

# Mécanismes de rupture des émulsions de bitume routier

Maurice Bourrel\* ingénieur, Francis Verzaro\* ingénieur

## Breaking mechanisms of asphalt emulsions for road construction

A modern technique for road asphalt paving consists in prior emulsification of asphalt in water and then in spreading the emulsion onto the road. A high self stability of the emulsion is looked for. However, the success of a road work depends heavily on the kinetics of emulsion destabilization upon using.

Very complex physico-chemical mechanisms operate during emulsion breaking through the contact with the mineral aggregates.

In this paper, we review the three main mechanisms of the breaking of cationic emulsions which are the most widely used for road paving :

- adsorption onto the mineral surface,
- pH increase due to the aggregate,
- water removal.

They are independently and quantitatively investigated, and their operability conditions are analyzed.

## Émulsions, bitume, route, tensioactifs cationiques

Emulsions, asphalt, road, cationic surfactants

La mise en œuvre du bitume pour les travaux routiers nécessite de le fluidifier pour le rendre manipulable. Trois méthodes sont utilisées :

- La dilution par des solvants qui s'évaporent après la mise en place. Cette technique est fortement remise en cause pour des questions de sauvegarde de l'environnement, même si des progrès importants ont été réalisés sur le choix des solvants. Elle est de moins en moins employée.
- Le chauffage, à des températures de l'ordre de 130 à 160 °C. C'est la technique la plus largement utilisée à l'heure actuelle. Elle nécessite cependant des moyens lourds de mise en œuvre puisque le bitume ou les enrobés doivent être maintenus à haute température jusqu'à leur arrivée sur le chantier. Le bitume

chaud provoque également des émissions de « fumées » dont l'impact sur l'environnement fait l'objet de questions.

• La mise en émulsion dans l'eau. Le bitume chauffé est mélangé en usine avec une solution aqueuse d'émulsifiant. L'émulsion à eau externe ainsi produite est très fluide et peut être facilement transportée et stockée à froid pendant plusieurs semaines voire plusieurs mois. Cette technique, qui a vu le jour il y a une quarantaine d'années, est en développement constant. A l'origine réalisées avec des tensioactifs anioniques et encore utilisées, particulièrement aux États-Unis, les émulsions de bitume pour applications routières font aujourd'hui principalement intervenir des tensioactifs cationiques et particulièrement des amines grasses en milieu aqueux acide.

Le cahier des charges de l'application exige en effet de pouvoir maîtriser la cinétique de rupture de l'émulsion sur les granulats minéraux, rupture qui doit conduire *in fine*, une fois l'eau éliminée, à la formation d'un film continu de

bitume liant les granulats et à une bonne adhésion de ce bitume sur le minéral. De ces deux points de vue, les tensioactifs cationiques présentent des avantages par rapport aux anioniques.

Dans ce travail, on étudiera plus particulièrement les mécanismes responsables de la rupture de l'émulsion sur le minéral et les paramètres qui les affectent. Il semble, en effet, paradoxal de chercher à obtenir une émulsion présentant à la fois une bonne stabilité au stockage et une bonne aptitude à se rompre au contact du granulat.

Trois mécanismes de rupture principaux seront successivement passés en revue :

- l'adsorption sur la surface minérale,
- la remontée de pH induite par le granulat,
- l'évacuation de l'eau.

Les conditions expérimentales ont été choisies pour étudier ces mécanismes de façon indépendante.

\* Groupement de Recherches de Lacq, Elf Aquitaine/Ceca SA, BP 34, 64170 Lacq. Tél. : 59.92.66.91. Fax. : 59.92.67.65.

## Produits utilisés et techniques expérimentales

Quatre tensioactifs fabriqués par CECA ont été employés dans ce travail : Dinoram S (propylène diamine dérivée du suif), Dinoram S modifié, Polyram SL (polypropylène polyamine dérivée du suif, modifiée), Stabiram MS3 (sel d'ammonium quaternaire dérivé du suif).

Les bitumes sont caractérisés par leur indice de pénétrabilité (180/220, 80/100, etc.). Plus cet indice est élevé, plus le bitume est mou.

Divers agrégats minéraux ont été utilisés, certains après broyage plus ou moins important pour modifier leur aire spécifique (cas du quartzite). Les granulats non broyés (cas des matériaux utilisés pour les remontées de pH) appartiennent aux classes granulaires suivantes : 0/2 - 2/6 - 6/10. Ces chiffres sont exprimés en mm de maille de tamis. Chaque classe représente la partie tamisée comprise entre le tamis de maille inférieure et le tamis de maille supérieure.

Les émulsions ont été préparées au laboratoire à l'aide d'un moulin colloïdal Emulbitume-Corlay, à partir de bitume chauffé à 130 °C, d'une part, et d'une solution d'émulsifiant à 60 °C, d'autre part.

La teneur en bitume est de 60 % en général. La distribution des tailles des particules a été déterminée au granulomètre laser Cilas (diffraction de la lumière). Elle est caractérisée par le diamètre équivalent (en surface) de Sauter.

Dans l'émulsion, la totalité de l'agent tensioactif n'est pas concentrée à l'interface eau-bitume mais se répartit entre l'interface et la phase continue aqueuse. La composition de la phase continue est déterminée par analyse de la phase surnageante obtenue après centrifugation de l'émulsion. La granulométrie de l'émulsion ayant subi la centrifugation a été mesurée et comparée à celle de l'émulsion d'origine. On n'observe aucune modification, ce qui montre que la centrifugation ne provoque pas la rupture de l'émulsion.

Le dosage du tensioactif est effectué selon la méthode d'Epton de titration en deux phases.

La rupture de l'émulsion au contact de l'agrégat minéral (hétérofloculation) est évaluée par la mesure du couple nécessaire pour agiter le mélange agrégat -

émulsion à vitesse constante. Dans un type de procédure expérimentale, on ajoute la poudre minérale à l'émulsion (30 g) à débit constant (de l'ordre de 0,3 g/s) jusqu'au moment où l'hétérofloculation se produit. Le couple de l'agitateur est enregistré de façon continue. La prise en masse se traduit par une cassure sur l'enregistrement. L'indice de rupture  $I_R$  est défini comme la masse de minéral nécessaire pour rompre 100 g d'émulsion. La reproductibilité de la méthode est meilleure que 5 %.

Dans une procédure différente, l'émulsion (généralement 6 g) est rapidement ajoutée sous agitation au granulat (20 g) contenant éventuellement divers additifs. L'évolution du couple en fonction du temps est enregistrée. Une discontinuité sur la courbe permet de repérer le temps de rupture.

L'aire spécifique de l'agrégat a été déterminée par BET, à l'azote.

Pour mesurer l'adsorption du tensioactif sur le quartzite, on met en contact dans des tubes à essais, à 25 °C pendant 24 h, 13 g de poudre de quartzite (1 m<sup>2</sup>/g) et 20 cm<sup>3</sup> de solutions de tensioactif à différentes concentrations. Les tubes sont ensuite centrifugés et la phase aqueuse surnageante est dosée. L'adsorption du tensioactif est obtenue par différence avec la concentration initiale (méthode des restes). L'isotherme d'adsorption est tracée en portant la quantité d'agent tensioactif adsorbé en fonction de la concentration de la phase aqueuse correspondante.

## Rupture par adsorption

L'utilisation de tensioactifs cationiques pour émulsifier le bitume confère une charge électrique positive aux gouttelettes de bitume. L'interaction de ces dernières paraît donc devoir être très attractive avec les matériaux siliceux (à charge de surface négative) qui constituent une large part des minéraux employés dans la

réalisation des routes, et donc conduire à une rupture rapide de l'émulsion.

En fait, la situation est plus complexe car une partie du tensioactif introduit dans le système ne se trouve pas à l'interface bitume-eau mais est dissoute dans la phase continue de l'émulsion (tensioactif « libre »). Elle a été mise en évidence expérimentalement [1] et peut représenter jusqu'à 20-30 % de la quantité totale de tensioactif, excédant alors sa concentration micellaire critique (CMC).

La discussion de l'interaction de l'émulsion avec la surface minérale doit donc prendre en compte la possibilité d'une compétition entre l'adsorption du tensioactif libre et l'adsorption des gouttelettes de bitume (hétérofloculation) : si le tensioactif est le premier à s'adsorber, alors il modifie la charge électrique de l'agrégat minéral et peut provoquer une répulsion électrostatique avec les gouttelettes de bitume.

Il est clair alors que la rupture de l'émulsion sera retardée et ne se produira que sous l'effet de facteurs autres que l'adsorption, tels qu'une remontée de pH ou l'évacuation de l'eau.

L'adsorption du tensioactif sur le minéral doit être considérée du point de vue statique (quantité adsorbée à l'équilibre) et du point de vue cinétique.

Du point de vue statique, la figure 1 montre l'isotherme d'adsorption du Dinoram S sur le quartzite broyé, d'aire spécifique 1 m<sup>2</sup>/g. La partie supérieure de la figure représente schématiquement l'état de la surface correspondant aux différents domaines de concentration du tensioactif dans la phase aqueuse  $C_E$  en équilibre avec la surface.

Le schéma de la figure 1 est déduit de mesures de mobilité électrophorétique

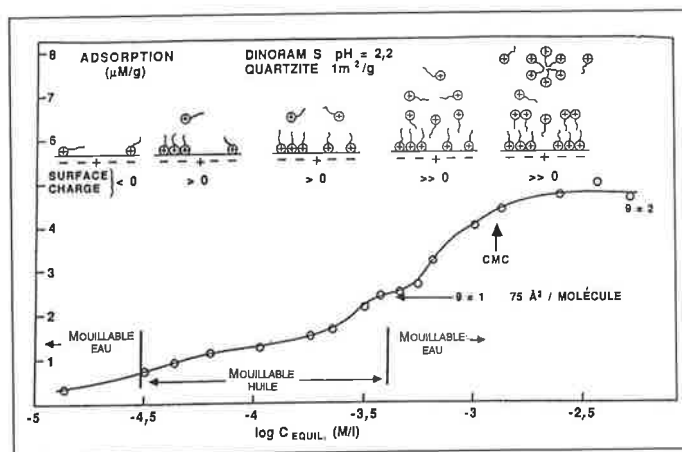


Figure 1 - Isotherme d'adsorption du Dinoram S sur quartzite broyé.

des particules de quartzite dans la solution de tensioactif, ainsi que de la détermination de changements de mouillabilité du minéral en fonction de la concentration en tensioactif. A très basse concentration, le quartzite est mouillable à l'eau. Sa charge de surface, aux conditions de pH de l'expérience, est négative. Lorsque la concentration en tensioactif augmente, la charge de surface s'inverse et devient positive. La mouillabilité change également, la quartzite devenant hydrophobe et préférentiellement mouillable à l'huile. A forte concentration, la mouillabilité s'inverse à nouveau pour devenir favorable à l'eau. Ceci est dû à la formation d'une bi-couche de tensioactif, ce que l'on traduit par un taux de recouvrement de la surface  $\theta = 2$ . On peut à partir de là calculer l'aire occupée par la molécule : on trouve  $75 \text{ \AA}^2$  pour le Dinoram S, ce

qui est raisonnable pour ce type de molécule.

La cinétique d'adsorption est décrite sur la *figure 2* pour le Dinoram S. La concentration en tensioactif dans la solution est 2 000 ppm, suffisante pour saturer la surface et permettre d'établir la bi-couche (plateau de l'isotherme d'adsorption). En ordonnée, on a porté la quantité adsorbée rapportée à l'équilibre (plateau). On voit que l'adsorption est très rapide dans un premier temps puisque environ la moitié de l'adsorption finale est réalisée après seulement 30 s de contact. L'inversion de la charge électrique de surface se produisant dès que 20 % de l'adsorption au plateau sont réalisés, on voit que la surface minérale devient rapidement répulsive vis-à-vis des gouttelettes de bitume (après quelques secondes de contact), évitant une hétéroflocculation trop massive de

fait que les dernières molécules de tensioactif doivent, pour s'adsorber, vaincre un potentiel de répulsion électrostatique imposé par les molécules déjà adsorbées. La diffusion des molécules à travers cette barrière de potentiel est possible, mais elle est d'autant plus lente que la barrière est élevée [2, 3, 4].

Une évaluation classique de la rupture d'une émulsion de bitume au contact d'un agrégat minéral consiste à déterminer la masse d'une poudre minérale siliceuse de référence qu'il faut ajouter à 100 g d'émulsion pour provoquer la prise en masse. Cette quantité constitue « l'indice de rupture »  $I_R$ . Une amélioration a été réalisée au laboratoire en mesurant le couple nécessaire pour actionner l'agitateur assurant le mélange émulsion-poudre au fur et à mesure de l'ajout (s'effectuant à débit contrôlé) de cette dernière [1].

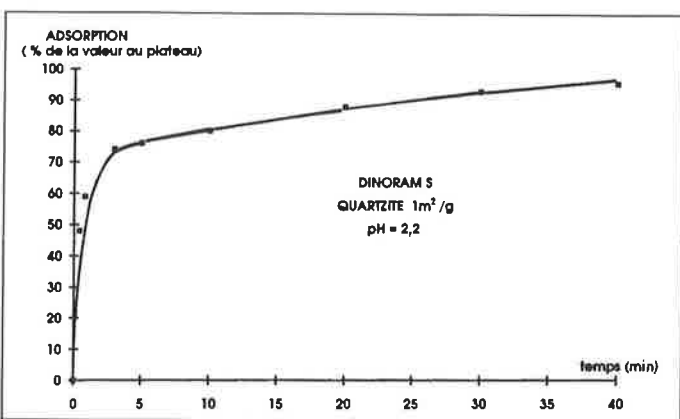


Figure 2 - Cinétique d'adsorption du Dinoram S sur quartzite.

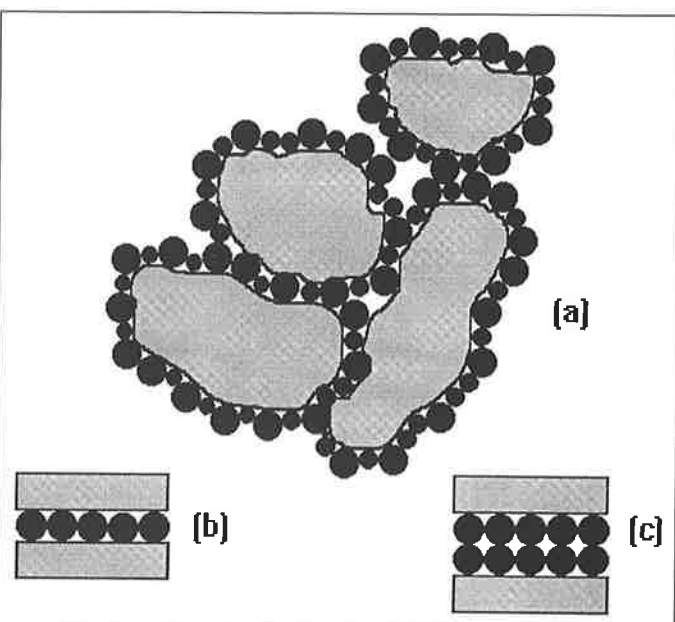


Figure 3 - Modèle géométrique pour l'hétéroflocculation d'une émulsion de bitume sur un agrégat.

l'émulsion sur le minéral. Des expériences de mesure de temps de rupture ont montré que le prétraitement du granulat par du tensioactif retarde très peu la rupture par rapport au cas où il est utilisé brut, confirmant ainsi que le tensioactif tend à s'adsorber plus rapidement que les gouttelettes de bitume [1].

La *figure 2* montre également que si une fraction importante du tensioactif s'adsorbe rapidement, il faut attendre par contre beaucoup plus longtemps pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint (plusieurs dizaines de minutes). Ceci s'explique par le

Il est intéressant de remarquer qu'il est d'usage courant, dans la profession routière, de classer les émulsions en émulsions à rupture rapide, semi-rapide ou lente selon la valeur de l'indice de rupture, donc en faisant correspondre une notion de temps à une mesure de masse, qui, a priori, décrit principalement les aspects géométriques du système comme le montre le modèle simple illustré sur la *figure 3*

On peut penser en effet que l'indice de rupture correspond à la quantité de minéral nécessaire pour flocculer la totalité des gouttelettes de bitume. La *figure 3a* représente une situation avant coalescence dans laquelle des gouttelettes de bitume assemblent deux grains minéraux tandis que d'autres grains se trouvent séparés par deux couches de gouttelettes.

Une modélisation simplifiée de ces deux cas de figure est représentée sur les schémas des *figures 3b* et *3c*, dans lesquels les gouttelettes de bitume sont supposées monodisperses (diamètre  $d$ ) et distribuées de façon dense entre des surfaces minérales planes (aire spécifique  $S$ ). Si  $V$  est le volume de bitume contenu dans 100 g d'émulsion, alors on trouve pour la masse de minéral  $m_B$  nécessaire pour l'adsorber :

$$m_B = 6/\pi \cdot V/Sd \quad (1)$$

pour le cas de la *figure 3b*.

$$m_B = 3/\pi \cdot V/Sd \quad (2)$$

pour le cas de la *figure 3c*.

En fait, il convient d'ajouter à cette

valeur la quantité de granulat nécessaire pour adsorber le tensioactif de la phase continue, granulat qui, en première approximation, ne contribue pas à l'hétéroflocculation de l'émulsion puisqu'il présente une répulsion électrostatique vis-à-vis des gouttelettes de bitume. Si  $c$  est la concentration en tensioactif libre dans la phase aqueuse (en mole/L),  $A$  l'aire occupée par la molécule à la surface du granulat et  $N_A$  le nombre d'Avogadro, on trouve que la masse de minéral  $m_T$  nécessaire pour l'adsorber est :

$$m_T = 10^{-3} N_A (100 - V) cA/S \quad (3)$$

D'où pour l'indice de rupture :

$$I_R = 6/\pi \cdot V/Sd + 10^{-3} N_A (100 - V) cA/S \quad (4)$$

$$\text{ou } I_R = 3/\pi \cdot V/Sd + 10^{-3} N_A (100 - V) cA/S \quad (5)$$

On voit donc que  $I_R$  varie comme l'inverse de l'aire spécifique du minéral utilisé et dépend du diamètre des particules de l'émulsion et de la concentration en tensioactif libre.

On peut tenter de calculer des ordres de grandeur des valeurs de  $I_R$  dans le cadre de diverses hypothèses. Supposons qu'on utilise une émulsion classique à 60 % de bitume ( $V = 60 \text{ cm}^3$ ), de diamètre moyen  $d = 3,2 \mu\text{m}$ , stabilisée au Dinoram S, contenant 1 000 ppm de tensioactif libre dans l'eau, c'est-à-dire  $c = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mole/L}$ , et qu'on détermine l'indice de rupture à l'aide d'un quartzite broyé et lavé, d'aire spécifique  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ . On trouve  $m_B = 36,0 \text{ g}$  ou  $m_B = 18 \text{ g}$  selon qu'on utilise l'équation (1) ou (2).

En ce qui concerne  $m_T$ , d'après les figures 1 et 2, on peut prendre pour  $A$   $37,5 \text{ \AA}^2$  ou  $75 \text{ \AA}^2$  selon que l'on considère que le minéral adsorbe au maximum de sa capacité (bicouche au plateau), ou bien seulement la moitié de cette valeur (pour des raisons de cinétique). On trouve alors  $m_T = 45$  ou  $m_T = 22,5 \text{ g}$ . Ceci conduit alors à :

$$40,5 < I_R < 81$$

L'expérience réalisée dans ces conditions a donné  $I_R = 130$ . Les valeurs obtenues à partir du modèle sont sensiblement inférieures à la valeur expérimentale. Dans l'expérience d'évaluation de l'indice de rupture, un aspect cinétique intervient qui peut être la cause d'un surdosage en granulat et, par conséquent, de l'obtention d'une valeur plus élevée de  $I_R$ .

Une autre vérification du modèle géométrique a été effectuée en déterminant l'effet de l'aire spécifique  $S$  du minéral (du quartzite broyé à différentes granulométries) sur l'indice de rupture.

On voit, sur la figure 4, que l'indice de rupture varie linéairement avec  $S^{-1}$  comme prévu par l'équation 4.

Les effets de la concentration en tensioactif libre et du diamètre moyen de l'émulsion sont illustrés sur la figure 5. On a fait varier la concentration en tensioactif libre en rajoutant, à une émulsion donnée, de l'eau contenant une concentration variable de tensioactif. On voit que l'augmentation de la concentration en tensioactif conduit à une élévation de l'indice de rupture, comme prévu par les équations 4 ou 5.

Par ailleurs, on observe que, pour une concentration en tensioactif libre donnée, l'indice de rupture diminue lorsque le diamètre moyen de l'émulsion augmente, conformément à l'équation 4.

L'ensemble des résultats ci-dessus tend donc à montrer le caractère géométrique, et donc statique, de l'évaluation de l'hétéroflocculation à l'aide de l'indice de rupture.

Le caractère cinétique de l'hétéroflocculation est plus directement mis en évidence par la mesure du

« temps de rupture » qui consiste à déterminer le temps nécessaire pour qu'un mélange, dans des proportions déterminées, de granulat et d'émulsion, prenne en masse au cours du malaxage. Une variante de ce test a été mise en œuvre dans la réalisation de la mesure de l'indice de rupture : l'ajout de poudre minérale à l'émulsion est interrompu avant la rupture complète de l'émulsion et on détermine le temps nécessaire pour que la prise en masse se produise. On observe que, lorsque la quantité d'agrégat introduite dans le

système est trop faible, la prise en masse ne se produit pas, même en attendant très longtemps. Il faut s'approcher suffisamment de la quantité correspondant à l'indice de rupture (> 90 % de cette valeur) pour voir un effet cinétique. Le temps de rupture diminue alors au fur et à mesure que l'on se rapproche de l'indice de rupture [1].

Cet effet cinétique est à attribuer à l'existence d'une cinétique d'adsorption des gouttelettes de bitume sur le granulat du même type que celle décrite sur la figure 2 pour le tensioactif : une première phase rapide est suivie d'une deuxième phase plus lente. Ceci a pu être observé au laboratoire, et a également été rapporté dans la littérature [5].

En conclusion, le test de l'indice de rupture fait essentiellement intervenir les paramètres géométriques de l'ensemble émulsion-agrégat. Il sera d'autant plus pertinent que les conditions de l'application feront intervenir un rapport aire spécifique de l'agrégat/volume d'émulsion proche de celui de l'indice de rupture. Sinon, d'autres facteurs devront

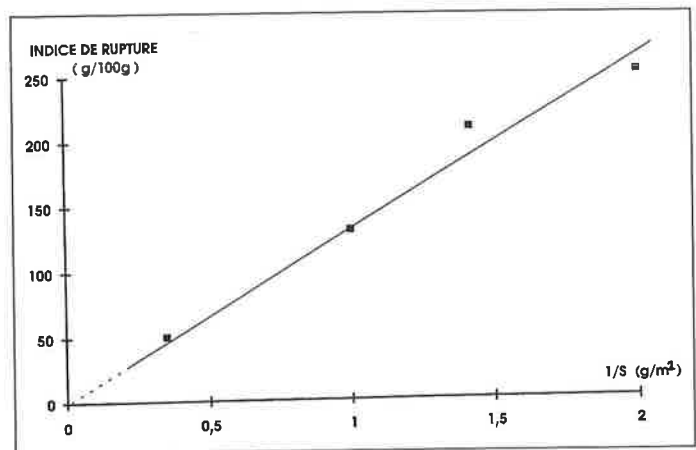


Figure 4 - Variation de l'indice de rupture en fonction de l'aire spécifique.

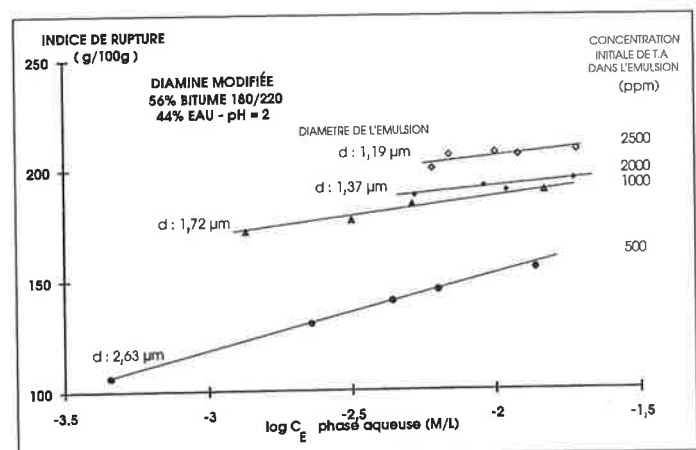


Figure 5 - Effets de la concentration en tensioactif libre et du diamètre de l'émulsion.

intervenir pour provoquer la rupture de l'émulsion : modification du pH de l'émulsion ou évacuation de l'eau par drainage ou évaporation.

## Rupture par remontée du pH

Les émulsions cationiques sont formulées à pH acide pour provoquer l'ionisation des amines grasses qui présentent alors un caractère tensioactif et permettent de stabiliser l'émulsion. Réciproquement, une augmentation du pH conduit à la déprotonation de l'amine et à sa désactivation, entraînant la rupture de l'émulsion.

Certains matériaux minéraux, calcaires notamment, se dissolvent à pH faible et consomment de l'acide, provoquant une remontée du pH. On peut donc penser que l'utilisation de tels matériaux pour la construction routière conduira à une rupture de l'émulsion plus rapide que dans le cas de l'emploi de matériaux « non réactifs », comme les matériaux siliceux par exemple.

En dehors de la dissolution, certains matériaux peuvent également provoquer des variations de pH par modification de l'équilibre d'ionisation de sites superficiels. Les variations (volumiques) de pH liées à ce phénomène ne deviennent cependant sensibles que lorsque l'aire spécifique du granulat est très élevée, ce qui est rarement le cas dans les applications routières.

Pour étudier, au laboratoire, la capacité des granulats à provoquer une remontée du pH, il est nécessaire d'être en présence d'un excès d'eau pour pouvoir faire la mesure du pH à l'aide d'une électrode. Les proportions retenues sont donc de 300 g de granulat pour 300 g de phase aqueuse, ce qui constitue un rapport inférieur à celui que l'on rencontre dans la pratique. (Typiquement, pour une « grave-émulsion », par exemple, le rapport granulat/émulsion est de 100/7, ce qui correspond à un rapport granulat/phase aqueuse de 100/2,8). Les remontées de pH mesurées au laboratoire sont donc certainement inférieures à celles qui se produisent dans les conditions des chantiers routiers.

Les résultats obtenus pour différents matériaux industriels sont donnés sur la figure 6. La phase aqueuse contient

20 000 ppm de Polyram SL de Ceca.

On voit que des matériaux calcaires comme Saint-Eloi conduisent à des remontées de pH très rapides alors que des matériaux purement siliceux comme Vignats ne présentent pas ou peu de remontées de pH.

L'impact de la remontée de pH sur la cinétique de rupture de l'émulsion de bitume a été simulé en ajoutant de la soude en granules à l'agrégat minéral avant contact avec l'émulsion. On détermine ensuite le temps de rupture de l'émulsion pour différentes concentrations en soude.

Les résultats sont reportés sur la figure 7, qui donne également les conditions expérimentales. Ces conditions ont été choisies pour que l'on obtienne des temps de rupture raisonnablement mesurables. Elles correspondent approximativement à l'application industrielle « coulis bitumineux ». Deux types de tensioactifs ont été utilisés : une diamine (Dinoram S) et un sel d'ammonium quaternaire (Stabiram MS3).

Avec la diamine, le temps de rupture diminue de façon extrêmement violente lorsque la concentration en soude augmente. La déprotonation du tensioactif entraîne en effet une disparition des répulsions électrostatiques qui stabilisaient l'émulsion et une rupture de celle-ci. Les valeurs de pH correspondant à 2 à 3 g/L de NaOH dans le système avec Dinoram S ont été mesurées sur des systèmes « équivalents », sans agrégat minéral et sans bitume. On trouve des valeurs comprises entre 8 et 9,5.

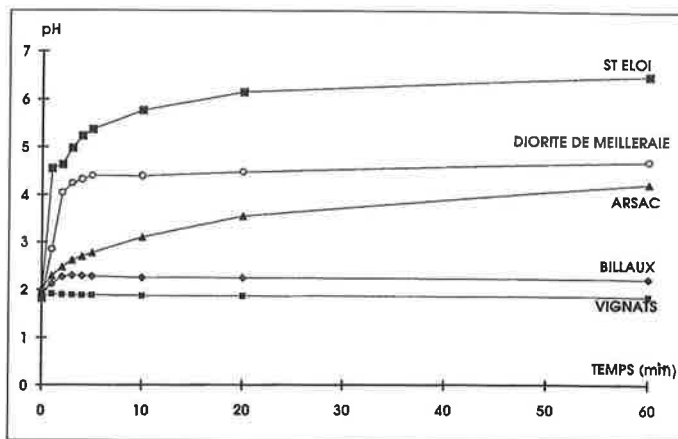


Figure 6 - Remontées du pH pour divers matériaux.

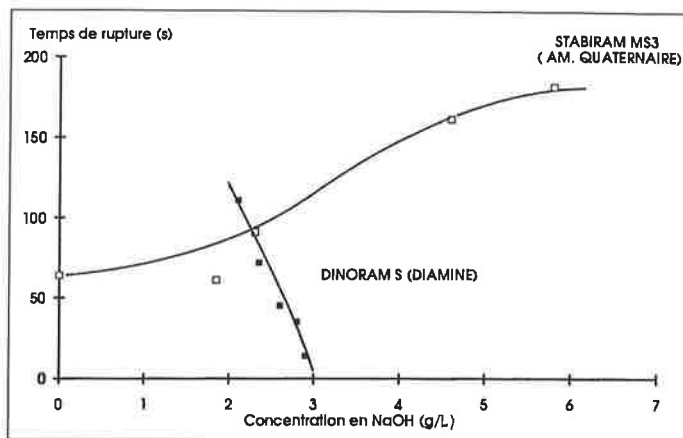


Figure 7 - Effet de l'ajout de soude sur la cinétique de rupture des émulsions de bitume.

Conditions expérimentales :

- Dinoram S : 15 g de sable du gawe + 5 g de filler + 3 g d'eau à 10 000 ppm de tensioactif et NaOH variable.
- Stabiram MS3 : 15 g de sable + 5 g de filler + 1 g d'eau à 5000 ppm de tensioactif et NaOH variable.
- 6 g d'émulsion dans tous les cas.
- La concentration en NaOH est rapportée à la phase aqueuse du système.

Dans la pratique, l'utilisation de matériaux très « réactifs » du point de vue du pH peut conduire à une rupture tellement rapide de l'émulsion au contact du granulat que l'enrobage même de ces granulats pose problème. C'est le cas par exemple du granulat de Saint-Eloi (figure 6) qui nécessite l'utilisation de formulations tensioactives adaptées.

Avec l'ammonium quaternaire (figure 7), l'addition de soude provoque, au contraire, de façon surprenante, une augmentation du temps de rupture. (Les valeurs du pH dans les systèmes « équivalents » varient de 12,5 à 13 quand la concentration en soude varie de 2 à 6 g/L). Cet effet est à attribuer à l'augmentation de la force ionique dans le système qui provoque, dans un premier temps, une diminution de la solubilité du tensioactif dans l'eau et son adsorption à l'interface bitume-eau, entraînant alors une augmentation de stabilité de l'émul-

Tableau I : Effet de la nature du minéral sur l'indice de rupture.

Matériau	Filler Sikaïsol non lavé	Filler Sikaïsol lavé	Calcaire	Quartzite
Aire spécifique (m <sup>2</sup> /g)	0,3	0,3	1,3	1,3
Indice de rupture	135	195	45	110

Tableau II : Bitumes utilisés pour l'étude de l'effet de la viscosité sur la coalescence.

Bitume	LV	180/220	80/100	60/70	HV
Viscosité (Pa.s) $\gamma = 0,01 \text{ s}^{-1}$ T = 30 °C	500	37 000	54 350	65 800	233 000

sion. Aux concentrations élevées en électrolyte, le temps de rupture de l'émulsion diminue. Ce phénomène a été étudié en détail par ailleurs [1].

Une autre façon de mettre en évidence l'effet déstabilisant de la remontée du pH consiste à mesurer l'indice de rupture avec des minéraux plus ou moins réactifs.

Les conditions normalisées de mesure de l'indice de rupture prévoient l'utilisation d'une poudre minérale particulière (filler Sikaïsol, commercialisé par la société Sika). Ce matériau, principalement siliceux, a une aire spécifique de 0,3 m<sup>2</sup>/g. Nous avons déterminé au laboratoire qu'il induit en fait une remontée du pH de 2 à 5 en 5 min lorsqu'il est utilisé brut. Lavé à l'acide chlorhydrique à pH = 3 puis séché, il ne provoque plus de remontée de pH. Nous avons reporté sur le *tableau I* les indices de rupture obtenus avec le filler Sikaïsol avant et après lavage, ainsi qu'avec du calcaire du Boulonnais et du quartzite broyés à 1,3 m<sup>2</sup>/g. L'émulsion contient 60 % de bitume 180/220 et 2 000 ppm de Dinoram S à pH = 2. Son diamètre moyen de Sauter est de 3 µm.

On observe que le lavage du filler Sikaïsol, en faisant disparaître la remontée de pH, entraîne une augmentation de l'indice de rupture de près de 50 %. De même, l'utilisation de calcaire donne un indice de rupture très faible. Il est clair que, dans ce cas, un mécanisme de rupture important est la déstabilisation de l'émulsion par la remontée du pH. Dans les conditions d'étude du laboratoire, le calcaire de Boulonnais provoque une remontée de pH de 2 à 7 en 5 s. Le mécanisme d'adsorption décrit dans le paragraphe précédent aurait fourni, pour l'indice de rupture, une valeur de l'ordre de 110 (au lieu de 45), comme le montre le résultat obtenu avec le quartzite qui ne provoque pas de remontée de pH.

On retrouve, par ailleurs, dans le *tableau I* l'effet de l'aire spécifique du minéral discuté plus haut : en l'absence de remontée de pH, l'indice de rupture est 195 pour le filler Sikaïsol lavé (aire spécifique 0,3 m<sup>2</sup>/g) contre 110 pour le quartzite à 1,3 m<sup>2</sup>/g.

## Rupture par évacuation de l'eau

Une étape importante dans la mise en œuvre des émulsions de bitume pour applications routières est l'évacuation de l'eau, pour permettre la formation d'une phase continue de bitume liant les granulats. Cette évacuation de l'eau, en provoquant le rapprochement des gouttelettes de bitume, constitue également un mécanisme de rupture de l'émulsion [4]. La coalescence des gouttelettes peut être bien sûr retardée par l'existence de répulsions électrostatiques fortes provenant du tensioactif adsorbé. Elle nécessite, cependant, toujours une déformation des globules au moment de la « fusion » de deux gouttes pour n'en former qu'une seule. Dans le cas où la phase dispersée est du bitume dont la viscosité à froid est très élevée, on conçoit que celle-ci puisse constituer un frein à la coalescence et à la montée en cohésion du système.

Ce mécanisme a été étudié en l'absence de granulats. Pour cela, cinq bitumes de viscosité différente ont été utilisés (*tableau II*), et des émulsions à 60 % de bitume, 0,2 % de Dinoram S ont été réalisées à pH = 2.

Les indications du tableau concernent la pénétrabilité des bitumes. HV est un bitume 10/20 tandis que LV est un résidu atmosphérique très peu visqueux. Les viscosités ont été mesurées soit sous cisaillement permanent, à bas gradient de cisaillement (0,01 s<sup>-1</sup>), soit sous cisaillement dynamique (à 1 Hz) pour des raisons exposées plus loin.

Sur chantier, l'élimination de l'eau se fait par évaporation et par drainage. Pour des questions pratiques, nous avons étudié au laboratoire l'effet de l'élimination par évaporation [6].

L'émulsion est placée entre les deux plateaux d'un rhéomètre. Le plateau supérieur est percé de trous pour permettre à l'eau de s'évaporer. De temps en temps, une légère contrainte sinusoïdale de fréquence 1 Hz est appliquée pendant une durée très courte (de l'ordre de 3 s) de façon à ne pas perturber le système. La déformation sinusoïdale résultante est enregistrée et on caractérise la viscosité du système par la grandeur  $\eta'$  qui est la partie réelle de la viscosité complexe.  $\eta'$  a été déterminée pour les bitumes purs. Les valeurs sont données dans le *tableau II*.

Il est intéressant de noter que le bitume 80/100 se classe différemment selon la méthode de mesure de la viscosité. Ceci est certainement dû à un caractère non newtonien plus marqué du 80/100. La coalescence faisant intervenir des gradients de cisaillement faibles, nous comparerons le comportement des bitumes en faisant référence à leur viscosité à 0,01 s<sup>-1</sup>.

Pour caractériser l'évolution de la cohésion du système au cours du temps, nous avons défini un indice de cohésion par le rapport  $\eta'$  de l'émulsion sur  $\eta'$  du bitume pur.

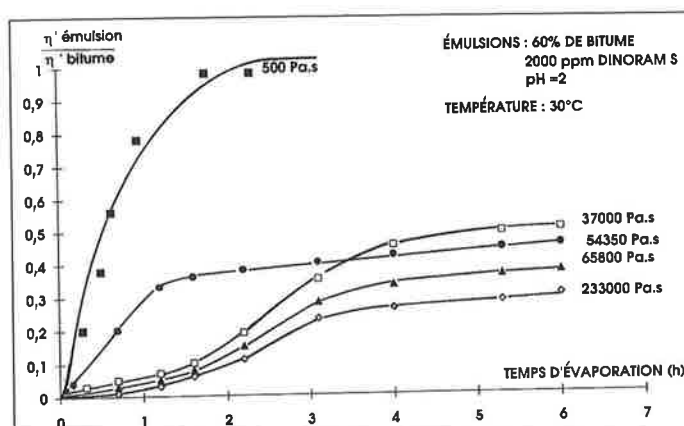


Figure 8 - Effet de la viscosité du bitume sur l'indice de cohésion.

La figure 8 montre l'évolution en fonction du temps de l'indice de cohésion des cinq émulsions de bitume de viscosité variable. Il est clair que la montée en cohésion est d'autant plus rapide que le bitume est moins visqueux. Notons cependant que le bitume 80/100 présente un comportement singulier au début de l'évaporation. L'origine de ce comportement n'est pas complètement éclaircie.

## Conclusions

Trois mécanismes principaux sont à l'origine de la rupture des émulsions de bitume routier mises au contact d'agrégats minéraux. Selon les circonstances, tel ou tel mécanisme pourra être prépondérant.

- L'adsorption du tensioactif et des gouttelettes de l'émulsion sur l'agrégat.

Ce mécanisme est opérant lorsque l'aire spécifique du granulat est suffisamment élevée. L'échelle de temps est alors de quelques minutes.

- La remontée de pH. Elle est opérante dans le cas d'émulsions stabilisées par des amines grasses, et dépend de la nature du granulat. L'échelle de temps peut être de quelques secondes dans certains cas, entraînant même des difficultés d'enrobage du granulat par l'émulsion.

- L'évacuation de l'eau, par drainage ou évaporation. Ce mécanisme opère dans tous les cas. Son échelle de temps est de l'ordre de plusieurs dizaines de minutes à quelques heures. Il dépend beaucoup, bien sûr, des conditions de température et d'humidité du chantier.

Les premières émulsions de bitume réalisées à l'origine avec des tensioactifs anioniques ne pouvaient compter quasiment que sur l'évacuation de l'eau pour rompre, puisque l'adsorption des tensioactifs anioniques est faible, particulièrement sur matériaux siliceux [7] et qu'il n'y a pas de sensibilité du pH. Leur mise en œuvre nécessitait la fermeture des routes pendant des durées très longues (plusieurs dizaines d'heures).

L'emploi des tensioactifs cationiques, et plus particulièrement des amines grasses, connaît un développement important car il offre des possibilités supplémentaires d'ajustement du temps de rupture en fonction des applications particulières considérées, ainsi qu'une meilleure adhérence du bitume au granulat. Le contrôle de l'ensemble des paramètres, qui incluent des paramètres climatiques, est cependant délicat, et la formulation d'une émulsion pour application routière reste encore une affaire de spécialistes. Elle est, de plus, rendue difficile par le changement d'échelle qu'il

faut effectuer pour passer des expériences de laboratoire aux chantiers routiers.

## Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier MM. Fabre et Navascues pour de fructueuses discussions et la société Ceca SA pour avoir autorisé la publication de ce travail.

## Références

- [1] Bourrel M., Chambu C., On the mechanisms of cationic bitumen emulsion breaking, International Slurry Seal Association World Congress, Genève, 1987.
- [2] Von Smoluchowski., *Physik Z.*, 1916, 17, p. 557-585.
- [3] Fuchs N., *Physik Z.*, 1934, 89, p. 736.
- [4] Derjaguin B.V., Landau L., *Acta Physicochim.*, 1941, 14, p. 633 ; Verwey E.J.W., Overbeck J. Th. G., *Theory of Stability of Hydrophobic Colloids*, Elsevier, Amst., 1948.
- [5] Scott J.A.N., in *Proceedings of Symposium on « Theory and Practice of Emulsion Technology »*, A.L. Smith Ed., Academic Press, 1976, p. 179-200.
- [6] Bourrel M., Effet de la répartition du tensioactif et de la viscosité du bitume sur la rupture des émulsions de bitume, Congrès mondial de l'émulsion, Paris, 1993.
- [7] Huang Z., Yan Z., Gu T., *Colloids and Surfaces*, 1989, p. 353.

## Journées Centre-Est de la Société Française de Chimie

Lyon

19-20 septembre 1996

Ces Journées sont organisées par les sections régionales Rhône-Alpes, Bourgogne-Franche-Comté et Auvergne de la SFC.

Principaux thèmes : chimie organique, chimie analytique, chimie du solide, chimie physique, catalyse, chimie de coordination, matériaux polymères et élastomères, chimie pharmaceutique.

Renseignements : A. Tranquard, Université Lyon I. Tél. : 72.44.82.31. Fax : 72.43.13.96.