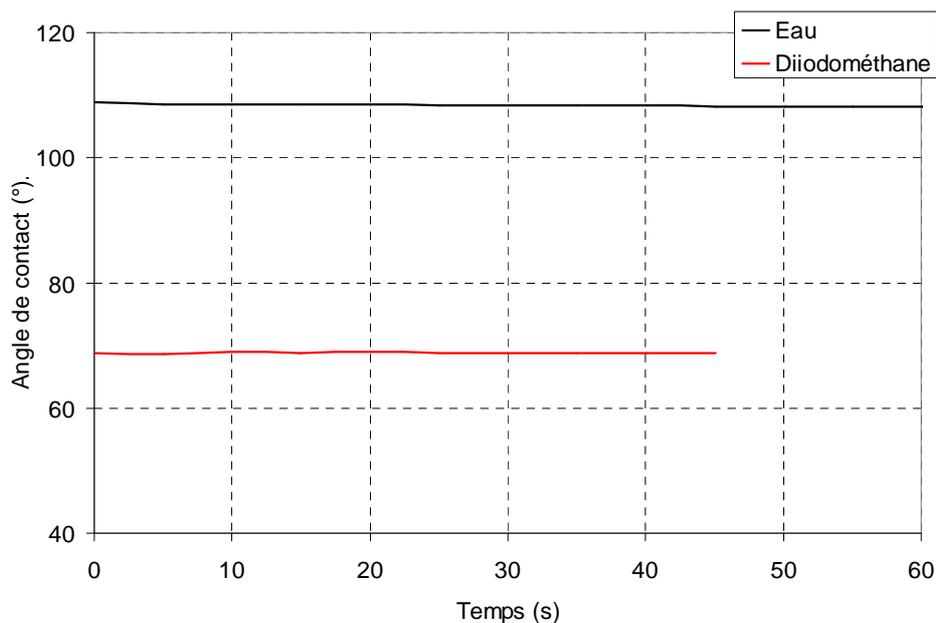


Figure III.17 – Evolution de l'angle de contact eau/PTFE et diiodométhane/PTFE en fonction du temps.

La ligne de contact liquide/substrat se stabilise au bout de 10 secondes, d'après la Figure III.16. L'angle de contact ne varie quasiment pas entre le dépôt de la goutte et le temps final de l'essai. Sur un substrat hydrophobe tel que le PTFE, l'étalement de liquide est très rapide. Pour certains essais, le diamètre de goutte était constant dès son dépôt. Dans le cas de l'éthylène glycol et le glycérol, le temps de stabilisation du diamètre et de l'angle est un peu plus long (environ 10 à 20 secondes pour l'éthylène glycol, environ 20 à 30 secondes pour le glycérol), ceci en raison de la viscosité de ces deux liquides.

Les angles relevés pour le calcul de l'énergie de surface sont ceux pour lesquels la ligne de contact est constante. L'obtention des angles de contact permet de tracer la droite de régression linéaire $\gamma_L (1 + \cos \theta) / 2 (\gamma_L^D)^{1/2} = f \left[(\gamma_L^P)^{1/2} / (\gamma_L^D)^{1/2} \right]$. La pente de la droite correspond à la racine carrée de la composante polaire de l'énergie de surface, tandis que l'ordonnée à l'origine correspond à la racine carrée de la composante dispersive. Cette régression a permis de trouver une énergie de surface pour le PTFE de 20,5 mJ/m². La composante polaire de l'énergie de surface du PTFE, correspondant au carré de la pente, est de 0,0 ± 0,2 mJ/m², tandis que le carré de l'ordonnée à l'origine donne la composante dispersive, qui est de 20,5 ± 0,8 mJ/m². La valeur globale de l'énergie de surface du PTFE est donc de 20,5 ± 1,0 mJ/m². Ce résultat se situe dans la fourchette des valeurs théoriques trouvées pour ce matériau, c'est-à-dire entre 15 et 28 mJ/m² [126–129]. Selon les auteurs, la valeur de l'énergie de surface diffère en raison de la méthode de calcul de l'énergie choisie (Zisman, OWRK, GVOG,...), le nombre de liquide de référence ainsi que la température d'essai. La valeur d'énergie de surface du PTFE sera utilisée pour déterminer les composantes dispersives et polaires des liants (cf. V.2).

III.5.3. Calcul des travaux d'adhésion et de la tension interfaciale émulsion de bitume/substrat minéral

Le travail d'adhésion entre une émulsion de bitume et le substrat minéral est calculé à partir de l'équation III.12. Précédemment (cf. III.5.2.2.2), la méthode pour trouver les composantes dispersives et polaires de l'énergie de surface du solide a été détaillée. Pour calculer le travail d'adhésion émulsion de bitume/substrat, il suffit donc de déterminer les composantes polaires et dispersives des émulsions. Ceci est possible en mesurant les angles de contact entre ces émulsions et le substrat de référence, c'est-à-dire le PTFE.

A partir des angles de contact émulsion/PTFE, les composantes polaires et dispersives des émulsions sont retrouvées à l'aide des équations :

$$\gamma_L^D = \frac{\gamma_L^2 (1 + \cos \theta)^2}{4 \gamma_S} \quad \text{équation III.17}$$

$$\gamma_L^P = \gamma_L - \gamma_L^D \quad \text{équation III.18}$$

L'équation III.17 est issue de l'équation III.15 avec $\gamma_S^P = 0$ et $\gamma_S = \gamma_S^D$. Les travaux d'adhésion émulsion/substrat ont été calculés aussi bien pour les substrats polis que pour les substrats sciés.

Les calculs permettent non seulement d'obtenir les travaux d'adhésion, mais aussi la tension interfaciale émulsion/substrat via l'équation III.11.

III.5.4. Mesure de l'angle de contact entre l'émulsion de bitume et le substrat minéral

A partir des valeurs de la tension superficielle des émulsions de bitume, de l'énergie de surface des substrats minéraux et de la tension interfaciale émulsion/substrat, l'angle de contact entre l'émulsion et le substrat peut être estimé grâce à l'équation de Young (cf. chapitre I) :

$$\theta = \arccos\left(\frac{\gamma_s - \gamma_{SL}}{\gamma_L}\right) \quad \text{équation III.19}$$

Toutefois, l'angle estimé correspond à un angle à l'équilibre. Des essais d'angles de contact entre les émulsions de bitume et les substrats minéraux ont été mesurés expérimentalement afin d'estimer l'écart entre les données théoriques et expérimentales. Les deux états de surface des lames minérales (poli et scié) ont été testés. Dans le cas des lames sciées, des angles d'avancée et de reculée (cf. chapitre I) ont également été mesurés afin de rendre compte de l'influence de la rugosité sur l'hystérésis de mouillage (cf. chapitre I). Les mesures expérimentales d'angles de contact sur les lames polies ont permis de déterminer les travaux d'adhésion expérimentaux via l'équation de Dupré :

$$W_{adh} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad \text{équation III.20}$$

La tension interfaciale émulsion/substrat est obtenue avec l'équation III.11.

III.6. Détermination des caractéristiques empiriques des mélanges émulsion de bitume/substrat minéral

Plusieurs approches ont été proposées afin de comprendre l'interface émulsion de bitume/substrat minéral : caractérisation de la réactivité chimique du substrat en milieu acide, caractérisation de l'adsorption d'émulsifiant à la surface minérale, mouillage d'une émulsion sur le substrat. Un des objectifs de ces études est de pouvoir les corrélérer avec la réalité du contact émulsion/substrat, c'est-à-dire la rupture de l'émulsion sur le substrat et l'enrobage du substrat par l'émulsion. Dans la section qui suit, les essais empiriques réalisés pour caractériser la rupture et l'enrobage sont décrits.

III.6.1. Essai modifié de l'indice de rupture des émulsions

De nombreuses méthodes de caractérisation empirique de la rupture des émulsions de bitume ont été relevées dans la littérature [130]. Dans ce travail, la rupture des émulsions a été quantifiée au moyen d'une méthode adaptée de l'essai européen normalisé NF EN 13075-1 [40]. Il est rappelé que l'indice de rupture des émulsions cationiques (IREC) correspond à la masse en matière granulaire nécessaire pour rompre 100 g d'émulsion de bitume. Expérimentalement, la rupture se traduit par la formation d'un mastic se décollant facilement de la paroi du récipient dans lesquels l'émulsion et le matériau granulaire ont été mélangés. L'essai de rupture a d'abord été réalisé pour les trois émulsions d'étude selon la méthode prescrite dans la norme NF EN 13075-1 avec des fines de silice (Sikaisol, Sifracco S.A.S.) de taille inférieure à 0,125 mm. Il a été effectué ensuite en remplaçant la silice par les granulats d'étude (gneiss, diorite, calcaire). Les fractions 0/2 des granulats (0/4 pour le calcaire) ont été tamisées pour ne récupérer que la fraction inférieure à 0,063 mm. La fraction la plus fine a été choisie car c'est celle étant la plus réactive. D'ailleurs, une publication a démontré que l'IREC d'une émulsion cationique à base de polyamine diminuait lorsque la surface spécifique des fines siliceuses augmentait [39]. Avant l'essai, les fines granulaires ont été séchées à 110 °C toute une nuit. La surface spécifique σ des granulats a été mesurée au

moyen d'un granulomètre laser (Mastersizer 300 Hydro LV, Malvern Instruments), en supposant les particules granulaires sphériques et via l'équation :

$$\sigma = \frac{6}{\rho d} \quad \text{équation III.21}$$

où ρ est la masse volumique des fines granulaires et d leur diamètre moyen. La granulométrie laser a été préférée à la technique d'adsorption des gaz par la méthode Brunauer Emmett Teller (BET) car cette dernière est sensible à la présence d'argiles [131].

Les résultats en granulométrie laser (cf. Tableau III.7) ont montré que les particules de gneiss et de diorite ont quasiment la même surface spécifique, tandis que le calcaire a une surface spécifique deux fois plus élevée que le gneiss et la diorite. Pour interpréter des résultats d'IREC indépendants de la surface spécifique des granulats, une autre fraction de calcaire a été préparée, en tamisant la fraction 0/4 pour obtenir une fraction inférieure à 0,250 mm. Cette fraction a une surface spécifique proche de celle du gneiss et de la diorite (cf. Tableau III.7). L'essai IREC a été réalisé également avec cette fraction. Pour chaque granulats, l'essai IREC a été reproduit trois fois.

Tableau III.7 – Surface spécifique des fines granulaires mesurée au granulomètre laser.

Granulat		Surface spécifique σ (m ² /g)
Gneiss		0,2369 ± 0,0027
Diorite		0,2645 ± 0,0079
Calcaire	Fraction < 0,063 mm	0,4711 ± 0,0125
	Fraction < 0,250 mm	0,2254 ± 0,0024
Silice	Fraction brute (< 0,125 mm)	0,0766 ± 0,0001
	Fraction < 0,063 mm	0,1003 ± 0,0002

III.6.2. Essais de consistance et d'enrobage

La méthode d'essai a déjà été décrite dans le chapitre II. Les essais ont été réalisés pour toutes les émulsions et tous les granulats d'étude à une teneur en liant résiduel fixée à 5,2 % et une teneur en eau totale de 5,7 %.

III.6.3. Essais d'adhésivité d'émulsion

Cet essai a été réalisé conformément à la norme NF EN 13614 [132]. Il consiste à mélanger 200 g de granulats 6/10 lavés avec l'équivalent de 10 g de liant bitumineux, c'est-à-dire environ 15,6 g d'émulsion (puisque les émulsions contiennent 65 % de liant, cf. III.2). Dès que l'enrobage des granulats est complet, le mélange est introduit dans un verre de montre et porté à l'étude à 60 °C pendant 24 ± 1 h. Passé ce délai, le mélange est versé dans un bécher rempli d'eau et mis sous étuve à 60 °C pendant 20 ± 4 h. En sortie d'étuve, l'enrobage du mélange conservé dans le bécher rempli d'eau est évalué. Le Tableau III.8 donne la grille d'évaluation visuelle du mélange :

Tableau III.8 – Classification de l'enrobage dans l'essai d'adhésivité d'émulsion.

Classe	Pourcentage d'enrobage (%)
A	100
B	90
C	75
D	50
E	< 50
F	0

IV. Comportement de la matière minérale en milieu aqueux : lien avec la rupture des émulsions de bitume

Dans ce chapitre, les résultats relatifs à l'étude de la réactivité des substrats minéraux en milieu aqueux sont présentés et comparés à ceux obtenus via les essais empiriques de rupture d'émulsion. Ce chapitre est scindé en trois parties :

- ❖ la première partie dresse le bilan de l'étude du comportement des substrats en phase acide sans émulsifiant. L'intérêt majeur de cette partie est de mettre en évidence les échanges ioniques entre le substrat minéral et la solution acide afin de modéliser le contact chimique entre le substrat et l'émulsion de bitume. L'étude en milieu acide tient au fait que l'émulsion contient souvent de l'acide servant à protoner l'émulsifiant en phase aqueuse. L'autre intérêt de cette étude est d'observer si un tel contact acide/substrat induit des modifications d'ordre structural et morphologique pouvant perturber l'enrobage ou l'adhésion du liant de l'émulsion sur le substrat,
- ❖ la seconde partie de ce chapitre résume les résultats relatifs à l'étude de l'interaction émulsifiant/substrat. La technique de zétamétrie a été utilisée afin d'évaluer qualitativement l'adsorption des 3 émulsifiants d'étude (diamine, polyamine et ammonium quaternaire) pour une concentration en émulsifiant au-delà de la concentration micellaire critique qui est un cas typique des pratiques routières,
- ❖ la troisième et dernière partie de ce chapitre regroupe les résultats des essais relatifs empiriques traditionnellement réalisés pour évaluer la rupture des émulsions de bitume. Ces résultats sont comparés à ceux des essais de dissolution et de zétamétrie. L'objectif de cette comparaison est de savoir si une corrélation entre ces essais est possible.

IV.1. Dissolution de la matière minérale en milieu acide sans émulsifiant

Dans cette section sont rassemblés les résultats relatifs à l'étude de la réactivité chimique des substrats minéraux en milieu acide. Dans un premier temps sont exposés les résultats des essais de remontée de pH. Il sera montré que la remontée de pH de la solution acide dépend de plusieurs paramètres liés au substrat. Dans un second temps sont regroupés les résultats liés à la cinétique de dissolution des minéraux à partir des concentrations en éléments relargués en solution acide. Dans un troisième temps sont montrés les résultats d'observation en microscopie électronique vérifiant l'influence de la présence d'acide sur la morphologie et la composition des substrats.

IV.1.1. Essais de remontée de pH

IV.1.1.1. Remontée de pH de l'eau en contact avec le substrat minéral

Le pH de l'eau pure en contact avec les granulats d'étude (fraction 0/2) et les agrégats (fraction 0/10) a été mesuré en fonction du temps selon le protocole décrit dans le chapitre II. Les courbes d'évolution du pH en fonction du temps et pour différentes natures granulaires sont représentées sur la Figure IV.1.

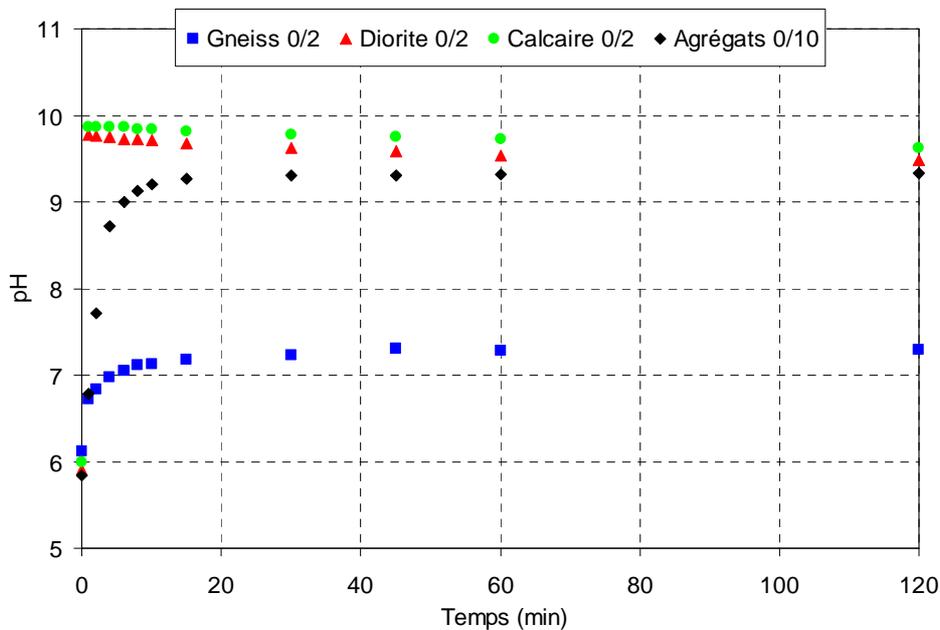


Figure IV.1 – Evolution du pH de l'eau pure mise en contact avec les fractions minérales en fonction du temps.

Au contact avec les granulats de gneiss, le pH de l'eau pure augmente légèrement, puis se stabilise au bout de 30 minutes. Après 120 minutes d'essai, l'eau pure atteint un pH de $7,3 \pm 0,1$. Lors du contact avec les granulats de diorite et de calcaire, le pH de l'eau pure augmente fortement jusqu'à un maximum de 9,9 (calcaire) et 9,8 (diorite) puis se stabilise à une valeur de 9,6 (calcaire) et 9,5 (diorite) à 120 minutes. Ces résultats suggèrent que les granulats de gneiss sont chimiquement neutres, tandis que les granulats de diorite et de calcaire sont chimiquement basiques.

Le pH de l'eau pure en contact avec les agrégats d'enrobés augmente progressivement pour atteindre un plateau de 9,3 après 30 minutes d'essai. Les agrégats sont donc chimiquement basiques. Cependant, l'augmentation du pH de l'eau pure ne s'effectue pas de la même manière pour les granulats de type diorite et calcaire : la valeur maximale du pH est atteinte plus tardivement. Le comportement en eau pure des agrégats n'est donc pas tout à fait le même que celui de la diorite et le calcaire.

IV.1.1.2. Remontée de pH de la phase acide en contact avec le substrat minéral

IV.1.1.2.1. Remontée de pH de la phase acide au contact avec les granulats 0/2 et les agrégats 0/10

L'évolution en fonction du temps du pH de la solution acide en contact avec les granulats (fraction 0/2) et les agrégats (fraction 0/10) a été observée, toujours selon le protocole d'essai de remontée de pH. Le temps d'essai maximal a été fixé à 1440 minutes, sauf lors du contact solution acide/agrégats où le temps a été réduit à 120 minutes. Les résultats sont regroupés sur la Figure IV.2.

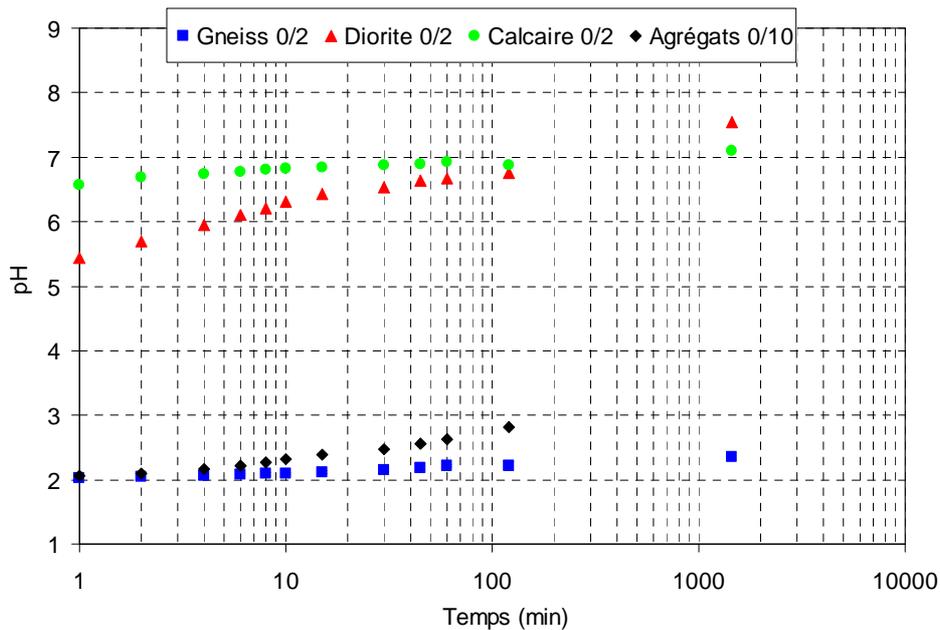


Figure IV.2 – Evolution du pH de la solution acide en contact avec les granulats et les agrégats en fonction du temps.

Le pH de la solution acide au contact avec les granulats de gneiss évolue peu au cours du temps. En revanche, le pH de cette solution avec les granulats de diorite et de calcaire augmente très rapidement : il passe au bout de 2 minutes d'essai de $2,0 \pm 0,1$ à $5,7 \pm 0,1$ et $6,7 \pm 0,1$ respectivement. Les pH finaux sont de 7,6 (solution acide/diorite) et 7,1 (solution acide/calcaire). Le pH de la solution acide en contact avec les agrégats évolue de $2,0 \pm 0,1$ à $2,8 \pm 0,1$ après 120 minutes d'essai. Une analogie entre la Figure IV.1 et la Figure IV.2 permet de distinguer trois comportements :

- ❖ les granulats de diorite et de calcaire sont « réactifs ». Chimiquement basiques à l'état naturel (dans l'eau pure), ces granulats se retrouvent à un état de déséquilibre chimique en présence d'acide, d'où la nécessité pour eux d'absorber des protons H^+ (ou de relarguer des ions OH^-) pour revenir à un état d'équilibre,
- ❖ les granulats de gneiss sont peu réactifs. Chimiquement neutres dans l'eau pure, ces granulats sont peu sensibles à la présence d'acide,

- ❖ les agrégats d'enrobés sont moyennement réactifs. Bien que chimiquement basiques dans l'eau pure, les agrégats semblent être moins sensibles à la présence d'acide que les granulats de diorite et de calcaire.

IV.1.1.2.2. Influence de la surface spécifique sur la réactivité des granulats en milieu acide

Les essais de remontée de pH présentés précédemment ont été réalisés avec la fraction sableuse (0/2) des granulats et la fraction complète (0/10) des agrégats. Pour savoir si la surface spécifique des granulats a une influence sur le pH de la solution acide, l'essai de remontée de pH été reproduit avec différentes fractions granulaires de diorite (fillers, 2/4, 4/6, 6/10 et 0/10) et de calcaire (fillers, 0/4, 4/8, 8/10 et 0/10). Les évolutions du pH de la solution acide au contact avec les fractions granulaires de diorite et de calcaire sont présentées dans la Figure IV.3 et la Figure IV.4 respectivement.

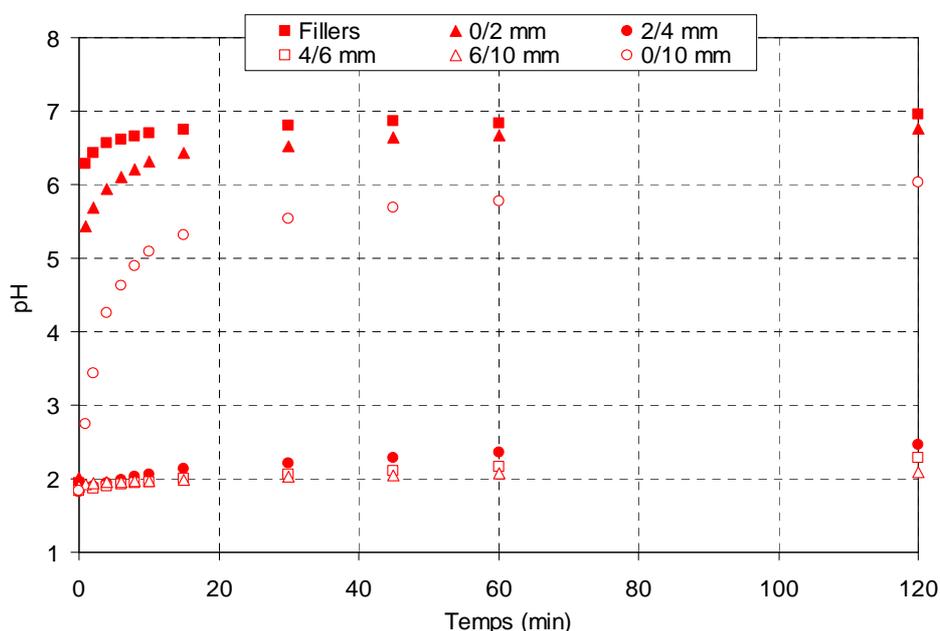


Figure IV.3 – Evolution du pH de la solution acide en contact avec les granulats de diorite en fonction du temps et de la surface spécifique des granulats.

Il est remarqué sur la Figure IV.3 la remontée de pH de la solution acide est importante lors du contact avec la fraction de fillers, la fraction sableuse (0/2) et la fraction complète (0/10) des granulats. Il est d'ailleurs noté que plus la taille de la fraction granulaire est élevée, plus le pH de la solution acide est faible. Il est rappelé que la fraction complète 0/10 est composée de 34 % de fraction sableuse. Cela induit qu'une quantité faible à moyenne d'éléments fins permet la remontée de pH. La réactivité chimique des granulats en milieu acide diminue donc avec la taille des granulats, autrement dit elle diminue lorsque la surface spécifique des granulats diminue. Ce résultat est en accord avec une récente étude dans laquelle l'évolution de pH d'une solution acide en contact avec des granulats silico-calcaires d'origine alluvionnaire a été mesurée [133].

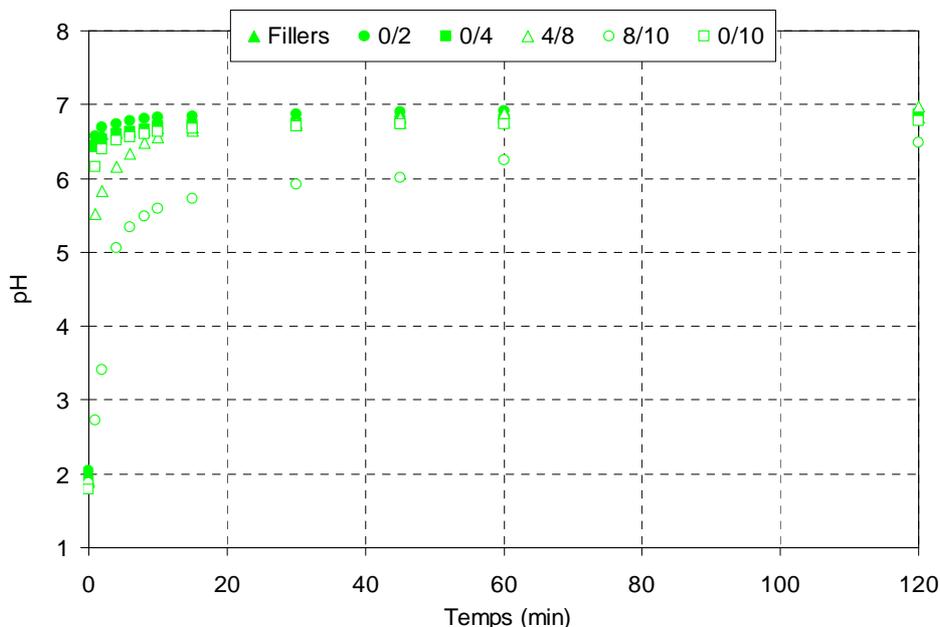


Figure IV.4 – Evolution du pH de la solution acide en contact avec les granulats de calcaire en fonction du temps et de la surface spécifique des granulats.

Sur la Figure IV.4, il est observé que toutes les fractions granulaires de calcaire induisent une remontée de pH de la solution acide. Toutefois, le pH final est légèrement plus faible en présence de granulats 8/10, la fraction granulaire de taille la plus élevée. Durant l'essai, il a été relevé la présence de fines calcaires sur les plus grosses fractions. Le résultat obtenu en Figure IV.4 peut donc être expliqué par la présence de ces fines. Afin de vérifier cette hypothèse, les essais de remontée de pH ont été reproduits sur les fractions 4/8 et 8/10 de calcaire préalablement lavées à l'eau pure. Les courbes obtenues sont représentées sur la Figure IV.5.

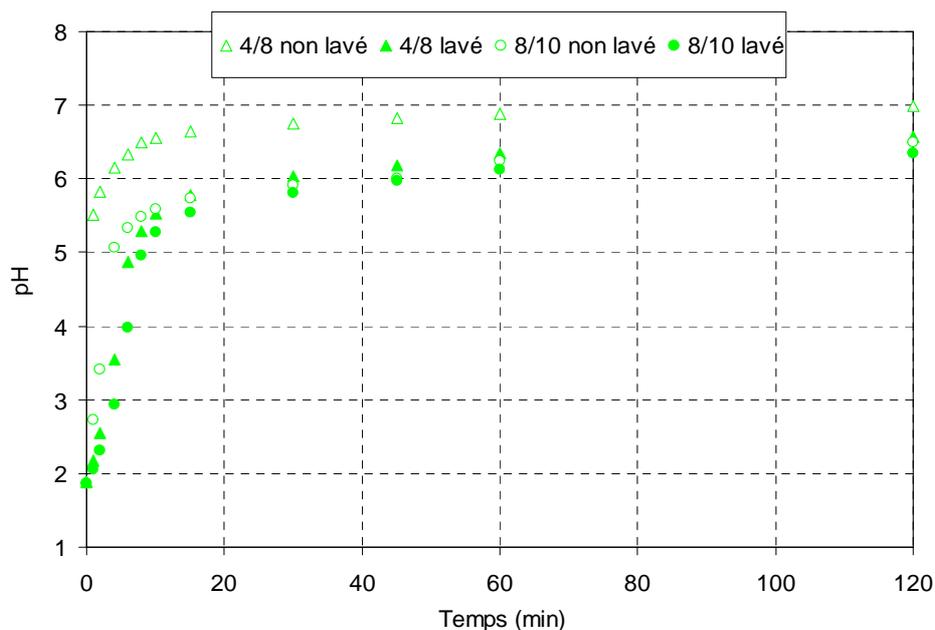


Figure IV.5 – Evolution du pH de la solution acide en contact avec les granulats de calcaire 4/8 et 8/10 lavés en fonction du temps.

Il est constaté pour les fractions 4/8 et 8/10 que le pH diminue légèrement lorsque les granulats sont lavés. La présence de fines, même en petite quantité, explique donc les remontées de pH en présence des fractions granulaires les plus grosses. Même après rinçage à l'eau, il a été difficile d'enlever toutes les fines calcaires présentes en surface des granulats, ce qui explique que les pH finaux de la solution acide soient encore élevés.

Dans le cas des agrégats, la fraction complète 0/10 a été tamisée pour obtenir une fraction 0/2. La comparaison des essais de remontée de pH en solution acide au contact des fractions 0/2 et 0/10 est montrée sur la Figure IV.6.

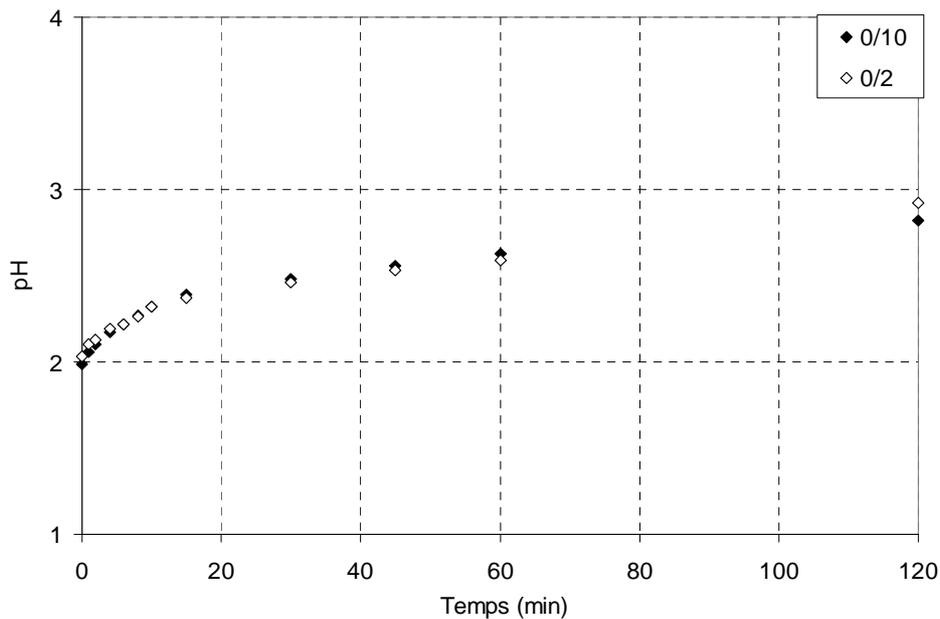


Figure IV.6 – Evolution du pH de la solution acide en contact avec les agrégats en fonction du temps et de la surface spécifique des agrégats.

Une modification de la surface spécifique des agrégats n'implique pas de remontée de pH importante. Dans le cas de matériaux moyennement réactifs, comme les agrégats, la réactivité minérale en milieu acide dépend peu de sa surface spécifique.

IV.1.1.3. Remontée de pH de l'émulsion en contact avec le substrat minéral

Après avoir étudié les remontées de pH en milieu aqueux neutre et acide, des essais de remontée de pH d'émulsion de bitume en contact avec les granulats ont été réalisés afin d'observer l'influence de l'émulsifiant et du bitume sur la réactivité chimique des granulats. L'émulsion E2 utilisée pour ces essais (à base d'émulsifiant polyamine) a été mise en contact avec les granulats de gneiss (non réactifs) et de diorite (réactifs). Les évolutions de pH de l'émulsion sont représentées sur la Figure IV.7.

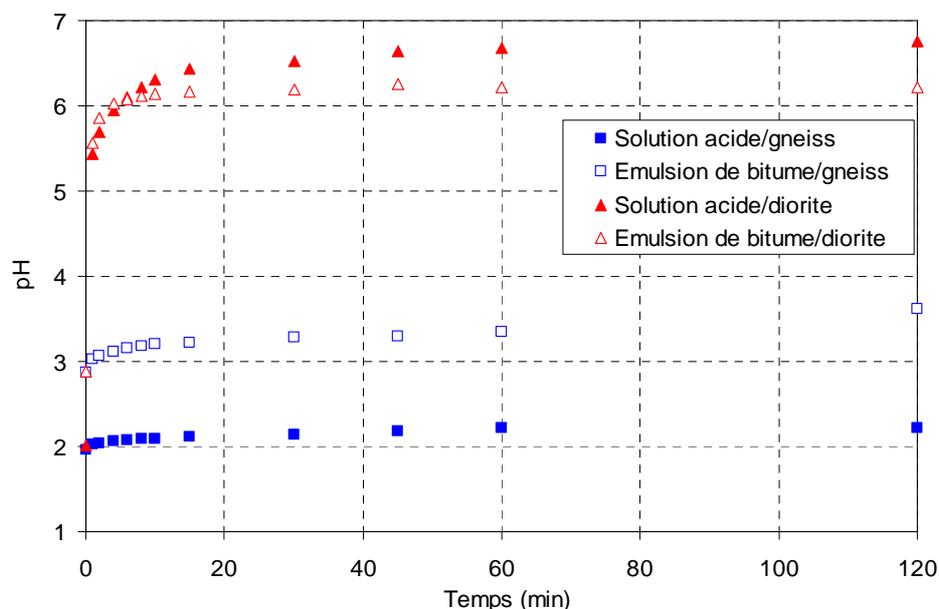


Figure IV.7 – Evolution du pH de l'émulsion E2 en contact avec les granulats de gneiss et de diorite en fonction du temps.

Il est remarqué que le pH initial de l'émulsion est de $3,0 \pm 0,1$, soit une unité de plus que le pH de la solution acide. Pourtant, l'émulsion a été préparée avec une phase aqueuse de pH égal à $2,0 \pm 0,1$. La différence de pH entre l'émulsion et sa phase aqueuse est due au bitume contenant, en plus d'acides (notamment naphthéniques) des molécules basiques (cf. chapitre I) qui ont fait augmenter le pH de l'émulsion. Même si les pH initiaux de l'émulsion et de la solution acide sont différents, il est possible d'évaluer les différences entre les deux courbes en comparant les pH initiaux et finaux. Dans le cas du gneiss, la différence entre le pH initial et le pH final de l'émulsion est de 0,7, tandis qu'en présence de solution acide, la différence de pH est de 0,3. Dans le cas de la diorite, la différence entre le pH initial et le pH final de l'émulsion est de 3,3, alors qu'elle est de 4,8 en présence de solution acide. Il est en déduit que la présence d'émulsifiant et de bitume modifie légèrement la remontée de pH au contact avec les granulats de gneiss et de diorite, mais ne modifie pas la réactivité d'un granulat. Un granulat non réactif en solution acide (gneiss) reste non réactif dans une émulsion, un granulat réactif en solution acide (diorite) reste réactif dans une émulsion.

A la lumière des résultats de remontée de pH, deux hypothèses sont émises :

- ❖ la réactivité chimique en milieu acide et neutre dépend beaucoup de la nature pétrographique des granulats, en particulier de leur composition chimique,
- ❖ le mode de rupture des émulsions de bitume sera différent selon la nature des granulats en présence (gneiss, diorite ou calcaire).

En complément des essais de remontée de pH, l'étude de la cinétique des éléments relargués en milieu acide devrait permettre de valider ou non la première hypothèse. L'étude empirique sur l'indice de rupture des émulsions devrait, quant à elle, répondre à la seconde hypothèse.

IV.1.2. Cinétique de dissolution des granulats en milieu acide

Après 15, 30, 60, 120 et 1440 minutes de contact avec chaque granulat, la solution acide a été collectée, filtrée, centrifugée et filtrée sous membrane afin d'être analysée par ICP-OES (cf. chapitre III). Les concentrations en éléments relargués de gneiss, diorite et calcaire en solution acide sont regroupées dans le Tableau IV.1, le Tableau IV.2 et le Tableau IV.3 respectivement.

Tableau IV.1 – Concentrations (mg/kg de granulat) en éléments relargués en solution acide après contact avec les granulats de gneiss 0/2.

Temps min	Al mg/kg	Fe mg/kg	Mn mg/kg	P mg/kg	Ca mg/kg	Mg mg/kg	Na mg/kg	K mg/kg	Si mg/kg	Ti mg/kg
0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	35,1	33,5	11,7	9,2	121,2	32,0	33,5	47,9	19,6	0,0
30	45,4	51,5	15,1	12,8	142,4	38,3	37,7	61,0	27,6	0,0
60	52,4	71,7	16,8	16,8	150,1	41,5	38,3	67,8	35,7	0,1
120	59,4	92,2	18,2	18,6	165,2	44,7	39,3	77,7	44,9	0,1
1440	77,6	139,9	23,1	10,4	176,7	58,8	46,8	81,0	65,7	0,1

D'après le Tableau IV.1, les concentrations de tous les éléments étudiés augmentent de 0 à 120 minutes d'essai. De 120 à 1440 minutes, l'évolution en concentration est différente selon l'élément considéré :

- ❖ les concentrations en éléments Mn, Ti et K sont constantes,
- ❖ la concentration en élément P diminue légèrement,
- ❖ les concentrations des autres éléments augmentent légèrement, hormis pour l'élément Fe, où l'augmentation est plus importante.

L'élément Ca est le plus important retrouvé en solution acide après essai avec le gneiss. Cependant, en comparant avec la concentration initiale de Ca dans le gneiss qui est de 6245 mg/kg de granulat (cf. Tableau III.2 chapitre III), le pourcentage de Ca réellement relargué est de 2,8 %. Le taux de dissolution de cet élément est plutôt faible. Par calcul, il est constaté que le taux de dissolution de tous les autres éléments est également faible.

Tableau IV.2 – Concentrations (mg/kg de granulat) en éléments relargués en solution acide après contact avec les granulats de diorite 0/2.

Temps min	Al mg/kg	Fe mg/kg	Mn mg/kg	P mg/kg	Ca mg/kg	Mg mg/kg	Na mg/kg	K mg/kg	Si mg/kg	Ti mg/kg
0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	0,0	0,0	8,6	0,0	1052,7	67,5	35,7	42,0	8,9	0,0
30	0,0	0,0	7,9	0,0	1104,4	73,4	38,5	44,2	9,6	0,0
60	0,0	0,0	7,6	0,0	1112,3	73,3	39,2	43,8	10,1	0,0
120	0,0	0,0	7,2	0,0	1047,7	78,0	40,9	46,4	11,4	0,0
1440	0,0	0,0	5,8	0,7	1010,5	79,7	44,0	45,8	13,4	0,0

Le Tableau IV.2 montre que la diorite en solution acide relargue très majoritairement du calcium. Le relargage de cet élément est très rapide. En effet, la concentration en Ca atteint 1052,7 mg/kg de granulats au bout de 15 minutes d'essai, et reste constante entre 15 et 1440 minutes. La diorite a relargué des éléments Mg, Na et K, mais en quantité beaucoup moins importante que le calcium. Les éléments Mn, Si et P sont très faiblement relargués, tandis qu'aucune trace d'éléments Al, Fe et Ti n'a été retrouvée. Bien que la concentration en Ca soit élevée au bout de 1440 minutes de contact avec la diorite, le pourcentage de Ca relargué par rapport à la concentration initiale dans la diorite (50793 mg/kg de granulats, cf. Tableau III.2 chapitre III) est de 2,0 % seulement. Le taux de dissolution de cet élément est donc très faible.

Tableau IV.3 – Concentrations (mg/kg de granulats) en éléments relargués en solution acide après contact avec les granulats de calcaire 0/2.

Temps min	Al mg/kg	Fe mg/kg	Mn mg/kg	P mg/kg	Ca mg/kg	Mg mg/kg	Na mg/kg	K mg/kg	Si mg/kg	Ti mg/kg
0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
15	0,0	0,0	0,1	0,7	1454,6	10,1	0,0	5,1	0,7	0,0
30	0,0	0,0	0,0	0,8	1373,6	10,3	0,0	3,9	0,8	0,0
60	0,0	0,0	0,0	0,6	1440,9	10,4	0,0	4,8	0,9	0,0
120	0,0	0,0	0,0	0,7	1409,0	11,3	0,0	5,9	1,1	0,0
1440	0,0	0,0	0,0	0,5	1240,1	13,2	0,0	8,0	2,6	0,0

En solution acide, le calcaire relargue très majoritairement du calcium d'après le Tableau IV.3. La concentration en Ca atteint son maximum à 15 minutes d'essai (1456,6 mg/kg de granulats), puis se stabilise de 15 à 1440 minutes. Les éléments Mg, K Si et P sont également retrouvés en solution acide, à des concentrations très faibles. Le taux de dissolution de Ca calculé est de 0,3 %, malgré toute la quantité de Ca disponible dans le calcaire (401530 mg/kg de granulats, cf. Tableau III.2 chapitre III).

D'après les trois tableaux précédents, il est conclu que le calcium est l'élément majoritaire retrouvé en solution acide après relargage. La concentration en Ca relargué est plus élevée lors du contact avec la diorite et le calcaire que lors du contact avec le gneiss, comme le montre la Figure IV.8.

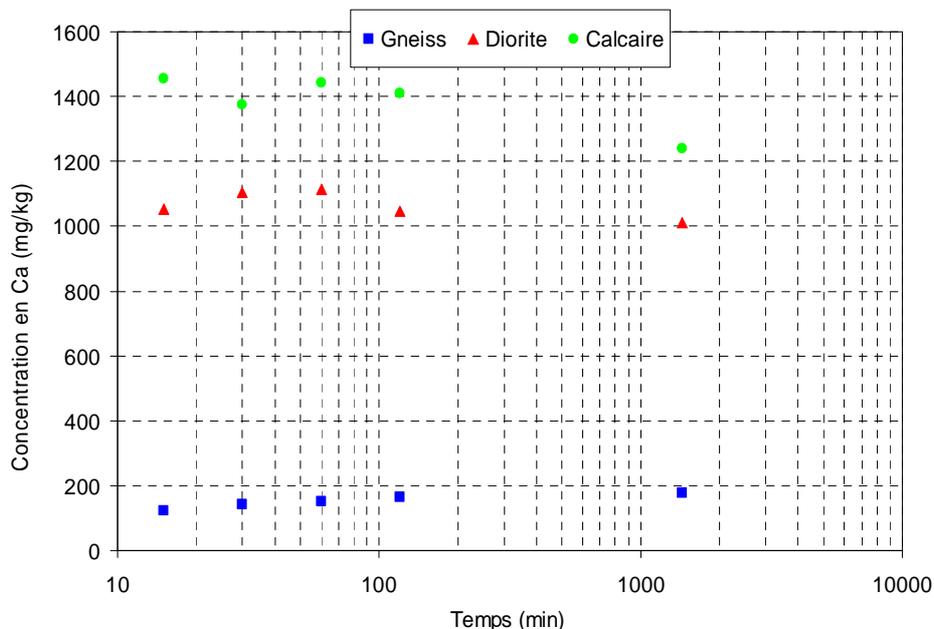


Figure IV.8 – Concentration (mg/kg de granulat) en élément Ca relargué en solution acide après contact avec les granulats 0/2.

En effectuant un bilan de tous les éléments relargués après 1440 minutes d'essai, il est constaté que la concentration totale en éléments dissous est de 1264,3 mg/kg de granulat pour le calcaire et de 1199,9 mg/kg de granulat pour la diorite ; tandis qu'elle s'élève à 680,0 mg/kg de granulat pour le gneiss. Ces résultats peuvent être directement liés avec ceux trouvés en remontée de pH (cf. Figure IV.2). Le gneiss présentant une faible concentration totale en éléments dissous montre une faible remontée de pH, alors que la diorite et le calcaire ayant une plus forte concentration totale en éléments dissous provoque une forte remontée de pH lors du contact avec la solution acide. L'élément Ca représente la majorité des éléments relargués (98 %, 84 % et 26 % pour le calcaire, la diorite et le gneiss respectivement). Pourtant, il a été observé que le taux de dissolution du calcium est faible, quel que soit le granulat considéré. Sous les conditions expérimentales adoptées (ratio solide/liquide=1/5, fraction granulaire 0/2), le calcium est peu mobilisé. Il est également remarqué que le silicium est retrouvé en très faible quantité en solution acide, notamment lors du contact avec les granulats riches en Si (gneiss et diorite). Cela est dû au fait que le silicium est faiblement mobilisé en milieu acide (cf. chapitre I). Enfin, le gneiss est le seul granulat pour lequel d'autres éléments autres que le calcium, comme le fer ou l'aluminium, ont été retrouvés en solution acide à des concentrations comparables à celles du calcium.

La Figure IV.9 montre la concentration en Ca après 120 minutes de contact avec la solution acide et avec l'eau pure (pH = 6,0). Il est observé que la concentration en Ca dissous dans l'eau pure est quasiment la même pour les trois granulats. La concentration en Ca relargué par le gneiss en solution acide est 6 fois plus élevée que dans l'eau pure, tandis qu'elle est au moins 40 fois plus élevée que dans l'eau pure au contact avec la diorite et le calcaire. Le relargage effectif de l'élément Ca dépend donc également du pH du liquide en présence.

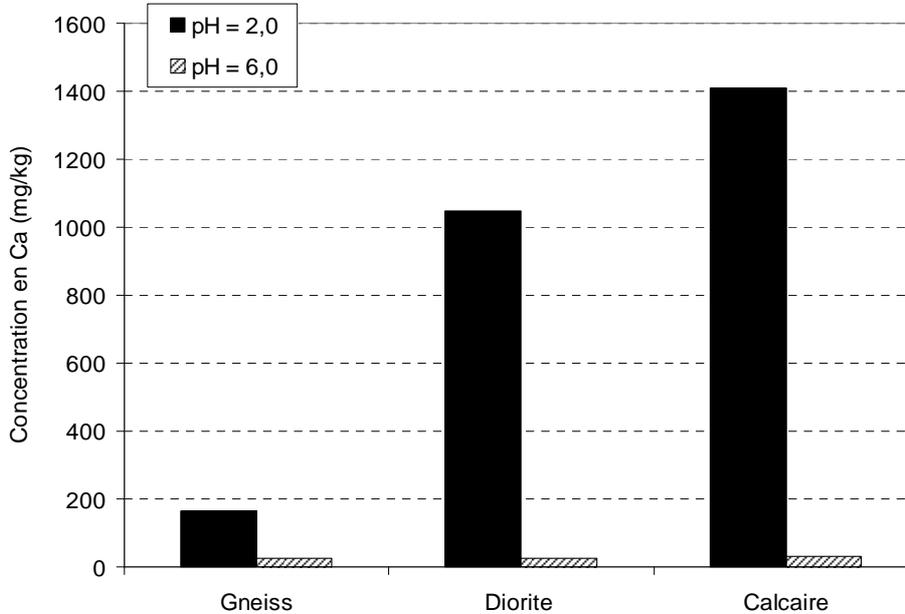
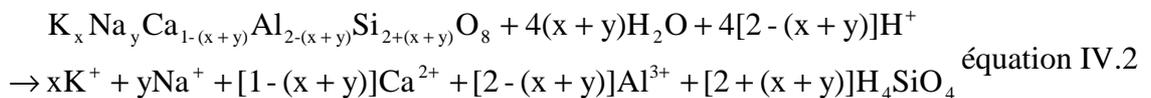


Figure IV.9 – Concentration (mg/kg de granulat) en élément Ca relargué en solution acide (pH= 2,0) et en eau pure (pH = 6,0) après 120 minutes de contact avec les granulats 0/2.

L'élément calcium Ca est en fait relargué en milieu acide sous la forme Ca^{2+} . La réaction de dissolution de la calcite avec l'acide s'écrit (cf. chapitre I) :



Pour le gneiss, les seuls minéraux contenant du calcium sont les feldspaths. La réaction de dissolution des feldspaths en milieu acide s'écrit (cf. chapitre I) :



Ce sont donc ces minéraux qui sont dissous lors des essais de relargage. Les éléments fer retrouvés en solution acide proviennent des micas, tandis que l'aluminium mobilisé est issu soit des feldspaths, soit des micas, soit des argiles, bien que ces derniers soient présents en faible quantité dans le gneiss (cf. II.4.1.1 chapitre II). Dans le cas de la diorite, les feldspaths plagioclases et les amphiboles contiennent du calcium. A ce stade, il est difficile d'affirmer si le calcium relargué en solution acide provient de la dissolution des plagioclases, des amphiboles ou des deux à la fois.

La présence d'élément calcium en solution acide laisse penser que la réaction de dissolution s'effectue selon le procédé de diffusion (cf. chapitre I). La méthode classique de caractérisation de la dissolution est de calculer la vitesse de dissolution des granulats. En général, la vitesse est déterminée à partir de la concentration en élément Si relargué en solution. Dans cette étude, deux vitesses de dissolution ont été calculées : l'une en tenant compte de la concentration en Si, l'autre à partir de Ca, car cet élément est le plus relargué en solution acide d'après les essais. La vitesse de dissolution v selon Si et Ca a été déterminée en utilisant l'équation suivante :

$$v = \frac{\Delta C / \Delta t}{m \Sigma / V} \quad \text{équation IV.3}$$

où ΔC est la variation de concentration en Si ou Ca en fonction du temps t , m est la masse de granulats (60 g), V est le volume de solution acide (300 ml) et Σ est la surface spécifique des granulats 0/2. Cette surface spécifique a été calculée en utilisant l'équation de Duriez [92] décrite au chapitre II :

$$\Sigma = 0,25 G + 2,35 S + 12 s + 150 f \quad \text{équation IV.4}$$

Les courbes de vitesse de dissolution selon Si et Ca des trois granulats en solution acide sont tracées sur la Figure IV.10.

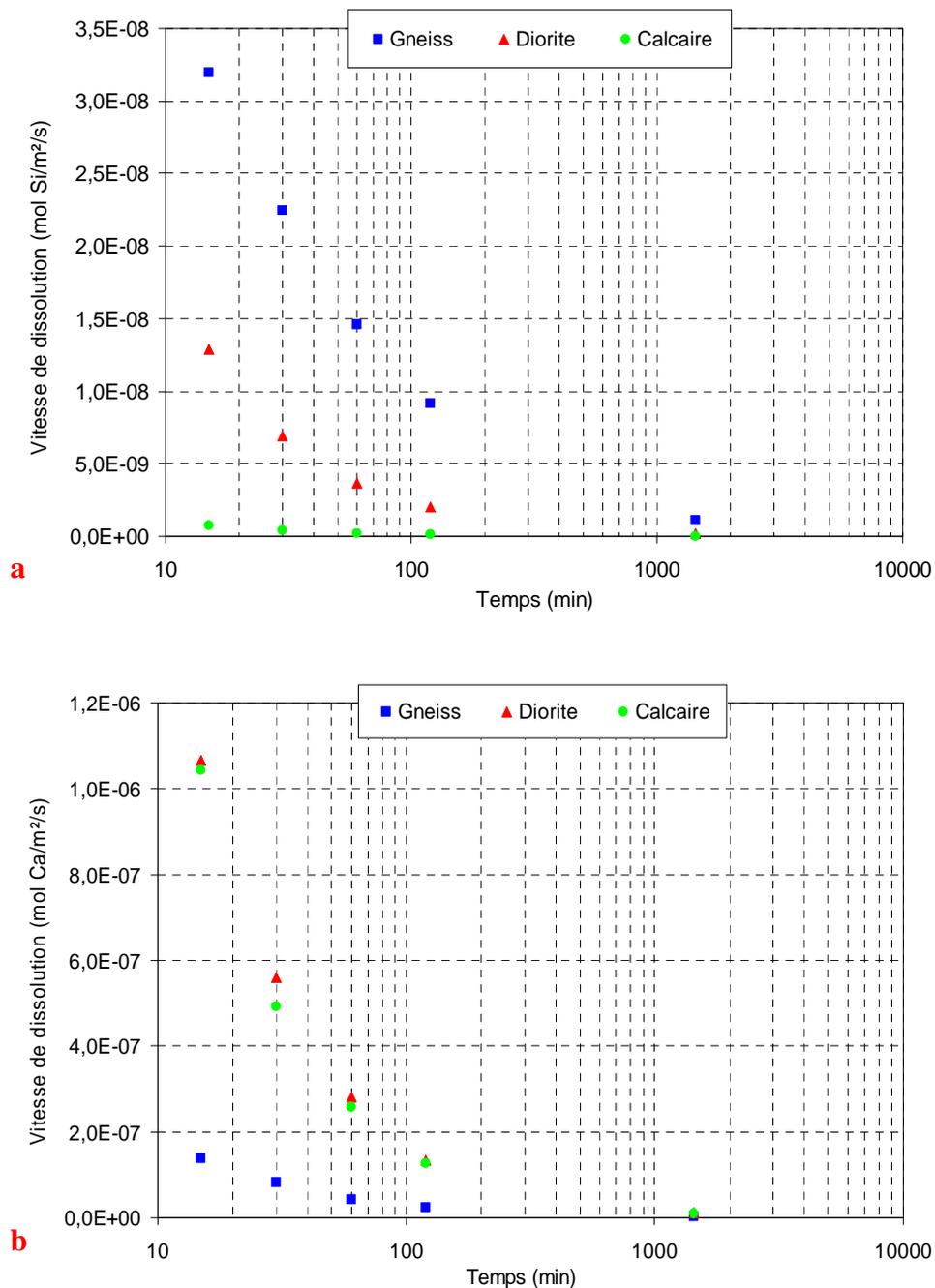


Figure IV.10 – Vitesse de dissolution des granulats 0/2 en solution acide selon (a) Si et (b) Ca.

Il est remarqué sur la Figure IV.10 (a) que la vitesse de dissolution du gneiss et de la diorite diminue fortement au cours du temps, tandis que celle du calcaire diminue faiblement. A 15

minutes, la vitesse de dissolution de la diorite est trois fois plus faible que celle du gneiss ; la vitesse de dissolution du calcaire est 45 fois inférieure à celle du gneiss au même temps de relargage. En fin d'essai (1440 minutes), la vitesse de dissolution du calcaire est la plus faible ($2,7 \cdot 10^{-11}$ mol/m²/s) et la vitesse de dissolution de la diorite est plus faible que celle du gneiss ($2,0 \cdot 10^{-10}$ mol/m²/s et $1,1 \cdot 10^{-9}$ mol/m²/s respectivement).

En considérant l'élément Ca (cf. Figure IV.10 (b)), la vitesse de dissolution des trois granulats diminue fortement au cours du temps. Après 15 minutes de relargage, la vitesse de dissolution du gneiss est 8 fois plus faible que celles de la diorite et du calcaire. A la fin de l'essai, la vitesse est la plus faible pour le gneiss ($2,1 \cdot 10^{-9}$ mol/m²/s), alors que les vitesses de dissolution de la diorite et du calcaire sont équivalentes ($1,0 \cdot 10^{-8}$ mol/m²/s). De 15 à 1440 minutes, les vitesses ont été divisées par 65, 100 et 112 pour le gneiss, la diorite et le calcaire respectivement.

Les vitesses de dissolution selon Si sont plus faibles que celles selon Ca, quel que soit le granulats considéré. Quel que soit l'élément (Si ou Ca), les vitesses de dissolution du calcaire trouvées par calcul sont plus faibles que celles trouvées dans la littérature à des valeurs de pH basiques. Il est noté que la comparaison avec la littérature est effectuée sur des pH basiques car pour le calcaire (comme pour la diorite), le pH de la solution acide est supérieur à 6 entre 15 et 1440 minutes (cf. Figure IV.2). A 25 °C et à une gamme de pH de 6-8, la vitesse de dissolution de la calcite a été estimée à environ 10^{-6} mol/m²/s [52]. Les valeurs de dissolution de la diorite (selon Si ou Ca) trouvées sont plus élevées que celles relevées dans la littérature. D'après Stumm [52], la vitesse de dissolution de l'anorthite (feldspath plagioclase de Ca) est égal à 10^{-11} mol/m²/s à 25 °C et à un pH en solution de 6-7. Concernant le gneiss, la vitesse de dissolution calculée selon Si ou Ca est inférieure à celle trouvée pour l'anorthite à 25 °C et à pH 2 (environ 10^{-6} mol/m²/s [134]), mais du même ordre de grandeur que celle de l'anorthite à pH 3 et à 25 °C (10^{-9} - $10^{-9,5}$ mol/m²/s, [48]). Les vitesses sont comparées ici à pH acide car pour le gneiss, le pH de la solution acide remonte faiblement (cf. Figure IV.2).

Les différences observées entre les calculs et les valeurs de la littérature peuvent être liées aux conditions expérimentales choisies (ratio solide/liquide=1/5). En effet, un rapport solide/liquide de 1/10 est traditionnellement adopté pour les essais d'altération. Dans ce travail, imposer un rapport plus élevé implique que l'état de saturation en éléments soit atteint plus rapidement. De plus, les valeurs trouvées correspondent à des mesures s'étalant sur des durées plus longues que les 1440 minutes d'essai.

IV.1.3. Influence du contact acide/granulats sur la morphologie et la composition des granulats

D'après les résultats précédents, le phénomène de diffusion a bien lieu : les éléments réagissent avec l'acide et sont libérés en solution acide. L'intérêt est de savoir si la réaction de dissolution se traduit seulement par une diffusion des éléments ou si elle s'accompagne d'une réaction en surface. Pour se faire, deux protocoles expérimentaux ont été éprouvés : l'un en observant les granulats ayant réagi avec la solution acide durant l'essai de remontée de pH, l'autre en observant des lames minces ayant subi une attaque acide (cf. chapitre III).

IV.1.3.1. Influence de l'acide après essai de remontée de pH sur la morphologie et la composition des granulats

Les granulats récupérés après 1440 minutes de contact avec la solution acide ont été rincés, puis séchés et métallisés pour observation au MEB. Les photographies des granulats de gneiss, diorite et calcaire avant et après l'essai de remontée de pH (fractions < 0,063 mm) sont représentées sur la Figure IV.11.

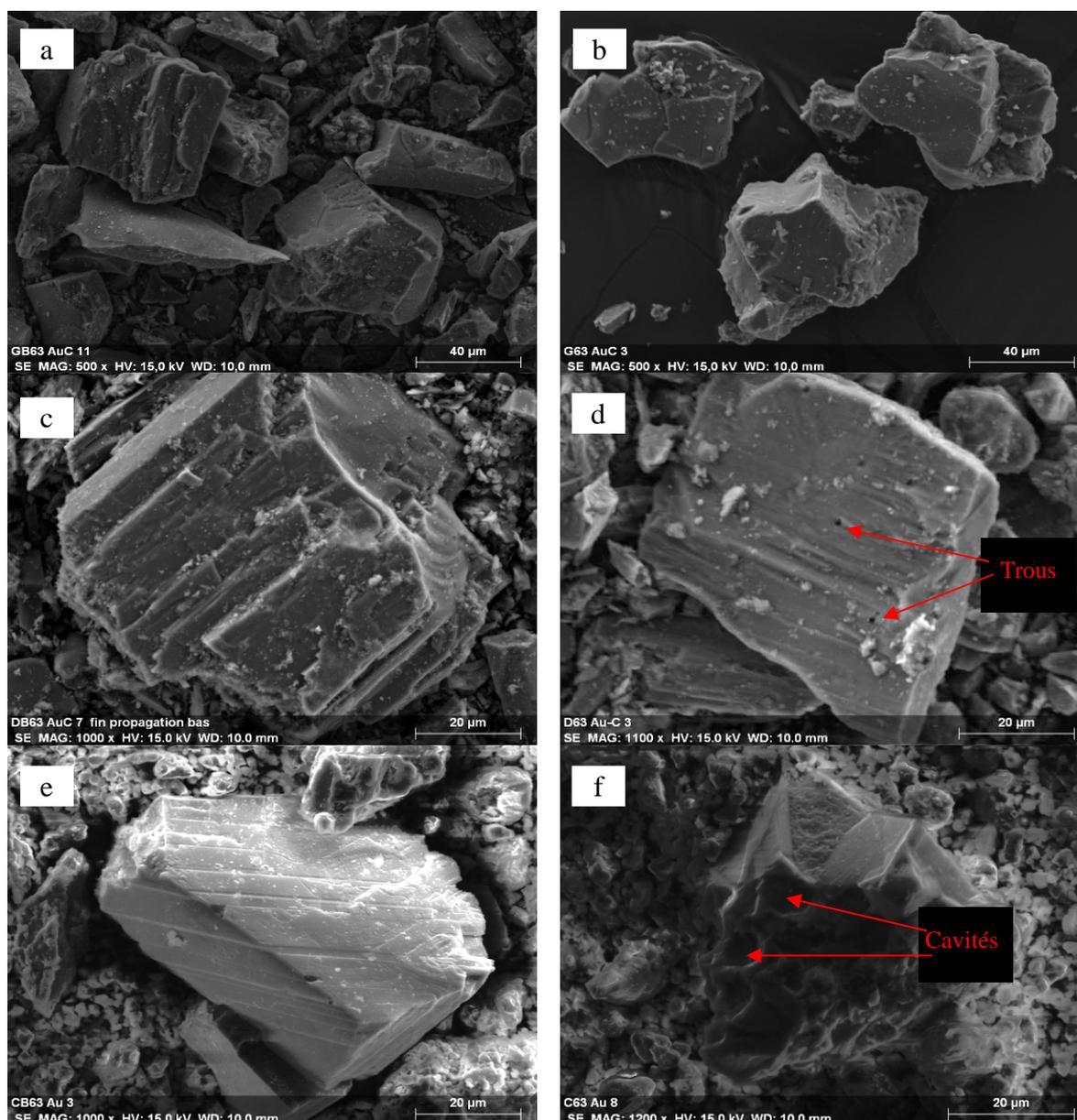


Figure IV.11 – Granulats de gneiss (a) avant dissolution et (b) après dissolution, granulats de diorite (c) avant dissolution et (d) après dissolution, granulats de calcaire (e) avant dissolution et (f) après dissolution.

Aucune modification de surface n'a été observée pour les granulats de gneiss. Dans le cas des granulats de diorite, des « trous » sont apparus en surface (cf. Figure IV.11 (d)), mais sur quelques grains seulement. Des cavités se sont creusées sur quelques grains de calcaires après dissolution. Les défauts observés chez la diorite et le calcaire s'apparentent à des « etch pits », mais

n'ont pas été visibles sur tout l'échantillon. Pour les 3 granulats, aucune couche d'altération, ni de formation d'argiles n'a été observée. Il en est conclu que la dissolution acide n'a pas eu d'impact sur la morphologie des granulats de gneiss, tandis qu'elle a eu un impact très limité sur les granulats de diorite et de calcaire.

Afin de vérifier si des argiles ou des composés secondaires ont été formés après l'essai de remontée de pH, les grains observés au MEB ont été analysés au moyen de la diffraction des rayons X. Les diffractogrammes des fillers granulaires avant et après remontée de pH sont regroupés sur la Figure IV.12, la Figure IV.13 et la Figure IV.14.

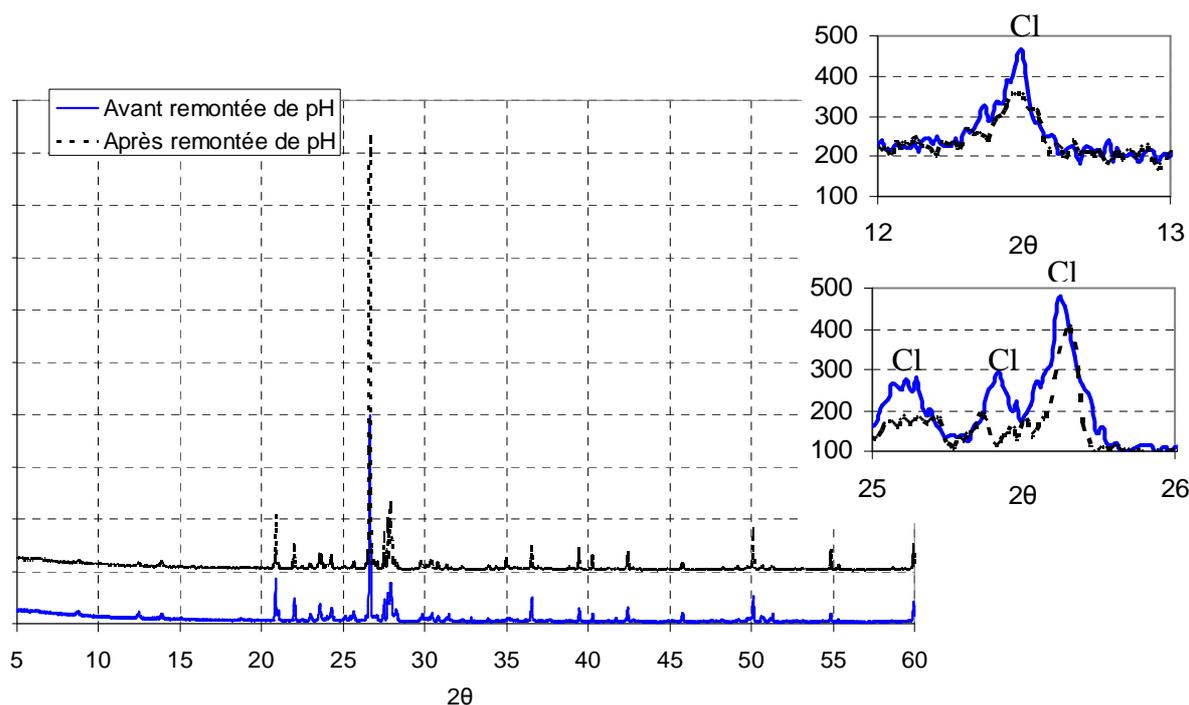


Figure IV.12 – Diffractogramme des fillers granulaires de gneiss avant et après essai de remontée de pH. Légende : Cl – chlorite.

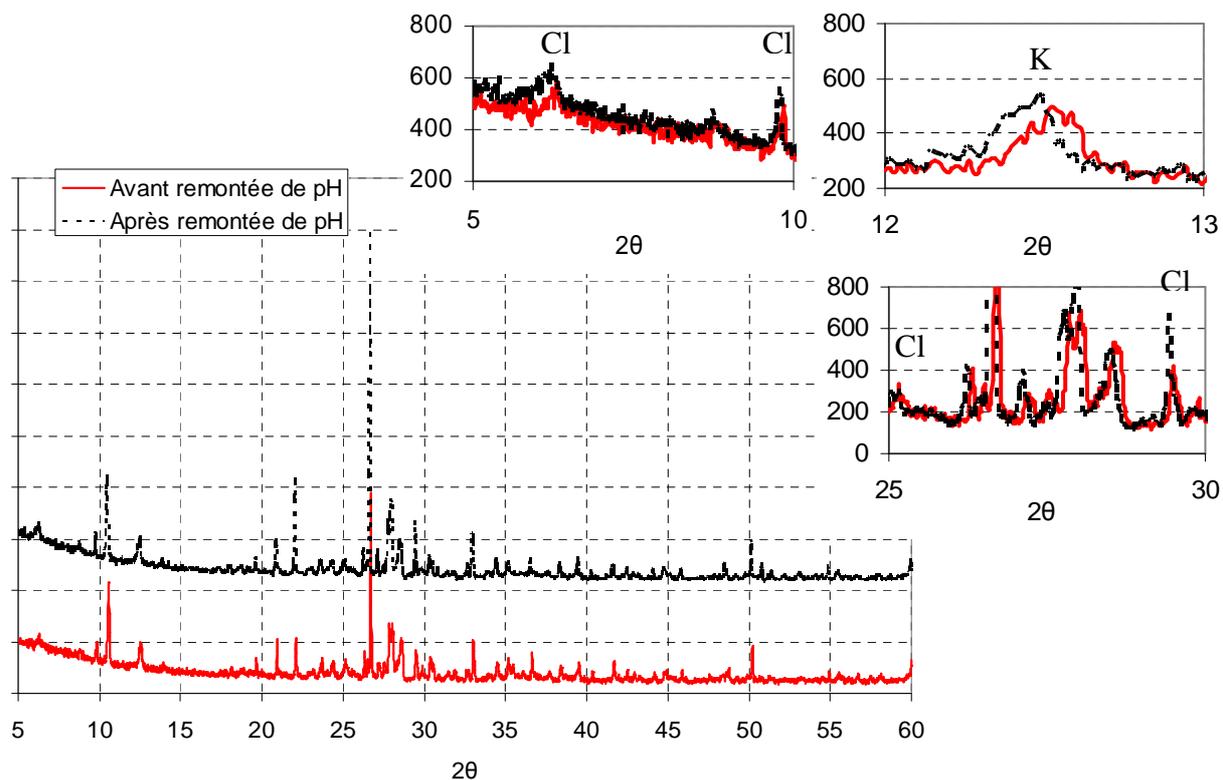


Figure IV.13 – Diffractogramme des fillers granulaires de diorite avant et après essai de remontée de pH. Légende : Cl – chlorite, K – kaolinite.

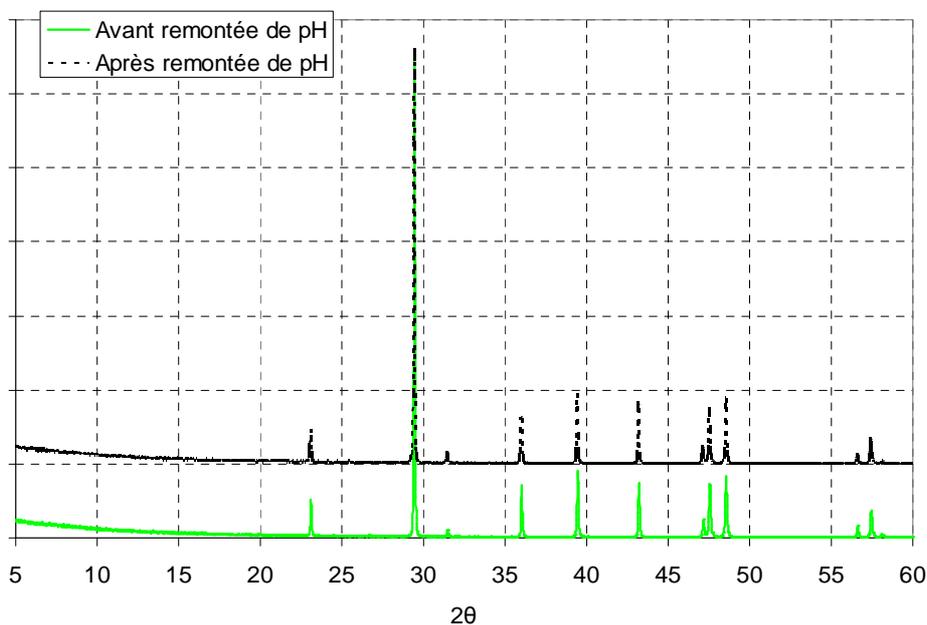


Figure IV.14 – Diffractogrammes des fillers granulaires de calcaire avant et après essai de remontée de pH.

Aucun pic supplémentaire de diffraction n'apparaît dans le diffractogramme du gneiss (cf. Figure IV.12) après remontée de pH. En observant les pics caractéristiques du chlorite ($2\theta = 12,5 ; 25,2 ; 25,4$ et $25,7$), il est constaté que la différence d'intensité avant et après remontée de pH est faible. L'altération du gneiss n'a donc pas induit de formation d'argiles supplémentaires. Ce résultat

est en accord avec les observations au MEB. L'altération de la diorite n'a apparemment pas provoqué de formation de minéraux secondaires, à en juger la similitude entre les diffractogrammes avant et après remontée de pH (cf. Figure IV.13). Un écart de 200 en intensité sur un pic de chlorite ($2\theta = 29,5$) est observé par superposition des deux diffractogrammes. Toutefois, cet écart est considéré comme faible. Aucune modification de composition n'est visible pour le calcaire. Il en est déduit que l'altération des granulats après essai de remontée de pH n'a pas modifié leur composition

IV.1.3.2. Influence de l'acide après essai d'attaque acide en conditions extrêmes sur la morphologie des granulats

De la même manière qu'avec les granulats, les lames minces de diorite ont été observées au MEB après attaque acide (36 h de contact avec HCl 32 %). Les photographies de 4 familles minérales : amphiboles, plagioclases, biotites et apatites, sont représentées sur la Figure IV.15.

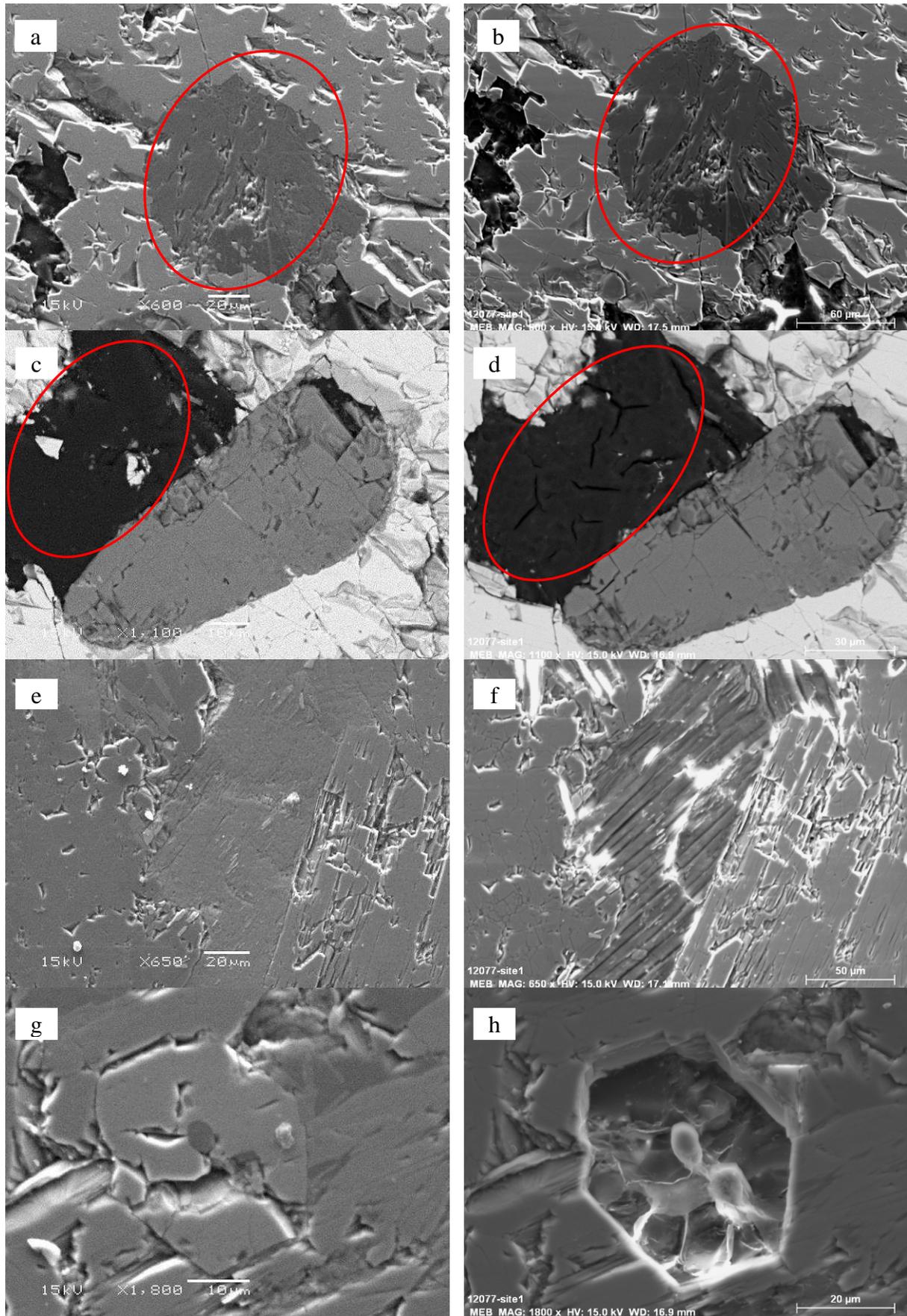
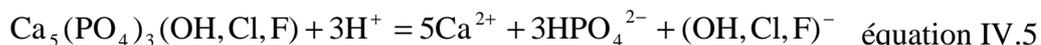


Figure IV.15 – Amphibole (a) avant et (b) après dissolution, plagioclase (c) avant et (d) après dissolution, biotite (e) avant et (f) après dissolution, apatite (g) avant et (h) après dissolution.

Aucune modification de surface n'a été remarquée pour l'amphibole. En revanche après dissolution, des fissures sont apparues sur le plagioclase, tandis que les plans de clivage de la biotite ont été révélés et que l'apatite est complètement dissoute. Il en est déduit que les minéraux constituant la diorite n'ont pas la même réactivité vis-à-vis de l'acide : les amphiboles semblent ne pas réagir avec l'acide, alors qu'une réaction de surface se produit avec les plagioclases, les biotites et les apatites. Ces résultats sont en accord avec la littérature. En effet, les apatites de formule $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{Cl},\text{F})$ réagissent en milieu acide en relarguant des ions calcium et hydrogénophosphate selon l'équation suivante [135] :



Le fait que les biotites et les plagioclases aient réagi est en accord avec la séquence de Goldich [136], montrant que ce sont ces minéraux qui se dissolvent les premiers (cf. chapitre I). Le relargage de potassium et de magnésium observé en faible quantité chez la diorite (cf. Tableau IV.2) est lié à la dissolution de ces biotites.

IV.1.4. Synthèse des résultats de dissolution

Les essais de remontée de pH ont mis en évidence des différences de comportement de la matière minérale dans l'eau pure et en milieu acide. La remontée de pH en milieu aqueux est faible en présence de gneiss, forte en présence de diorite et de calcaire, et moyenne en présence des agrégats d'enrobés. La remontée de pH de la solution acide dépend de la surface spécifique et de la propriété des fractions granulaires.

Les essais de spectroscopie d'émission atomique ont montré que les espèces composant les granulats étaient diffusées vers la solution acide. Les éléments calcium ont été retrouvés en majorité en solution après dissolution de la diorite et du calcaire. La dissolution du gneiss conduit au relargage d'éléments calcium, mais aussi fer, aluminium et potassium. En comparaison à la quantité initiale en élément pour chaque granulats, le taux de dissolution est très faible.

Pour qualifier la dissolution de chaque granulats, les vitesses de dissolution ont été calculées sur la base des concentrations en éléments relevées au cours du temps. Les valeurs trouvées diffèrent de celles mentionnées dans la littérature, ceci est dû aux conditions expérimentales choisies pour les essais, notamment le rapport solide/liquide. Les études géochimiques liées au phénomène d'altération s'étendent sur des mois, voire des années, alors que l'essai pratiqué dans cette thèse se concentre sur 24 heures d'essai. L'intérêt était ici d'effectuer un essai à un temps bien plus représentatif du temps impliqué sur chantier, lors de la rupture de l'émulsion dès le malaxage et la mise en œuvre de l'enrobé.

En plus du phénomène de diffusion, il a été cherché à démontrer si un phénomène de modification de surface des granulats se produisait également. Aux conditions de remontée de pH, les observations au MEB ont mis en évidence la présence d'etch pits, mais sur quelques grains de diorite et de calcaire uniquement. De plus, aucune formation d'argiles n'a été constatée, que ce soit en microscopie ou en DRX. Dans ces conditions, il est déduit que le contact entre l'acide et les granulats n'implique pas de modification de surface ou de composition pouvant perturber l'enrobage du liant de l'émulsion sur les granulats. Dans des conditions de forte acidité et de contact

acide/granulats plus important (36 heures), des modifications de surface apparaissent sur la diorite, en particulier sur les plagioclases, les biotites et les apatites.

Les essais de remontée de pH corrélés aux essais de spectroscopie d'émission atomique sont des moyens efficaces de prédire le comportement de granulats en milieu acide. A priori, la différence de réactivité entre d'un côté le gneiss, et de l'autre côté la diorite et le calcaire suggère un mode de rupture d'émulsion de bitume différent. Les résultats de remontée de pH et de spectroscopie seront comparés avec ceux de l'essai de rupture plus tard dans ce document.

IV.2. Interaction émulsifiant/substrat minéral

Dans cette section sont regroupés les résultats des essais ayant servi à qualifier l'interaction émulsifiant/substrat minéral. Pour ce faire, la mobilité électrophorétique des granulats en présence d'émulsifiants a été mesurée au moyen d'un zétamètre. Les essais ont été réalisés pour une concentration en émulsifiant identique à celle employée dans les émulsions de bitume E1, E2 et E3 (cf. chapitre III). L'objectif ici est de mettre en évidence qualitativement le recouvrement des émulsifiants à la surface des granulats pour une concentration en émulsifiant qui est celle utilisée dans les émulsions de bitume.

IV.2.1. Charge de surface des granulats dans l'eau pure

Avant de mesurer la charge de surface des granulats au contact d'émulsifiants, il convenait tout d'abord de déterminer leur charge de surface dans l'eau pure à une force ionique fixée (NaCl 0,01 M) et pour différents pH. L'évolution du potentiel zêta des granulats en fonction du pH de l'eau pure est représentée sur la Figure IV.16.

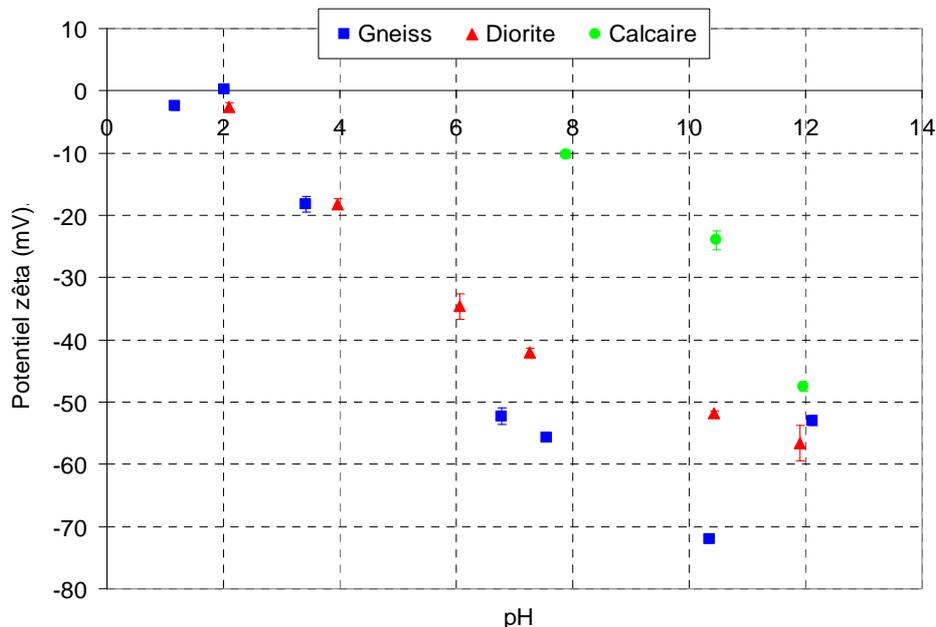


Figure IV.16 – Potentiel zêta des fillers de granulats en fonction du pH de l'eau pure.

Il a été observé expérimentalement dans la gamme de pH 2-6 que la suspension de calcaire,

turbide au départ, devenait transparente. C'est le signe que le calcaire s'est dissous dans cette zone de pH. Il est donc impossible de relever un potentiel zêta dans ces conditions. D'après une publication trouvée dans la littérature, le potentiel zêta du calcaire est mesurable dans la gamme de pH 8-10 [137]. Au vu du graphique de la Figure IV.16, le potentiel zêta du gneiss et de la diorite est négatif sur toute la gamme de pH 2-12. Par extrapolation, le point de charge nulle se trouve à 2 environ pour le gneiss, et entre 1,5 et 2 pour la diorite. Ces résultats sont en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature pour le gneiss [138], la diorite [118] et le quartz [139]. Le potentiel zêta du gneiss est plus faible en valeur absolue (ou plus négatif) que celui de la diorite, hormis à pH 2, ce qui signifie que les fillers de gneiss sont recouverts de charges plus négatives. Pour le gneiss et la diorite, le signe de la charge est dû à la prédominance des éléments chargés négativement en surface, comme SiO^- . Dans la gamme de pH 8-12, le calcaire présente les valeurs de potentiel zêta les plus faibles en valeur absolue (ou les moins négatives). Cela s'explique par la contribution des ions Ca^{2+} , qui tendent à compenser la charge de surface négative des fillers calcaires due à la présence des carbonates CO_3^{2-} . Par extrapolation, le point de charge nulle du calcaire se situe à un pH compris entre 6 et 7. Ce résultat est en accord avec quelques travaux, pour lesquels il a été montré que le potentiel zêta de la calcite était positif à pH 6-8 [140,141], mais en contradiction avec une autre étude, pour laquelle le potentiel zêta de la calcite est négatif dans la même gamme de pH [142]. En fait, ces différences peuvent être dues à l'origine du calcaire, au rapport liquide/solide ou au traitement effectué sur l'échantillon [137].

IV.2.2.Charge de surface des granulats dans les phases aqueuses d'émulsion

IV.2.2.1.Charge de surface des émulsifiants seuls

Avant d'observer les charges de surface des granulats en présence d'émulsifiants, le potentiel zêta des émulsifiants seuls a été mesuré pour les 3 valeurs de pH 2, 6 et 9 en présence de NaCl 0,01 M afin de travailler à même force ionique pour chaque émulsifiant. Il est rappelé que ces phases aqueuses diffèrent par la nature de l'émulsifiant (diamine, polyamine et ammonium quaternaire) et sont concentrées à 2,28 %, ce qui équivaut à une concentration en émulsifiant de 8 kg/t dans une émulsion. Les résultats sont montrés sur la Figure IV.17.

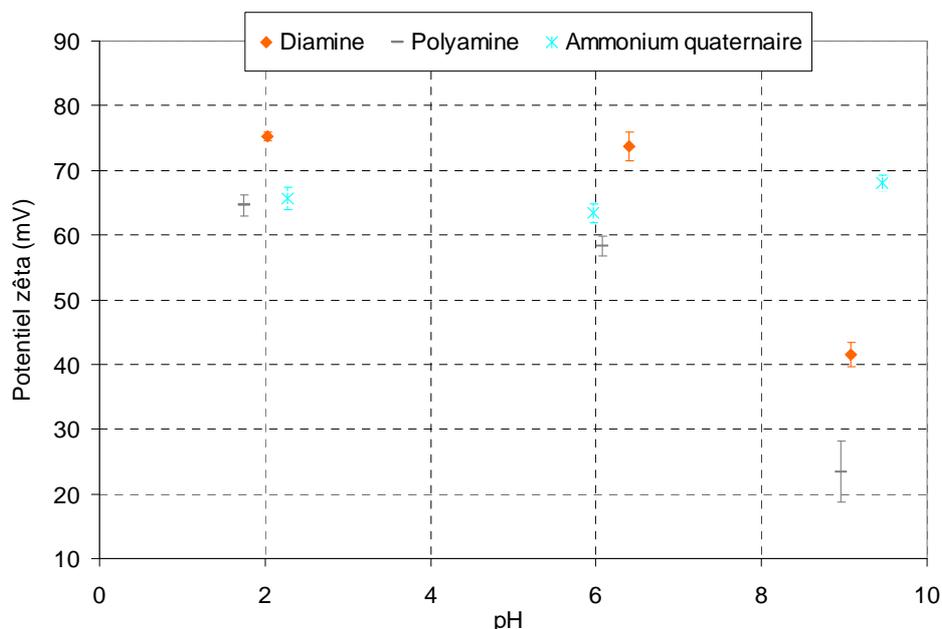


Figure IV.17 – Potentiel zêta des émulsifiants seuls en fonction du pH des phases aqueuses.

Il est constaté à pH 2 et 6 que le potentiel zêta de l'émulsifiant diamine est plus élevé que celui de la polyamine ou de l'ammonium quaternaire. Il en est déduit que la charge de surface de la diamine en pH acide est plus élevée que celle des deux autres émulsifiants. Il paraît surprenant que la charge de la diamine soit supérieure à celle de la polyamine. En effet, en milieu acide, la diamine est sous la forme $R-NH_2^+-(CH_2)_3-NH_3^+$, tandis que la polyamine est sous la forme $R-[NH_2^+-(CH_2)_3]_n-NH_3^+$. La polyamine possède donc plus de charges que la diamine à pH acide. Ce résultat peut être dû à la présence plus prépondérante des ions Cl^- autour de la polyamine. Ces ions sont plus nombreux en phase aqueuse de polyamine car il a fallu apporter plus de H^+ , donc plus de Cl^- , pour protoner l'émulsifiant. De plus, des ions Cl^- sont apportés par le sel. Cette importance de contre-ions autour de la polyamine tendrait à comprimer la double couche ionique de la polyamine, d'où une charge de surface inférieure à celle attendue.

En passant d'un milieu acide (pH 2 et 6) à un milieu basique (pH 9), il est remarqué que le potentiel zêta de la diamine et de la polyamine diminue fortement, tandis que celui de l'ammonium quaternaire reste constant. A pH 9, le potentiel zêta de l'ammonium quaternaire est le plus élevé, et celui de la polyamine est le plus faible. La diminution de la charge de surface de la diamine et de la polyamine est à relier à leur comportement en milieu basique. En effet, le pK_a de ces émulsifiants est autour de 10. Ils sont de moins en moins protonés lorsque le pH augmente, d'où une plus faible charge de surface. L'ammonium quaternaire est protoné sur toute la gamme de pH ; sa charge de surface est donc élevée à pH acide et basique.

Ces interprétations sont importantes pour la suite de l'étude des charges de surface de granulats en présence d'émulsifiants.

IV.2.2.2. Charge de surface des granulats en présence d'émulsifiants

La charge de surface des granulats a été mesurée dans les 3 phases aqueuses d'émulsion d'étude aux valeurs de pH : 2, 6 et 9 et à force ionique fixée (NaCl 0,01 M). Les résultats sont représentés sur la Figure IV.18, la Figure IV.19 et la Figure IV.20.

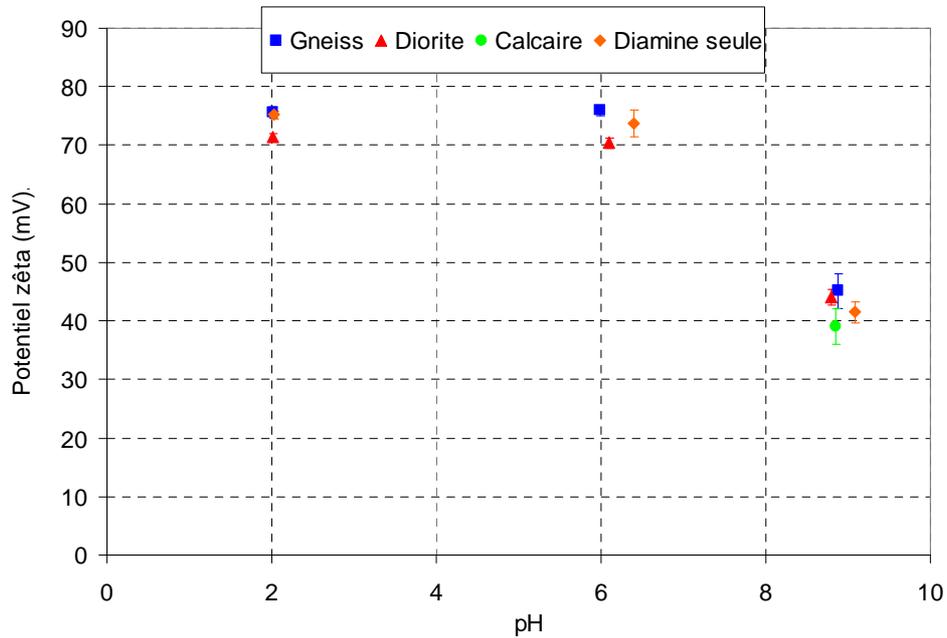


Figure IV.18 – Potentiel zêta des granulats dans la phase aqueuse de diamine.

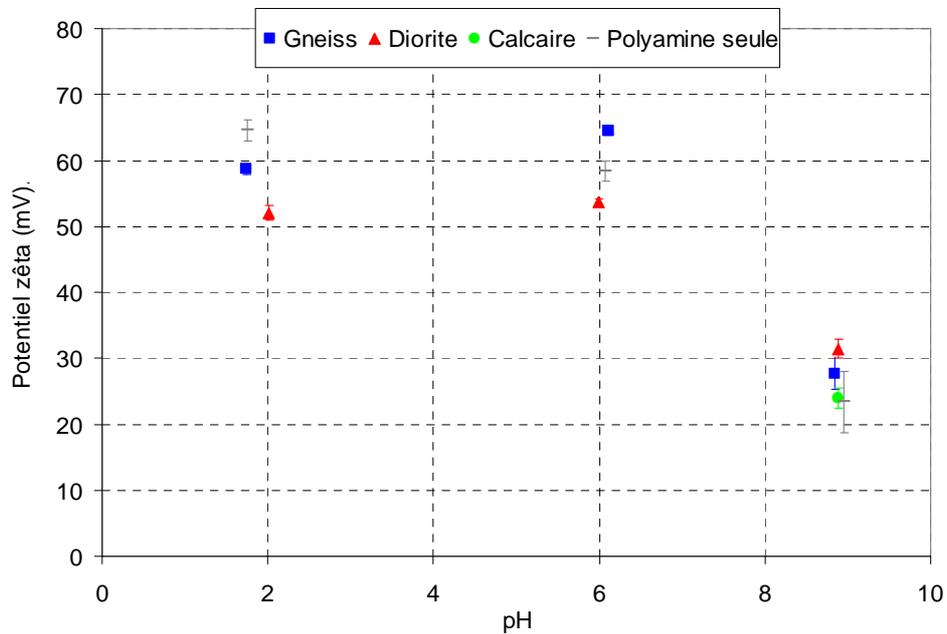


Figure IV.19 – Potentiel zêta des granulats dans la phase aqueuse de polyamine.

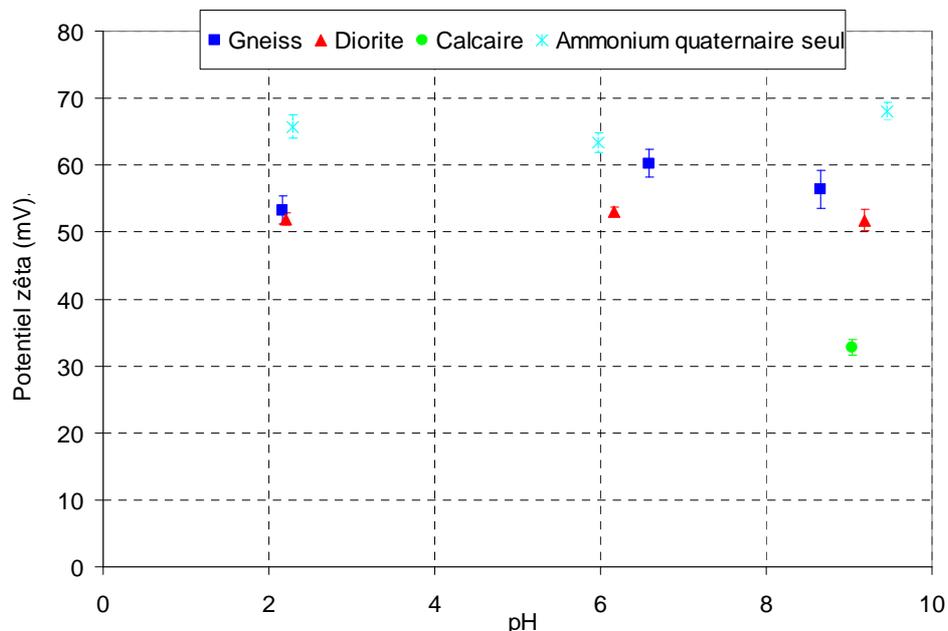


Figure IV.20 – Potentiel zêta des granulats dans la phase aqueuse d’ammonium quaternaire.

De la Figure IV.18 à la Figure IV.20, le signe de la charge de surface du gneiss et de la diorite est positif quel que soit le pH et l’émulsifiant, alors qu’il est négatif dans l’eau pure sur toute la gamme de pH (cf. Figure IV.16).

Sur la Figure IV.18, le potentiel zêta du gneiss et de la diorite en présence de diamine se situe autour de 70-80 mV à pH 2 et 6. A ces deux valeurs de pH, le potentiel zêta du gneiss est légèrement supérieur à celui de la diorite. A pH 9, le potentiel zêta du gneiss et de la diorite diminue pour atteindre 40 mV. Le potentiel zêta des 3 granulats est équivalent à cette valeur de pH. Il est constaté que le potentiel zêta des granulats en présence de diamine est du même ordre de grandeur que celui de la diamine seule quel que soit le pH.

Le potentiel zêta du gneiss et de la diorite au contact de la polyamine (cf. Figure IV.20) augmente légèrement de pH 2 à pH 6, puis diminue fortement à pH 9. A pH 2 et 6, le potentiel zêta du gneiss est supérieur à celui de la diorite, tandis qu’il est supérieur à celui de la diorite à pH 9. A pH 9, le potentiel zêta du calcaire est du même ordre de grandeur que celui du gneiss et de la diorite. Ici encore, le potentiel zêta des granulats est du même ordre de grandeur que celui de la polyamine seule.

Sur la Figure IV.20, il est remarqué que le potentiel zêta du gneiss et de la diorite en présence d’ammonium quaternaire est quasiment constant (50-60 mV) lorsque le pH de la phase aqueuse augmente. Sur toute la gamme de pH, le potentiel zêta du gneiss est plus élevé que celui de la diorite. A pH 9, le calcaire est le granulat pour lequel la valeur du potentiel zêta est la plus basse. La phase aqueuse d’ammonium quaternaire a un potentiel zêta supérieur à celui des granulats, quel que soit le pH.

En comparant les 3 graphiques, il est noté que le gneiss et la diorite ont un potentiel zêta du même ordre de grandeur, quel que soit la phase aqueuse. La valeur du potentiel zêta du calcaire est proche de celle du gneiss et de la diorite en présence de diamine et de polyamine, mais inférieure en présence d'ammonium quaternaire. La proximité des valeurs du potentiel zêta de la phase aqueuse de diamine et des granulats à pH acide suggère que la diamine recouvre les granulats et qu'elle impose sa charge de surface. La même conclusion peut être apportée dans le cas de la phase aqueuse de polyamine. L'ammonium quaternaire ne semble pas imposer sa charge de surface dans le milieu, à en juger par les valeurs de potentiel zêta de granulats obtenues, notamment celles à pH 9.

Les courbes des Figures IV.18 à IV.20 permettent de relever des écarts de potentiel zêta entre les granulats. Sur les Figures IV.21 à IV.23, les histogrammes représentent le potentiel zêta des granulats en fonction de la nature de la phase aqueuse aux pH 2, 6 et 9.

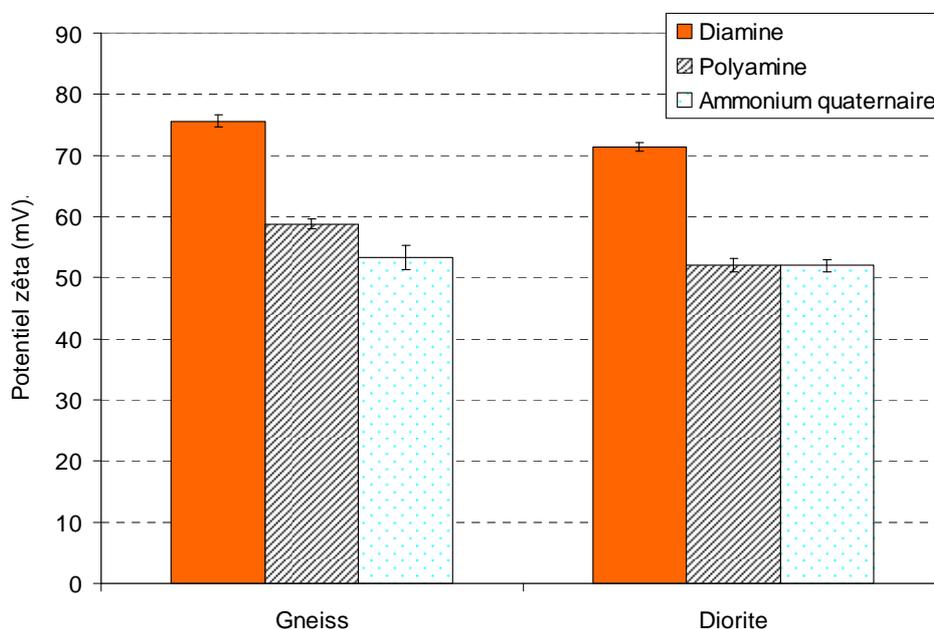


Figure IV.21 – Potentiel zêta des granulats selon la phase aqueuse en présence à pH 2.

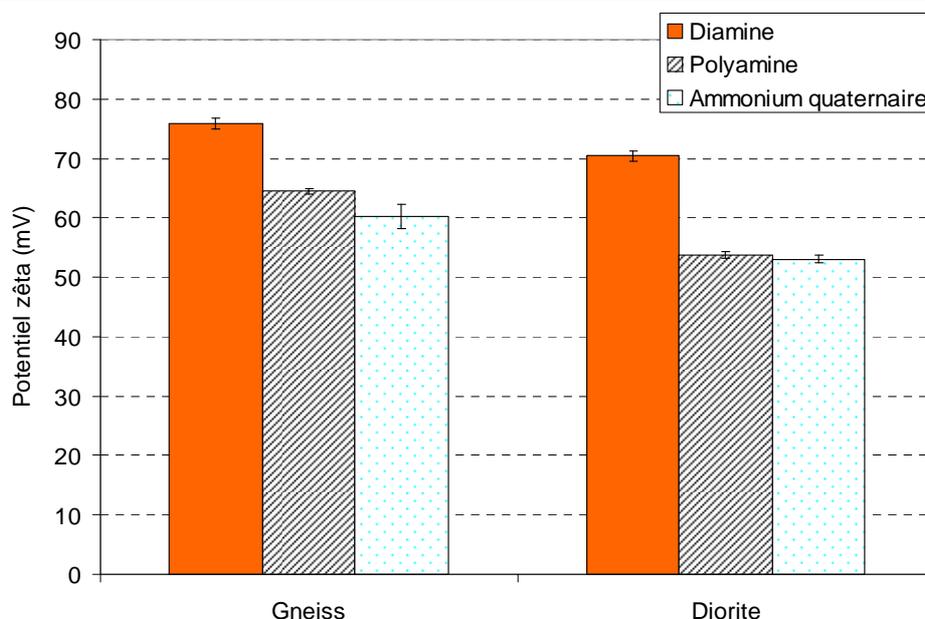


Figure IV.22 – Potentiel zêta des granulats selon la phase aqueuse en présence à pH 6.

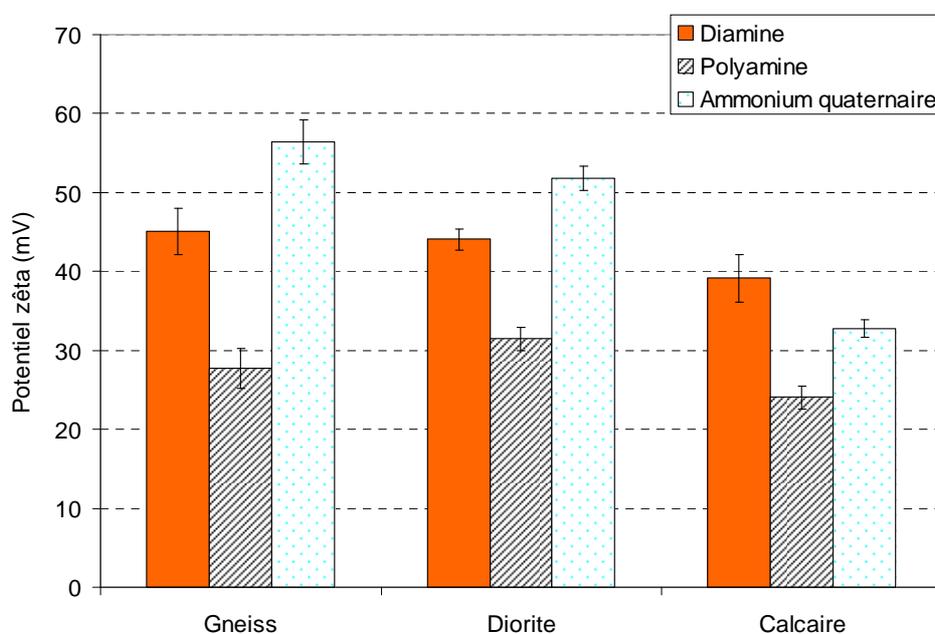


Figure IV.23 – Potentiel zêta des granulats selon la phase aqueuse en présence à pH 9.

A pH 2 et 6 (cf. Figure IV.21 et Figure IV.22), les valeurs de potentiel zêta les plus élevées sont trouvées en présence de l'émulsifiant diamine, tandis que les valeurs les plus faibles sont trouvées en présence d'ammonium quaternaire. Cela est lié aux charges de surfaces des émulsifiants seuls : la diamine possède la charge de surface la plus élevée (cf. Figure IV.17).

A pH 9 (cf. Figure IV.23), le potentiel zêta du gneiss et de la diorite est le plus élevé en présence d'ammonium quaternaire, et le plus bas en présence de polyamine. Ce résultat est à relier avec le comportement des émulsifiants seuls à pH basique (cf. Figure IV.17). Le potentiel zêta de la diamine et de la polyamine est plus faible à pH proche de leur pK_a car ces amines tendent à perdre leur charge positive conférée au départ par les ions H^+ à pH acide. Le potentiel zêta de l'ammonium

quaternaire reste élevé car il reste protoné sur toute la gamme de pH. Le potentiel zêta du calcaire est le plus élevé en présence de diamine, et le plus faible en présence de polyamine.

Le processus de recouvrement des granulats semble différer selon la nature de l'émulsifiant en présence. A des pH inférieurs à leur pK_a , les émulsifiants à base de diamine et de polyamine possèdent des groupes NH_2^+ et NH_3^+ . Ces groupes sont attirés électrostatiquement par la surface des granulats. L'émulsifiant à base d'ammonium quaternaire est de type $R-N^+-(CH_3)_2-CH_2$. Il ne se comportera pas de la même manière que les deux autres émulsifiants en raison de la présence des groupements méthyle et de la chaîne hydrocarbonée autour de l'azote. L'ammonium ne fait qu'entourer les granulats de sa charge positive, d'où un potentiel zêta des granulats positif, mais inférieur à celui de l'ammonium seul.

Les essais ont été réalisés pour une concentration unique en émulsifiant de 2,28 %, soit environ 23 g/l. A cette concentration, la CMC des 3 émulsifiants est atteinte (cf. chapitre III). Cependant, la CMC a été mesurée sans présence de NaCl. Il est établi pour les tensioactifs que l'ajout de sel abaisse leur CMC [124]. Pour les essais de zétamétrie, les émulsifiants étaient donc à une concentration très supérieure à la CMC. A cette concentration, les tensioactifs s'adsorbent selon un modèle bicouche ou un modèle d'agrégats sphériques d'après les éléments relevés dans la littérature [71] (cf. chapitre I et Figure IV.24).

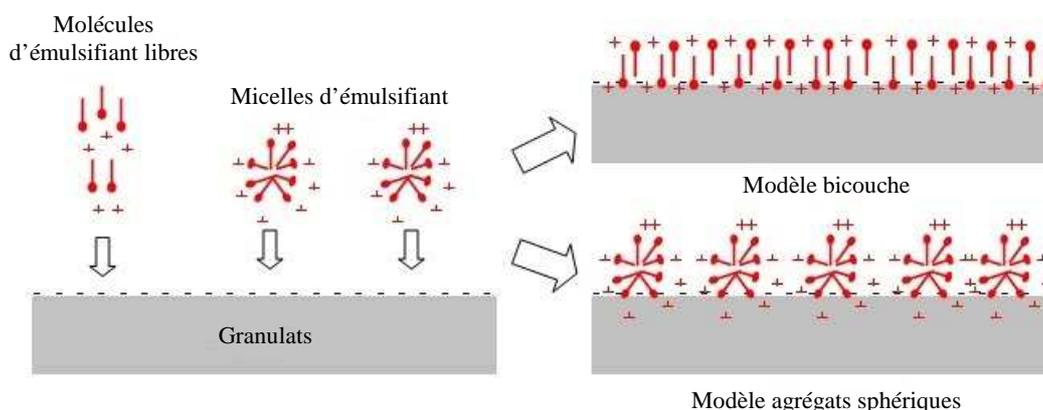


Figure IV.24 – Modèle de recouvrement des granulats par l'émulsifiant : configurations possibles [143].

Il est possible, via quelques calculs simples, d'estimer le recouvrement des molécules d'émulsifiant sur les granulats. Sachant la masse de granulats introduite lors de l'essai (15 mg) et à partir de la surface spécifique des granulats (cf. Tableau III.7), la surface développée par les granulats peut être calculée. Le nombre maximal de molécules d'émulsifiant correspond au rapport de la surface développée par les granulats sur la surface d'une molécule d'émulsifiant, déterminée précédemment par tensiométrie (cf. Tableau III.5), en supposant que les molécules forment une monocouche autour des granulats. Enfin, la surface réelle des molécules d'émulsifiant sont déterminées à partir de la concentration introduite en phase aqueuse (23 g/l). Les résultats des calculs de recouvrement sont rassemblés dans le Tableau IV.4. Il est rappelé que la masse molaire

de l'émulsifiant ammonium quaternaire est inconnue ; d'où l'impossibilité de réaliser les calculs avec cet émulsifiant.

Tableau IV.4 – Calcul du recouvrement des granulats par les molécules d'émulsifiant.

Granulat	Surface développée par les granulats (Å²)	Nombre maximal de molécules d'émulsifiant recouvrant les granulats	Surface potentiellement occupée par les molécules d'émulsifiant (Å²)
Gneiss	$3,6 \cdot 10^{17}$	Diamine : $1,2 \cdot 10^{16}$ Polyamine : $1,3 \cdot 10^{16}$	Diamine : $2,4 \cdot 10^{22}$ Polyamine : $1,6 \cdot 10^{22}$
Diorite	$4,0 \cdot 10^{17}$	Diamine : $1,4 \cdot 10^{16}$ Polyamine : $1,4 \cdot 10^{16}$	Diamine : $2,4 \cdot 10^{22}$ Polyamine : $1,6 \cdot 10^{22}$
Calcaire	$7,1 \cdot 10^{17}$	Diamine : $2,4 \cdot 10^{16}$ Polyamine : $2,5 \cdot 10^{16}$	Diamine : $2,4 \cdot 10^{22}$ Polyamine : $1,6 \cdot 10^{22}$

Ainsi, en tenant compte de la concentration en émulsifiant en phase aqueuse, la surface potentiellement occupée par les molécules est de l'ordre de 10^{22} Å², alors que celle développée par les granulats est autour de 10^{17} Å². Cela signifie que les granulats sont recouverts d'au moins une monocouche d'émulsifiant. Un nombre important de molécules d'émulsifiant serait disponible pour recouvrir la surface des fillers et former des agrégats sphériques ou des bicouches. D'autres molécules resteraient à l'état de micelles.

Que ce soit en représentation potentiel zêta-pH (cf. Figures IV.18 à IV.20) ou potentiel zêta-nature du granulat (cf. Figures IV.21 à IV.23), les graphiques et les calculs de recouvrement mettent en évidence le fait que la surface potentiellement occupée par les molécules d'émulsifiant est très grande devant la surface occupée par les granulats, d'où une charge très positive observée sur les granulats en présence d'émulsifiant. Il est difficile de conclure à une réelle adsorption des émulsifiants, dans la mesure où il reste beaucoup d'émulsifiants libres ou sous forme de micelles pouvant influencer sur la valeur du potentiel zêta.

IV.2.3.Synthèse des résultats de zêtamétrie

La charge de surface d'un granulat dans l'eau pure diffère selon sa nature pétrographique et le pH de l'eau. Sur la gamme de pH 2-12, la charge de surface du gneiss et de la diorite est négative, tandis que celle du calcaire est négative sur la gamme 8-12. Les points de charge nulle sont situés à environ un pH de 2 pour le gneiss et la diorite, et par extrapolation autour de 6-7 pour le calcaire.

En présence d'émulsifiant, le potentiel zêta des granulats est proche de celui des phases aqueuses seules. Cela signifie que les émulsifiants recouvrent les granulats. Le processus de recouvrement diffère selon la nature de l'émulsifiant en présence. La diamine et la polyamine imposent ainsi leur propre charge de surface en milieu aqueux. L'ammonium quaternaire recouvre simplement les granulats sans imposer sa charge de surface. A pH basique, le potentiel zêta des granulats et des phases aqueuses de diamine et de polyamine diminue. Ce résultat est lié à la diminution de la tensioactivité de ces émulsifiants à pH élevé. En phase aqueuse, le potentiel zêta de la diorite est légèrement inférieur à celui du gneiss, sauf en présence de polyamine à pH 9 où il est légèrement supérieur à celui du gneiss.

Les émulsifiants se comportent différemment selon le pH du milieu. A pH acide, le potentiel zêta des granulats de gneiss et de diorite est le plus élevé en phase aqueuse de diamine, et le plus faible en phase aqueuse d'ammonium quaternaire. Ce résultat coïncide avec le fait que la phase aqueuse de diamine seule est celle présentant le potentiel zêta le plus élevé à pH acide. Bien que la polyamine ait une charge plus élevée que la diamine à pH acide, la présence d'ions Cl⁻ provenant de l'acide et du sel induit une compression de la double couche ionique de la polyamine, d'où une charge de surface inférieure à celle attendue. A pH basique, le potentiel zêta du gneiss et de la diorite sont plus élevés en phase aqueuse d'ammonium quaternaire et plus faibles en présence de polyamine. Le potentiel zêta du calcaire est plus élevé quand la phase aqueuse est à base de diamine et plus faible quand cette phase est à base de polyamine.

La proximité des valeurs entre le potentiel zêta des granulats en phase aqueuse et le potentiel zêta des phases aqueuses seules ainsi que les calculs de recouvrement suggèrent que la surface potentiellement occupée par les molécules d'émulsifiant est beaucoup plus grande que celle des grains minéraux, d'où un potentiel zêta des granulats très positif. Il est par conséquent difficile de conclure à une adsorption de ces émulsifiants à la surface minérale.

IV.3. Lien entre la dissolution minérale, l'adsorption d'émulsifiant et l'indice de rupture des émulsions de bitume

IV.3.1. Influence de la présence d'argiles sur l'indice de rupture des émulsions

Avant les essais de rupture, des essais de valeur au bleu de méthylène ont été pratiqués sur les fillers de granulats (fraction de taille inférieure à 0,063 mm) afin de mesurer la présence d'argiles. Les valeurs au bleu trouvées pour chaque filler sont regroupées dans le Tableau IV.5.

Tableau IV.5 – Valeurs au bleu V_b des fillers granulaires.

Granulat	V_b (g BM/kg granulat)
Gneiss	$2,9 \pm 0,5$
Diorite	$3,4 \pm 0,5$
Calcaire	$3,1 \pm 0,5$

Les valeurs au bleu trouvées sont suffisamment faibles pour induire une quelconque

influence sur la rupture des émulsions. Par conséquent, tout résultat d'IREC ne sera pas influencé par la présence d'argiles. D'ailleurs, d'après les normes NF EN 13043 [144] et NF P 18-545 [145], des fines passant sous le tamis de 0,125 mm sont conformes à l'utilisation dans des mélanges hydrocarbonés si la valeur au bleu est inférieure à 10.

IV.3.2. Influence de la surface spécifique des granulats sur l'indice de rupture des émulsions

Les indices de rupture des émulsions E1, E2 et E3 ont été mesurés en présence de silice Sikaisol, mais aussi en présence de granulats de gneiss, diorite et calcaire (indice IREC modifié). Pour observer l'influence de la surface spécifique sur le résultat d'IREC, l'émulsion E2 a été choisie et deux fractions fines de silice et de calcaire ont été employées :

- ❖ dans le cas de la silice, les deux fractions granulométriques testées sont la fraction brute (passant sous le tamis de 0,125 mm) et une fraction de surface spécifique plus élevée, obtenue en tamisant la fraction brute sous le tamis de 0,063 mm,
- ❖ pour le calcaire, les fractions testées sont les fillers (fraction inférieure à 0,063 mm) et une fraction de surface spécifique plus faible que celle des fillers, obtenue en tamisant une fraction 0/4 sous le tamis de 0,250 mm.

Pour le gneiss et la diorite, les fillers ont été utilisés. L'ensemble des essais d'IREC de l'émulsion E2 avec les granulats est représenté sur la Figure IV.25.

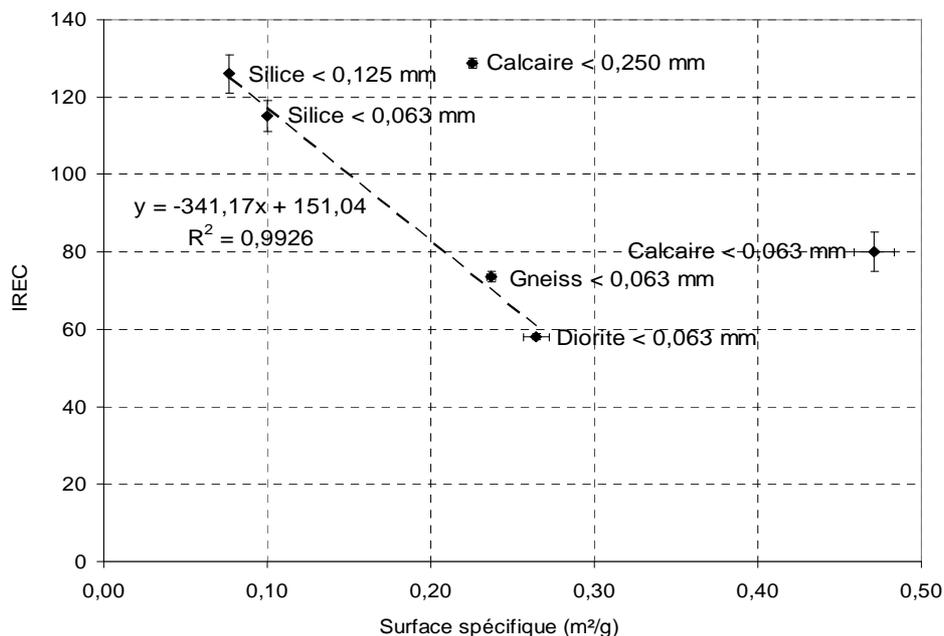


Figure IV.25 – Valeur de l'IREC en fonction de la surface spécifique des granulats.

L'indice IREC en présence de la fraction brute de silice est de 126, tandis qu'il s'élève à 115 en présence de la fraction de silice tamisée à 0,063 mm. L'IREC du calcaire tamisé à 0,250 mm est de 129, et de 80 pour la fraction tamisée à 0,063 mm. Il en est déduit que l'indice IREC diminue

lorsque la taille des granulats diminue, autrement dit lorsque la surface spécifique des granulats augmente. Pour les fillers, l'émulsion a plus de surface disponible pour s'étaler. Il lui faut donc une quantité moins importante de matière granulaire pour rompre.

Il est remarqué sur la Figure IV.25 que les points représentant l'IREC obtenu avec la silice, le gneiss et la diorite se regroupent sur une même droite de coefficient de corrélation élevé (0,9926). Cela signifie qu'il existe une relation linéaire entre l'indice IREC et la surface spécifique des granulats majoritairement siliceux. Ce résultat est en accord avec un travail de thèse [146] dans lequel une relation linéaire a été trouvée entre IREC et surface spécifique pour des particules de silice de taille différente.

La rupture de l'émulsion est donc dépendante de la surface spécifique du granulat : elle est plus rapide en présence de particules plus fines. Une analogie entre les résultats d'IREC et les résultats de remontée de pH peut être effectuée. En effet, il a été remarqué que la remontée de pH d'une solution acide était plus importante lorsque les granulats étaient de taille plus faible (cf. IV.1.1.2.2).

IV.3.3. Indice de rupture modifié des émulsions de rupture

En ne considérant sur la Figure IV.25 que les granulats ayant quasiment la même surface spécifique : le gneiss, la diorite et le calcaire tamisé à 0,250 mm, il est constaté que la diorite a l'indice IREC le plus faible. Le gneiss a un IREC légèrement supérieur à celui de la diorite, tandis que le calcaire a un IREC beaucoup plus élevé. Deux comportements de rupture se dessinent selon la nature pétrographique du granulat : la rupture rapide de l'émulsion en présence des granulats de gneiss et de diorite, et la rupture plus lente en présence de calcaire. Cette tendance est observée sur la Figure IV.25 pour l'émulsion E2. L'évolution de l'IREC en fonction des autres émulsions E1 et E3 a été vérifiée en ne tenant compte que des granulats ayant des surfaces spécifiques semblables (gneiss, diorite et calcaire tamisé à 0,250 mm). Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure IV.26.

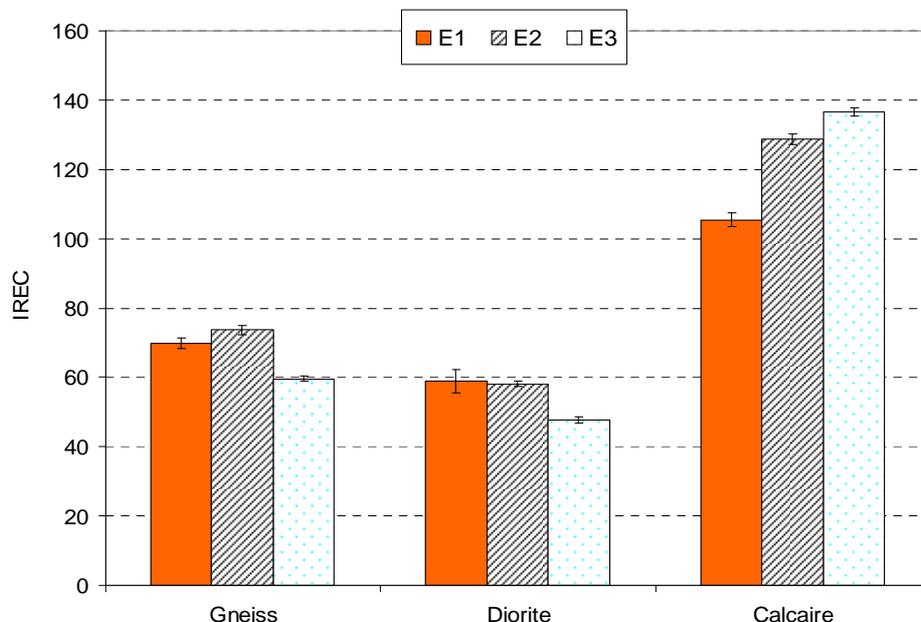


Figure IV.26 – Valeur de l'IREC pour les trois granulats en fonction de l'émulsion.

Il est noté que les valeurs d'IREC trouvées avec la diorite sont proches de celles avec le gneiss, alors qu'elles sont beaucoup plus élevées avec le calcaire, et ce quelle que soit l'émulsion. Le résultat trouvé précédemment avec l'émulsion E2 est confirmé avec les autres émulsions.

Lors des essais chimiques, il a été observé que le pH de la solution acide remontait rapidement en présence de diorite et de calcaire. Cela suppose donc que la rupture d'émulsion en présence de ces granulats est plus rapide. Les résultats d'IREC impliquent que l'émulsion rompt plus rapidement en présence de gneiss et de diorite. Cette tendance n'est pas celle trouvée avec les essais de dissolution, pour lesquels le contact avec les granulats de diorite et de calcaire induit une rapide remontée de pH. Une première explication de l'obtention d'aussi grandes valeurs de l'IREC avec le calcaire serait la dissolution rapide de ce calcaire, d'où un besoin plus important en particules pour créer la pâte ferme recherchée. Même si, en remontée de pH, la diorite présente des résultats similaires à ceux du calcaire, aucune dissolution n'a été remarquée à pH acide en sa présence lors des essais de zétamétrie. Cela expliquerait que les résultats d'IREC entre diorite et calcaire soient très différents. De plus, il a été remarqué au cours de l'expérience que seul le calcaire présentait une exsudation d'eau lors de l'essai, et ce quelle que soit l'émulsion mise en jeu. L'eau de l'émulsion aurait donc un impact sur les résultats d'IREC. Une autre explication concernant les résultats d'IREC serait l'effet de la charge de surface des granulats. En effet, aux pH des émulsions E1 et E2 (3,3 et 3,1 respectivement) et E3 (5,7), les charges de surface du gneiss et de la diorite sont négatives. L'émulsifiant cationique (diamine, polyamine ou ammonium quaternaire) chargé positivement serait donc électrostatiquement attiré par ces charges. A ces valeurs de pH, le calcaire est par extrapolation chargé positivement, donc l'attraction électrostatique entre émulsifiant et granulat n'a pas lieu. Pour une surface spécifique donnée, l'émulsifiant serait donc plus fortement attiré par les granulats de gneiss et de diorite que par les granulats de calcaire. Les gouttelettes

d'émulsion s'appauvrissent en émulsifiant, ce qui pourrait favoriser la rupture de l'émulsion.

En considérant maintenant les valeurs d'IREC selon les émulsifiants, il est remarqué que la rupture de l'émulsion E3 sur les granulats de gneiss et de diorite est légèrement plus rapide que la rupture des émulsions E1 et E2 sur ces mêmes granulats. Ce résultat peut être lié à la charge de surface des granulats selon le pH de l'émulsion. Aux valeurs de pH des émulsions E1 et E2 (3,3 et 3,1 respectivement), la charge de surface du gneiss et de la diorite est légèrement négative. Au pH de l'émulsion E3 (5,7), la charge de surface des granulats est plus négative qu'à pH acide, donc l'attraction électrostatique avec l'ammonium serait plus efficace et la rupture pourrait être plus rapide.

IV.3.4. Synthèse des résultats d'indice de rupture modifié

Les résultats d'IREC ont montré que la vitesse de rupture des émulsions de bitume E1, E2 et E3 diminue avec l'augmentation de la surface spécifique des granulats. Ils ont également permis d'identifier deux types de comportement de rupture selon la nature pétrographique des granulats :

- ❖ les émulsions au contact du gneiss et de la diorite rompent rapidement (l'IREC est faible),
- ❖ les émulsions au contact du calcaire rompent lentement (l'IREC est élevé).

Les valeurs élevées d'IREC observées avec le calcaire peuvent être dues soit à la dissolution du calcaire, étant donné que les émulsions ont un pH acide, soit à la contribution de la charge de surface des granulats. A pH acide, les émulsions chargées positivement sont attirées par les charges négatives du gneiss et de la diorite, tandis qu'elles sont moins attirées par les charges positives par extrapolation des granulats de calcaire. Dans cette hypothèse, l'effet conjugué de la surface spécifique et de la charge de surface des granulats est schématisé sur la Figure IV.27.

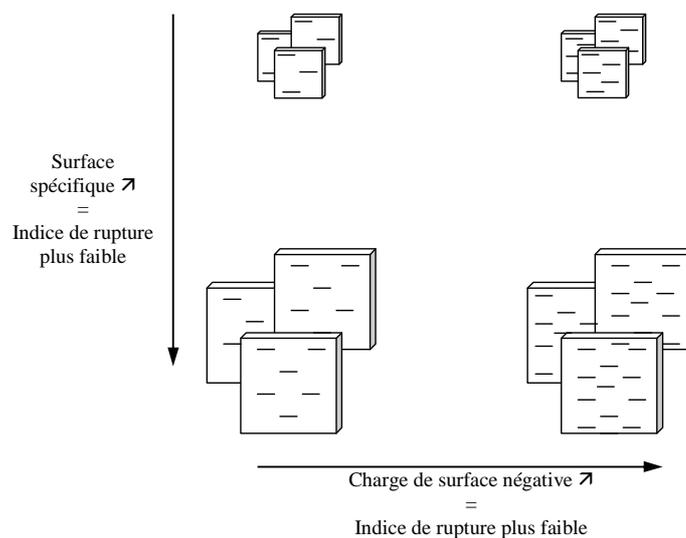


Figure IV.27 – Evolution de l'indice de rupture des émulsions en fonction de la surface spécifique et de la charge de surface des granulats.

Conclusions du chapitre IV

La réactivité chimique des substrats minéraux a été déterminée en milieu acide grâce aux essais de remontée de pH couplés aux essais de spectroscopie atomique. Ainsi, plusieurs comportements chimiques ont été identifiés selon la nature pétrographique du substrat. Sur le temps d'essai de remontée de pH, la dissolution se caractérise par une diffusion des éléments des granulats en solution, sans toutefois causer de modifications significatives sur la composition et la morphologie de ces granulats.

La charge de surface des granulats a été mesurée en présence d'émulsifiant au moyen d'essais de mobilité électrophorétique. Toutefois, les essais n'ont pas permis de conclure quant à une adsorption des émulsifiants sur les granulats, dans la mesure où les molécules d'émulsifiant de diamine et de polyamine, très nombreuses, imposent leur charge de surface. Seul l'ammonium quaternaire semble se comporter différemment.

Enfin, une corrélation a pu être trouvée entre les essais de dissolution, les essais d'adsorption et les essais empiriques de rupture d'émulsion de bitume. En effet, les différences de comportement observées entre d'une part le gneiss et la diorite et d'autre part le calcaire sont imputées au phénomène de dissolution du calcaire à pH acide et à la contribution de la charge de surface des granulats.

V. Mouillabilité des substrats minéraux par les émulsions de bitume et adhésion émulsion/substrat

Cette partie a pour sujet l'étude de l'interface émulsion de bitume/substrat minéral en termes de mouillage et d'adhésion. Ce travail a consisté dans un premier temps à déterminer les propriétés superficielles à la fois des émulsions E1 (avec diamine), E2 (avec polyamine) et E3 (avec ammonium quaternaire) et des substrats minéraux (gneiss, diorite, calcaire). Pour ce faire, des essais d'angles de contact et de tension superficielle ont été réalisés. Pour compléter la gamme pétrographique, un substrat de type quartzite composé de 99 % minimum de SiO_2 a été ajouté à cette étude. Grâce aux essais d'angles de contact, les travaux d'adhésion ainsi que les tensions interfaciales émulsion/substrat ont été calculés. Deux méthodes de détermination de ces grandeurs sont proposées : soit en mesurant les angles de contact liquide de référence/substrat minéral et les angles de contact émulsion/substrat de référence (PTFE), soit en mesurant directement les angles de contact émulsion/substrat minéral. Les résultats obtenus seront comparés et discutés. Les essais d'angles de contact tiennent notamment compte de l'état de surface du substrat : état poli et état dit « scié ».

V.1. Mouillage des substrats minéraux par des liquides de référence

V.1.1. Substrats minéraux polis

Les angles de contact de liquides de référence (eau, diiodométhane, éthylène glycol et glycérol) sur les substrats ont été mesurés. Il est supposé que l'équation de Young est valide pour ces substrats car ils sont polis et plans. De plus, les essais pratiqués sur les substrats hétérogènes tels que le gneiss et la diorite ont montré que les valeurs d'angles étaient reproductibles. Enfin, il est considéré que le calcaire ne va pas réagir à l'échelle de la goutte avec l'émulsion car le substrat est nettoyé de toute trace de fines. Dans un premier temps, l'évolution de l'angle de contact des liquides sur les substrats ainsi que l'évolution du diamètre des gouttes (la longueur de la ligne de contact) en fonction du temps ont été observées. Un exemple avec les liquides de référence sur une lame de gneiss polie est donné sur la Figure V.1 et la Figure V.2.

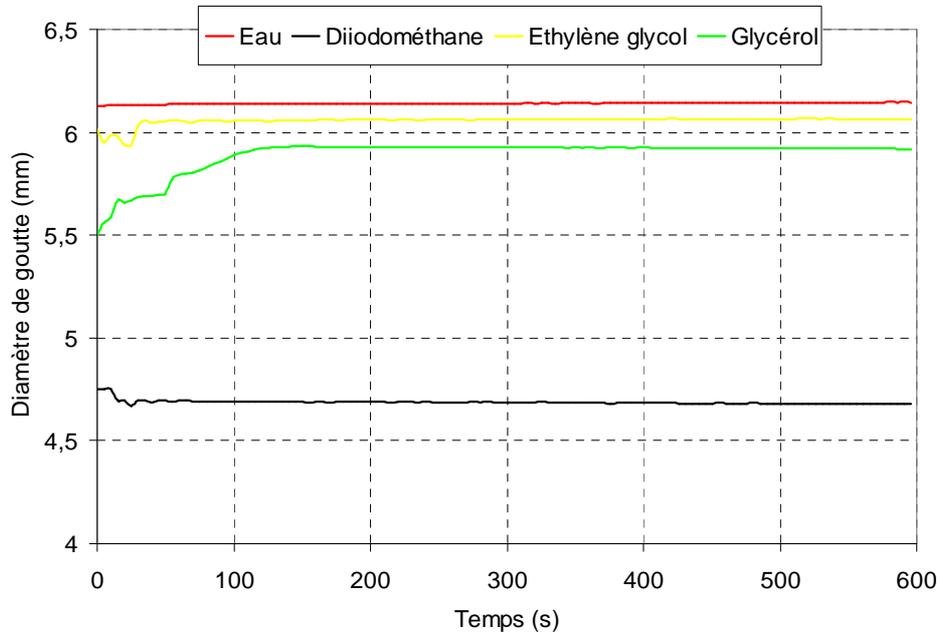


Figure V.1 – Evolution du diamètre de goutte des liquides de référence sur une lame de gneiss poli en fonction du temps.

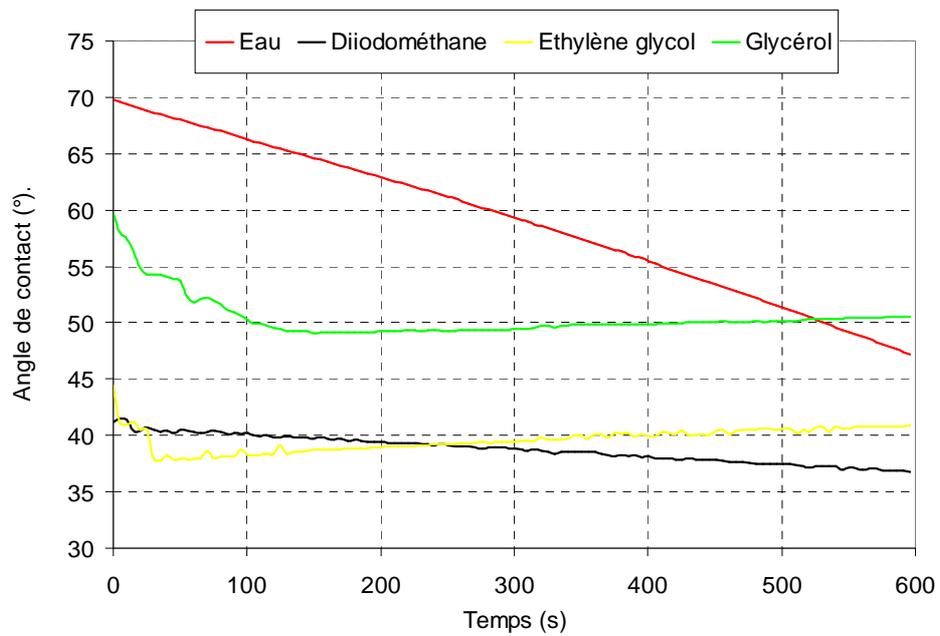


Figure V.2 – Evolution de l'angle de contact liquide de référence/lame de gneiss poli en fonction du temps.

Les valeurs d'angles de contact liquide/substrat poli sont regroupées dans le Tableau V.1.

Tableau V.1 – Angles de contact liquide de référence/substrat poli.

	Composantes dispersives et polaires		Gneiss	Diorite	Calcaire	Quartzite
	γ^P	γ^D				
	Eau	51,0				
Diiodométhane	0,0	50,8	44,0 ± 2,9	43,5 ± 2,4	43,4 ± 2,4	37,5 ± 3,6
Ethylène glycol	16,8	30,9	39,0 ± 4,8	40,8 ± 5,7	40,4 ± 4,9	18,1 ± 2,7
Glycérol	26,4	37,0	51,5 ± 2,2	47,2 ± 6,9	43,6 ± 1,9	30,6 ± 3,1

D'après le Tableau V.1, les angles de contact eau/substrat sont tous inférieurs à 90°. Ce résultat indique que les substrats à l'état de surface poli sont tous hydrophiles. Les valeurs d'angles de contact sont les plus faibles lorsque le substrat est le quartzite, et ce quel que soit le liquide de référence. Il est constaté pour le gneiss, la diorite et le calcaire que les angles de contact les plus élevés sont observés en présence d'eau et de glycérol, les liquides les plus polaires. Dans le cas du quartzite, l'angle de contact le plus élevé est noté en présence de diiodométhane, le liquide le moins polaire.

Les énergies de surface des substrats polis de gneiss, diorite, calcaire et quartzite ont été déterminées selon la méthode d'Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (OWRK) de la même manière qu'avec le PTFE (cf. chapitre III). Les énergies de surface globales ainsi que leurs composantes polaire et dispersive sont représentées sur la Figure V.3.

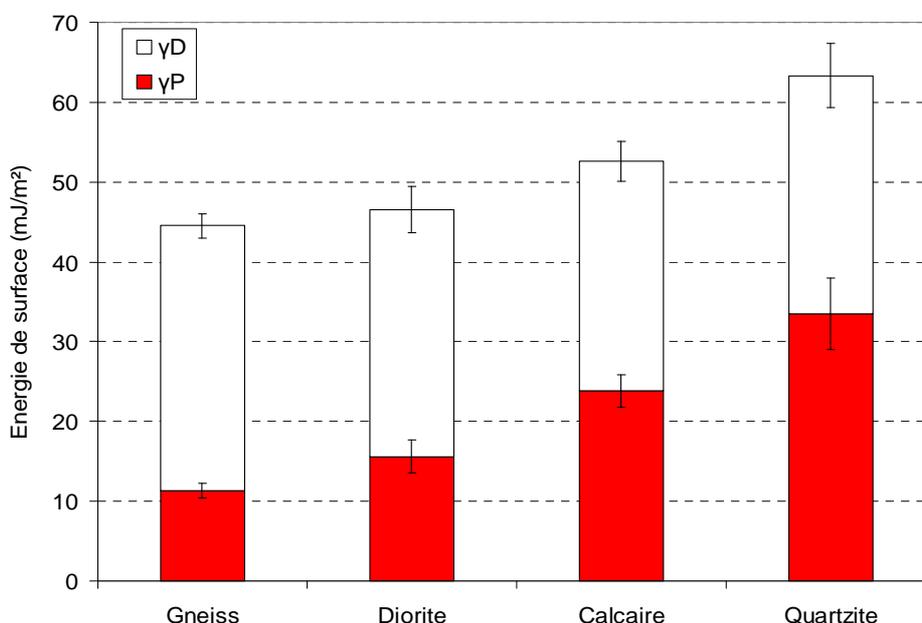


Figure V.3 – Composantes polaire et dispersive des énergies de surface des substrats minéraux polis.

Les composantes dispersives sont dominantes sur tous les substrats, excepté le quartzite pour lequel la composante polaire (33,6 mJ/m²) est légèrement plus élevée que la composante dispersive (29,7 mJ/m²). Ce résultat est attribué à la polarité de la liaison Si-O, notamment à la différence d'électronégativité entre l'atome de silicium (3,5) et l'atome d'oxygène (1,8) d'après l'échelle de Pauling [147]. Cette prédominance de la composante polaire pour le quartzite a également été trouvée par Cruz Garcia [148]. Entre les quatre substrats, le quartzite est celui présentant l'énergie de surface globale la plus élevée. Les énergies de surface du gneiss et de la diorite sont très proches. Cependant, elles sont plus faibles que celle du calcaire. La polarité du calcaire est due à la présence dans sa structure des composés basiques. Les rapports de polarité des différents substrats sont à relier avec les valeurs d'angles de contact du Tableau V.1. L'eau, composé polaire, s'étale mieux sur un substrat polaire, comme le quartzite. Les composés non polaires, comme le diiodométhane, s'étale sur les substrats ayant des interactions majoritairement dispersives, comme le gneiss, la diorite ou le calcaire.

V.1.2. Substrats minéraux sciés

Les valeurs d'angles après stabilisation du diamètre de goutte sont indiquées dans le Tableau V.2.

Tableau V.2 – Angles de contact liquide de référence/substrat scié.

	Composantes dispersives et polaires		Gneiss	Calcaire	Quartzite
	γ^P	γ^D			
Eau	51,0	21,8	17,0 ± 1,4	19,5 ± 1,5	27,9 ± 2,0
Diiodométhane	0,0	50,8	22,3 ± 1,2	19,6 ± 2,8	27,3 ± 1,7
Ethylène glycol	16,8	30,9	12,9 ± 1,0	9,2 ± 1,1	12,8 ± 2,0
Glycérol	26,4	37,0	13,9 ± 1,0	12,1 ± 2,1	18,7 ± 2,2

Les angles de contact liquide/substrat scié sont plus faibles qu'avec les substrats à l'état poli (cf. Tableau V.1), hormis l'angle de contact eau/quartzite. Cela signifie que la rugosité des lames favorise le mouillage des liquides. Ce résultat est en accord avec les données de la littérature concernant les substrats hydrophiles [81]. Néanmoins, les angles de contact les plus élevés ont été observés en présence de diiodométhane et d'eau, deux liquides ayant des polarités très différentes. Il en est conclu que l'aptitude au mouillage d'un substrat non poli ne dépend pas de sa polarité.

Pour déterminer le modèle de mouillage des substrats sciés, la moyenne des rapports des cosinus des angles θ^* liquide/substrat scié (qui sont en fait des angles de contact apparents) sur les cosinus des angles θ liquide/substrat poli a été calculée (cf. Tableau V.3) et comparée aux valeurs de rugosité r (rapport surface réelle/surface projetée) trouvées en microscopie (cf. chapitre III).

Tableau V.3 – Calcul du rapport $\cos \theta^*/\cos \theta$ et comparaison avec r .

	Gneiss	Calcaire	Quartzite
$\cos \theta^*/\cos \theta$	$1,56 \pm 0,42$	$1,32 \pm 0,03$	$1,04 \pm 0,09$
r	1,03-1,14	1,02-1,25	1,07-1,70

Les valeurs expérimentales de rugosité ne concordent pas avec les valeurs de $\cos \theta^*/\cos \theta$. Si le modèle de Wenzel (cf. chapitre I) avait été valable, les r et les $\cos \theta^*/\cos \theta$ auraient été identiques. Le mouillage des substrats sciés ne suivent donc pas le modèle de Wenzel. Au vu de certains trous (de 1 à 50 μm) observées en microscopie sur un balayage de 20 mm \times 20 mm (cf. Figure V.4), il est probable que le mouillage des substrats sciés suive une loi de type composite.

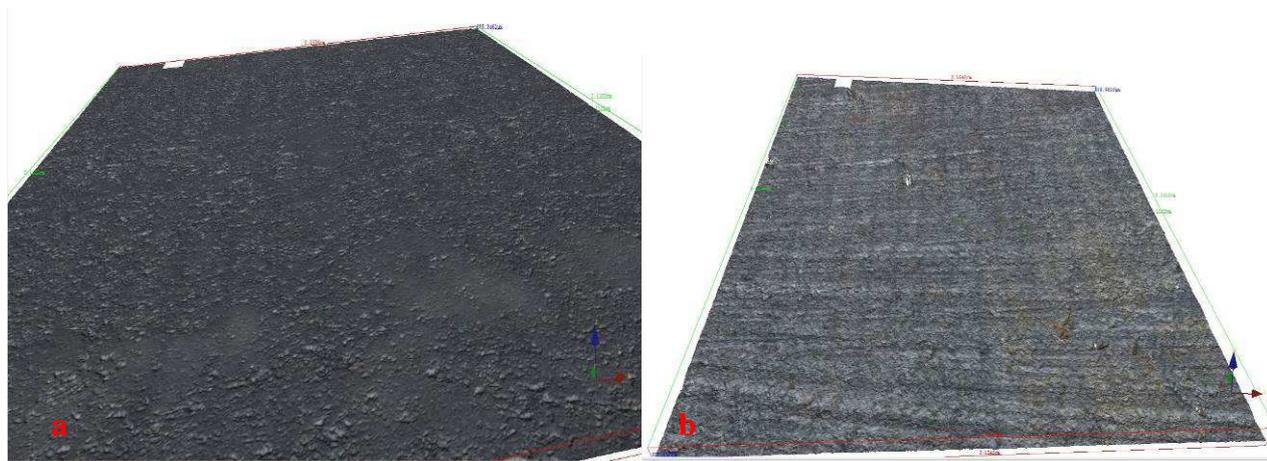


Figure V.4 – Lame sciées, a – gneiss, b – quartzite.

V.1.3. Conclusions

Le dépôt des liquides de référence sur les substrats polis demande quelques secondes avant stabilisation. Après cette stabilisation, il est possible de déterminer l'angle de contact. Les valeurs d'angles eau/substrat trouvées sont toutes inférieures à 90° , signe que les substrats sont hydrophiles. A partir des valeurs d'angles de contact obtenues, les énergies de surface ont été calculées selon l'équation OWRK. Le quartzite possède l'énergie de surface la plus élevée et une composante polaire légèrement supérieure à la composante dispersive. Pour les autres matériaux, la composante dispersive est dominante. Les angles de contact apparents liquide/substrat scié sont inférieurs aux angles liquide/substrat poli, hormis pour le système eau/quartzite. Cela induit que la rugosité améliore le mouillage des substrats. Ce mouillage suivrait une loi de type composite, à en juger les valeurs d'angles de contact et de rugosité ainsi que la présence de trous observés en microscopie.

V.2. Tensions superficielles des liants (bitume et émulsions)

V.2.1. Evolution de la tension superficielle du bitume en fonction du temps

La tension superficielle du bitume ayant servi dans la fabrication des émulsions E1, E2 et E3 (cf. chapitre III) a été déterminée au moyen du tensiomètre à goutte. L'évolution de cette tension en fonction du temps est représentée sur la Figure V.5.

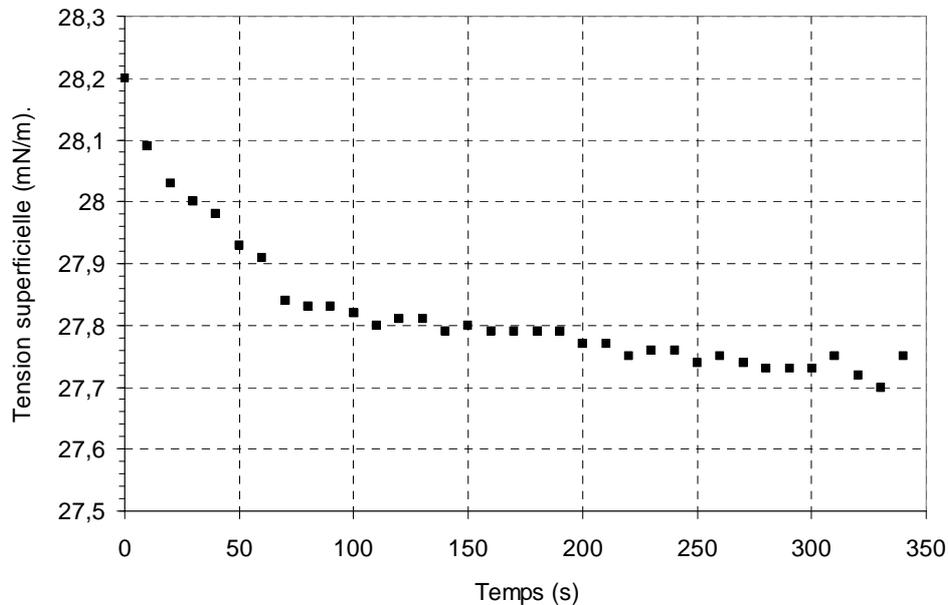


Figure V.5 – Evolution de la tension superficielle du bitume 160/220 à 140 °C en fonction du temps.

Il est constaté d'après la Figure V.5 que la tension superficielle du bitume diminue de 28,2 à 27,8 mN/m au bout de 100 secondes, puis diminue plus lentement. Cela signifie que le bitume possède des molécules capables d'abaisser sa tension de surface. Ce résultat confirme les connaissances théoriques sur les bitumes : les asphaltènes et les résines constituant les bitumes ont une activité interfaciale [149,150]. Plus particulièrement, ces molécules migrent à l'interface bitume/air (cf. I.1.1.4.3).

V.2.2. Mesure d'angle de contact liant bitumineux/PTFE et phase aqueuse d'émulsion/PTFE

Avant de calculer les composantes dispersives et polaires des tensions de surface de chaque produit (bitume, émulsion et phase aqueuse d'émulsion), il a fallu mesurer les angles de contact que font chacun de ces produits avec le PTFE. Une première étape a consisté en une mesure des angles en fonction du temps afin de déterminer le temps pour lequel le diamètre de la goutte, c'est-à-dire la longueur de la ligne de contact goutte/substrat, reste constant. Ce temps correspond à un état « d'équilibre » pour la goutte. Les essais ont été réalisés à 140 °C pour le système bitume/PTFE, et à 25 °C pour les systèmes émulsion/PTFE et phase aqueuse/PTFE. L'évolution du diamètre d'une

goutte de bitume, d'une goutte d'émulsion E3 et d'une goutte de la phase aqueuse de l'émulsion E3 sur le PTFE en fonction du temps est représentée sur la Figure V.6. L'évolution de l'angle de contact de ces mêmes composés sur le PTFE est présentée sur la Figure V.7.

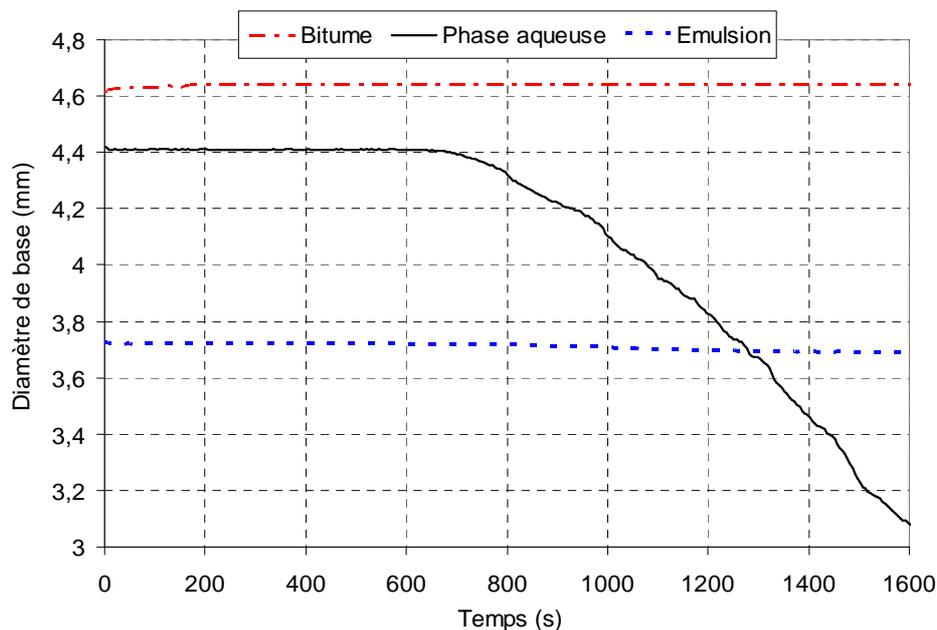


Figure V.6 – Diamètre de goutte de l'émulsion E3, son bitume et sa phase aqueuse en fonction du temps.

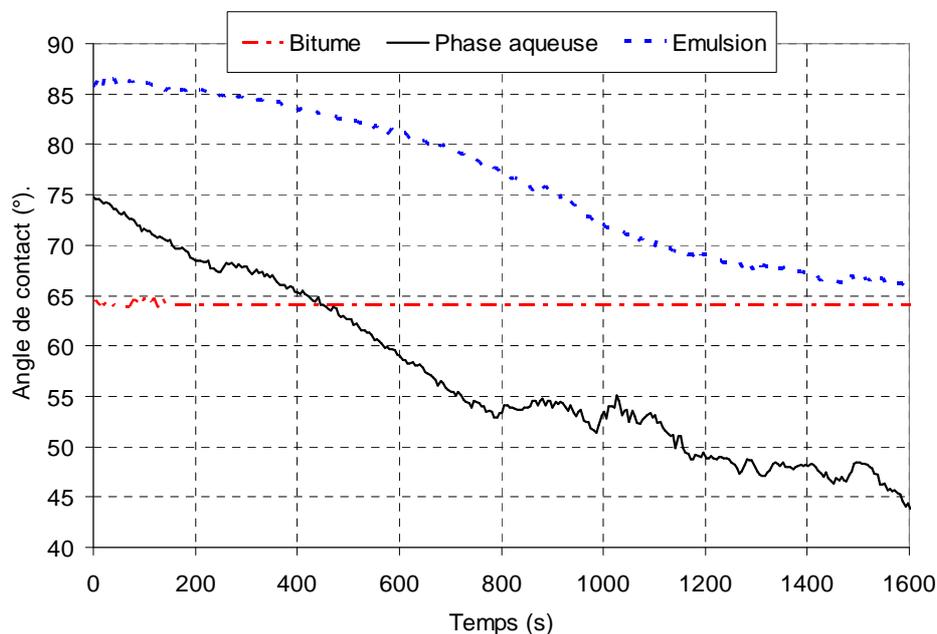


Figure V.7 – Angles de contact émulsion E3/PTFE, phase aqueuse de l'émulsion E3/PTFE et bitume/PTFE en fonction du temps.

D'après la Figure V.6, le diamètre d'une goutte de bitume sur le PTFE est constant au cours du temps. Dans le cas d'une goutte d'émulsion E3, le diamètre est constant aux temps courts, puis diminue très légèrement à partir de 1000 secondes, tandis que celui de la phase aqueuse est d'abord

stable, puis chute aux temps longs. Le temps pour lequel le diamètre diminue varie en fonction du type d'émulsion (après 1000 secondes pour l'émulsion E2 par exemple). Les composantes dispersive et polaire des produits peuvent être calculées dès fixation de la ligne de contact, c'est-à-dire dès le contact produit/PTFE.

Il est remarqué sur la Figure V.7 que l'angle de contact bitume/PTFE est constant au cours du temps. Ce résultat montre qu'une goutte de bitume posée sur le PTFE s'étale très rapidement et reste figée sur la surface. Comme l'angle de contact ne varie pas au cours du temps, il en est déduit qu'aucune réaction d'adsorption n'a lieu entre les molécules polaires du bitume et le PTFE. L'angle de contact émulsion E3/PTFE est constant dans les 200 premières secondes, puis diminue jusqu'à atteindre un palier autour de 1200 secondes. La diminution de l'angle de contact n'est pas due à l'étalement, étant donné que cet étalement s'effectue très rapidement d'après la Figure V.6. Elle est liée à l'évaporation de l'eau de l'émulsion. L'angle de contact phase aqueuse d'émulsion/PTFE diminue fortement dès les temps courts, puis diminue moins fortement vers 700 secondes, temps correspondant à la diminution du diamètre de la goutte de phase aqueuse (cf. Figure V.6). La chute de l'angle est également due à l'évaporation de l'eau. Au vu des valeurs élevées d'angles de contact, une adsorption d'émulsifiant à la surface du PTFE n'est pas possible.

Les composantes polaires et dispersives du bitume, des émulsions E1, E2 et E3 et de leurs phases aqueuses ont été déterminées à l'équilibre lorsque le plateau en tension superficielle est atteint et au moment pour lequel la ligne de contact liquide/substrat est constante. L'ensemble des valeurs d'angles de contact est regroupé dans le Tableau V.4.

Tableau V.4 – Angles de contact liant (bitume et émulsions)/PTFE et phase aqueuse d'émulsion/PTFE.

Composé		Angle de contact (°)
Bitume		63,3 ± 3,7
Eau		110,2 ± 2,8
Phase aqueuse d'émulsion	Phase aqueuse E1	59,2 ± 6,1
	Phase aqueuse E2	83,1 ± 2,3
	Phase aqueuse E3	69,5 ± 2,3
Emulsion	E1	70,6 ± 3,2
	E2	78,5 ± 3,6
	E3	80,1 ± 3,8

En tenant compte des incertitudes de mesure, l'angle de contact bitume/PTFE est plus faible que les angles émulsion/PTFE. Le mouillage du PTFE semble donc être plus favorable en présence de liant anhydre que de liant émulsifié. La température d'essai sur le bitume (140 °C) a certainement joué un rôle dans l'étalement sur le PTFE. Il est également remarqué que les angles de contact phase aqueuse/PTFE sont plus faibles que l'angle eau/PTFE ; ce qui indique que l'ajout d'émulsifiant fait diminuer l'angle de contact. Ce résultat est en accord avec des travaux relevés

dans la littérature. Les angles phase aqueuse/PTFE sont inférieurs aux angles émulsion/PTFE, sauf pour l'émulsion E2, ceci est dû à la contribution du bitume. Grâce à ces valeurs d'angles, les composantes dispersive et polaire de chaque produit ont pu être calculées (cf. Figure V.8).

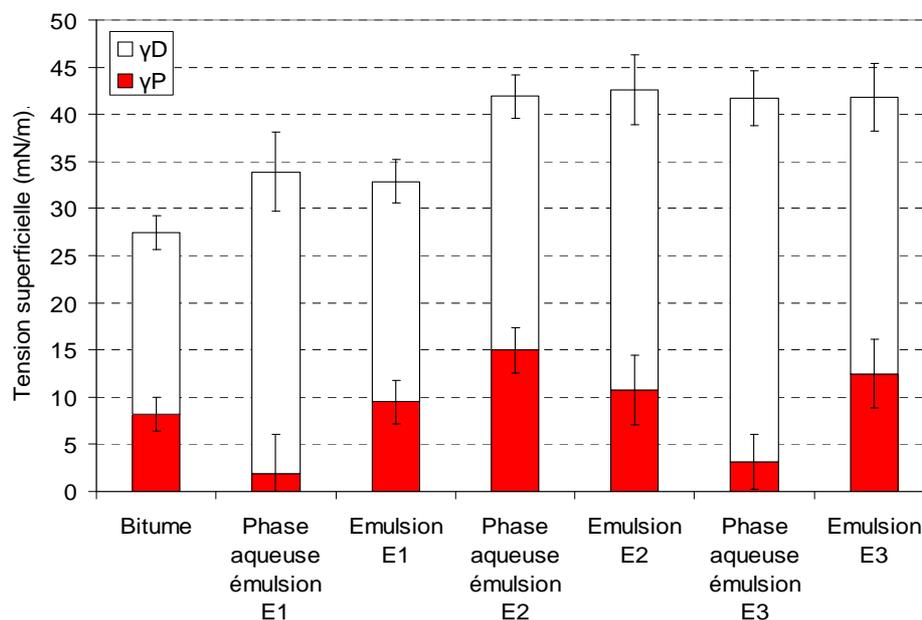


Figure V.8 – Composantes polaires et dispersives du bitume, des émulsions E1, E2, E3 et de leurs phases aqueuses.

Il est tout d'abord noté que, quel que soit le composé considéré (bitume, phase aqueuse ou émulsion), la composante dispersive est plus élevée que la composante polaire. Cela signifie que les interactions de Van der Waals de type London sont prédominantes devant les interactions polaires. Le bitume a une composante polaire élevée. Cela est dû à la présence de molécules polaires principalement contenues dans les asphaltènes et les résines. Les émulsions ont une tension superficielle globale très proche de celle de leurs phases aqueuses. Il semble donc que la tension superficielle des émulsions est très dépendante de l'activité interfaciale des émulsifiants, alors que celle des molécules du bitume semble négligeable. Les émulsions E2 et E3 ont quasiment la même tension de surface et des composantes dispersives et polaires proches. L'émulsion E1 ainsi que sa phase aqueuse a la composante polaire la plus faible, bien que l'émulsion E2 ait le ratio polaire/dispersif le plus faible. Le ratio polaire/dispersif de la phase aqueuse d'émulsion E2 paraît très élevé.

V.2.3. Conclusions

Lors du dépôt d'émulsion sur le PTFE, la goutte se stabilise rapidement. L'angle de contact diminue au cours du temps, puis atteint un palier. Cette évolution de l'angle correspond à l'évaporation de l'eau. Ainsi, l'émulsion passe d'un état « liquide » à un état anhydre. Ces essais ont permis de déterminer les composantes dispersives et polaires des émulsions et de leurs phases aqueuses. Les résultats ont révélé que la répartition de la composante polaire et dispersive de la

tension de surface était semblable pour les trois émulsions E1 (à base de diamine), E2 (à base de polyamine) et E3 (à base d'ammonium quaternaire). Les différences constatées entre les composantes des émulsions et de leurs phases aqueuses peuvent être attribuées à la contribution du bitume.

V.3. Travaux d'adhésion et tension interfaciale émulsion/substrat poli

Les travaux d'adhésion ont été calculés sur les systèmes émulsion/substrat poli. En toute rigueur, ils n'ont pas été calculés avec les substrats sciés car ceux-ci ne satisfont pas l'équation de Young (substrats avec $r > 1$).

V.3.1. Résultats et interprétations

A partir des composantes dispersives et polaires des tensions de surface des émulsions et des énergies de surface des substrats minéraux polis, les travaux d'adhésion ont été calculés. Les travaux d'adhésion en fonction de la nature du substrat sont présentés sur la Figure V.9. Les travaux d'adhésion en fonction de la nature de l'émulsion sont présentés sur la Figure V.10.

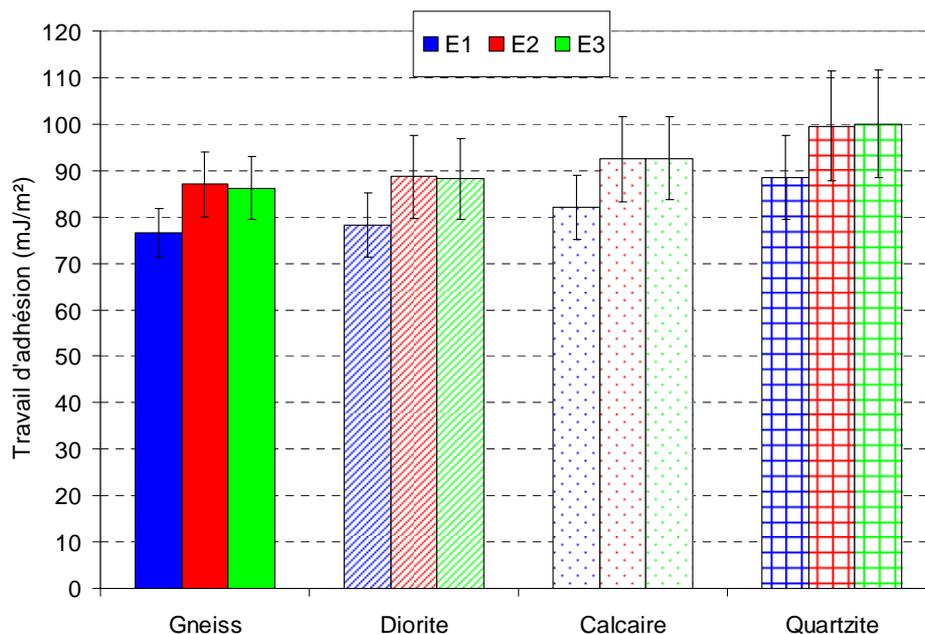


Figure V.9 – Travail d'adhésion en fonction de la nature pétrographique du substrat.

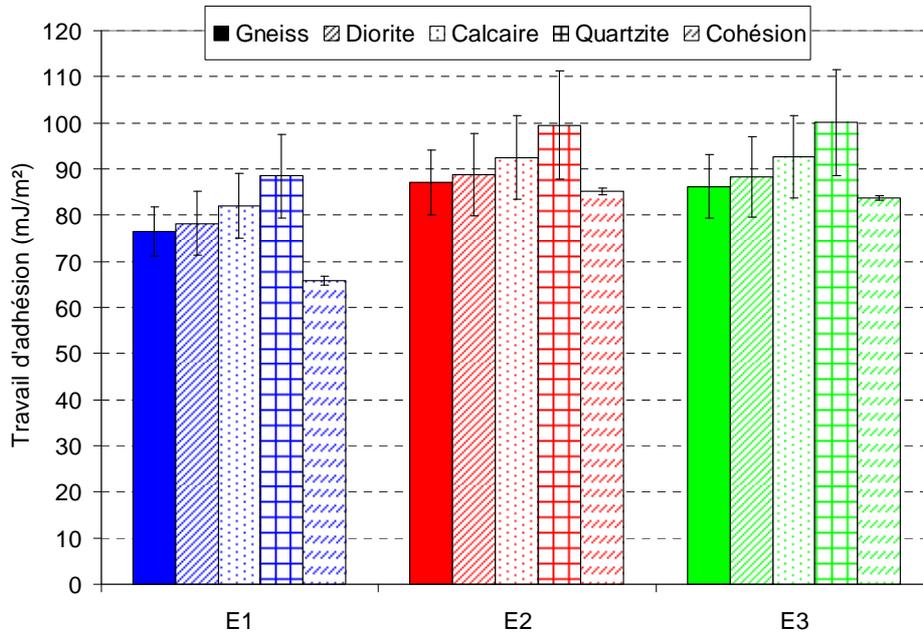


Figure V.10 – Travail d’adhésion en fonction de la nature de l’émulsion.

D’après la Figure V.9, les valeurs de travail d’adhésion sont les plus élevées pour les systèmes émulsion/quartzite, et les plus faibles pour les systèmes émulsion/gneiss. Le travail d’adhésion dépend directement des composantes dispersive et polaire de l’énergie de surface des substrats (cf. chapitre III). Le quartzite étant le substrat pour lequel, à l’état poli, l’énergie de surface est la plus élevée (cf. Figure V.3), le travail d’adhésion émulsion/quartzite est le plus élevé. A l’inverse pour le gneiss, le travail d’adhésion émulsion/gneiss est le plus faible car le gneiss a l’énergie de surface la plus faible. Toutefois, ces résultats ne représentent que des tendances car les écarts de valeurs des travaux d’adhésion sont élevés. Cela est lié au fait que les écarts de travaux sont exprimés en fonction des écarts sur les composantes dispersives et polaires des substrats et des émulsions.

Il est remarqué sur la Figure V.10 que les travaux d’adhésion en présence d’émulsion E2 et E3 sont équivalents, alors qu’ils sont plus faibles en présence d’émulsion E1. Le travail d’adhésion dépend également des tensions superficielles des émulsions. Puisque les tensions de surface des émulsions E2 et E3 sont semblables, les travaux d’adhésion impliquant ces deux émulsions sont semblables. Cependant, il faut noter que ces résultats traduisent une tendance car les écarts sont élevés. Le travail de cohésion est plus faible que les travaux d’adhésion quelle que soit l’émulsion et quel que soit le substrat. L’émulsion a donc plus d’affinité pour le substrat que pour elle-même, ce qui est souhaité lors du contact émulsion/substrat.

Comme le travail d’adhésion traduit l’énergie nécessaire pour séparer deux milieux, il peut être conclu d’après les deux figures précédentes que l’adhésion est la plus forte pour les systèmes E2/quartzite et E3/quartzite, c’est-à-dire avec le substrat le plus polaire. Autrement dit, les interactions polaires ont une influence sur le travail d’adhésion. Cette constatation est en accord avec une étude récente [83].

Il est possible de calculer la tension interfaciale émulsion substrat γ_{SL} via l'équation suivante dérivée de l'équation III.11 :

$$\gamma_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - W_{adh} \quad \text{équation V.1}$$

où γ_L et γ_S sont respectivement la tension superficielle de l'émulsion et l'énergie de surface du substrat et W_{adh} est le travail d'adhésion émulsion/substrat (cf. chapitre III). Les tensions interfaciales émulsion/substrat ont été calculées à partir des valeurs de travail d'adhésion trouvées précédemment. Les résultats des calculs sont rassemblés dans le Tableau V.5.

Tableau V.5 – Valeurs théoriques de la tension interfaciale émulsion/substrat minéral poli.

	Gneiss	Diorite	Calcaire	Quartzite
E1	0,9 ± 5,6	1,3 ± 6,3	3,5 ± 7,7	7,7 ± 11,0
E2	0,0 ± 7,2	0,5 ± 7,8	2,6 ± 9,8	6,3 ± 13,3
E3	0,2 ± 7,1	0,2 ± 7,7	1,8 ± 9,5	5,1 ± 13,0

Toutes les tensions interfaciales sont faibles. Cela présuppose une bonne affinité de l'émulsion pour le substrat. D'après les calculs, la tension interfaciale est la plus élevée pour les systèmes émulsion/quartzite. Cependant, les écarts de valeurs trouvées sont élevés. Il paraît donc difficile de conclure pour quelle émulsion et pour quel substrat l'affinité émulsion/substrat est optimale.

Les angles de contact théoriques ont été calculés à l'aide de l'équation III.19. Les cosinus des angles sont regroupés dans le Tableau V.6.

Tableau V.6 – Cosinus des angles de contact théoriques émulsion/substrat poli.

	Gneiss	Diorite	Calcaire	Quartzite
E1	1,3 ± 0,2	1,4 ± 0,3	1,5 ± 0,4	1,7 ± 0,5
E2	1,0 ± 0,2	1,1 ± 0,3	1,2 ± 0,3	1,3 ± 0,5
E3	1,1 ± 0,2	1,1 ± 0,3	1,2 ± 0,3	1,4 ± 0,5

Tous les cosinus sont supérieurs à 1, ce qui signifie qu'en théorie, tous les substrats sont parfaitement mouillables vis-à-vis des émulsions. Ces résultats seront comparés avec les essais expérimentaux (cf. V.4.2).

V.3.2. Conclusions

Au vu des valeurs de travaux d'adhésion élevés, des tensions interfaciales basses et des valeurs des cosinus des angles de contact calculés, l'affinité émulsion/substrat semble être très satisfaisante. Cependant, les écarts de valeurs observées sont trop élevés pour déterminer le substrat et l'émulsion optimaux pour un meilleur collage.

V.4. Mouillage des substrats minéraux

Les précédents essais d'angles de contact ont permis de déterminer les propriétés interfaciales des émulsions et des substrats minéraux polis. L'objectif de cette partie est de mieux comprendre l'interface émulsion/substrat en mesurant directement des angles de contact d'émulsion sur les substrats et de calculer les travaux d'adhésion expérimentaux. Ces résultats sont comparés avec ceux obtenus par calcul.

V.4.1. Cinétique de mouillage des émulsions de bitume sur les substrats minéraux

Des gouttes d'émulsion ont été posées sur les différents substrats minéraux et les angles de contact statiques ont été mesurés. Une première étape a consisté en la qualification du mouillage et en la détermination du temps de pseudo-équilibre émulsion/substrat, c'est-à-dire le temps pour lequel la ligne de contact est constante. Un exemple de goutte d'émulsion E2 sur une lame de diorite polie est illustré sur la Figure V.11.

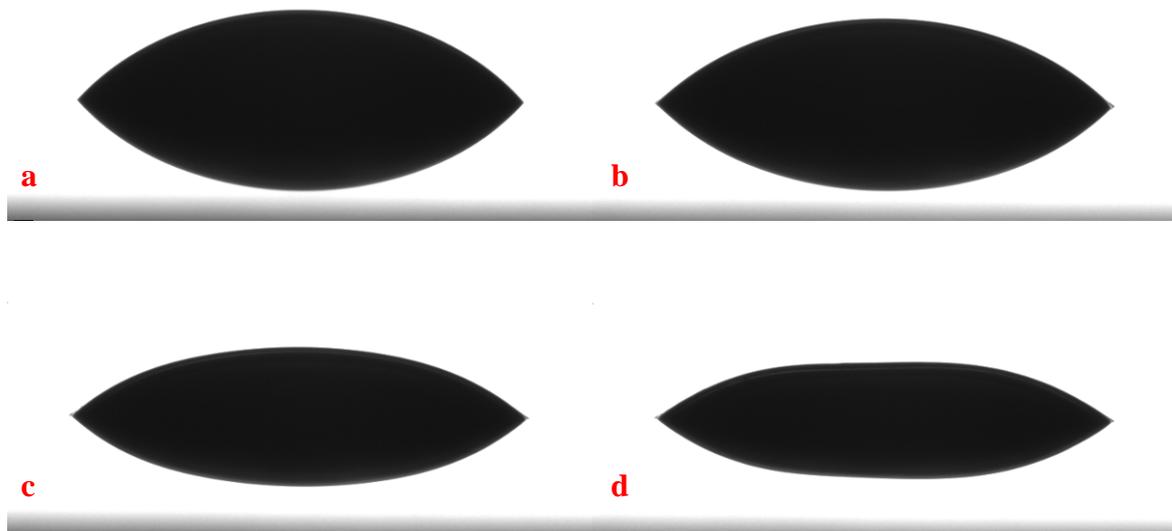


Figure V.11 – Goutte d'émulsion E2 sur un substrat de diorite polie à $t = 0$ s (a), $t = 35$ s (b), $t = 350$ s (c) et $t = 600$ s (d).

La goutte d'émulsion s'étale progressivement aux temps courts jusqu'à fixation de la ligne de contact (Figure V.11 (b)). Après cette période, le diamètre de la goutte n'évolue plus, mais la hauteur de la goutte diminue (Figure V.11 (c)) jusqu'à stabilisation et formation d'un plateau (Figure V.11 (d)). Cet effet de plateau a été observé avec les trois émulsions, les quatre substrats minéraux ainsi qu'avec le PTFE. La formation du plateau sur la goutte est liée à l'évaporation de l'eau de l'émulsion. En effet, la goutte est soumise aux forces interfaciales (tension superficielle de la goutte et tension interfaciale goutte/substrat) et aux forces de pesanteur. Après fixation de la ligne de contact goutte/substrat, la différence de densité entre le liant de l'émulsion et la phase aqueuse explique le dépôt du liant directement sur la surface. L'eau entourant le liant s'évapore au cours du

temps, d'où la diminution de la hauteur de goutte. Le plateau est formé sur la goutte lorsque toute l'eau est évacuée. Ce phénomène de plateau a été relevé dans la littérature pour des systèmes émulsion de bitume/PTFE, où l'émulsion présentait un aspect « pancake » [151]. La perte en eau de l'émulsion a été mise en évidence par pesée d'une goutte d'émulsion posée à la surface du substrat minéral. Par exemple, la Figure V.12 montre l'évolution de la masse d'émulsion E2 sur une lame de calcaire sciée.

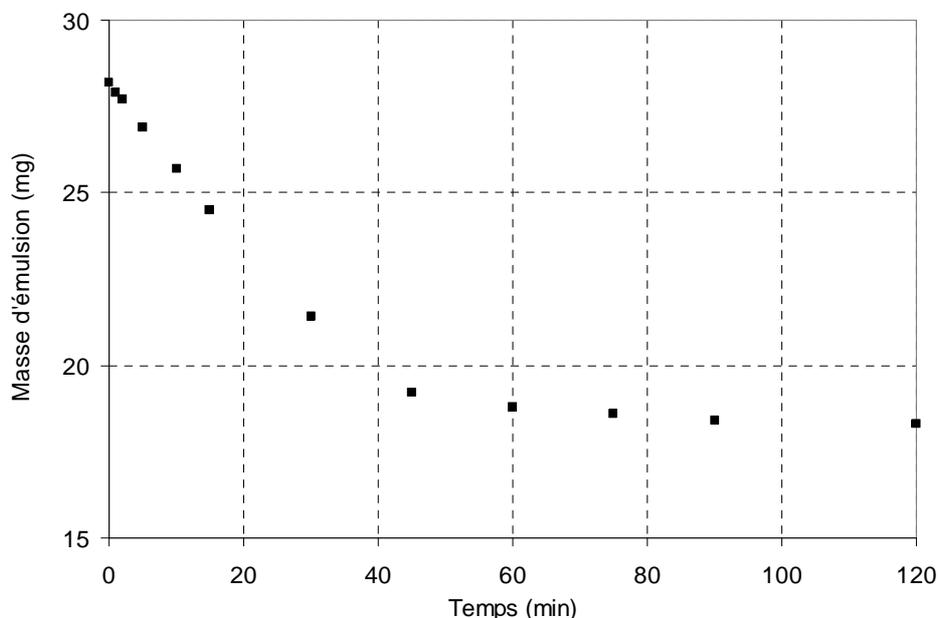


Figure V.12 – Evolution de la masse d'une goutte d'émulsion E2 sur une lame de calcaire sciée.

La masse de la goutte d'émulsion E2 sur le calcaire scié est constante au bout de 90 minutes. Le temps d'évaporation dépend de la masse de la goutte d'émulsion. Après 120 minutes d'essai, la masse d'émulsion a diminué de 35 %. Ce pourcentage est proche de la teneur en eau de l'émulsion qui est de 36 % (cf. chapitre III).

Selon l'émulsion et l'état de surface du substrat, l'aspect plateau d'une goutte d'émulsion peut être différent :

- ❖ soit une cavité est formée au milieu de la goutte : cette configuration a souvent été observée avec l'émulsion E2 (cf. Figure V.13 (a)),
- ❖ soit des boursoufflures apparaissent, comme cela a été constaté avec l'émulsion E1 (cf. Figure V.13 (b)),
- ❖ des gouttes d'émulsion peuvent être entourées d'une auréole de couleur claire. Ce phénomène a été observé pour les substrats non polis (cf. Figure V.13 (c)) et avec les émulsions E2 et E3,
- ❖ quelquefois, aucune déformation de la goutte n'est observée. C'est notamment le cas en présence d'émulsion E3 (cf. Figure V.13 (d)).

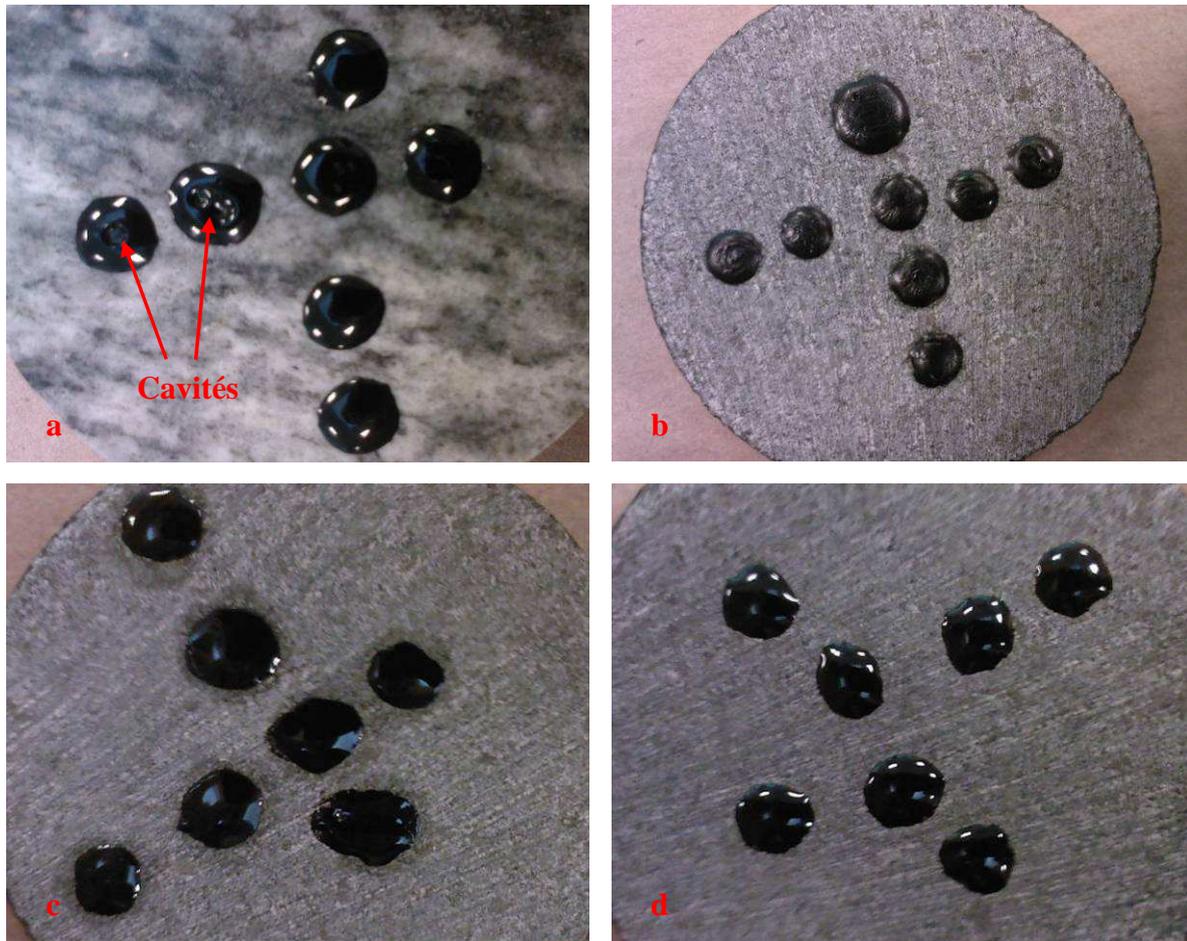


Figure V.13 – Déformation des gouttes d'émulsion vues du dessus, (a) cavité à la surface d'une goutte d'émulsion E2 posée sur une lame de gneiss polie, (b) boursoufflures à la surface de gouttes d'émulsion E1 posées sur une lame de diorite sciée, (c) auréoles autour de gouttes d'émulsion E2 posées sur une lame de diorite sciée, (d) gouttes d'émulsion E3 posées sur une lame de diorite sciée.

En reprenant la Figure V.11, la cinétique de mouillage a été évaluée en observant l'évolution du diamètre (cf. Figure V.14) et de l'angle de contact (cf. Figure V.15) de l'émulsion E2 sur la diorite polie en fonction du temps.

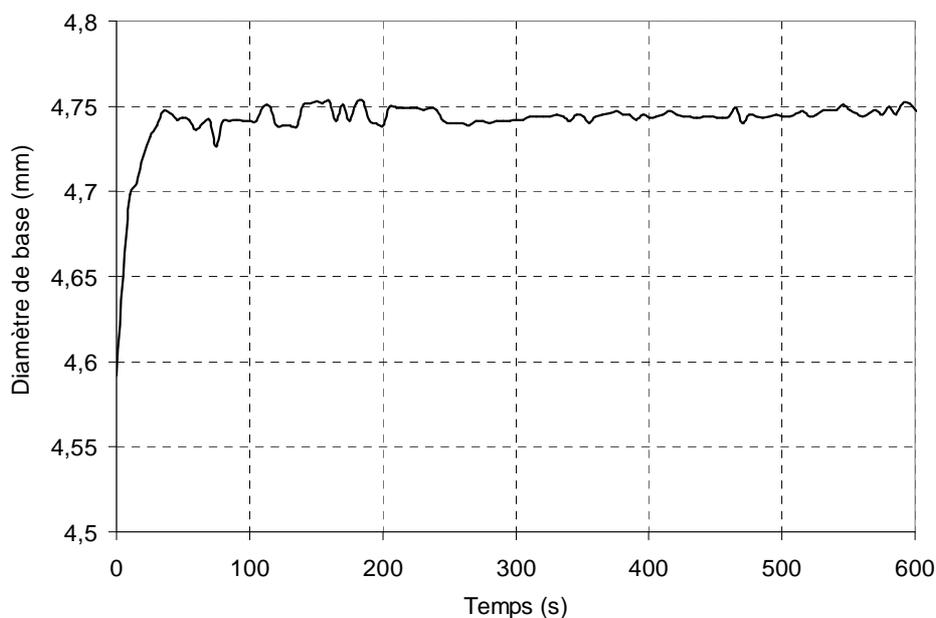


Figure V.14 – Evolution du diamètre de la goutte d'émulsion E2 sur une lame de diorite polie en fonction du temps.

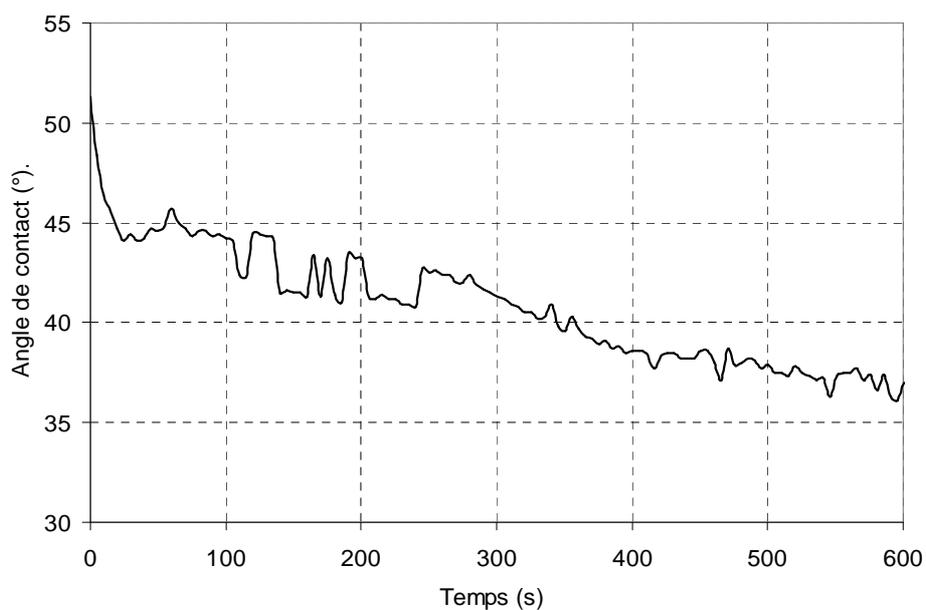


Figure V.15 – Evolution de l'angle de contact de la goutte d'émulsion E2 sur une lame de diorite polie en fonction du temps.

La ligne de contact émulsion/substrat est stabilisée au bout de 35 secondes (cf. Figure V.14). Il a été observé que l'émulsion met entre 10 et 50 secondes pour s'étaler sur le substrat. Ce laps de temps est plus long que celui mis par les émulsions pour s'étaler sur le PTFE. L'angle de contact diminue d'abord fortement sur un temps court correspondant à l'étalement, puis diminue plus lentement. Pendant cette étape, la hauteur de goutte diminue. L'angle de contact est constant après 400 secondes. Cela correspond à la formation du plateau à la surface de la goutte. Le temps de pseudo-équilibre sur la Figure V.15 est évalué à 35 secondes, c'est-à-dire en fin d'étalement. C'est à

ce temps caractéristique que les angles statiques de contact émulsion/substrat ont été relevés pour calculer le travail d'adhésion.

V.4.2. Mesure d'angles de contact émulsion/substrat

Les angles statiques de contact émulsion/substrat ont été mesurés au cours du temps, mais seuls les angles atteints à la stabilisation de la ligne de contact ont été rassemblés dans le Tableau V.7.

Tableau V.7 – Angles de contact émulsion/substrat à la stabilisation de la ligne de contact.

	Gneiss		Diorite		Calcaire		Quartzite	
	Poli	Scié	Poli	Scié	Poli	Scié	Poli	Scié
E1	46,5 ± 2,4	39,0 ± 3,5	46,2 ± 2,1	40,9 ± 3,3	47,2 ± 6,5	32,3 ± 2,4	29,5 ± 4,0	36,6 ± 5,1
E2	45,0 ± 5,1	30,4 ± 2,0	47,7 ± 2,7	34,4 ± 3,9	29,6 ± 0,8	19,6 ± 2,8	28,7 ± 4,6	38,1 ± 3,4
E3	40,1 ± 0,9	35,0 ± 2,3	44,2 ± 1,5	43,2 ± 3,5	20,4 ± 2,5	33,4 ± 3,3	40,0 ± 2,7	42,3 ± 2,9

Les valeurs d'angles de contact statiques se situent toutes entre 20° et 48° environ. Les substrats minéraux sont donc assez mouillables vis-à-vis des émulsions de bitume. Les valeurs d'angles calculées et regroupées dans le Tableau V.6 sont donc sous-estimées. Ces différences entre valeurs calculées et valeurs expérimentales peuvent être dues à la méthode de calcul du travail d'adhésion, exprimé en fonction des interactions polaires et dispersives des constituants (émulsion et substrat). Le Tableau V.7 riche en informations nécessite une lecture à différents niveaux selon la nature de l'émulsion ainsi que la nature et l'état de surface du substrat.

Comparaison des données selon la nature de l'émulsion :

En tenant compte des incertitudes de mesure, l'angle de contact émulsion E2/substrat scié est inférieur aux angles émulsion E3/substrat scié et émulsion E1/substrat scié, exception faite lorsque le substrat est le quartzite. D'après les résultats, les substrats sciés semblent plus mouillables vis-à-vis de l'émulsion E2.

Dans le cas des substrats polis, l'angle de contact émulsion E3/substrat est inférieur aux angles émulsion E1/substrat et émulsion E2/substrat, sauf pour le quartzite. La mouillabilité d'un substrat poli est donc meilleure avec l'émulsion E3.

Comparaison des données selon la nature du substrat :

En ne considérant que les substrats polis, il est constaté que les angles émulsion/gneiss et émulsion/diorite sont du même ordre de grandeur, hormis l'angle du système E3/gneiss poli, légèrement plus faible. Les angles de contact les plus faibles sont observés pour les substrats de calcaire et de quartzite. En effet, ce sont les deux substrats qui, à l'état poli, ont l'énergie de surface la plus élevée.

Lorsque les substrats sont à l'état scié, les angles de contact émulsion/calcaire sont les plus faibles, tandis que les angles émulsion/quartzite sont comparables à ceux trouvés sur le gneiss et la diorite.

Comparaison des données selon l'état de surface du substrat :

Les angles de contact émulsion/substrat scié sont inférieurs aux angles émulsion/substrat poli, exception faite pour les systèmes émulsion/quartzite et E3/calcaire. Il est remarqué que cette tendance avait été observée lors de mesures d'angles de contact liquide référence/substrat (cf. Tableau V.1 et Tableau V.2). Bien que les émulsions ne soient pas des liquides purs, il semble que la rugosité améliore le mouillage des émulsions sur le gneiss, la diorite et le calcaire. Il est possible que les émulsions pénètrent par imprégnation dans les cavités de la surface, modifiant ainsi l'angle de contact. Dans le cas du quartzite, la porosité semble jouer un rôle important. En effet, il a été constaté la présence de pores à l'état poli. Ces pores sont probablement à l'origine de l'abaissement de l'angle de contact lorsque le substrat est poli.

Afin de compléter l'étude du mouillage d'émulsion sur substrat selon son état de surface, des angles d'avancée et de reculée ont été mesurés pour le système émulsion E1/calcaire scié. Pour ce faire, des gouttes d'émulsion créées après stabilisation de la ligne de contact ont été gonflées (angle d'avancée) ou aspirées (angle de reculée). L'angle d'avancée obtenu est de $46,1 \pm 4,5^\circ$, tandis que l'angle de reculée est de $36,2 \pm 2,5^\circ$. Ces deux angles sont supérieurs à la valeur d'angle statique ($32,3 \pm 2,4^\circ$). Il existe bien une hystérésis de mouillage, même si elle est faible ($9,9^\circ$).

V.4.3. Conclusions

Le comportement d'une goutte d'émulsion sur un substrat est évolutif : l'angle de contact diminue pendant un certain temps avant de se stabiliser et la forme de la goutte passe d'une calotte sphérique nette à une calotte aplatée. Ceci est dû à l'évaporation de l'eau qui induit le passage d'un état émulsifié à un état anhydre. De plus, dans le cas des substrats sciés, le phénomène d'imprégnation peut se produire : l'émulsion pénètre dans les pores du matériau. L'angle de contact émulsion/substrat poli varie en fonction de la nature du substrat : il est plus faible en présence de calcaire et de quartzite, les substrats ayant l'énergie de surface la plus élevée. Il dépend également de l'état de surface du substrat : une émulsion mouille davantage un substrat scié qu'un substrat poli. L'influence de la rugosité du substrat sur l'angle de contact est vérifiée par des mesures d'angles d'avancée et de reculée. Seul le quartzite semble ne pas suivre cette tendance. Ceci est probablement dû à la présence de pores à l'état poli. Cette irrégularité dans les résultats avait été constatée lors des essais sur les liquides de référence, au cours desquels l'angle de contact eau/quartzite poli était faible (cf. Tableau V.1). Enfin, les essais d'angles de contact n'ont pas permis de différencier le comportement au mouillage d'une émulsion par rapport à une autre.

V.5. Détermination des travaux d'adhésion émulsion/substrat poli à partir des mesures d'angles de contact

V.5.1. Résultats et discussions

A partir des mesures d'angles de contact émulsion/substrat minéral poli, les travaux d'adhésion W_{adh} ont été calculés selon l'équation suivante :

$$W_{adh} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad \text{équation V.2}$$

où γ_L est la tension superficielle de l'émulsion et θ est l'angle de contact mesuré à l'équilibre. Les valeurs de travaux d'adhésion selon la nature pétrographique du substrat poli sont représentées sur la Figure V.16, tandis que ces mêmes valeurs selon la nature de l'émulsion sont regroupées sur la Figure V.17.

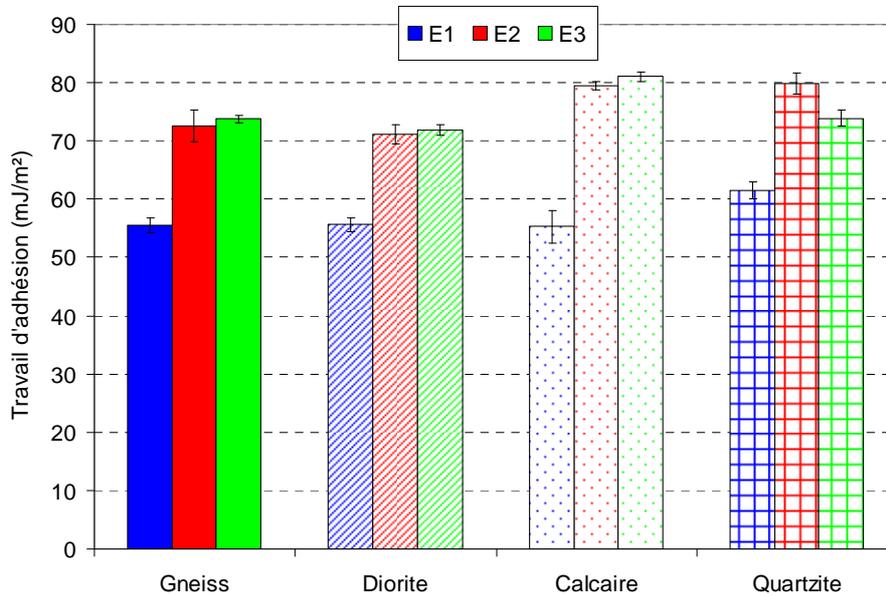


Figure V.16 – Travail d'adhésion en fonction de la nature pétrographique du substrat poli.

Les travaux d'adhésion observés pour les systèmes émulsion/gneiss et émulsion/diorite sont semblables. Les valeurs les plus élevées sont observées lorsque le substrat est du calcaire ou du quartzite. Il est constaté que les valeurs sont toutes plus faibles que celles obtenues théoriquement à partir des énergies de surface et des tensions superficielles des émulsions (cf. Figure V.9).

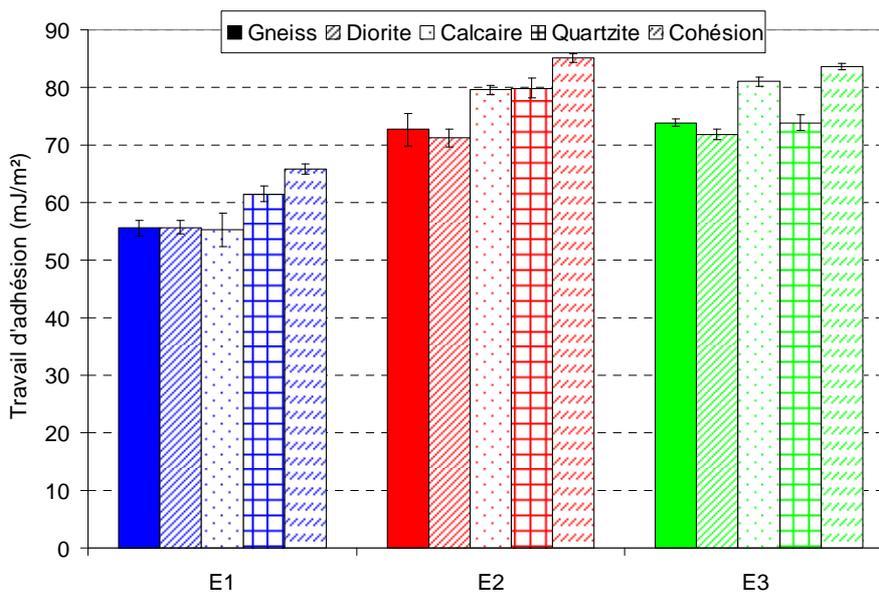


Figure V.17 – Travail d'adhésion en fonction de la nature de l'émulsion (substrat poli).

Les travaux d'adhésion émulsion/substrat poli obtenus avec les émulsions E2 et E3 sont du même ordre de grandeur. Les valeurs obtenues avec l'émulsion E1 sont plus faibles. Cela tient du fait que sa tension superficielle est plus faible. Cette conclusion avait également été établie lors de l'approche théorique (cf. Figure V.10). Il est constaté que quels que soient le substrat et l'émulsion, les travaux de cohésion sont plus élevés que les travaux d'adhésion. Bien que ces travaux d'adhésion soient élevés, les émulsions semblent avoir plus d'affinité pour elles-mêmes que pour les substrats.

Sur la Figure V.16 et la Figure V.17, il est remarqué que les écarts-types sur les valeurs sont beaucoup plus faibles que ceux obtenus par calcul. En effet, l'erreur sur le travail d'adhésion exprimé à l'aide de l'équation V.2 ne dépend que de l'erreur sur la tension superficielle de l'émulsion et sur l'angle de contact, alors qu'elle dépendait dans l'approche théorique des erreurs sur les composantes dispersives et polaires des émulsions et des substrats.

Les tensions interfaciales ont été calculées à l'aide de l'équation V.1 (cf. Tableau V.8).

Tableau V.8 – Valeurs de tension interfaciale émulsion/substrat poli obtenues après essais d'angles de contact émulsion/substrat poli.

	Gneiss	Diorite	Calcaire	Quartzite
E1	21,9 ± 2,2	23,8 ± 3,7	30,2 ± 4,4	34,7 ± 6,2
E2	14,4 ± 3,3	18,0 ± 3,9	15,6 ± 3,4	26,0 ± 6,3
E3	12,5 ± 1,9	16,6 ± 3,6	13,4 ± 3,4	31,3 ± 6,2

En tenant compte des erreurs sur les valeurs, la tension interfaciale émulsion/quartzite est la plus élevée, et ce quelle que soit l'émulsion en présence. Pour une même émulsion, les tensions interfaciales sont équivalentes entre les substrats de gneiss, diorite et calcaire. Pour tous les substrats minéraux, le travail d'adhésion est plus fort en présence d'émulsion E1. Globalement, les valeurs trouvées sont supérieures à celles figurant dans le Tableau V.5. De plus, les erreurs sont moins élevées. En comparant les valeurs de tension avec celles des travaux d'adhésion, il est remarqué qu'un fort travail d'adhésion n'induit pas une tension interfaciale basse. Le quartzite et le calcaire en sont de bons exemples.

V.5.2. Conclusions

Les travaux d'adhésion trouvés à partir des mesures d'angles de contact émulsion/substrat sont élevés. Les plus fortes valeurs ont été obtenues avec les émulsions E2 et E3 en présence de calcaire et de quartzite. Les tensions interfaciales sont plus élevées que celles calculées précédemment (cf. Tableau V.5). Les résultats indiquent qu'un système émulsion/substrat ayant un travail d'adhésion élevé n'a pas forcément une faible tension interfaciale, et par conséquent une bonne affinité. Ces constatations mettent en exergue la nécessité de trouver le facteur qualifiant le mieux le contact émulsion/substrat. Ce paramètre est-il le travail d'adhésion, la tension interfaciale ou encore un autre critère qualifiant les interactions entre l'émulsion et le substrat ? Un élément de

réponse à cette question peut être obtenu en réalisant des essais empiriques caractérisant l'adhésion et l'enrobage d'une émulsion sur un substrat.

Conclusions du chapitre V

Les énergies de surface des substrats polis de gneiss, diorite, calcaire et quartzite ont été calculées au moyen de mesures d'angles de contact liquide de référence/substrat. Les résultats ont montré que le gneiss et la diorite ont des énergies de surface très proches alors que le calcaire et le quartzite ont des énergies de surface plus élevées. Le quartzite est le seul substrat pour lequel la composante polaire de l'énergie de surface est plus forte que la composante dispersive. Les composantes dispersives et polaires des émulsions sont équivalentes. Les données d'énergie de surface et de tension superficielle ont permis de calculer les travaux d'adhésion, les tensions interfaciales et les angles de contact théoriques émulsion/substrat poli. Les travaux d'adhésion sont les plus élevés pour les systèmes émulsion/quartzite et les tensions interfaciales sont basses. Les calculs indiquent que le mouillage de l'émulsion est total, quelle que soit la nature pétrographique du substrat. Ces résultats ont été comparés aux essais expérimentaux d'angles de contact émulsion/substrat. Ces essais ont mis en évidence un comportement particulier des émulsions lors du contact. Le profil de goutte de cette émulsion évolue dans le temps : il passe d'une forme sphérique à une forme aplatie. Ce phénomène est attribué à l'évaporation de l'eau au cours du temps. Les angles de contact émulsion/substrat trouvés ne sont pas nuls. Les mesures ont également permis de déterminer les travaux d'adhésion et les tensions interfaciales. Les travaux trouvés sont inférieurs à ceux calculés. Cet écart peut être dû à la méthode utilisée pour calculer le travail d'adhésion. Cependant, la même tendance est observée, c'est-à-dire que les systèmes émulsion/quartzite et émulsion/calcaire ont les travaux d'adhésion les plus élevés. Les tensions interfaciales obtenues sont plus élevées que celles calculées. La tension interfaciale la plus élevée est observée pour le système émulsion/quartzite. Il en est déduit qu'un travail d'adhésion élevé n'induit pas une tension interfaciale basse.

En travaillant avec des lames sciées, plus rugueuses que les lames polies, il a été constaté que les angles de contact liquide de référence/substrat et émulsion/substrat sont plus faibles que lorsque le substrat est poli. La rugosité favorise donc le mouillage. Cette constatation est en accord avec les données de la littérature dans le cas des substrats hydrophiles. Une exception toutefois a été observée avec le quartzite. Ceci peut être attribué à la présence de pores sur le quartzite à l'état poli. La comparaison entre les angles de contact apparents liquide de référence/substrat scié avec les angles liquide de référence/substrat poli a permis de conclure que le mouillage des substrats sciés suivraient une loi de type composite, c'est-à-dire un mouillage sur une surface rugueuse et hétérogène solide/air.

Tous les résultats obtenus en termes d'adhésion et de mouillage sont comparés dans le chapitre suivant aux résultats d'essais empiriques pratiqués dans l'industrie routière pour qualifier l'interface émulsion/substrat.

VI. Confrontation des essais empiriques avec les essais physico-chimiques

Dans ce chapitre, il est proposé de comparer l'ensemble des essais réalisés pour caractériser d'un point de vue scientifique l'interface émulsion/substrat minéral (essais de remontée de pH, essais de zétamétrie et essais d'angles de contact) avec les essais empiriques employés dans le domaine routier pour qualifier la rupture, l'enrobage et le collage de l'émulsion sur le substrat (essais d'indice de rupture, essais de consistance et d'enrobage, essais d'adhésivité).

Il est rappelé que les essais de consistance et d'enrobage ont été pratiqués avec l'émulsion E2 (à base de polyamine) sur des granulats réels de gneiss, diorite et calcaire à partir d'une reconstitution granulométrique 0/10 basée sur la courbe théorique utilisée lors de l'étude de formulation (cf. chapitre II). Le quartzite ne fait pas partie de cette étude. La teneur en liant résiduel a été fixée à 5,2 % et la teneur en eau totale à 5,7 %. Ces paramètres de mélange sont les mêmes que ceux utilisés lors de l'étude de formulation avec les granulats de gneiss (cf. chapitre II). L'intérêt sera porté sur l'aspect et sur l'enrobage. Les photographies des mélanges immédiatement et 24 heures après fabrication sont regroupées sur la Figure VI.1.

Les essais d'adhésivité ont été réalisés sur la fraction 6/10 des granulats préalablement lavés et séchés à 105 °C pendant 2 heures.

L'ensemble des résultats de caractérisation et empiriques est rassemblé dans les Tableaux VI.1 à VI.3. Les travaux d'adhésion W_{adh} et les tensions interfaciales γ_{SL} sont ceux obtenus à partir des mesures d'angle de contact émulsion/substrat poli noté θ . Le pourcentage d'enrobage après essai de consistance est symbolisé par le terme $\%_{enr}$, tandis que le pourcentage d'enrobage après essai d'adhésivité est noté $\%_{adhésivité}$. Enfin, l'IREC représente l'indice de rupture modifié des émulsions (cf. chapitre IV).

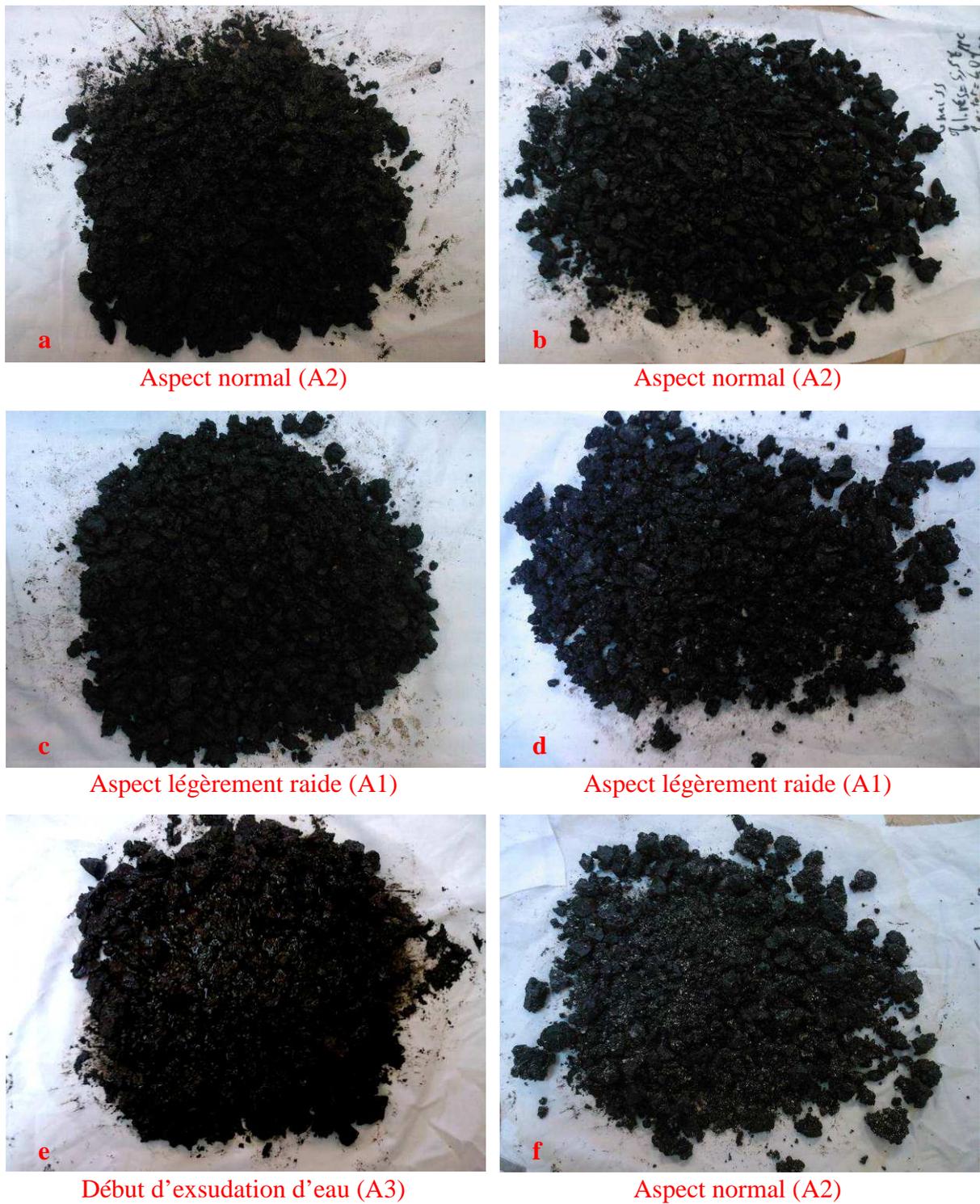


Figure VI.1 – Mélange de gneiss à t = 0 (a) et à t = 24 h (b), mélange de diorite à t = 0 (c) et à t = 24 h (d), mélange de calcaire à t = 0 (e) et à t = 24 h (f)

Chapitre VI – Confrontation des essais empiriques avec les essais physico-chimiques

Tableau VI.1 – Paramètres liés à l'interface émulsion E1/substrat : réactivité minérale, charge de surface, adhésion, mouillage, enrobage et adhésivité.

E	Granulat peu réactif en milieu acide	E	Granulat réactif en milieu acide	E	Granulat réactif en milieu acide
1	Charge de surface des fines	1	Charge de surface des fines	1	Charge de surface des fines
/		/		/	
G	négative à pH 3	D	négative à pH 3	C	positive à pH 3
N	$W_{adh} = 55,6 \pm 1,3 \text{ mJ/m}^2$	I	$W_{adh} = 55,7 \pm 1,2 \text{ mJ/m}^2$	A	$W_{adh} = 55,3 \pm 2,9 \text{ mJ/m}^2$
E		O		L	
I	$\gamma_{SL} = 21,9 \pm 2,2 \text{ mN/m}$	R	$\gamma_{SL} = 23,8 \pm 3,7 \text{ mN/m}$	C	$\gamma_{SL} = 30,3 \pm 4,4 \text{ mN/m}$
S	$\theta = 46,5 \pm 2,4^\circ$	I	$\theta = 46,2 \pm 2,1^\circ$	A	$\theta = 47,2 \pm 6,5^\circ$
S	$\%_{adhésivité} = 90 \%$	T	$\%_{adhésivité} = 75 \%$	I	$\%_{adhésivité} = < 50 \%$
	IREC = 70	E	IREC = 59	R	
				E	IREC = 106

Tableau VI.2 – Paramètres liés à l'interface émulsion E2/substrat : réactivité minérale, charge de surface, adhésion, mouillage, enrobage et adhésivité.

E	Granulat peu réactif en milieu acide	E	Granulat réactif en milieu acide	E	Granulat réactif en milieu acide
2	Charge de surface des fines	2	Charge de surface des fines	2	Charge de surface des fines
/		/		/	
G	négative à pH 3	D	négative à pH 3	C	positive à pH 3
N	$W_{adh} = 72,6 \pm 2,8 \text{ mJ/m}^2$	I	$W_{adh} = 71,2 \pm 1,6 \text{ mJ/m}^2$	A	$W_{adh} = 79,6 \pm 0,7 \text{ mJ/m}^2$
E		O		L	
I	$\gamma_{SL} = 14,4 \pm 3,3 \text{ mN/m}$	R	$\gamma_{SL} = 18,0 \pm 3,9 \text{ mN/m}$	C	$\gamma_{SL} = 15,6 \pm 3,4 \text{ mN/m}$
E	$\theta = 45,0 \pm 5,1^\circ$	O	$\theta = 47,7 \pm 2,7^\circ$	L	$\theta = 29,6 \pm 0,8^\circ$
I	$\%_{enr t=0} = > 95 \%$	R	$\%_{enr t=0} = 75 \%-95 \%$	C	$\%_{enr t=0} = > 95 \%$
S	$\%_{enr t=24 h} = 95 \%$	I	$\%_{enr t=24 h} = 75 \%-95 \%$	A	$\%_{enr t=24 h} = 50 \%-75 \%$
S	Enrobage des fines : ++	T	Enrobage des fines : ++	I	Enrobage des fines : +
	Enrobage des gravillons : +	E	Enrobage des gravillons : +	R	Enrobage des gravillons : ++
	$\%_{adhésivité} = < 50 \%$		$\%_{adhésivité} = 50 \%$	E	$\%_{adhésivité} = 0 \%$
	IREC = 74		IREC = 58		IREC = 129

Tableau VI.3 – Paramètres liés à l'interface émulsion E3/substrat : réactivité minérale, charge de surface, adhésion, mouillage, enrobage et adhésivité.

E	Granulat peu réactif en milieu acide	E	Granulat réactif en milieu acide	E	Granulat réactif en milieu acide
3	Charge de surface des fines	3	Charge de surface des fines	3	Charge de surface des fines
/	négative à pH 3	/	négative à pH 3	/	positive à pH 3
G		D		C	
N	$W_{adh} = 73,8 \pm 0,6 \text{ mJ/m}^2$	I	$W_{adh} = 71,8 \pm 0,9 \text{ mJ/m}^2$	A	$W_{adh} = 81,1 \pm 0,8 \text{ mJ/m}^2$
E	$\gamma_{SL} = 12,5 \pm 1,9 \text{ mN/m}$	O	$\gamma_{SL} = 16,6 \pm 3,6 \text{ mN/m}$	L	$\gamma_{SL} = 13,4 \pm 3,4 \text{ mN/m}$
I	$\theta = 40,1 \pm 0,9^\circ$	R	$\theta = 44,2 \pm 1,5^\circ$	C	$\theta = 20,4 \pm 2,5^\circ$
S	%adhésivité = < 50 %	I	%adhésivité = 75 %	A	%adhésivité = < 50 %
S	IREC = 60	T		I	
		E	IREC = 48	R	IREC = 137
				E	

Puisque le Tableau VI.2 est le plus riche en informations avec l'ajout des résultats des essais de consistance, l'interprétation des résultats débutera par ce tableau. Les essais de consistance ont permis de mettre en évidence deux phénomènes:

- ❖ bien que la diorite soit moins bien enrobée que le gneiss après la fabrication, les deux matériaux présentent des similitudes de comportement vis-à-vis de l'émulsion E2. Les mélanges présentent un bon aspect en début d'essai et sont globalement bien enrobés à la fin, avec un défaut d'enrobage sur les gravillons,
- ❖ à l'inverse, l'aspect du calcaire est humide en début d'essai et l'enrobage est moyen (50 %-75 %), avec un défaut d'enrobage des fractions les plus fines.

En présence de gneiss et de diorite, l'émulsion E2 s'adsorbe préférentiellement sur les fractions fines, au détriment des gravillons. Cet effet lié à la surface spécifique avait déjà été mis en évidence lors de l'étude de formulation avec le gneiss (cf. chapitre II) et lors de la discussion sur l'indice de rupture modifié (cf. chapitre IV). Lors du contact avec le calcaire, les fractions fines mobilisent l'eau de l'émulsion et l'eau d'apport. Cet effet d'« écran » de l'eau empêche le collage du liant résiduel qui va par conséquent enrober les grosses fractions granulaires. Il n'est pas sans rappeler que l'apparition d'exsudation d'eau avait été notée lors des essais de rupture modifié avec les fractions fines de calcaire, pour lesquelles il était plus difficile d'obtenir une pâte ferme (cf. IV.3.3). Cela semble indiquer qu'une relation entre les essais de consistance et les essais d'indice de rupture existe.

Le phénomène d'exsudation observé lors des essais de consistance pour le calcaire est aussi conditionné par la teneur en eau totale imposée lors de l'essai. En effet, si la teneur en eau totale avait été plus faible, l'exsudation ne serait pas apparue. Afin de comparer les granulats entre eux, la même teneur en eau totale a été choisie (5,7 %). Sachant que les granulats avaient globalement la même teneur en eau initiale (0,0 %-0,2 %) quelle que soit la fraction granulaire, la même quantité d'eau d'apport a été ajoutée aux granulats. L'exsudation d'eau par le calcaire ne peut donc pas être imputée à l'humidité des granulats. Ce sont bien les fines de calcaire qui ont la capacité d'adsorber l'eau.

Il est également remarqué que l'adhésivité de l'émulsion E2 est faible en présence de calcaire (0 %), et légèrement meilleure en présence de gneiss et de diorite (< 50 % et 50 % respectivement). L'adhésivité traduit l'aptitude de l'eau à dégrader l'interface liant/granat. Les gravillons de calcaire ont plus d'affinité pour l'eau que pour le liant, d'où le mauvais résultat en adhésivité. Il faut noter que dans l'essai, les gravillons ont été au préalable lavés et séchés. Les fractions fines n'interviennent donc pas dans le processus d'enrobage et de désenrobage. Cette « hydrophilie » du calcaire avait été observée lors des essais de mouillage. En effet, l'angle de contact eau/calcaire poli est plus faible que les angles eau/gneiss poli et eau/diorite polie (cf. Tableau V.1). Les résultats montrent aussi qu'un bon enrobage n'induit pas une résistance au désenrobage, d'après les valeurs d'enrobage et d'adhésivité obtenues en présence du gneiss et de la

diorite. Bien que l'émulsion colle bien à la surface, l'eau va s'introduire à l'interface liant/substrat, conduisant à l'abaissement de l'énergie de surface du substrat. Ce mécanisme est d'ailleurs connu dans la littérature pour expliquer le désenrobage des matériaux bitumineux [152]. Le phénomène, déjà décrit pour le calcaire, peut se produire chez le gneiss et la diorite, mais de manière moins importante.

Les essais de mouillage et d'adhésion avec l'émulsion E2 ont montré que le travail d'adhésion émulsion/calcaire est élevé et que l'angle de contact et la tension interfaciale émulsion/calcaire est faible. Les résultats de mouillage et les résultats empiriques ne sont pas incompatibles. En effet, l'émulsion montre une bonne aptitude au mouillage et une bonne stabilité d'adhésion à court terme (travail d'adhésion élevé) sur le calcaire, mais peut mal enrober ce même substrat en présence de fractions granulaires de différents diamètres. Le calcaire montre une forte sensibilité à l'effet conjugué de la surface spécifique et de l'eau. A l'inverse, le travail d'adhésion émulsion E2/gneiss et émulsion E2/diorite est plus faible que le travail émulsion E2/calcaire. Le gneiss et la diorite semblent moins sensibles à l'effet de l'eau à l'interface émulsion/substrat et présentent de meilleurs résultats en adhésivité.

La tendance observée en adhésivité avec l'émulsion E2 est également vérifiée avec les autres émulsions (cf. Tableau VI.1 et Tableau VI.3) : le calcaire est à chaque fois désenrobé. L'effet conjugué de la surface spécifique des granulats et de l'eau peut expliquer le comportement à l'adhésivité de toutes les émulsions en présence de calcaire. Les résultats d'adhésivité avec le gneiss et la diorite sont meilleurs que ceux obtenus avec le calcaire, exception faite pour le système émulsion E3/gneiss, où le résultat est identique (< 50 %). Cela confirme que le gneiss et la diorite sont moins sensibles à la présence d'eau que le calcaire.

Enfin, il est intéressant de montrer que le gneiss et la diorite présentent des résultats semblables en termes de mouillage, de travail d'adhésion, d'enrobage (avec l'émulsion E2) et d'indice de rupture IREC, bien que les résultats diffèrent quelque peu en adhésivité et qu'ils n'ont pas la même réactivité en milieu acide (cf. chapitre IV). Les deux matériaux ont des charges de surface assez proches (cf. Figure IV.16), ce qui justifie le même comportement à la rupture observé à l'essai IREC (cf. chapitre IV). De plus, ils possèdent des énergies de surface équivalentes (cf. Figure V.3), ce qui peut expliquer les similitudes des travaux d'adhésion et d'angles de contact pour une émulsion donnée. Les propriétés superficielles du gneiss et de la diorite permettent donc d'interpréter quelques résultats empiriques.

Conclusions du chapitre VI

Les essais employés pour caractériser l'interface émulsion/substrat ont été comparés à ceux pratiqués dans le domaine routier pour qualifier l'enrobage et l'adhésivité. Les principaux résultats sont les suivants :

- ❖ il existe une corrélation entre les essais d'enrobage et les essais d'indice de rupture. Les fines calcaires sont moins promptes à être enrobées en raison de l'action de l'eau à l'interface, provoquant un effet d'exsudation observé à la fois en essai de consistance et en essai IREC. L'effet de l'eau de l'émulsion est probablement une des causes d'un indice de rupture élevé, en plus de la dissolution des fines et de l'incompatibilité électrostatique entre les charges des fines et les charges de l'émulsifiant,
- ❖ le gneiss et la diorite présentent des comportements assez similaires, tant sur les essais dits « scientifiques » que sur les essais empiriques, sauf en remontée de pH et en adhésivité. Les phénomènes superficiels (charge de surface, énergie de surface) peuvent expliquer ces ressemblances,
- ❖ un bon enrobage n'implique pas une bonne adhésivité. En effet, si le substrat possède une meilleure affinité pour l'eau que pour le liant résiduel, l'eau va s'infiltrer à l'interface et provoquer le désenrobage du liant. D'autres facteurs, tels que la rugosité, peuvent également justifier cette conclusion,
- ❖ il semble difficile de corréler les essais de mouillage aux essais d'adhésivité et de consistance. En effet, d'après les essais d'angles de contact, un meilleur mouillage et un plus fort travail d'adhésion ont été obtenus en présence de calcaire. Cependant, en travaillant avec différentes fractions granulaires, l'effet conjugué de la surface spécifique et de l'eau a tendance à défavoriser l'adhésion à long terme.

Conclusions générales, perspectives et apports de la thèse pour l'Entreprise CHARIER

Conclusions générales

Le but de cette thèse était de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors du contact émulsion de bitume/substrat minéral en vue de maîtriser la fabrication de matériaux à l'émulsion.

Ce travail a d'abord consisté à proposer et appliquer une méthode de formulation des Bétons Bitumineux à l'Emulsion (BBE), enrobés pour couche de roulement. Il a fallu dans un premier temps trouver les meilleurs paramètres sur l'émulsion, lui permettant d'être compatible avec des granulats neufs et des agrégats d'enrobés recyclés. La courbe granulométrique et les paramètres liés au mélange (teneurs en liant résiduel et eau totale) ont ensuite été fixés à partir d'essais de laboratoire. Dans un second temps, les BBE ont été fabriqués dans un malaxeur de laboratoire et les paramètres liés aux mélanges ont été réajustés. Dans un troisième temps, l'aspect des mélanges fabriqués dans un malaxeur grande capacité a été évaluée ainsi que les propriétés mécaniques (pourcentage de vides, tenue à l'eau et rigidité). Les résultats ont montré que les BBE avec et sans agrégats possèdent une bonne compacité et une bonne résistance à l'eau. La rigidité de ces matériaux est satisfaisante, les matériaux avec une forte quantité en agrégats présentant une rigidité plus importante. Enfin, à partir de l'étude menée en laboratoire, un chantier expérimental de BBE a été réalisé, puis les propriétés mécaniques de ce BBE ont été suivies au cours du temps. Quinze mois après la fabrication du matériau, la rigidité du matériau est satisfaisante au regard du pourcentage de vides en place. Cette étude de formulation a permis de rendre compte de l'effet d'échelle sur les propriétés finales d'un enrobé, mais a surtout mis en évidence la nécessité de répondre de manière rationnelle aux problématiques de l'interface émulsion de bitume/substrat minéral. La compréhension des phénomènes macroscopiques à l'interface émulsion/substrat passe par une analyse au niveau microscopique des interactions à cette interface.

La seconde partie de ce travail s'est donc concentrée sur l'étude plus « rationnelle » de l'interface émulsion de bitume/substrat minéral. Cette étude s'est articulée autour de trois axes : la réactivité chimique du substrat en milieu acide, les interactions émulsifiant/substrat et le contact émulsion/substrat d'un point de vue thermodynamique.

Concernant le premier axe, des essais de remontée de pH ont été réalisés en milieu acide sur des granulats de nature pétrographique différente : un granulat de type gneiss, un granulat de type diorite et un granulat de type calcaire. Les espèces relarguées par les granulats dans la phase acide ont été analysées au cours du temps au moyen de la spectroscopie d'émission atomique. Les résultats ont indiqué une faible réactivité du gneiss et des agrégats d'enrobés et une forte réactivité de la diorite et du calcaire. L'étude cinétique du relargage des éléments a montré que le calcium était l'espèce majoritairement retrouvée en solution chez la diorite et le calcaire. Dans le cas du

gneiss, le calcium était également relargué, mais d'autres espèces telles que le fer, l'aluminium ou le potassium étaient présents. Ces résultats montrent qu'un mécanisme de dissolution se produit entre les granulats et l'acide de l'émulsion. Afin de vérifier si la dissolution a modifié la structure et la surface des granulats, les granulats récupérés après essais de remontée de pH ont été observés en microscopie électronique à balayage (MEB) et ont été analysés en diffractions des rayons X (DRX). Ces analyses ont indiqué que le contact avec l'acide de l'émulsion n'induisait pas de changements morphologiques et structuraux à l'échelle du temps de l'essai de remontée de pH (120 minutes). En revanche, des fissurations et des dissolutions de minéraux ont été constatées sur des lames minérales lors du contact avec de l'acide concentré pendant une période plus longue (36 heures).

Dans le second axe, des essais de mobilité électrophorétique par zétamétrie ont été réalisés sur des granulats dans l'eau et en phase aqueuse d'émulsion afin de rendre compte des interactions émulsifiant/substrat minéral. Les essais de zétamétrie ont montré que les charges de surface du gneiss et de la diorite étaient globalement négatives sur toute la gamme de pH balayée (2-12). Le calcaire a une charge de surface positive sur l'échelle de pH 8-12, mais il a été impossible de mesurer le potentiel zêta du calcaire à pH inférieur en raison de la dissolution du calcaire. D'ailleurs, le point isoélectrique du calcaire est plus élevé que celui du gneiss et de la diorite (environ 2). Il a été remarqué que les charges de surface des granulats étaient toutes positives en présence d'émulsifiant cationique de diamine et de polyamine, avec une valeur de potentiel zêta avoisinant celle de l'émulsifiant seul. Cela signifierait que les émulsifiants à base de diamine et de polyamine imposent leur charge en solution. En présence d'émulsifiant de type ammonium quaternaire, la charge de surface des granulats est positive, mais le potentiel zêta est en valeur absolue légèrement inférieur à celui de l'émulsifiant. L'ammonium quaternaire recouvre donc les granulats, mais sans imposer sa charge de surface. Des calculs de recouvrement ont montré que la surface potentiellement occupée par les molécules d'émulsifiant était beaucoup plus grande que celle offerte par les granulats. La charge de surface observée en présence d'émulsifiant reste fortement influencée par ces émulsifiants. Il est donc difficile de conclure quant à une adsorption effective au travers de ces essais.

Les essais empiriques de rupture d'émulsion ont pu être reliés aux essais de remontée de pH et de zétamétrie. En effet, les résultats obtenus montrent une différence de comportement vis-à-vis de la rupture entre d'un côté le gneiss et la diorite et de l'autre côté le calcaire.

Dans le troisième axe qui concerne l'étude thermodynamique de l'interface émulsion de bitume/substrat minéral, des essais d'angles de contact ont été effectués pour différentes émulsions (E1, E2 et E3), différents substrats (gneiss, diorite, calcaire et quartzite) et pour différents états de surface (poli, scié). Il a été constaté que les énergies de surface du gneiss et de la diorite polis sont du même ordre de grandeur, alors que celle du calcaire et du quartzite au même état de surface sont plus élevées. Les composantes dispersives et polaires des émulsions E2 et E3 sont équivalentes. Les travaux d'adhésion ont été estimés selon deux méthodes. La première a consisté à calculer les

travaux à partir des composantes dispersives et polaires des émulsions et des substrats. Pour la seconde méthode, des angles de contact émulsion/substrat poli ont été mesurés et les travaux d'adhésion ont été calculés à partir de l'équation de Dupré dépendant des tensions superficielles des émulsions et des angles de contact. Les travaux d'adhésion calculés selon la seconde méthode sont globalement plus faibles que dans la première méthode. Néanmoins, les deux modalités donnent les mêmes tendances : les systèmes émulsion/quartzite et le système émulsion/calcaire ont les travaux d'adhésion les plus élevés. D'après les essais, le travail d'adhésion varie en même temps que la composante polaire des substrats. Les essais d'angles de contact ont d'ailleurs montré que les angles de contact émulsion/calcaire étaient plus faibles que les angles émulsion/gneiss et émulsion/diorite. Il a été constaté que les angles de contact émulsion/substrat scié sont plus faibles que les angles émulsion/substrat poli. Ces résultats prouvent que la rugosité favorise le mouillage des émulsions. Il est également suggéré que cette rugosité favorise l'adsorption des émulsifiants et des espèces polaires du bitume. Le comportement d'une goutte d'émulsion varie en fonction du temps : la goutte forme au départ une calotte sphérique, puis s'aplatit au cours du temps. Ce phénomène est lié à l'évaporation de l'eau, mais aussi à l'imprégnation de l'émulsion dans le cas des substrats sciés.

L'ensemble des essais de réactivité chimique, de mobilité électrophorétique, de mouillage et d'adhésion a été comparé aux essais empiriques caractérisant la rupture, l'enrobage et l'adhésivité d'émulsion sur un substrat. Des similitudes entre les essais de consistance et les essais de rupture ont été mis en évidence. Les essais pratiques ont souligné l'importance de l'effet de l'eau de l'émulsion ou d'apport ainsi que la surface spécifique des granulats sur l'aspect visuel des mélanges. Cela a été particulièrement le cas pour le calcaire. En effet, ce substrat minéral présente de meilleures propriétés d'adhésion et de mouillage vis-à-vis des émulsions et va être perturbé par la présence d'eau, conduisant à des résultats faibles en enrobage et en adhésivité.

Perspectives

Bien que les travaux menés aient permis de répondre à certaines questions, quelques points demeurent non résolus et pourraient être étudiés dans le cadre de la poursuite de ce travail.

Les essais de zétamétrie n'ont pas permis de mettre clairement en évidence le phénomène d'adsorption des émulsifiants à la surface des minéraux. Une réflexion est à mener sur la prédominance des molécules d'émulsifiant autour de la surface minérale. Il peut être envisagé de diminuer grandement la concentration en émulsifiant pour observer la valeur du potentiel zêta des granulats. Cependant, la concentration en émulsifiant doit rester au-delà de sa concentration micellaire critique (CMC) pour être détecté par le laser.

Il semble que l'ajout de NaCl dans la phase aqueuse de polyamine a eu un effet sur la double couche ionique. Il pourrait être envisagé de travailler à des concentrations inférieures en NaCl (10^{-3} M) afin d'observer à la fois l'évolution du potentiel zêta de la phase aqueuse de polyamine seule et le potentiel zêta des granulats en présence de cette même phase aqueuse.

Au regard de la bibliographie, d'autres techniques pourraient être utilisées pour mettre en

évidence ce phénomène d'adsorption d'émulsifiants cationiques à la surface minérale, comme la calorimétrie, la fluorescence ou encore la diffusion de neutrons aux petits angles [71]. Il faut insister que l'intérêt de la démarche n'est pas de déterminer les isothermes d'adsorption mais de se mettre directement dans les conditions expérimentales d'utilisation des émulsifiants, c'est-à-dire à des concentrations supérieures à la CMC.

Enfin, les essais de zétamétrie et de mouillage n'ont pas permis de différencier les émulsions utilisées dans cette étude. Cela est probablement dû au fait que les émulsifiants sont chimiquement proches. Il serait intéressant d'employer des émulsifiants de nature chimique différente, comme des amido-amines ou des imidazolines.

Les essais de mouillage émulsion/substrat scié ont davantage concerné des angles de contact apparents. Dans le cadre de cette thèse, un seul essai d'angle d'avancée et de reculée a pu être effectué. Il serait intéressant de réaliser un nombre suffisant d'essais afin de rendre compte de l'influence de la rugosité sur le mouillage.

Les essais concernant les émulsions ont été réalisés pour un seul type de bitume, en l'occurrence un bitume paraffinique faiblement acide. Pour compléter l'étude, il serait pertinent d'employer un bitume naphénique, plus acide qu'un bitume paraffinique, afin d'observer l'influence de la nature chimique du bitume sur le mouillage et l'adhésion. Il est vrai que dans les travaux réalisés, l'effet bitume n'a pas été décorrélié de l'effet émulsifiant.

Les essais de consistance ont été réalisés pour une seule teneur en eau totale. Il serait intéressant de reproduire ces essais à plusieurs teneurs en eau afin d'observer l'évolution de l'aspect et de l'enrobage des mélanges, en particulier des mélanges de calcaire.

L'étude de formulation a été menée pour un matériau routier utilisé en couche de roulement. Il pourrait être envisagé d'appliquer la méthode de formulation proposée pour un matériau employé en couche de base, comme la grave-émulsion (GE).

Apports de la thèse pour l'Entreprise CHARIER

La thèse a pu apporter quelques éclaircissements tant sur les granulats de gneiss, matériaux fournis par l'Entreprise CHARIER, que sur les émulsions et les mélanges. Ces points sont répertoriés ci-dessous.

Apports sur la connaissance des granulats de gneiss et sur leur comportement

Pour l'Entreprise, la caractérisation faite sur les granulats au moyen de la diffraction des rayons X, de la spectroscopie d'émission atomique et des essais de réactivité en milieu acide a permis de mieux connaître le matériau. Il est établi que le gneiss est peu réactif en milieu acide et que sa charge de surface est négative sur une gamme de pH de 2 à 12. Dans les essais de formulation, la rupture de l'émulsion a été observée sur les granulats de gneiss, alors que la remontée de pH de l'émulsion est faible. Cette rupture était plus rapide lors des essais à échelle

intermédiaire et à grande échelle. En plus des paramètres liés au procédé, l'attraction électrostatique des émulsifiants sur les granulats influe sur la rupture. Les molécules d'émulsifiant « délaissent » les gouttelettes de bitume pour migrer vers les granulats, d'où la coalescence. Les indices de rupture trouvés en présence de gneiss sont faibles en raison de l'attraction électrostatique entre les fines de gneiss chargées négativement au pH de l'émulsion et l'émulsifiant chargé positivement. Dans le cas du calcaire, il pourrait se produire une réaction acido-basique entre l'émulsion et les fines, conduisant à une dissolution de ces fines. L'eau joue également un rôle dans les résultats d'IREC pour le calcaire.

En somme, la rupture des émulsions sur les granulats de gneiss peut être expliquée « scientifiquement » et corrélée avec les phénomènes macroscopiques observés.

D'après les essais d'angles de contact réalisés, le gneiss poli présente l'énergie de surface la plus faible parmi les substrats étudiés ; ce qui prédit d'ores et déjà un moins bon mouillage du gneiss par rapport aux autres substrats. Les essais sur liquide de référence et sur émulsion à l'état scié ont montré que l'angle de contact apparent est plus faible. Cela signifie que la rugosité améliore le mouillage des granulats de gneiss. Les granulats réels sont mouillables vis-à-vis des émulsions de bitume. Le travail d'adhésion est satisfaisant, même si les valeurs obtenues par calcul ou par mesure d'angle de contact sont inférieures à celles trouvées avec la diorite, le calcaire ou le quartzite. En revanche, les valeurs de tension interfaciale obtenues par calcul ou par mesure d'angles de contact ne permettent pas de dégager des tendances d'affinité d'émulsion vis-à-vis d'un substrat.

Il a été remarqué lors des essais de consistance (à une teneur en eau totale fixée) que le gneiss était le matériau le mieux enrobé avec l'émulsion de polyamine. Lors de l'étude de formulation, il a été remarqué que l'enrobage des BBE était satisfaisant, bien que les granulats les plus gros présentaient des défauts d'enrobage. Cela est lié au fait que les éléments les plus fins (ayant une surface spécifique plus élevée) mobilisent l'émulsion. Il reste donc moins d'émulsion « disponible » pour l'enrobage des gros grains. L'avantage des essais d'angles de contact est qu'ils ont été réalisés sur des lames minérales planes et polies. Le paramètre surface spécifique n'entre donc pas en compte dans les résultats. Néanmoins, ce paramètre est à considérer dans les essais de consistance. Les résultats d'angles de contact laissent penser que le calcaire est le matériau pour lequel l'émulsion s'étalera le mieux. Mais c'est le gneiss qui présente le meilleur enrobage. Deux interprétations peuvent être faites :

- ❖ la surface spécifique a joué un rôle dans les résultats : les fines calcaires ont mobilisé plus d'émulsion que les fillers de gneiss et de diorite, menant à un enrobage moindre,
- ❖ il ne suffit pas d'avoir une énergie de surface élevée et un travail d'adhésion élevé. Il faut aussi que la tension interfaciale émulsion/substrat soit basse et que l'affinité émulsion/substrat soit plus forte que l'affinité eau/substrat.

Apport sur l'émulsion

D'après les résultats obtenus, il est difficile de fournir une conclusion définitive quant à un classement d'émulsion en termes de rupture ou de mouillage. Ces quelques points peuvent néanmoins être dégagés :

- ❖ en zétamétrie, la charge de surface des granulats est la plus élevée en présence d'émulsifiant diamine à pH acide,
- ❖ la diamine et de la polyamine imposent leur charge de surface aux granulats, ce que ne fait pas l'émulsifiant à base d'ammonium quaternaire,
- ❖ dans le cas du gneiss et de la diorite, la rupture d'émulsion est plus rapide avec l'émulsion à base d'ammonium quaternaire,
- ❖ en essais de tensiométrie, les tensions superficielles des émulsions à base de polyamine et d'ammonium quaternaire sont identiques, alors que celle de l'émulsion à base de diamine est plus faible. Cependant, les répartitions des composantes polaires et dispersives sont proches,
- ❖ l'effet du changement d'émulsifiant sur les angles de contact émulsion/substrat n'est pas clairement établi. En revanche, les travaux d'adhésion calculés et déterminés à partir des mesures d'angles de contact sont plus élevés en présence d'émulsion à base de polyamine et d'ammonium quaternaire,
- ❖ la consistance des mélanges fabriqués avec l'émulsion à base de polyamine est satisfaisante.

Apport sur la formulation d'enrobés

Une méthode de formulation a été proposée pour des matériaux contenant ou non des agrégats d'enrobés. La méthode choisie n'est pas forcément nouvelle au vu des pratiques existantes, mais elle a au moins mis en exergue l'effet du changement d'échelle et a permis de se questionner sur les mécanismes se produisant lors du contact émulsion/substrat. La méthode est transposable pour d'autres émulsions et pour d'autres granulats de l'Entreprise CHARIER. De meilleures connaissances technique et scientifique ont été acquises pour la fabrication de BBE. Il est possible de fabriquer d'autres matériaux pour d'autres applications routières (GE par exemple).

Références bibliographiques

- [1] B. Eckmann, Emulsions de bitume pour enrobés à froid : les réflexions issues du projet européen Optel, 3ème Congrès mondial de l'émulsion, Lyon, **2002**.
- [2] J.-F. Corté, H. Di Benedetto, Matériaux routiers bitumineux, tome 1, Editions Lavoisier, **2004**.
- [3] European Asphalt Pavement Association (EAPA), Asphalt in figures 2011, **2012**.
- [4] P. Becher, Emulsions theory and practice, 2nd edition, Reinhold Publ. Corp. Chapman & Hall, New York London, **1965**.
- [5] Syndicat Français des Emulsions Routières de bitume (SFERB), Les émulsions de bitume - généralités, applications, Editions Revue Générale des Routes et des Aérodrômes (RGRA), **2006**.
- [6] L. El Bèze, Recyclage à chaud des agrégats d'enrobés bitumineux : identification de traceurs d'homogénéité du mélange entre bitume vieilli et bitume neuf d'apport, thèse de l'Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, **2008**.
- [7] NF EN 1426, Bitumes et liants bitumineux - Détermination de la pénétrabilité à l'aiguille, Collection AFNOR, **2007**.
- [8] NF EN 1427, Bitumes et liants bitumineux - Détermination du point de ramollissement - Méthode Bille et Anneau, Collection AFNOR, **2007**.
- [9] NF T66-066, Liants hydrocarbonés - Détermination de l'indice d'acide d'un bitume - Méthode potentiométrique, Collection AFNOR, **2004**.
- [10] F. Durrieu, Contribution à l'étude de la tensio-activité cationique des bitumes routiers, rapport de recherche LPC n°66, Editions Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, **1977**.
- [11] D. Lesueur, The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification, *Advances in Colloid and Interface Science* **2009**, 145 (1–2), 42–82.
- [12] G. L. Baumgardner, Asphalt emulsion manufacturing today and tomorrow, *Asphalt Emulsion Technology* **2006**, 16–25.
- [13] A. D. James, Phosphoric acid in emulsions, présentation, **2008**.
- [14] C. Larpent, Tensioactifs, n°K 342, Editions techniques de l'ingénieur, **1995**.
- [15] Cours de chimie organique, minérale et structurale, <http://www.ac-nancy-metz.fr/enseign/Physique/chim/jumber/default.htm>.
- [16] HMDB: Showing metabocard for 1,3-Diaminopropane (HMDB00002), <http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB00002>.
- [17] J.-P. Gingras, P. A. Tanguy, S. Mariotti, P. Chaverot, Effect of process parameters on bitumen emulsions, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2005**, 44 (9), 979–986.
- [18] A. James, Overview of asphalt emulsion, *Transport Research Circular Number E-C102, Asphalt Emulsion Technology* **2006**, 1–15.
- [19] B. Simaillaud, M. Mazé, B. Brûlé, J. J. Potti, Caractérisation de l'interface bitume/eau par la mesure de la tension interfaciale, *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées* **2001**, 234, 3–15.
- [20] P. Verlhac, K. Van Nieuwenhuyze, F. Verzaro, A. Cagna, C. Boinon, Mesures de la tension interfaciale des bitumes à haute température avec un tensiomètre à goutte, *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées* **2001**, 235, 3–17.
- [21] M. Salou, B. Siffert, A. Jada, Interfacial characteristics of petroleum bitumens in contact with acid water, *Fuel* **1998**, 77 (4), 343–346.
- [22] A. Jada, C. Florentin, S. Mariotti, Study of the electrical properties of cationic bitumen emulsions by microelectrophoresis, *Advances in Colloid and Interface Science* **2004**, 108–109, 127–132.

- [23] J. D. McLean, P. K. Kilpatrick, Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane–Toluene Mixtures on Stability of Water-in-Oil Emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, *196* (1), 23–34.
- [24] M. F. Ali, M. H. Alqam, The role of asphaltenes, resins and other solids in the stabilization of water in oil emulsions and its effects on oil production in Saudi oil fields, *Fuel* **2000**, *79* (11), 1309–1316.
- [25] M.-H. Ese, L. Galet, D. Clausse, J. Sjöblom, Properties of Langmuir Surface and Interfacial Films Built up by Asphaltenes and Resins: Influence of Chemical Demulsifiers, *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *220* (2), 293–301.
- [26] D. Daniel-David, I. Pezron, C. Dalmazzone, C. Noïk, D. Clausse, L. Komunjer, Elastic properties of crude oil/water interface in presence of polymeric emulsion breakers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, *270–271*, 257–262.
- [27] J.-P. Serfass, Enrobés à l'émulsion - Particularités et nouvelle méthode d'étude, *Revue Générale des Routes et des Aéroports* **2002**, *808*, 66–71.
- [28] NF EN 13108-8, Mélanges bitumineux - Spécifications des matériaux - Partie 8 : agrégats d'enrobés, Collection AFNOR, **2006**.
- [29] J.-P. Serfass, Recyclage et retraitement en place des matériaux de chaussée, n°C 5622, Editions techniques de l'ingénieur, **2009**.
- [30] J.-P. Serfass, Recyclage en centrale des matériaux de chaussée, n°C 5620, Editions techniques de l'ingénieur, **2008**.
- [31] A. Hanz, Z. Arega, H. Bahia, Advanced methods for quantifying emulsion setting and adhesion to aggregates, 4th International Symposium on Asphalt Emulsion Technology, Asphalt Emulsion Manufacturers Association, Arlington, **2008**.
- [32] R. J. M. Tausk, J. A. N. Scott, W. J. M. Stassen, W. C. Vonk, Colloid chemical studies on bitumen-in-water emulsions - part IV: On the setting mechanisms of cationic emulsions in contact with mineral aggregate, *Colloids and Surfaces* **1981**, *3* (1), 13–36.
- [33] J. Philip, J. E. Poirier, J. Bibette, F. Leal-Calderon, Gelation and coarsening in dispersions of highly viscous droplets, *Langmuir* **2001**, *17* (12), 3545–3552.
- [34] J. Legrand, M. Chamerois, F. Placin, J. E. Poirier, J. Bibette, F. Leal-Calderon, Solid colloidal particles inducing coalescence in bitumen-in-water emulsions, *Langmuir* **2005**, *21* (1), 64–70.
- [35] L. Bonakdar, J. Philip, P. Bardusco, J. Petkov, J. J. Potti, P. Méléard, F. Leal-Calderon, Rupturing of bitumen-in-water emulsions: experimental evidence for viscous sintering phenomena, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, *176* (2–3), 185–194.
- [36] P. Zannis, Recherche d'un test d'appréciation du phénomène de rupture-murissement des émulsions de bitume, thèse de l'Université Bordeaux 1, **1992**.
- [37] P. Chifflet, Contribution à l'étude de l'influence de la nature du bitume sur la rupture des émulsions cationiques bitumineuses, thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1, **1993**.
- [38] B. Yazgan, A new testing protocol for seal coat (chip seal) aggregate-binder compatibility, mémoire de Master de l'Université du Texas Tech, **2003**.
- [39] Z. Zizi, D. Oulahna, A. Benhassaine, A. Sainton, D. Bourdrel, M. Pelon, Le système "émulsion - solides divisés siliceux" - La rupture physique de l'émulsion, *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées* **1997**, *207*, 5–12.
- [40] NF EN 13075-1, Bitumes et liants bitumineux - Détermination du comportement à la rupture - Partie 1 : détermination de l'indice de rupture des émulsions cationiques de bitume, méthode des fines minérales, Collection AFNOR, **2009**.
- [41] C. Such, F. Durrieu, G. Ramond, P. Zannis, M. Ullman, P. Bothorel, Caractérisation des émulsions de bitume pour enduits superficiels-Le temps de rupture-mûrissement-test du diapason, *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées* **1990**, *169*, 65–69.
- [42] A. Lamure, Adhésion et adhérence des matériaux, **2007**.
- [43] Une introduction aux processus sédimentaires, <http://www2.ulg.ac.be/geolsed/processus/processus.htm>.

- [44] L'altération des roches, <http://www.u-picardie.fr/beauchamp/mst/alter.htm>.
- [45] Propriétés chimiques de la silice ; cinétique d'ordre 1 : loi d'Arrhénius, <http://www.chimix.com/an8/sup/min43.htm>.
- [46] Y. Chen, S. L. Brantley, Temperature-and pH-dependence of albite dissolution rate at acid pH, *Chemical Geology* **1997**, *135* (3), 275–290.
- [47] G. Jozefaciuk, G. Bowanko, Effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals, *Clays and Clay minerals* **2002**, *50* (6), 771–783.
- [48] L. L. Stillings, S. L. Brantley, Feldspar dissolution at 25°C and pH 3: Reaction stoichiometry and the effect of cations, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1995**, *59* (8), 1483–1496.
- [49] Climat et surfaces continentales, <http://step.ipgp.fr/images/1/18/AG3.pdf>.
- [50] D. Lesueur, A. Le Roux, L. Odie, C. Leroux, C. Such, M. Druon, P. Touzé, M. Legret, F. Delfosse, J. J. Potti, Caractérisation de la réactivité de granulats routiers vis-à-vis d'émulsions de bitume - II. Echanges entre la phase aqueuse et la phase minérale : Analyse du comportement des granulats routiers dans les émulsions de bitume, *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées* **2003**, *246-47*, 19–34.
- [51] J. M. Velay, Simulation expérimentale de la dissolution photochimique d'aérosols terrigènes dans le nuage, thèse de l'Université Paris Diderot - Paris 7, **2006**.
- [52] W. Stumm, Reactivity at the mineral-water interface: dissolution and inhibition, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1997**, *120* (1–3), 143–166.
- [53] D. Tromans, J. A. Meech, Enhanced dissolution of minerals: Microtopography and mechanical activation, *Minerals Engineering* **1999**, *12* (6), 609–625.
- [54] H. H. Teng, Controls by saturation state on etch pit formation during calcite dissolution, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2004**, *68* (2), 253–262.
- [55] R. Hellmann, D. Daval, D. Tisserand, The dependence of albite feldspar dissolution kinetics on fluid saturation state at acid and basic pH: Progress towards a universal relation, *Comptes Rendus Geoscience* **2010**, *342* (7–8), 676–684.
- [56] H. Shindo, K. Shitagami, S. Kondo, A. Seo, Atomic force microscopic observation of directional layer growth and dissolution on surfaces of sulfate minerals, *Journal of Crystal Growth* **1999**, *198–199*, Part 1, 253–257.
- [57] J. W. Morse, R. S. Arvidson, The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals, *Earth-Science Reviews* **2002**, *58* (1–2), 51–84.
- [58] E. S. Chardon, F. R. Livens, D. J. Vaughan, Reactions of feldspar surfaces with aqueous solutions, *Earth-Science Reviews* **2006**, *78* (1–2), 1–26.
- [59] K. Pachana, P. Zuddas, P. Censi, Influence of pH and temperature on the early stage of mica alteration, *Applied Geochemistry* **2012**, *27* (9), 1738–1744.
- [60] Z. Yinian, I. Stober, K. Bucher, Gneiss-Water interaction and water evolution during the early stages of dissolution experiments at room temperature, *Chinese Journal of Geochemistry* **2003**, *22* (4), 302–312.
- [61] S. K. Yadav, G. J. Chakrapani, M. K. Gupta, An experimental study of dissolution kinetics of calcite, dolomite, leucogranite and gneiss in buffered solutions at temperature 25 and 5 C, *Environmental geology* **2008**, *53* (8), 1683–1694.
- [62] M. Malmström, S. Banwart, Biotite dissolution at 25°C: The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1997**, *61* (14), 2779–2799.
- [63] M. Bourrel, F. Verzaro, Contrôle de la rupture des émulsions de bitume dans les applications routières, *Revue Générale des Routes et des Aéroports* **1998**, *761*, 58–63.
- [64] L. Odie, C. Naudat, Y. Brosseaud, A. Béghin, F. Placin, B. Eckmann, F. Delfosse, Assessment of chemical reactivity and short term cohesion of cold reclaimed asphalt mixes, 4ème Congrès mondial de l'émulsion, Lyon, **2006**.
- [65] P. Blazy, E.-A. Jdid, Flottation : Mécanismes et réactifs, n°J 3 350, Editions techniques de l'ingénieur, **2000**.

- [66] C. Chairat, Etude expérimentale de la cinétique et des mécanismes d'altération de minéraux apatitiques: Application au comportement d'une céramique de confinement d'actinides mineurs, thèse de l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, **2005**.
- [67] H. Vanden Bossche, Devenir du phosphore apporté sur les sols et risques de contamination des eaux de surface. Cas des boues de stations d'épuration, thèse de l'Université de Rennes 1, **1999**.
- [68] S. Knani, Contribution à l'étude de la gustation des molécules sucrées à travers un processus d'adsorption. Modélisation par la physique statistique, thèse de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, **2007**.
- [69] M. Destriau, G. Dorthe, R. Ben-Aïm, Cinétique et dynamique chimiques, Editions Technip, **1981**.
- [70] B. Kumar, Effect of salinity on the interfacial tension of model and crude oil systems, thèse de l'Université de Calgary, **2012**.
- [71] R. Zhang, P. Somasundaran, Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces, *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, 123–126, 213–229.
- [72] A. Fan, P. Somasundaran, N. J. Turro, Adsorption of alkyltrimethylammonium bromides on negatively charged alumina, *Langmuir* **1997**, 13 (3), 506–510.
- [73] P. Somasundaran, L. Zhang, Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes, *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2006**, 52 (1–4), 198–212.
- [74] J.-M. Cases, J. Mielczarski, E. Mielczarska, L. J. Michot, F. Villiéras, F. Thomas, Ionic surfactants adsorption on heterogeneous surfaces, *Comptes Rendus Geoscience* **2002**, 334 (9), 675–688.
- [75] O. Opanassenko, L. Ovseyenko, I. Zhavrid, N. Chalkevitch, K. Ostrovskaya, Study of processes of adsorption interaction of cation surfactants with various types of minerals, 3ème Congrès mondial de l'émulsion, Lyon, **2002**.
- [76] M. Rodríguez-Valverde, M. Cabrerizo-Vílchez, A. Páez-Dueñas, R. Hidalgo-Álvarez, Kinetic model of bitumen emulsion breaking, 3ème Congrès mondial de l'émulsion, Lyon, **2002**.
- [77] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, M. Fermigier, C. Clanet, Gouttes, bulles, perles et ondes, Editions Belin, Paris, **2002**.
- [78] L. Sylla, Etude expérimentale et thermodynamique du procédé de démouillage appliqué aux semiconducteurs, thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, **2008**.
- [79] S. J. Pogorzelski, Z. Berezowski, P. Rochowski, J. Szurkowski, A novel methodology based on contact angle hysteresis approach for surface changes monitoring in model PMMA-Corega Tabs system, *Applied Surface Science* **2012**, 258 (8), 3652–3658.
- [80] S. M. Beatty, J. E. Smith, Fractional wettability and contact angle dynamics in burned water repellent soils, *Journal of Hydrology* **2010**, 391 (1–2), 97–108.
- [81] D. Quéré, Lois du mouillage et de l'imprégnation, n°J 2140, Editions techniques de l'ingénieur, **2003**.
- [82] J. Bico, U. Thiele, D. Quéré, Wetting of textured surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, 206 (1–3), 41–46.
- [83] L. Boulangé, F. Sterczynski, Study of interfacial interactions between bitumen and various aggregates used in road construction, *Journal of Adhesion Science and Technology* **2012**, 26 (1-3), 163–173.
- [84] M. Benali, Prédiction des interactions substrat/liant lors de la granulation: Etude expérimentale dans un mélangeur à fort taux de cisaillement, approches thermodynamiques par simulation moléculaire, thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse, **2006**.
- [85] NF P98-139, Enrobés hydrocarbonés - Couches de roulement: bétons bitumineux à froid - Définition - Classification - Caractéristiques - Fabrication - Mise en oeuvre, Collection AFNOR, **1994**.

- [86] XP P98-121, Assises de chaussées - Graves-émulsion - Définition - Classification - Caractéristiques - Fabrication - Mise en oeuvre, Collection AFNOR, **2005**.
- [87] NF EN 12273, Matériaux bitumineux coulés à froid - Spécifications, Collection AFNOR, **2008**.
- [88] NF EN 12271, Enduits superficiels - Spécifications, Collection AFNOR, **2007**.
- [89] L. Wendling, V. Gaudefroy, L. Odie, J.-C. Fabre, J.-P. Serfass, C. De La Roche, A French experimental worksite to assess in situ cold bituminous mixtures behaviour, 11th International Conference on Asphalt Pavements, Nagoya, **2010**.
- [90] B. Mahé de la Villeglé, Method of preparing coated materials for road surfaces by double coating, brevet n°EP0552574, **1996**.
- [91] A. Clarac, Procédé d'obtention à froid d'enrobés denses bitumineux et dispositif pour la mise en oeuvre de ce procédé, brevet n°EP0781887 A1, **1997**.
- [92] M. Duriez, Traité de matériaux de construction, Editions Dunod, **1950**.
- [93] CETE Méditerranée, Formation des Laboratoires départementaux - Matériaux de chaussées, présentation, **2010**.
- [94] J.-P. Serfass, Enrobés à l'émulsion : pour une nouvelle méthode d'étude, *Revue Générale des Routes et des Aérodrômes* **2002**, 808, 85–96.
- [95] J. Navaro, Cinétique de mélange des enrobés recyclés et influence sur les performances mécaniques, thèse de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers - ParisTech, **2011**.
- [96] NF EN 1097-6, Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats - Partie 6 : détermination de la masse volumique réelle et du coefficient d'absorption d'eau, Collection AFNOR, **2001**.
- [97] NF EN 1097-5, Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats - Partie 5 : détermination de la teneur en eau par séchage en étuve ventilée, Collection AFNOR, **2008**.
- [98] NF EN 933-9+A1, Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats - Partie 9 : qualification des fines - Essai au bleu de méthylène, Collection AFNOR, **2013**.
- [99] L. Odie, F. Le Cunff, C. Naudat, Réactivité physico-chimique d'un couple émulsion de bitume/granulats : Suivi du pH et dosage des éléments alcalins (Na, Ca, K et Mg) par spectrophotométrie d'absorption atomique à partir d'une solution d'extraction, projet de méthode d'essai n°77, Editions IFSTTAR, **2011**.
- [100] NF EN 1429, Bitumes et liants bitumineux - Détermination du résidu sur tamis des émulsions de bitume et détermination de la stabilité au stockage par tamisage, Collection AFNOR, **2009**.
- [101] NF EN 1428, Bitumes et liants bitumineux - Détermination de la teneur en eau dans les émulsions de bitume - Méthode de distillation azéotropique, Collection AFNOR, **2012**.
- [102] NF EN 12850, Bitumes et liants bitumineux - Détermination du pH des émulsions de bitume, Collection AFNOR, **2009**.
- [103] NF EN 12846-1, Bitumes et liants bitumineux - Détermination du temps d'écoulement à l'aide d'un viscosimètre à écoulement - Partie 1 : Emulsions de bitume, Collection AFNOR, **2011**.
- [104] J. C. Fabre, M. Liffraud, Essai d'enrobage et de consistance : Procédure d'optimisation d'un mélange à l'émulsion de bitume à partir d'une appréciation visuelle et de sa consistance, méthode d'essai n°74, Editions IFSTTAR, **2011**.
- [105] Centre d'Etudes et de Construction de Prototypes d'Angers (CECP), PCG3 mlpc®, notice d'utilisation, **2010**.
- [106] Y. Gabilly, Une application des mesures gammamétriques : le banc mobile, *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées* **1972**, 58, 63–66.
- [107] NF P98-251-4, Essais relatifs aux chaussées – Essais statiques sur mélanges hydrocarbonés – Partie 4 : essai Duriez aménagé sur mélanges hydrocarbonés à froid à l'émulsion de bitume, Collection AFNOR, **2004**.

- [108] NF EN 12697-26, Mélanges bitumineux - Méthodes d'essai pour mélange hydrocarboné à chaud - Partie 26 : module de rigidité, Collection AFNOR, **2012**.
- [109] L. Ziyani, V. Gaudefroy, V. Ferber, F. Hammoum, Impact of the introduction of reclaimed asphalt (RA) on the properties of cold mixes, 2nd International Symposium on Asphalt Pavement and Environment, Fortaleza, **2012**.
- [110] J.-M. Mermet, J. Frayret, H. Paucot, ICP-OES : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie optique, n°P2 719, Editions techniques de l'ingénieur, **2012**.
- [111] M. Vernet, G. Kuppusami, Mise en solution des matériaux avant analyse, n°PE 222, Editions techniques de l'ingénieur, **1993**.
- [112] NF ISO 14869-2, Qualité du sol - Mise en solution pour la détermination des teneurs élémentaires totales - Partie 2 : mise en solution par fusion alcaline, Collection AFNOR, **2002**.
- [113] P. Castillo-Cotrino, Contribution de l'adsorption de tensioactifs cationiques à la stabilité des émulsions de bitume et à leur hétérofloculation sur la quartzite, thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, **1989**.
- [114] J.-L. Trompette, Contribution de la calorimétrie à l'étude de l'interaction tensioactif cationique-solide divisé, thèse de l'Université Montpellier 2, **1995**.
- [115] F. Castagnini, Contribution à l'étude des mécanismes de contact émulsion de bitume-granulats : effets d'un traitement préalable des granulats, thèse de l'Université de Mulhouse, **2006**.
- [116] R. A. Mercado Ojeda, Alternatives de rupture d'une émulsion cationique par hétérofloculation ou par changement de pH, thèse de l'Université de Lorraine, **2012**.
- [117] O. Opanassenko, L. Dikhtievskaya, O. Gigalova, L. Ovseyenko, Impact of solubilization of oleophilic liquids on colloidal properties of alkyl imido-imidazolines, 3ème Congrès mondial de l'émulsion, Lyon, **2002**.
- [118] J. Wates, A. James, Zeta potential measurements of bitumen emulsions and road aggregates, 1er Congrès mondial de l'émulsion, Bordeaux, **1993**.
- [119] O. Cuisset, T. N. Lan, Le potentiel électrocinétique des argiles. Influence de la salinité, *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées* **1979**, 104, 15–20.
- [120] Malvern Instruments, Zetasizer Nano Series - Zeta Potential theory - Chapter 16, documentation technique.
- [121] L. Delavernhe, Étude multi-échelle de la réactivité des altérites lors du traitement à la chaux, thèse de l'Université de Nantes, **2011**.
- [122] Krüss, Software for Drop Shape Analysis DSA1 v1.92 for contact angle measurement systems - User Manual, documentation Krüss GmbH, **2006**.
- [123] B. Song, J. Springer, Determination of Interfacial Tension from the Profile of a Pendant Drop Using Computer-Aided Image Processing: 2. Experimental, *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, 184 (1), 77–91.
- [124] J.-L. Salager, Surfactifs en solution aqueuse, Cahier FIRP N° F201A, **1993**.
- [125] M. Koc, R. Bulut, Assessment of a sessile drop device and a new testing approach measuring contact angles on aggregates and asphalt binders, *Journal of Materials in Civil Engineering* **2014**, 26 (3), 391–398.
- [126] D. H. Kaelble, E. H. Cirlin, Dispersion and polar contributions to surface tension of poly (methylene oxide) and Na-treated polytetrafluoroethylene, *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* **1971**, 9 (2), 363–368.
- [127] S. Wu, Calculation of interfacial tension in polymer systems, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* **1971**, 34, 19–30.
- [128] B. Jańczuk, T. Białopiotrowicz, Surface free-energy components of liquids and low energy solids and contact angles, *Journal of Colloid and Interface Science* **1989**, 127 (1), 189–204.
- [129] K. Grundke, A. Augsburg, On the determination of the surface energetics of porous polymer materials, *Journal of Adhesion Science and Technology* **2000**, 14 (5), 765–775.

- [130] U. Isacson, A compilation of laboratory methods for studying stability of bitumen emulsions, *Materials and Structures* **1985**, 18 (3), 228–236.
- [131] D. Lesueur, S. Guédon-Dubied, A. Le Roux, L. Odie, C. Leroux, C. Such, J. J. Potti, J. F. Castilla, Caractérisation de la réactivité de granulats routiers vis-à-vis d'émulsions de bitume - I. Analyse pétrographique : Analyse du comportement des granulats routiers dans les émulsions de bitume, *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées* **2003**, 246-47, 5–18.
- [132] NF EN 13614, Bitumes et liants bitumineux - Détermination de l'adhésivité des émulsions de bitume par l'essai d'immersion dans l'eau, Collection AFNOR, **2011**.
- [133] V. Gaudefroy, L. Wendling, L. Odie, J. C. Fabre, C. De La Roche, P. Horny, V. Dubois, Laboratory characterization of cold mix treated with bitumen emulsion, 4th Eurasphalt and Eurobitume Congress, Copenhagen, **2008**.
- [134] E. H. Oelkers, J. Schott, Experimental study of anorthite dissolution and the relative mechanism of feldspar hydrolysis, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1995**, 59 (24), 5039–5053.
- [135] N. Harouiya, C. Chairat, S. J. Köhler, R. Gout, E. H. Oelkers, The dissolution kinetics and apparent solubility of natural apatite in closed reactors at temperatures from 5 to 50°C and pH from 1 to 6, *Chemical Geology* **2007**, 244 (3–4), 554–568.
- [136] S. S. Goldich, A study in rock-weathering, *The Journal of Geology* **1938**, 17–58.
- [137] P. Moulin, H. Roques, Zeta potential measurement of calcium carbonate, *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, 261 (1), 115–126.
- [138] R. C. Ribeiro, J. C. G. Correia, P. R. Seidl, The influence of different minerals on the mechanical resistance of asphalt mixtures, *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2009**, 65 (3–4), 171–174.
- [139] B. Rusch, Etude spectroscopique en conditions hydrodynamiques contrôlées du transfert des espèces organiques à l'interface minéral/solution, thèse de l'Université Henri Poincaré - Nancy 1, **2010**.
- [140] P. Diederich, Contribution à l'étude de l'influence des propriétés des fillers calcaires sur le comportement autoplaçant du béton, thèse de l'Université Toulouse III - Paul Sabatier, **2010**.
- [141] L. Ferrari, J. Kaufmann, F. Winnefeld, J. Plank, Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements, *Journal of Colloid and Interface Science* **2010**, 347 (1), 15–24.
- [142] R. Eriksson, J. Merta, J. B. Rosenholm, The calcite/water interface: I. Surface charge in indifferent electrolyte media and the influence of low-molecular-weight polyelectrolyte, *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, 313 (1), 184–193.
- [143] L. Ziyani, V. Gaudefroy, V. Ferber, D. Deneele, F. Hammoum, Chemical reactivity of mineral aggregates in aqueous solution: relationship with bitumen emulsion breaking, *Journal of Materials Science* **2014**, 49 (6), 2465–2476.
- [144] NF EN 13043, Granulats pour mélanges hydrocarbonés et pour enduits superficiels utilisés dans la construction des chaussées, aérodromes et d'autres zones de circulation, Collection AFNOR, **2003**.
- [145] NF P18-545, Granulats - Éléments de définition, conformité et codification, Collection AFNOR, **2011**.
- [146] Z. Zizi, Le système bitume - eau - solides minéraux - Comportement physique et chimique - Conséquences sur les propriétés mécaniques des enrobés, thèse de l'Université Montpellier 2, **1996**.
- [147] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, Chimie inorganique, Editions De Boeck Supérieur, **1996**.
- [148] M. A. Cruz Garcia, Caractérisation physico-chimique des phénomènes d'adhésion bitume-substrat minéral : approche expérimentale et théorique des procédés d'enrobage, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, **2006**.
- [149] F. Bauget, D. Langevin, R. Lenormand, Dynamic surface properties of asphaltenes and resins at the oil-air interface, *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, 239 (2), 501–508.

- [150] D. Lesueur, Propriétés superficielles et interfaciales des liants, présentation, **2005**.
- [151] M. A. Rodríguez-Valverde, P. Ramón-Torregrosa, A. Páez-Dueñas, M. A. Cabrerizo-Vílchez, R. Hidalgo-Álvarez, Imaging techniques applied to characterize bitumen and bituminous emulsions, *Advances in Colloid and Interface Science* **2008**, 136 (1–2), 93–108.
- [152] A. Hanz, H. Bahia, K. Kanitpong, H. Wen, Test method to determine aggregate/asphalt adhesion properties and potential moisture damage, rapport de recherche, **2007**.

Annexes

Annexe I – Extraction de liant bitumineux

L'extraction se pratique en présence d'un solvant organique, en l'occurrence ici le perchloroéthylène, pour lequel le liant est soluble. Les agrégats ont été chauffés à 40 °C toute une nuit, puis introduits dans une cocotte avec deux litres de perchloroéthylène et mis sous agitation. Dans ces conditions de chauffage, aucun vieillissement supplémentaire du liant n'est induit. La solution a été ensuite récupérée par filtration sous deux tamis de 1 et de 0,063 mm, puis centrifugée trois fois et enfin distillée dans un évaporateur rotatif (cf. Figure A.1).



Figure A.1 – Centrifugeuse (a) et évaporateur rotatif pour la distillation des liants (b).

Annexe II – Méthodes de caractérisation des liants

II.1. Pénétrabilité des liants

Pour la mesure de la pénétrabilité, les liants (bitume pur, liant extrait des agrégats d'enrobés et liants extraits des formules d'enrobés F1 et F2) ont été chauffés à 100 °C pendant une heure, puis coulés dans des pots métalliques. Les ensembles liant + pot ont été maintenus pendant une heure à une heure trente dans un bain d'eau thermostaté à 25 °C. En sortie de bain, les pots ont été placés sous un pénétromètre muni d'une aiguille normalisée dont la pointe mesure $0,15 \pm 0,01$ millimètre de diamètre. L'aiguille a été placée sur la surface du liant et une charge de 100 grammes a été appliquée sur cette aiguille pendant 5 secondes. La pénétrabilité correspond à la profondeur atteinte par l'aiguille sur ce laps de temps. La mesure de pénétrabilité a été réalisée avec trois aiguilles différentes et deux essais par aiguille.



Figure A.2 – Pénétrromètre.

II.2. Température de ramollissement des liants (TBA)

Pour la mesure de la TBA, les liants ont été chauffés à 100 °C pendant une heure, puis coulés dans des anneaux métalliques de $19,8 \pm 0,1$ millimètres de diamètre supérieur. Après refroidissement des anneaux à température ambiante pendant 30 minutes, la surface des anneaux a été arasée au moyen d'une spatule chauffée, puis les anneaux ont été mis sous enceinte à 5 °C pendant 5 minutes. En sortie d'enceinte, les anneaux ont été placés dans des porte-anneaux. L'ensemble a été introduit dans un bécher d'eau à 5 °C et laissé pendant 15 minutes. Des billes en acier inoxydable de 9,50 millimètres de diamètre ont été posées avec une pince sur les anneaux, puis le bécher contenant les anneaux, les porte-anneaux et les billes a été installé sur l'appareil de mesure. La température du bécher a été augmentée à raison de 5 °C/min. La TBA correspond à la température pour laquelle les billes ont atteint la plateforme supérieure du porte-anneaux, soit 50 millimètres sous le rebord supérieur des anneaux. L'essai a été reproduit deux fois avec deux anneaux différents.



Figure A.3 – Appareil de mesure de la TBA.

II.3. Teneur en asphaltènes des liants bitumineux

La teneur en asphaltènes d'un liant correspond à la différence entre la fraction du liant non soluble dans le n-heptane et la fraction non soluble dans le toluène. Une méthode interne de laboratoire a été utilisée pour déterminer cette teneur.

Dans le cas de la solubilisation dans le toluène, une masse P_1 de 2 à 3 grammes de liant est introduite dans un erlenmeyer. Du n-heptane est ajouté à raison de 30 ml par gramme de bitume. L'ensemble est agité magnétiquement et porté à reflux pendant 60 minutes. Le chauffage est arrêté pendant que le mélange continue à être agité pendant 15 minutes. L'ensemble est laissé à l'obscurité pendant 2 heures. Le contenu de l'erlenmeyer est filtré sous vide dans un creuset de masse P_2 . Le contenu du creuset est rincé avec 150 ml de n-heptane chaud, récupéré et séché à l'étude pendant 2 heures puis pesé (P_3).

La solubilisation du liant dans le toluène s'effectue de la même manière qu'avec le n-heptane, à quelques exceptions près :

- ❖ après introduction du liant de masse P'_1 dans l'erlenmeyer, 100 ml de toluène pur sont ajoutés,
- ❖ l'ébullition à reflux prend 20 minutes,
- ❖ l'ensemble est laissé refroidi pendant 5 à 10 minutes,
- ❖ le liant est filtré dans un creuset (de masse P'_2) avec 100 ml de toluène chaud.

La teneur en asphaltènes A s'exprime ainsi :

$$A = 100 \times \left(\frac{P_3 - P_2}{P_1} \right) - 100 \times \left(\frac{P'_3 - P'_2}{P'_1} \right) \quad \text{équation A.1}$$

L'essai est répété deux fois avec le n-heptane et le toluène.

II.4. Mise en évidence du vieillissement des liants par spectroscopie infrarouge

Pour la détermination des indices carbonyle (I_{CO}) et sulfoxyde (I_{SO}) des liants extraits, des essais de spectroscopie infrarouge ont été réalisés. Pour ce faire, un échantillon de liant à température ambiante a été prélevé à l'aide d'une spatule préalablement chauffée, puis l'échantillon a été posé sur une feuille de papier, elle-même posée sur une plaque chauffante. Une fois le liant devenu maniable, il a été étalé à l'aide de la spatule sur une lame de KBr. La lame a été montée sur un dispositif de serrage, puis l'ensemble a été introduit dans le spectroscope infrarouge. Les indices I_{CO} et I_{SO} ont été déterminés à partir des aires des pics correspondant aux liaisons carbonyle, sulfoxyde et aliphatiques, comme cela a été décrit dans le chapitre I. L'essai de spectroscopie infrarouge a été reproduit cinq fois pour chaque liant récupéré.

II.5. Caractérisation rhéologique des liants bitumineux

La veille de l'essai, le liant est chauffé à l'étuve à 140-150 °C pendant 2 heures. Le liant est ensuite coulé dans un moule à silastène usiné de telle sorte à obtenir un « diabolo ». Le moule est conservé au congélateur toute une nuit. Le jour de l'essai, le liant est démoulé puis installé dans le porte-échantillon de l'analyseur mécanique dynamique (cf. Figure A.4). Le liant subit des essais de traction-compression et des essais de cisaillement à des températures comprises entre -20 et 40 °C, et à des fréquences de 1 à 125 Hz.



Figure A.4 – Analyseur dynamique mécanique.

Thèse de Doctorat

Layella ZIYANI

Titre de thèse : Etude des phénomènes physico-chimiques à l'interface émulsion de bitume/substrat minéral – Application à la formulation de Bétons Bitumineux à l'Emulsion (BBE)

Title of thesis: Study of the physico-chemical phenomena occurring at the bitumen emulsion/mineral substrate interface – Application to the formulation of bitumen emulsion cold mixtures

Résumé

Cette thèse a contribué à mieux cerner les mécanismes à l'interface émulsion de bitume/substrat en vue de maîtriser la fabrication d'enrobés à l'émulsion. La première étape de ce travail a consisté à proposer et à mettre en œuvre une méthode de formulation de Bétons Bitumineux à l'Emulsion, utilisés en couche de roulement. Après une étude paramétrique sur l'émulsion, les constituants minéraux (granulats et/ou agrégats d'enrobés) et le mélange (teneurs en liant résiduel et eau totale), des matériaux à l'émulsion ont été fabriqués en laboratoire et sur site réel, notamment afin de rendre compte de l'influence du changement d'échelle. Les propriétés mécaniques des matériaux fabriqués ont été très satisfaisantes. Néanmoins, les résultats ont souligné l'intérêt d'adopter une démarche plus scientifique dans la caractérisation de l'interface émulsion de bitume/substrat. La seconde étape du travail a donc été l'étude de cette interface selon trois axes. Le premier axe concerne l'analyse du contact acide de l'émulsion/substrat via des essais de remontée de pH et de spectroscopie d'émission atomique. Ces tests ont permis de montrer des différences de réactivité chimique selon la nature pétrographique du granulats et de quantifier le relargage d'ions en milieu aqueux. Le second axe est focalisé sur la caractérisation de l'interaction émulsifiant/granulats par mesure de mobilité électrophorétique. Les résultats ont démontré le recouvrement d'émulsifiant sur le substrat minéral et une différence du recouvrement en surface selon la nature de l'émulsifiant. Le troisième axe est concentré sur la caractérisation du mouillage et de l'adhésion de l'émulsion sur le substrat au moyen d'essais d'angles de contact. Les essais réalisés ont mis en évidence l'influence de l'état de surface du substrat sur le mouillage, mais ne montrent pas clairement l'effet de la nature de l'émulsion sur ce mouillage. Enfin des essais empiriques de rupture, d'enrobage et d'adhésivité d'émulsion ont pu être comparés aux essais de remontée de pH, de mobilité électrophorétique et d'angles de contact.

Mots-clés

Emulsion de bitume, granulats, agrégats d'enrobés, formulation, réactivité chimique, adsorption d'émulsifiant, mouillage, adhésion.

Abstract

This PhD thesis contributed to better understand the mechanisms involved at the bitumen emulsion/mineral substrate interface with the aim of controlling the manufacture of bitumen emulsion cold mixtures. The first step of this work was to propose and to implement the pavement design of bitumen emulsion cold-mix wearing courses. After a parametric study involving the emulsion, the mineral components (aggregates and/or Reclaimed Asphalt Pavements) and the mix (residual binder content, total water content), cold mixtures were manufactured in laboratory and in worksite in order to stress the impact of scaling on the mixture properties. The mechanical characteristics of the mixtures were quite satisfactory. Meanwhile, the results pointed out the importance of adopting a more rigorous method to identify the bitumen emulsion/mineral substrate interface. The second step of this work was to study this interface at three levels. The first level concerns the analysis of the mineral substrate in contact with the acid from the emulsion using rise in pH tests and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). These trials allowed showing discrepancies in chemical reactivity due to the petrographic nature of the mineral substrate and quantifying the ion release in aqueous solution. The second level is focused on the characterisation of the interactions between emulsifier and aggregates using electrophoretic mobility studies. The results showed the emulsifier coverage onto the substrate and differences in substrate coverage as a function of the emulsifier type. The third level is dedicated to the characterisation of the bitumen emulsion wetting and adhesion onto the substrate using sessile drop tests. The experiments performed underlined the influence of the surface state of the substrate on wetting, but do not show clearly the effect of the nature of the emulsion on wetting. Finally, empirical tests used to characterise emulsion breaking, coating and adhesivity have been compared to rise in pH tests, electrophoretic mobility tests, and sessile drop tests.

Keywords

Bitumen emulsion, aggregates, Reclaimed Asphalt Pavements (RAP), design, chemical reactivity, emulsifier adsorption, wetting, adhesion.