



HAL
open science

Étude de choix constructifs pour garantir la mise en œuvre et la durabilité des enrobés neufs et recyclés à l'émulsion de bitume

Yacouba Konate

► **To cite this version:**

Yacouba Konate. Étude de choix constructifs pour garantir la mise en œuvre et la durabilité des enrobés neufs et recyclés à l'émulsion de bitume. Génie civil. École des Ponts ParisTech; Institut National Polytechnique Félix Houphouët-Boigny (Yamoussoukro, Côte d'Ivoire), 2021. Français. NNT : 2021ENPC0027 . tel-03583916

HAL Id: tel-03583916

<https://pastel.hal.science/tel-03583916v1>

Submitted on 22 Feb 2022

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.



École des Ponts
ParisTech



THÈSE DE DOCTORAT de l'École des Ponts ParisTech

Etude de choix constructifs pour garantir la mise en œuvre et la durabilité des enrobés neufs et recyclés à l'émulsion de bitume

École doctorale N° 531, Sciences, Ingénierie et Environnement (SIE)

Spécialité du doctorat : Génie Civil

Thèse en cotutelle préparée au sein de l'ESTP Paris et de l'INP-HB

Thèse soutenue le 16/12/2021, par
Yacouba KONATE

Composition du jury :

Pierre Jean-Marie Richard DABLE
Maître de Conférences, INP-HB

Rapporteur

Véronique SCHMITT
Directrice de Recherche, CRPP

Rapporteur

Anne DONY
Enseignant-chercheur, ESTP Paris

Examineur

Fabienne FARCAS
Directrice de Recherche, UGE

Examineur

Vincent GAUDEFROY
Directeur de Recherche, UGE

Examineur

Layella ZIYANI
Enseignant-chercheur, ESTP Paris

Examineur

Xavier CHATEAU
Directeur de Recherche, CNRS

Directeur de thèse

Athanas KONIN
Maître de Conférences, INP-HB

Co-Directeur de thèse

Jean-Eric POIRIER
Directeur scientifique, PQ Serendi

Invité

Paulin KOUASSI
Ingénieur-docteur, LBTP Côte d'Ivoire

Invité

*« La route est un vecteur vital de l'économie.
Elle fait appel à des techniques nouvelles et
complexes où les évolutions sont rapides. Il est
indispensable d'être au courant ».*

RGRA n° 767, novembre 1998

REMERCIEMENTS

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du renforcement de capacité des enseignants-chercheurs de l'INP-HB à travers le financement du Contrat de Désendettement et de Développement (C2D) - volet éducation-formation, conclu entre la Côte d'Ivoire et la France. Elle a été réalisée en cotutelle entre l'INP-HB de Yamoussoukro et l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées de Paris avec comme laboratoires d'accueil l'INP-HB et l'ESTP Paris.

J'ai bénéficié durant ces trois années d'activités de l'appui et de la contribution immense de nombreuses personnes physiques et morales auxquelles je ne saurais manquer de traduire tous mes remerciements.

Mes premiers mots de remerciements vont à l'endroit de la Direction Générale de l'INP-HB, avec à sa tête le Dr. Koffi N'Guessan, actuellement ministre de l'Enseignement technique, de la formation professionnelle et de l'apprentissage, pour l'opportunité qui m'a été offerte en me sélectionnant entre plusieurs enseignants pour participer au programme de formation doctorale. J'ajoute à ces premiers remerciements celui adressé à la cellule de coordination du C2D - volet éducation formation qui a assuré le financement de mes séjours et des activités de recherche en France.

J'exprime toute ma reconnaissance aux entreprises COLAS – Côte d'Ivoire et RAZEL – Fayat pour les énormes appuis logistiques dont ils ont fait montre pour l'acheminement des matériaux de la Côte d'Ivoire vers la France. En particulier, je traduis toute ma gratitude à l'entreprise RAZEL pour son appui financier et sa forte implication dans le projet de réalisation du chantier expérimental en Côte d'Ivoire. Même si l'ensemble de nos prévisions n'a pas pu se réaliser durant cette thèse, je reste convaincu que l'entreprise RAZEL sera un partenaire de choix pour l'activité de recherche routière et d'innovation technologique dans le secteur en Côte d'Ivoire.

Toutes ma reconnaissance va à l'endroit de l'ESTP Paris qui m'a accueilli en son sein durant toutes mes activités de recherche. Dans ce sens, j'exprime ma gratitude à son Directeur Général, Joël Cuny, et au Directeur de la recherche, Eric Croquesel pour son amabilité et son oreille attentive à tous les besoins exprimés et pour tous les moyens mis à ma disposition pour la conduite de mes travaux au sein de l'Institut de Recherche en Constructibilité (IRC).

J'adresse mes chaleureux remerciements à mes directeurs de thèse : Xavier Château, Athanas Konin et Jean-Eric Poirier, pour l'aiguillage de la thèse, leur constante présence lors des réunions de suivi et leurs encouragements pour le parfait achèvement de la thèse.

J'exprime mon infinie gratitude à mes encadrantes : d'abord à Layella Ziyani, encadrante principale, qui a porté le projet avec moi et m'a constamment accompagné durant ces trois années pour l'identification des laboratoires partenaires, dans le calage des protocoles expérimentaux et dans l'exécution des essais physico-chimiques et mécaniques ; puis à Anne Dony, co-encadrante, pour sa disponibilité et ses suggestions pertinentes dans l'analyse des résultats d'essais. A toutes les deux, je voudrais qu'elles trouvent ici l'expression de mon infinie reconnaissance pour leur générosité multiforme, leurs conseils avisés, leur accompagnement permanent et leur appui constant à toutes les étapes de la thèse, sans préjudice de l'autonomie qu'elles ont su m'accorder dans la conduite des travaux. Bien plus qu'un encadrement, j'ai eu droit à toute leur attention durant toutes ces trois années, aussi bien en France qu'en Côte d'Ivoire, sur le plan professionnel et familial.

J'adresse tous mes remerciements aux membres de mon comité de suivi individuel : Alan Carter de l'Ecole de Technologie Supérieure (ETS) de Montréal et Vincent Gaudefroy, Directeur de Recherche à l'Université Gustave Eiffel qui a, en plus, accepté d'être membre du jury en qualité d'examineur. Leurs conseils ont été d'un apport important dans la conduite de mes travaux.

Toute ma gratitude va aux membres du jury pour l'évaluation faite de mon travail : à Fabienne Farcas, Directrice de recherche à l'UGE, qui a accepté de le présider, à Véronique Schmitt, Directrice de recherche au CRPP et Pierre Jean-Marie Richard Dablé, Maître de conférences à l'INP-HB, qui en ont assuré le rapportage, ainsi qu'à Paulin Kouassi en qualité d'invité.

Je traduis toute ma reconnaissance à Rabah Hamzaoui, Enseignant-chercheur à l'ESTP Paris pour son appui inestimable dans la collaboration avec l'ENS Cachan pour la confection des substrats modèles. Merci à Florence Rouyer, Maître de conférences à l'Université Gustave Eiffel et Myriam Duc, Chargée de recherche à l'Université Gustave Eiffel, pour leur grande disponibilité et pour m'avoir accueilli dans les laboratoires Navier et GERS/SRO afin d'entreprendre des essais de tensiométrie, de zêtamétrie et d'adsorption, dans le cadre des trois stages Master en appui à la thèse dont elles ont généreusement assuré l'encadrement.

J'exprime toute ma gratitude aux étudiants stagiaires et ceux des deux PIER (Projet d'Initiation et d'Exposition à la Recherche) dont j'ai participé à l'encadrement et dont les activités ont été d'un appui conséquent à la thèse. Il s'agit de :

- Zied Oueslati, stagiaire master 2018-2019, pour sa contribution aux essais de rupture d'émulsion et de tensiométrie ;
- Lydia Kheddouma, stagiaire master 2019-2020, pour sa contribution aux essais de tensiométrie et de zétamétrie ;
- Nadhir Baroudi, stagiaire professionnel 2020, pour son appui à la réalisation des essais de maniabilité sur les enrobés recyclés ;
- Aurély Araminthe, stagiaire master 2020-2021, pour sa contribution aux essais de zétamétrie et d'adsorption ;
- Gwenaël Kernaleguen et Alex Moigneau (PIER 2019-2020), pour leur aide lors des essais rhéologiques ;
- Alexandre Carreau, Zinisom Giovanni Kaboré, Sara Ourki et Hamza Tallay (PIER 2020-2021), pour leur contribution aux essais rhéologiques.

J'adresse mes remerciements les plus profonds à Stéphanie Vignaud, technicienne au laboratoire de l'IRC pour sa disponibilité et sa grande contribution dans l'exécution des essais de formulation, de maniabilité, de rhéologie, d'indice de rupture ; et à Margareta Walferdein, responsable sécurité, pour sa sympathie et ses conseils sur le plan technique et sécuritaire dans le cadre de l'utilisation des équipements de laboratoire tout au long de la thèse.

J'associe à ces remerciements tout le personnel de l'ESTP Paris, tous mes collègues doctorants de l'IRC et tous ceux qui de près ou de loin ont contribué d'une manière ou une autre à l'aboutissement cette thèse.

Que tous ceux que j'aurais oublié de citer trouvent ici l'expression de ma reconnaissance infinie.

Enfin, mes derniers mots de remerciements reviennent à ma famille et plus spécifiquement à mon épouse Manzara, « ma jumelle », pour ses encouragements à mon endroit depuis des années à entamer une thèse de doctorat et pour son soutien indéfectible durant toute cette période de grande absence auprès de nos enfants : Youssouf, Yasmine, Daoud, Mohamed et Yaya. Merci ma chérie.

TABLE DES MATIERES

GLOSSAIRE	17
LISTE DES FIGURES	20
LISTE DES TABLEAUX	27
RESUME	28
ABSTRACT	29
INTRODUCTION GENERALE	30
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	35
INTRODUCTION	35
1. GENERALITES SUR LES CHAUSSEES BITUMINEUSES	36
1.1. Constitution des chaussées.....	36
1.2. Techniques de fabrication des enrobés bitumineux pour couches de roulement	37
1.2.1. Technique traditionnelle à chaud	38
1.2.2. Méthodes tièdes et semi-tièdes	38
1.2.3. Techniques à froid.....	39
1.2.4. Retraitement de chaussées et recyclage des enrobés.....	39
2. PHENOMENES AUX INTERFACES ET MOUILLAGE LIQUIDE - SOLIDE	41
2.1. Concepts généraux sur les phénomènes aux interfaces.....	41
2.1.1. Définition	41
2.1.2. Notions de tension de surface, énergie de surface et tension interfaciale	42
2.2. Mouillage liquide-solide	43
2.2.1. Théorie sur le mouillage	43
2.2.2. Mouillage selon la nature du substrat.....	44
2.2.2.1. Hystérésis de mouillage	45
2.2.2.2. Mouillage de surfaces rugueuses	46
2.2.2.3. Mouillage de surfaces hétérogènes chimiquement.....	47
2.3. Acteurs d'influence du mouillage : les tensioactifs	48
2.3.1. Définition et structures chimiques des tensioactifs.....	48
2.3.2. Natures de tensioactifs	49
2.3.3. Propriétés des tensioactifs.....	50
2.3.3.1. Adsorption aux interfaces	51

2.3.3.2.	Auto-agrégation : Concentration Micellaire Critique	51
2.3.3.3.	Solubilisation	53
2.3.4.	Tensioactif pour émulsion.....	54
2.3.4.1.	Définition d'une émulsion.....	54
2.3.4.2.	Critère de choix du tensioactif pour émulsion	54
3.	DE L'ÉMULSION DE BITUME AU BETON BITUMINEUX RECYCLÉ : PHENOMENES INTERFACIAUX	55
3.1.	L'émulsion de bitume	55
3.1.1.	Eléments constitutifs de l'émulsion de bitume	55
3.1.1.1.	Le bitume	56
3.1.1.2.	L'eau	58
3.1.1.3.	Le type d'émulsifiant	59
3.1.2.	Principe de formulation et procédés de fabrication de l'émulsion de bitume	59
3.1.2.1.	Principe de formulation.....	59
3.1.2.2.	Procédés de fabrication	60
3.1.3.	Propriétés caractéristiques et d'usage des émulsions de bitume	61
3.1.4.	Rhéologie des émulsions de bitume.....	64
3.1.4.1.	Considérations théoriques	64
3.1.4.2.	Comportement rhéologique des émulsions	67
3.2.	Le béton bitumineux recyclé à l'émulsion (BBRE).....	68
3.2.1.	Définition	68
3.2.2.	Le constituant granulaire.....	68
3.2.2.1.	Minéralogie, composition chimique et propriétés superficielles des matériaux granulaires.....	68
3.2.2.2.	Les classes granulaires	71
3.2.3.	Principe de formulation.....	71
3.3.	Interaction émulsion de bitume/substrat minéral	73
3.3.1.	Réactivité du minéral au contact de l'émulsion de bitume	73
3.3.2.	Phénomènes d'adsorption des tensioactifs à la surface minérale.....	74
3.3.2.1.	Mécanismes d'adsorption	74
3.3.2.2.	Modèles d'adsorption.....	75
3.3.2.2.1.	Modèle d'adsorption à deux étapes.....	75
3.3.2.2.2.	Modèle d'adsorption à quatre régions.....	76
3.3.2.2.3.	Facteurs influençant l'adsorption des tensioactifs	77

3.3.3.	Rhéologie des mélanges émulsion-filler	78
3.3.4.	Reconstitution du liant bitumineux dans les enrobés en lien avec la rupture de l'émulsion au contact des substrats	78
3.3.4.1.	Cas des granulats de type calcaire : prédominance de l'interaction phase aqueuse-surface minérale	79
3.3.4.2.	Cas des granulats de type purement siliceux : prédominance de l'interaction électrostatique tensioactif-surface minérale	80
3.3.4.3.	Cas des substrats réels : réactivité émulsion-substrat et interaction électrostatique tensioactif-surface minérale	82
3.3.5.	Phénomène de coalescence et de formation du film de liant bitumineux	83
3.3.5.1.	Processus de fusion microscopique et coalescence des gouttelettes	83
3.3.5.2.	Coalescence des gouttelettes à l'échelle macroscopique	84
3.3.5.3.	Phénomène de gélification et de contraction à la coalescence de l'émulsion	85
3.4.	Montée en cohésion des enrobés à l'émulsion	86
4.	ADHESION LIANT-SUBSTRAT EN LIEN AVEC LES PHENOMENES AUX INTERFACES	87
4.1.	Théories de l'adhésion	88
4.1.1.	Adhésion mécanique	88
4.1.2.	Adhésion électrostatique	89
4.1.3.	Adhésion chimique	91
4.1.4.	Adhésion thermodynamique	92
4.2.	Synthèse sur les méthodes expérimentales d'évaluation de l'adhésion liant-granulat	95
4.3.	Adhésion liant-granulat dans les matériaux à l'émulsion et phénomènes aux interfaces	97
	CONCLUSION ET PROBLEMATIQUE DE LA THESE	98
	CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES	101
	INTRODUCTION	101
1.	DESCRIPTION DES MATERIAUX DE BASE	101
2.	CARACTERISATION DES MATERIAUX DE BASE	103
2.1.	Les matériaux granulaires	103
2.1.1.	Analyse granulométrique des granulats et agrégats	103
2.1.2.	Surface spécifique des fillers	104
2.1.3.	Masse volumique réelle et coefficient d'absorption d'eau	105
2.1.4.	Composition chimique et minéralogique des granulats	105
2.1.5.	Réactivité à l'attaque acide des matières minérales	106
2.1.6.	Charge de surface des matériaux granulaires	107

2.1.6.1.	Aspects théoriques	107
2.1.6.2.	Démarche expérimentale.....	108
2.2.	Les matériaux bitumineux.....	109
2.2.1.	Le bitume de base	109
2.2.2.	Extraction, récupération et caractérisation des liants d'agrégats	110
3.	PRODUCTION ET CARACTERISATION DES EMULSIONS	111
3.1.	Formulation, production et caractérisation des émulsions	111
3.1.1.	Formulation.....	111
3.1.2.	Production des émulsions.....	112
3.1.3.	Caractérisation des émulsions	113
3.2.	Granulométrie des émulsions : influence des paramètres de formulation	114
3.3.	Rhéologie des émulsions : influence des paramètres de formulation	114
3.3.1.	Description de l'appareillage	114
3.3.2.	Protocole de mesure de la viscosité des émulsions.....	115
4.	PROPRIETES SUPERFICIELLES DES EMULSIONS DE BITUME ET DES SUBSTRATS MODELES	116
4.1.	Bases théoriques de détermination expérimentale des tensions et énergies de surface	116
4.1.1.	Détermination des tensions de surface.....	116
4.1.2.	Détermination de l'énergie de surface par l'approche de mouillabilité.....	118
4.2.	Protocole de mesure des tensions de surface et angles de contact à l'aide du tensiomètre à goutte	119
4.3.	Concentration micellaire critique (CMC) des émulsifiants.....	120
4.4.	Mesure des tensions superficielles des émulsions de bitume.....	121
4.5.	Mesure des énergies de surface des substrats modèles	121
4.5.1.	Confection des substrats modèles	121
4.5.1.1.	Substrats modèles de granulats neufs de diorite et granite.....	122
4.5.1.2.	Substrats modèles d'agrégats d'enrobé.....	122
4.5.2.	Angles de contact des liquides de référence sur PTFE et substrats modèles	123
5.	ETUDE DE L'INTERACTION EMULSION-SUBSTRAT MINERAL	124
5.1.	Rupture des émulsions au contact de fines minérales.....	124
5.1.1.	Etude de l'influence de la nature pétrographique et de la taille des particules	124
5.1.2.	Etude de l'influence de la température de l'émulsion.....	125
5.1.3.	Etude de l'influence de l'ajout de soude dans l'émulsion.....	125
5.2.	Etude rhéologique des mélanges émulsion-filler	125

5.3.	Adsorption des tensioactifs à la surface minérale	127
5.3.1.	Utilisation de la spectrophotométrie UV-visible.....	127
5.3.1.1.	Protocole	127
5.3.1.2.	Principe	128
5.3.1.3.	Démarche	129
5.3.2.	Détermination de la quantité de Carbone Organique Total (COT).....	130
5.3.2.1.	Principe de la voie liquide.....	131
5.3.2.2.	Démarche expérimentale en voie liquide.....	131
5.3.2.3.	Cas de la voie solide.....	132
5.4.	Mouillabilité des granulats neufs et agrégats par l'émulsion de bitume	132
6.	ETUDE DE LA FORMULATION ET DES PROPRIETES DES ENROBES NEUFS ET RECYCLES	133
6.1.	Compatibilité émulsion-granulats neufs de diorite et granite	133
6.2.	Formulation et production des enrobés neufs et recyclés : définition de choix constructifs.	134
6.2.1.	Recomposition granulométrique des mélanges.....	134
6.2.2.	Formulation à petite échelle des enrobés	135
6.2.3.	Détermination des paramètres optimaux de production.....	136
6.2.4.	Production d'enrobés neufs et recyclés à l'échelle du laboratoire	137
6.3.	Montée en cohésion des enrobés neufs et recyclés	138
6.4.	Durabilité des enrobés neufs et recyclés	142
	CONCLUSION	144
	CHAPITRE 3 : ETUDES A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE DE L'INTERACTION	
	EMULSION-SUBSTRAT	145
	INTRODUCTION	145
1.	ADSORPTION DES TENSIOACTIFS A LA SURFACE MINERALE	145
1.1.	Charge des têtes hydrophiles des tensioactifs et charge de surface des substrats	145
1.2.	Evaluation de l'adsorption des tensioactifs sur substrats par spectrophotométrie UV-visible	147
1.2.1.	Etalonnage des phases aqueuses de tensioactifs	147
1.2.2.	Isothermes d'adsorption par spectrophotométrie UV-visible	149
1.3.	Evaluation de l'adsorption des tensioactifs sur substrats par mesure de COT (Carbone Organique Total) en voie liquide	151
1.3.1.	Etalonnage des phases aqueuses de tensioactifs	151
1.3.2.	Isothermes d'adsorption par la méthode COT - voie liquide	152
1.4.	Evaluation de l'adsorption des tensioactifs sur substrats par mesure du COT solide.....	153

1.5.	Confrontation des résultats d'adsorption avec le recouvrement théorique de tensioactifs sur les granulats	154
2.	PHENOMENE DE RUPTURE DE L'EMULSION SUR SUBSTRATS	155
2.1.	Réactivité chimique des matériaux granulaires.....	156
2.2.	Rupture de l'émulsion au contact de différentes natures pétrographiques de filler	157
2.3.	Influence de la température sur la rupture de l'émulsion au contact de fines siliceuses.....	159
2.4.	Influence de l'ajout de soude sur la rupture de l'émulsion au contact de fines siliceuses	161
3.	RHEOLOGIE DES EMULSIONS ET MELANGES EMULSION-FILLER	162
3.1.	Influence de la nature et la teneur en émulsifiant sur la granulométrie des émulsions	163
3.2.	Viscosité des émulsions	164
3.3.	Viscosité des mélanges émulsion-filler.....	165
3.3.1.	Influence de la nature pétrographique des fillers	165
3.3.2.	Influence du ratio filler-émulsion.....	167
3.3.3.	Influence de la nature et la teneur en émulsifiant.....	168
3.3.3.1.	Cas des mélanges filler de diorite-émulsion	168
3.3.3.2.	Cas des mélanges filler de granite-émulsion.....	170
4.	ETUDE DU MOUILLAGE DES GRANULATS NEUFS ET AGREGATS PAR L'EMULSION DE BITUME	172
4.1.	Valeurs des tensions de surface des phases aqueuses et des émulsions de bitume	172
4.2.	Détermination des énergies de surface des substrats modèles	174
4.2.1	Angles de contact des liquides de référence sur PTFE et substrats modèles	174
4.2.2	Valeurs des énergies de surface des substrats modèles et du PTFE.....	175
4.3.	Angles de contact des phases aqueuses et émulsions sur le PTFE.....	176
4.3.1.	Courbes d'évolution des angles et des diamètres des gouttes sur le PTFE.....	176
4.3.2.	Valeurs d'angles des contact émulsion-PTFE.....	177
4.3.3.	Composantes polaires et dispersives des phases aqueuses et des émulsions	178
4.4.	Angles de contact émulsion-substrat modèle	180
4.4.1.	Allure des courbes d'évolution des angles de contact et des diamètres des gouttes sur substrats modèles	180
4.4.2.	Analyse des courbes d'évolution d'angles de contact émulsion-substrat	183
4.4.3.	Récapitulatifs sur les allures d'évolution des angles de contact émulsion-substrat selon la nature du substrat	185
4.4.4.	Observation microscopique de la contraction de gouttes posées sur substrats	186
4.4.5.	Evolution de la masse d'eau d'une goutte d'émulsion en fonction du temps	188

4.4.6.	Valeurs moyennes d'angles de contact des émulsions sur substrats modèles.....	189
5.	ADHESION LIANT-GRANULAT PAR L'APPROCHE DE LA MOUILLABILITE.....	191
5.1.	Travaux d'adhésion liant-substrat.....	191
5.2.	Indice polaire des travaux d'adhésion émulsion-substrat	193
	CONCLUSION.....	194
	CHAPITRE 4 : ETUDES A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE DES ENROBES NEUFS ET RECYCLES.....	197
	INTRODUCTION.....	197
1.	COMPATIBILITE EMULSION-GRANULAT NEUF : IMPACT SUR LA FORMULATION DES ENROBES NEUFS ET RECYCLES	197
1.1.	Adhésivité émulsion-granulat	197
1.2.	Teneur en eau optimale des enrobés neufs et recyclés.....	199
2.	COHESION DES ENROBES NEUFS ET RECYCLES.....	201
2.1.	Cohésion des squelettes granulaires neufs et recyclés	201
2.1.1.	Allure des courbes de force de poussée sur squelettes granulaires secs et humides	201
2.1.2.	Force maximale de poussée sur squelettes granulaires secs et humides	203
2.2.	Cohésion des enrobés neufs et recyclés à la fabrication	204
2.2.1.	Allure des courbes de poussée en fonction de la nature du tensioactif.....	204
2.2.2.	Force maximale de poussée à la fabrication des enrobés neufs en fonction de la nature de l'émulsifiant	206
2.2.3.	Forces maximales de poussée des enrobés neufs et recyclés en fonction du temps de mûrissement.....	208
2.2.4.	Force maximale de poussée des enrobés neufs de granite en fonction des conditions de mûrissement	210
2.2.5.	Conclusions sur les essais de maniabilité.....	211
3.	ETUDE DE L'ADHESION LIANT-GRANULAT DANS LES ENROBES NEUFS ET RECYCLES	212
3.1.	Compacités des éprouvettes Duriez	213
3.2.	Résistance en compression des enrobés neufs et recyclés	214
3.3.	Tenue à l'eau des enrobés neufs et recyclés.....	217
3.4.	Conclusions sur les essais d'adhésion liant-granulat	219
4.	CORRELATION ENTRE LE TEST D'ADHESIVITE ET LA TENUE A L'EAU DES ENROBES NEUFS ..	221
5.	CORRELATION ENTRE LA MONTEE EN COHESION ET LA TENUE A L'EAU DES ENROBES NEUFS ET RECYCLES.....	222
	CONCLUSION.....	226

CHAPITRE 5 : CORRELATION ENTRE LES ETUDES MICROSCOPIQUE ET MACROSCOPIQUE	228
INTRODUCTION	228
1. ADSORPTION DES TENSIOACTIFS, COMPATIBILITE EMULSION-SUBSTRAT ET FORMULATION DES ENROBES	228
2. VISCOSITES DES MELANGES FILLER-EMULSION ET FORMULATION DES ENROBES	232
3. PHENOMENE DE RUPTURE DES EMULSIONS, COHESION ET TENUE A L'EAU DES ENROBES.....	233
3.1. Rupture et cohésion des enrobés neufs (diorite et granite) et recyclés de granite.....	234
3.2. Rupture et tenue à l'eau des enrobés neufs et recyclés de diorite et granite	235
3.3. Conclusion sur la corrélation IREC, cohésion et tenue à l'eau	236
4. MOUILLAGE EMULSION-SUBSTRAT ET ADHESION LIANT-SUBSTRAT DANS LES ENROBES	237
4.1 Valeurs d'angle de contact émulsion-substrat et test d'adhésivité émulsion-granulat.....	237
4.2 Travaux d'adhésion et tenue à l'eau des enrobés neufs et recyclés	239
CONCLUSION	242
CONCLUSION GENERALE	244
BIBLIOGRAPHIE.....	253
ANNEXES	271
ANNEXE 1 : STRUCTURE MINERALOGIQUE DES GRANULATS DE L'ETUDE	272
ANNEXE 2 : METHODE DE CONFECTION DES SUBSTRATS MODELES	274
ANNEXE 3 : METHODES DE CALCUL DES ENERGIES DE SURFACE	280

GLOSSAIRE

AE : Agrégat d'enrobé

BBEdi : Béton Bitumineux à l'Emulsion à base de diorite

BBEgr : Béton Bitumineux à l'Emulsion à base de granite

BBREdi : Béton Bitumineux Recyclé à l'Emulsion à base de diorite

BBREgr : Béton Bitumineux Recyclé à l'Emulsion à base de granite

CEREMA : Centre d'Etudes et d'expertise sur les Risques, l'Environnement, la Mobilité et l'Aménagement

CIT : Carbone Inorganique Total

CMC : Concentration Micellaire Critique

COT : Carbone Organique Total

CRPG : Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques

DRX : Diffraction aux Rayons X

E/H : Emulsion directe eau dans huile

E/H/E : Emulsion multiple eau dans huile dans eau

ENPC : Ecole Nationale des Ponts et Chaussées

ENS : Ecole Normale Supérieure

ESTP Paris : Ecole Spéciale des Travaux Publics, du bâtiment et de l'industrie

FDS : Fiche de sécurité

FHWA : Federal Highway Administration

FRX : Fluorescence X

GERS (département) : Géotechnique, Environnement, Risques naturels et Sciences de la terre

H/E : Emulsion directe huile dans eau

H/E/H : Emulsion multiple huile dans eau dans huile

HLB : Hydrophilic-Lipophilic Balance

HLD : Hydrophilic-Lipophilic Deviation

Hmc : Hémimicelle

HR : Humidité Relative

I_{CO} : Indice Carbonyle

IFSTTAR : Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux

IR : Indice de Rupture

IRC : Institut de Recherche en Constructibilité

IREC : Indice de Rupture des Emulsions Cationiques

LCPC : Laboratoire Central des Ponts et Chaussées

LGE : Laboratoire Géomatériaux et Environnement

LR : Teneur en liant résiduel

MVA : Masse Volumique Apparente

NDIR : InfraRouge Non Dispersif

NIST : National Institute of Standards and Technology

PATTI : Pneumatic Adhesion Tensile Testing Instrument

PCN : Point de Charge Nulle

PI : Polar Index (indice polaire)

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

SARA : Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes

SISAG : Société Ivoir Suisse Abidjanaise de Granit

SRO (Laboratoire) : Sols, Roches et Ouvrages géotechniques

TBA : Température Bille-Anneau

UGE : Université Gustave Eiffel

UV : Ultra-Violet

WT : Teneur en eau totale

LISTE DES FIGURES

<i>Figure 1. Vue en perspective et coupe transversale d'une chaussée [20].</i>	36
<i>Figure 2. Illustration des interactions moléculaires à l'intérieur d'un système liquide [33].</i>	41
<i>Figure 3. Formation d'un angle de contact entre un liquide et un solide (modèle de Young) [Auteur].</i>	44
<i>Figure 4. Mise en évidence de l'hystérésis de mouillage : a) angle d'avancée et b) angle de reculée [44]/ c) représentation de la ligne triple et de la ligne d'interface en négligeant le phénomène d'agitation thermique. Adapté de [35].</i>	45
<i>Figure 5. Goutte de liquide posée sur une surface rugueuse [Auteur].</i>	46
<i>Figure 6. Goutte de liquide posée sur une surface hétérogène. Inspirée de [53].</i>	48
<i>Figure 7. Schémas d'un tensioactif (a) et tensioactifs à l'interface eau-air (b) [Auteur].</i>	48
<i>Figure 8. Schématisation d'un tensioactif cationique, inspirée de [56].</i>	50
<i>Figure 9. Variation de la tension de surface en fonction de la concentration de tensioactifs : mise en évidence de la CMC [58].</i>	52
<i>Figure 10. Schéma d'une émulsion (a) H/E, (b) E/H et H/E/H [70].</i>	56
<i>Figure 11. Représentation schématique d'un bitume de type « sol » et d'un bitume de type « gel » [23].</i>	58
<i>Figure 12. Représentation schématique de globules de bitume - émulsion anionique à gauche et émulsion cationique à droite [56,78].</i>	59
<i>Figure 13. Dispositif de fabrication : (a) stator-rotor, (b) schéma du moulin colloïdal [56,78].</i>	60
<i>Figure 14. Schéma de principe d'adsorption de l'émulsifiant à l'interface bitume/eau [56].</i>	60
<i>Figure 15. Distribution typique en taille de gouttelettes d'émulsion de bitume avec différentes teneurs en liant [81].</i>	62
<i>Figure 16. Evolution de l'indice de rupture en fonction de la surface spécifique [87].</i>	64
<i>Figure 17. Modèle de définition de la viscosité [88].</i>	65
<i>Figure 18. Représentation graphique du comportement newtonien avec (a) contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement et (b) viscosité en fonction du taux de cisaillement.</i>	66
<i>Figure 19. Représentation graphique du comportement d'un fluide non-newtonien avec (a) contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement et (b) viscosité en fonction du taux de cisaillement.</i>	66
<i>Figure 20. Composition minéralogique et polarité des surfaces minérales en fonction de la teneur en silice [11,94].</i>	69
<i>Figure 21. Schéma d'un agrégat d'enrobé totalement recouvert de liant [Auteur].</i>	69
<i>Figure 22. Spectre infrarouge d'un bitume pur oxydé [97].</i>	70
<i>Figure 23. Approche de formulation d'un enrobé à l'émulsion [103].</i>	73

<i>Figure 24. Isotherme d'adsorption à deux étapes [111], schéma adapté de [112].</i>	76
<i>Figure 25. Isotherme d'adsorption suivant le modèle des quatre régions [111], schéma adapté de [113].</i>	77
<i>Figure 26. Schéma de principe d'interaction émulsion-substrat de type calcaire [Auteur].</i>	80
<i>Figure 27. Schéma d'adsorption d'une gouttelette de bitume sur un substrat siliceux [Auteur].</i>	81
<i>Figure 28. Effet de la concentration en surfactant sur la vitesse de rupture de l'émulsion [120].</i>	82
<i>Figure 29. Représentation schématique de deux gouttelettes rapprochées [58].</i>	83
<i>Figure 30. Mise en évidence de la relaxation de forme par micro-manipulation [127].</i>	84
<i>Figure 31. Processus de rupture de l'émulsion et d'enrobage des granulats [70].</i>	85
<i>Figure 32. Schématisation des zones de rupture dans l'enrobé [Auteur].</i>	87
<i>Figure 33. Principe de l'adhésion mécanique [94].</i>	89
<i>Figure 34. Principe de l'adhésivité électrostatique [94].</i>	90
<i>Figure 35. Evolution du potentiel zêta du zircon en fonction du pH [116].</i>	91
<i>Figure 36. Mécanismes en jeu aux interfaces dans le recyclage des enrobés.</i>	99
<i>Figure 37. Présentation des matériaux de l'étude.</i>	103
<i>Figure 38. Courbes granulométriques des différentes fractions granulaires : (a) diorite et (b) granite.</i>	104
<i>Figure 39. Courbes granulométriques des agrégats AE1 (a) et AE2 (b).</i>	104
<i>Figure 40. Configuration de la structure d'une solution autour d'une particule chargée en suspension.</i>	107
<i>Figure 41. Appareillage du zétaphorémètre et schéma de la cellule de mesure.</i>	108
<i>Figure 42. Moulin colloïdal de type Emulbitume®.</i>	113
<i>Figure 43. Rhéomètre avec les géométries cylindres co-axiaux et plan-plan (Laboratoire IRC).</i>	115
<i>Figure 44. Description de la forme d'une goutte pendante [187].</i>	117
<i>Figure 45. Tensiomètre à goutte (Laboratoire Navier).</i>	119
<i>Figure 46. Concentration Micellaire Critique des émulsifiants A et B.</i>	120
<i>Figure 47. Blocs de roche granitique</i>	122
<i>Figure 48. Lames polies de diorite (à gauche) et granite (à droite).</i>	122
<i>Figure 49. Cas d'un substrat de granite enrobé de liant bitumineux.</i>	123
<i>Figure 50. Machine de retournement.</i>	128
<i>Figure 51. Spectrophotomètre UV-visible.</i>	129
<i>Figure 52. Méthode d'étalonnage pour la spectrophotométrie UV-visible [180].</i>	130
<i>Figure 53. Critères d'appréciation du recouvrement de la surface minérale par le liant [159].</i>	134
<i>Figure 54. Recomposition granulométrique des enrobés neufs et recyclés.</i>	135

<i>Figure 55. Etat de la qualité d'enrobage d'un mélange neuf de granite avec l'émulsion 1,5 % B à la teneur en liant résiduel (LR) de 5,5 ppc en variant la teneur en eau totale (WT) de 3 à 4 ppc.....</i>	<i>137</i>
<i>Figure 56. Malaxeur de capacité 30 kg (Laboratoire IRC).....</i>	<i>138</i>
<i>Figure 57. Appareillage du maniabilimètre (a) (Copyright : IRC-ESTP Paris) et schéma de principe de fonctionnement (b), adapté de [132].....</i>	<i>139</i>
<i>Figure 58. Paramètres d'analyse des courbes de maniabilité [196].</i>	<i>140</i>
<i>Figure 59. Différentes allures de courbe de force de poussée sur enrobés à chaud et tièdes [196].</i>	<i>141</i>
<i>Figure 60. Confection (gauche) et écrasement (droite) des éprouvettes Duriez d'enrobés.....</i>	<i>143</i>
<i>Figure 61. Potentiel zêta des tensioactifs et des substrats en fonction du pH.</i>	<i>146</i>
<i>Figure 62. Diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basiques de la silice dissoute [202].</i>	<i>147</i>
<i>Figure 63. Spectres d'absorbance des tensioactifs A (a) et B (b) établis à pH 2 selon la concentration en tensioactif (en mg/L).</i>	<i>147</i>
<i>Figure 64. Courbes d'étalonnage de l'absorbance des tensioactifs A ((a) et (a')), et B ((b) et (b')) à pH 2 respectivement aux longueurs d'onde de 282 et 276 nm.</i>	<i>148</i>
<i>Figure 65. Isothermes d'adsorption par mesure d'absorbance des tensioactifs A et B sur (a) la diorite, (b) le granite et (c) la silice à pH 2.</i>	<i>149</i>
<i>Figure 66. Isothermes d'adsorption par mesure d'absorbance du tensioactif B sur la silice selon la surface spécifique.....</i>	<i>150</i>
<i>Figure 67. Courbes d'étalonnage des tensioactifs A (a) et B (b) à pH 2 en COT liquide.....</i>	<i>151</i>
<i>Figure 68. Isothermes d'adsorption des tensioactifs A et B sur la diorite (a) et le granite (b) par mesure du COT.....</i>	<i>152</i>
<i>Figure 69. Isothermes d'adsorption des tensioactifs A et B sur la diorite (a), le granite (b) et la silice (c) par mesure du COT solide.</i>	<i>153</i>
<i>Figure 70. Réactivité à l'attaque acide des fillers (a) et des granulats de diorite, de granite et d'AE avant extraction (b).....</i>	<i>156</i>
<i>Figure 71. Indice de rupture en fonction de la taille du minéral. Cas de l'émulsion avec tensioactif A à la teneur de 0,9 %.</i>	<i>157</i>
<i>Figure 72. Indice de rupture en fonction de la teneur en SiO₂ du minéral. Cas de l'émulsion avec tensioactif A à la teneur de 0,9 %.....</i>	<i>158</i>
<i>Figure 73. Indice de rupture en fonction de la nature et la teneur en émulsifiant. Exemples de résultats avec les émulsions 1,5 % A, 0,9 % B et 1,5 % B.....</i>	<i>159</i>
<i>Figure 74. Variation de l'indice de rupture en fonction de la température de l'émulsion.....</i>	<i>160</i>

<i>Figure 75. Variation de l'indice de rupture en fonction de la quantité de soude ajoutée.....</i>	<i>161</i>
<i>Figure 76. Dissolution de la silice en milieu aqueux en fonction du pH [205–207].....</i>	<i>162</i>
<i>Figure 77. Distributions granulométriques des émulsions de l'étude.....</i>	<i>163</i>
<i>Figure 78. Diamètres moyens des gouttelettes de bitume des émulsions.....</i>	<i>163</i>
<i>Figure 79. Viscosité à 25 °C des émulsions de bitume après 7 jours de conservation.....</i>	<i>164</i>
<i>Figure 80. Viscosité des mélanges avec l'émulsion 0,9 % B en fonction de la nature du filler pour un ratio filler-émulsion de 20 % en masse.</i>	<i>166</i>
<i>Figure 81. Viscosité des mélanges filler-émulsion pour des fillers de silice de diamètres moyens de 63 et 100 µm avec l'émulsion 0,9 % B.</i>	<i>167</i>
<i>Figure 82. Viscosité des mélanges filler-émulsion pour différents ratios de granite avec l'émulsion 1,2 % B.</i>	<i>168</i>
<i>Figure 83. Viscosité de mélanges filler-émulsion aux ratios de 20 et 30 % de diorite en fonction de la nature et la teneur en émulsifiant.</i>	<i>169</i>
<i>Figure 84. Viscosité de mélanges filler-émulsion au ratio de 20 et 30 % de granite en fonction de la nature et la teneur en émulsifiant.</i>	<i>171</i>
<i>Figure 85. Evolution des tensions de surface des émulsions et des phases aqueuses correspondantes en fonction du temps : tensioactif A (a) et tensioactif B (b).....</i>	<i>173</i>
<i>Figure 86. Valeurs moyennes des tensions de surface des phases aqueuses et des émulsions formulées avec les tensioactifs A (a) et B (b).....</i>	<i>174</i>
<i>Figure 87. Valeurs d'angles de contact liquide de référence-substrat.</i>	<i>175</i>
<i>Figure 88. Valeurs des énergies de surface des substrats modèles ainsi que du PTFE avec les composantes polaires et dispersives.</i>	<i>176</i>
<i>Figure 89. Evolution de l'angle de contact et du diamètre de la goutte de phase aqueuse (a) et d'émulsion (b) 1,2 % A sur le PTFE en fonction du temps.</i>	<i>177</i>
<i>Figure 90. Composantes polaires et dispersives des phases aqueuses et des émulsions.....</i>	<i>179</i>
<i>Figure 91. Part de la composante polaire dans les tensions superficielles des phases aqueuses et émulsions comparativement à l'eau.....</i>	<i>180</i>
<i>Figure 92. Exemple de courbe d'évolution de l'angle de contact et du diamètre de la goutte posée en fonction du temps (cas de l'émulsion 1,5 % B sur granite poli).....</i>	<i>181</i>
<i>Figure 93. Images de l'évolution de la forme d'une goutte d'émulsion 1.5 % B sur une lame de granite polie en fonction du temps (de 0 à 900 secondes).....</i>	<i>181</i>
<i>Figure 94. Exemple de courbe d'évolution de l'angle de contact et du diamètre de la goutte posée en fonction du temps (cas de l'émulsion 1,2 % A sur agrégat).</i>	<i>183</i>

<i>Figure 95. Amplitude de la remontée d'angle de contact.</i>	<i>184</i>
<i>Figure 96. Amplitude de remontée d'angle de contact des émulsions sur les différents substrats : a) diorite, b) granite et c) agrégat d'enrobé.</i>	<i>184</i>
<i>Figure 97. Allures générales des courbes d'évolution des angles de contact émulsion-substrat en fonction du temps selon la nature du substrat.</i>	<i>186</i>
<i>Figure 98. Images extraites du microscope de la surface d'une goutte d'émulsion à 1,5 % B sur une lame de diorite polie.</i>	<i>187</i>
<i>Figure 99. Images issues du microscope de la surface d'une goutte d'émulsion à 1,5% A sur une lame de diorite polie.</i>	<i>188</i>
<i>Figure 100. Evolution de la masse résiduelle de phase aqueuse dans une goutte d'émulsion en fonction du temps.</i>	<i>189</i>
<i>Figure 101. Valeurs moyennes des angles de contact émulsion-substrat modèle : (a) émulsifiant A et (b) émulsifiant B.</i>	<i>190</i>
<i>Figure 102. Travaux d'adhésion émulsion-substrat selon l'équation de Young-Dupré. (a) émulsifiant A et (b) émulsifiant B.</i>	<i>192</i>
<i>Figure 103. Travail d'adhésion en considérant les interactions polaires et dispersives et en comparaison avec le travail de cohésion des émulsions. (a) émulsifiant A et (b) émulsifiant B.</i>	<i>193</i>
<i>Figure 104. Indice polaire des travaux d'adhésion des couples émulsion-substrat modèle. Avec (a) émulsifiant A et (b) émulsifiant B.</i>	<i>194</i>
<i>Figure 105. Aptitude des émulsions à assurer l'adhésion liant résiduel-granulat.</i>	<i>198</i>
<i>Figure 106. Teneurs en eau totale optimale des mélanges d'enrobés neufs de diorite et de granite aux teneurs en liant résiduel respectives de : a) 5 ppc, b) 5,5 ppc et c) 6 ppc.</i>	<i>199</i>
<i>Figure 107. Evolution de la force de poussée au maniabilimètre des squelettes granulaires secs et humides de diorite (a), de granite (b) et de granite avec agrégats (c).</i>	<i>202</i>
<i>Figure 108. Cohésion des squelettes granulaires neufs et recyclés selon l'état hydrique.</i>	<i>203</i>
<i>Figure 109. Forme des granulats neufs de granite (à gauche) et d'agrégats d'enrobé (à droite).</i>	<i>204</i>
<i>Figure 110. Influence de la nature et la teneur en émulsifiant sur la cohésion des enrobés neufs de diorite (a, b) et de granite (c, d), et recyclés (e, f) de granite à la fabrication.</i>	<i>205</i>
<i>Figure 111. Forces maximales de poussée à t_{0h} des enrobés neufs de diorite (a), de granite (b) et recyclés de granite (c) en fonction de la nature et la teneur en émulsifiant.</i>	<i>206</i>
<i>Figure 112. Cinétique de montée en cohésion des enrobés neufs de diorite (a, b) et de granite (c, d) selon la nature et la teneur en émulsifiant.</i>	<i>208</i>

<i>Figure 113. Cinétique de montée en cohésion des enrobés recyclés de granite selon la nature et la teneur en émulsifiant</i>	209
<i>Figure 114. Influence des conditions de mûrissement sur la cohésion, cas des enrobés neufs de granite avec émulsifiant B</i>	210
<i>Figure 115. Courbe d'évolution de la force de poussée en forme "pic-plateau"</i>	212
<i>Figure 116. Compacité des éprouvettes Duriez d'enrobés neufs et recyclés</i>	213
<i>Figure 117. Résistances en compression simple des éprouvettes d'enrobés neufs (a, b) et recyclés (c, d) de diorite (a, c) et de granite (b, d)</i>	214
<i>Figure 118. Tenue à l'eau des enrobés neufs et recyclés selon la nature de l'émulsifiant et la nature du granulats. Cas diorite (a, c) et cas granite (b, d)</i>	217
<i>Figure 119. Mécanisme d'adsorption des tensioactifs sur les granulats neufs et les agrégats d'enrobé dans le recyclage à l'émulsion [Auteur]</i>	220
<i>Figure 120. Lien entre adhésivité émulsion-granat et tenue à l'eau des enrobés neufs</i>	221
<i>Figure 121. Corrélation entre adhésivité passive et tenue à l'eau des enrobés neufs de diorite et de granite</i>	222
<i>Figure 122. Corrélation entre forces maximales de poussée à t_{0h} (a), t_{4h} (b), t_{24h} (c) et tenue à l'eau des enrobés neufs de diorite et des enrobés neufs et recyclés de granite</i>	224
<i>Figure 123. Phénomènes à l'interface tensioactif-substrat et gouttelettes de bitume-substrat dans le cas de granulats neufs [Auteur]</i>	229
<i>Figure 124. Phénomène à l'interface tensioactif-substrat et gouttelettes de bitume-substrat dans le cas de granulats neufs [Auteur]</i>	230
<i>Figure 125. Préférence d'adsorption des tensioactifs libres sur granulats neufs et agrégats d'enrobé dans le recyclage [Auteur]</i>	231
<i>Figure 126. Configuration des mécanismes d'adsorption des tensioactifs sur substrats dans les enrobés neufs et dans le recyclage [Auteur]</i>	232
<i>Figure 127. Viscosité des mélanges filler-émulsion de diorite et de granite pour un ratio de 30 % aux taux de cisaillement de 1, 10 et 100 s^{-1}. Emulsifiant A (a) et émulsifiant B (b)</i>	233
<i>Figure 128. Cohésion immédiate des enrobés neufs (diorite et granite) et recyclés de granite en fonction de l'IREC de l'émulsion</i>	234
<i>Figure 129. Tenue à l'eau des enrobés neufs et recyclés de diorite (a) et de granite (b) selon l'indice IREC des émulsions</i>	236
<i>Figure 130. Lien entre angle de contact émulsion-substrat et adhésivité émulsion-granat. Avec émulsifiant A (a) et émulsifiant B (b)</i>	238

<i>Figure 131. Lien entre angles de contact émulsion-substrat et tenue à l'eau des enrobés neufs. Avec émulsifiant A (a) et émulsifiant B (b).</i>	239
<i>Figure 132. Indice polaire et rapport i/C des enrobés neufs (a, b) et recyclés (c, d) avec les émulsions contenant les émulsifiants A (a, c) et B (b, d).</i>	240
<i>Figure 133. Adhésion liant-granulat neuf (a) et tenue à l'eau des enrobés neufs et recyclés (b) en fonction de l'indice polaire.</i>	241
<i>Figure 134. Diffractogramme de la diorite. Légende : F : feldspath, K : kaolinite, Q : quartz, M : mica.</i>	272
<i>Figure 135. Diffractogramme du granite. Légende : F : feldspath, K : kaolinite, Q : quartz, M : mica, I : illite.</i>	273
<i>Figure 136. Scie ajusteuse du laboratoire de l'ENS Cachan.</i>	274
<i>Figure 137. Lames sciées de granite.</i>	275
<i>Figure 138. Polisseuse LAM PLAN (Laboratoire IRC - ESTP Paris).</i>	276
<i>Figure 139. Vue microscopique de l'état de surface de substrat de diorite après sciage avant polissage (a), après 20 min de polissage au disque PLATINIUM 1 (b), après 10 min de polissage au disque PLATINIUM 2 (c), après 20 min de polissage du disque PLATINIUM 2 (d), après 10 min de polissage au disque PLATINIUM 3 (e), après 20 min de polissage au disque PLATINIUM 3 (f) et après 2,5 min au disque SILVER & GOLD (g).</i>	277
<i>Figure 140. Dimensions d'un substrat.</i>	278
<i>Figure 141. Régression linéaire pour déterminer la tension de surface critique.</i>	280

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1. Différentes structures de chaussées et nature des matériaux constitutifs [21].</i>	37
<i>Tableau 2. Propriétés des tensioactifs suivant le HLB [35].</i>	54
<i>Tableau 3. Proportions relatives et masse molaire des fractions SARA dans le bitume [74,75].</i>	57
<i>Tableau 4. Surface spécifique des fillers</i>	105
<i>Tableau 5. Masse volumique réelle et coefficient d'absorption d'eau des granulats et agrégats de l'étude.</i>	105
<i>Tableau 6. Composition chimique des granulats neufs et issus des agrégats.</i>	106
<i>Tableau 7. Caractéristiques du bitume de base.</i>	110
<i>Tableau 8. Caractéristiques des liants d'agrégats.</i>	110
<i>Tableau 9. Nomenclature des émulsions de l'étude</i>	111
<i>Tableau 10. Composition chimique et caractéristiques des émulsifiants de l'étude.</i>	112
<i>Tableau 11. Caractéristiques des émulsions de bitume</i>	114
<i>Tableau 12. Tensions de surface des liquides de référence utilisés avec les composantes polaires et dispersives.</i>	124
<i>Tableau 13. Proportions massiques des fractions granulaires pour la recombinaison d'enrobé neuf (diorite) et recyclé.</i>	135
<i>Tableau 14. Proportions massiques des fractions granulaires pour la recombinaison d'enrobé neuf (granite) et recyclé.</i>	135
<i>Tableau 15 Critères d'évaluation des mélanges [194].</i>	136
<i>Tableau 16. Dimensions du moule et de la lame de poussée du maniabilimètre Nynas.</i>	140
<i>Tableau 17. Recouvrement théorique des granulats par les tensioactifs.</i>	155
<i>Tableau 18. Angles de contact des phases aqueuses et des émulsions sur le PTFE.</i>	178
<i>Tableau 19. Teneurs en eau totale optimale (ppc) des enrobés neufs et recyclés.</i>	200
<i>Tableau 20. Protocole de polissage des lames sciées de diorite et granite.</i>	277
<i>Tableau 21. Valeurs des tensions superficielles de quelques liquides de référence ainsi que leur composantes polaires et dispersives</i>	282

RESUME

L'emploi d'enrobés bitumineux à l'émulsion de bitume dans les structures de chaussées, couplé avec la réutilisation de matériaux recyclés appelés agrégats d'enrobés, permet de s'inscrire dans une démarche efficace de préservation de l'environnement. De tels matériaux sont destinés à des chaussées de faibles à moyens trafics et peuvent constituer un grand potentiel pour le réseau secondaire peu aménagé des pays africains, tels que la Côte d'Ivoire, où le trafic routier est peu dense. Leur formulation requiert d'assurer la compatibilité de l'émulsion avec les granulats neufs et les agrégats d'enrobés selon leurs caractéristiques physico-chimiques respectives.

Dans l'interaction émulsion-substrat, les tensioactifs sont amenés à jouer un rôle majeur dans les mécanismes de rupture, de mouillage et d'adhésion. Les performances finales des enrobés neufs et recyclés sont fortement dépendantes de ces processus qui se déroulent pendant les étapes de fabrication, de mise en œuvre et de mûrissement *in situ*.

L'objectif de cette thèse est d'étudier les phénomènes aux interfaces émulsion-substrat en vue d'appréhender l'influence des paramètres de formulation de l'émulsion sur les propriétés de mise en œuvre et de durabilité des enrobés neufs et recyclés.

La démarche de recherche s'est articulée suivant deux axes. Le premier axe a concerné l'étude à l'échelle microscopique des interactions émulsion-substrat, relativement aux phénomènes d'adsorption des tensioactifs, à la rupture des émulsions sur substrat, à la rhéologie des mélanges émulsion-chargeur et au mouillage de l'émulsion sur des substrats modèles. Le second axe a considéré l'étude à l'échelle macroscopique des enrobés neufs et recyclés à travers des essais d'adhésivité émulsion-granat, de formulation à petite échelle et d'évaluation de la cohésion et la tenue à l'eau.

A l'échelle microscopique, une différence d'adsorption des tensioactifs a été notée suivant le couple tensioactif-substrat. La vitesse de rupture des émulsions au contact des granulats est rapide à mesure que la teneur en SiO₂ augmente. Au niveau rhéologique, le comportement des mélanges émulsion-chargeur est influencé par la nature et la teneur en tensioactif, la surface spécifique des granulats et le ratio émulsion-chargeur. Les agrégats d'enrobés ont présenté des angles de contact plus élevés et des travaux d'adhésion plus faibles avec l'émulsion que les granulats neufs ; cela suggère que dans le cadre du recyclage, l'émulsion mouillera préférentiellement les granulats neufs.

A l'échelle macroscopique, les essais de formulation ont révélé une variation de la teneur en eau totale des mélanges en fonction de la nature et du dosage de tensioactif. Les tests de montée en cohésion et de tenue à l'eau, effectués sur les enrobés neufs et recyclés, ont indiqué des teneurs optimales en tensioactif selon la nature du granulat neuf vis-à-vis de ces propriétés. Les résultats ont par ailleurs montré un lien entre la force de poussée à court terme et la tenue à l'eau.

Enfin, une confrontation des résultats aux deux échelles a permis d'établir des corrélations entre elles, de mieux préciser les mécanismes en jeu, en termes d'adsorption des tensioactifs sur les substrats, et d'appréhender la contribution du liant vieilli dans les performances mécaniques des enrobés recyclés grâce aux tensioactifs.

Mots-clés : émulsion de bitume - enrobé à froid - recyclage - adsorption - mouillage - cohésion - adhésion.

ABSTRACT

The use of bitumen emulsion cold mixes, coupled with the reuse of reclaimed asphalt pavement (RAP), is part of an effective approach to preserve the environment. Such materials are intended for low to medium traffic-loading pavements and can represent significant potential for the secondary network in African countries, such as Côte d'Ivoire, where road traffic is low. Their formulation requires to ensure the compatibility of the emulsion with virgin aggregates and RAP according to their respective physicochemical characteristics.

Surfactants determine emulsion-substrate interaction in terms of emulsion breaking, wetting and adhesion of binder onto substrate. The final mechanical performances of virgin and recycled asphalt mixtures are linked to these processes, which take place from the manufacturing to the in situ curing stages.

The objective of this thesis was to study the phenomena occurring at the emulsion-substrate interfaces in order to understand the formulation of the emulsion and its impact on the implementation and durability properties of virgin and recycled asphalt mixes.

The research work was carried out at two levels. The first level concerned studies at the microscopic scale on emulsion-substrate interactions, relative to the phenomena of surfactant adsorption, emulsion breaking process, behavior of emulsion-filler mixtures and emulsion wetting on model substrates. The second level concerned studies at the macroscopic scale through the emulsion-aggregate adhesivity tests, the formulation of virgin and recycled mixtures and the evaluation of their cohesion build-up and their water resistance.

On a microscopic scale, the surfactant adsorption differed according to the surfactant-substrate pair considered; the emulsion breaking on the aggregate was all the more rapid as the SiO₂ content increased. At the rheological level, the behavior of the emulsion-filler mixtures was influenced by the surfactant nature and content, the specific surface area of the aggregates and the emulsion-filler mass ratio. RAP exhibited higher contact angles and lower adhesion work with the emulsion than the virgin aggregates. This suggests that in a recycling context, the emulsion will preferentially wet virgin aggregates.

On a macroscopic scale, formulation tests revealed a variation in the total water content of the mixtures depending on the surfactant nature and content. The cohesion build-up and water resistance tests, carried out on virgin and recycled asphalt mixes, indicated optimum values of surfactant content depending on the nature of virgin aggregates with respect to these properties. A relationship was found between short-term cohesion and water resistance.

Finally, a comparison of the results at both scales leads to correlations between them, which specify the mechanisms involved in the surfactant adsorption on the substrates and clarify the contribution of the aged binder in the mechanical performances of recycled asphalt mixes thanks to the surfactant effect.

Keywords: bitumen emulsion - cold mix - recycling - adsorption - wetting - cohesion - adhesion.

INTRODUCTION GENERALE

Les structures de chaussées routières sont dimensionnées en tenant compte de certains paramètres d'entrée tels que la nature du sol support, les matériaux constitutifs des couches, leur épaisseur ou le trafic [1]. La durée de service de la chaussée est adoptée en fonction des stratégies d'investissement et d'entretien opérées par le maître d'ouvrage [2]. Au cours de sa vie, la chaussée est soumise principalement à des sollicitations mécaniques et climatiques qui altèrent son niveau de service, ce qui nécessite des actions programmées d'entretien pour maintenir le patrimoine (déflachages, resurfaçages, colmatages de fissures, traitements de nids-de-poule, etc.). Généralement au terme de la durée initiale de calcul, il est indispensable d'engager des travaux importants de remise en état de la chaussée.

Les techniques classiques de rénovation des anciennes chaussées bitumineuses ont d'abord été orientées sur la déconstruction-reconstruction ou le renforcement. Elles utilisaient systématiquement des matériaux granulaires neufs et s'opéraient par un système d'enrobage à chaud. Les premières applications de recyclage des couches anciennes en France remontent aux années 1970, suite à un choc pétrolier entraînant un surcoût du bitume, sans qu'une orientation précise sur une méthode à chaud ou à froid n'ait été clairement établie [3]. Le début des années 1980 a vu de nombreuses expérimentations de recyclage sur le réseau national français, puis la technique a été abandonnée en 1983 avant de regagner de l'intérêt en 1990 sous la charte innovation, avec l'emploi de taux de matériaux issus d'anciennes chaussées, appelés agrégats d'enrobé, pouvant atteindre les 50 %. Ce regain a cependant été atténué à partir de 1992 avec une limitation des taux d'emploi d'agrégats à 10 %, puis il reprend un nouveau souffle à partir de 2005, marquée par la politique environnementale qui consacra le développement généralisé du recyclage à chaud [3].

La Côte d'Ivoire dispose d'un patrimoine routier revêtu qui peut être estimé à plus de 6.700 km, dont la majeure partie a dépassé la durée de vie théorique et nécessite une remise en état. Le plan national de développement 2012-2015 a consacré plus de 25 % des investissements publics et privés au secteur des infrastructures de transport [4]. En 2016, un nouveau programme national de développement routier (2016-2020), portant sur un montant de 3 760 milliards de FCFA (environ 5,7 milliards d'euros), a été adopté [5]. La mise en œuvre de cette action volontariste de

renaissance des infrastructures routières nécessite parfois des tâches de déconstruction, de reconstitution ou de renforcement des chaussées existantes. Les besoins en réhabilitation des chaussées revêtues de la Côte d'Ivoire sont estimés à plus de 4.500 km [6].

La fabrication des enrobés dans la construction routière en Côte d'Ivoire se fait traditionnellement à chaud, en utilisant des matériaux neufs. Toutefois, les nouvelles normes environnementales et le souci de l'optimisation des ressources naturelles et énergétiques invitent à envisager le programme de réhabilitation des routes, en s'orientant si possible vers des techniques innovantes qui garantissent le développement durable, comme le stipule la législation ivoirienne en la matière [7]. Dans ce sens, les enrobés à froid et le recyclage d'anciennes chaussées se trouvent être des techniques envisageables pour la rénovation du réseau routier ivoirien dans les nouveaux plans de développement routier.

La Côte d'Ivoire a une faible expérience en matière de recyclage des chaussées. La technique a été utilisée très récemment pour certains travaux d'entretien, notamment dans le cadre du retraitement expérimental de l'axe Yamoussoukro-Attiegouakro en 2014, pour la réhabilitation de la couche de roulement du boulevard lagunaire à Abidjan en 2014 et pour la reconstitution de la couche d'assise de chaussée de l'axe Akoupé-Kotobi-Bongouanou en 2017. Actuellement, certains chantiers d'entretien (Bouaké-Ferkessédougou) sont effectués en utilisant cette technique ; il n'y a donc pas encore de véritable retour d'expérience sur la pratique.

Le recyclage des chaussées bitumineuses, au sens large, est une technique développée à travers le monde. Il peut concerner toutes les couches de la structure de chaussée ou ne se rapporter qu'à la couche de roulement et peut se faire à chaud ou à froid, en centrale ou *in situ*. La technique du recyclage à froid requiert l'utilisation d'émulsion ou de mousse de bitume. Bien que les enrobés à froid n'offrent pas les mêmes performances mécaniques que leurs homologues fabriqués à chaud, surtout au jeune âge, ils peuvent convenir pour la construction ou l'entretien des chaussées à trafics faibles ou modérés.

Le couplage du recyclage et de la technique à froid, notamment à l'émulsion, offre des avantages importants en termes de préservation des ressources non renouvelables, d'économie d'énergie et de préservation de l'environnement. Cependant, beaucoup de questionnements techniques et scientifiques demeurent encore à élucider pour parvenir à une standardisation de la technique du recyclage à froid, dont les nombreuses applications restent dans le domaine du savoir-faire des

industriels [8,9]. Il n'existe pas encore de méthode rationnelle de formulation des enrobés à l'émulsion et les mécanismes qui régissent le comportement de ces matériaux aux différents stades de leur vie restent encore à appréhender [10,11].

De nombreux travaux ont été réalisés dans le milieu scientifique pour expliquer les interactions entre l'émulsion et les granulats, les mécanismes de rupture de l'émulsion sur la surface minérale, l'adsorption des tensioactifs sur le substrat. Ces recherches ont été conduites principalement à l'échelle de l'émulsion et/ou du substrat neuf, et très souvent dans le domaine de l'équilibre des processus. A notre connaissance, très peu de travaux ont été menés à l'échelle de l'enrobé à froid, où les mécanismes sont censés s'opérer dans le domaine de non-équilibre [12], sur l'interaction de l'émulsion et du liant reconstitué avec le granulat neuf et avec l'agrégat d'enrobé dans le cadre du recyclage. Ainsi, des problématiques scientifiques non encore totalement élucidées demeurent :

- Sur le processus de rupture de l'émulsion d'une part sur granulats neufs, et d'autre part sur agrégats d'enrobé, au cours du malaxage et son impact sur les performances mécaniques de l'enrobé neuf et recyclé à l'émulsion de bitume,
- Sur la reconstitution du liant bitumineux de l'émulsion au contact du minéral, sa cinétique, son interaction avec le liant vieilli de l'agrégat et le processus de l'adhésion du liant résiduel sur le substrat,
- Sur l'influence, à l'interface émulsion-substrat, des caractéristiques minéralogiques des granulats, la nature et la teneur des émulsifiants et ses conséquences sur les performances finales du matériau à l'émulsion,
- Sur les mécanismes qui régissent l'interaction de l'eau d'apport au sein de l'enrobé à l'émulsion et son impact sur les propriétés de mise en œuvre et de durabilité de l'enrobé neuf ou recyclé à l'émulsion de bitume.

Certaines de ces questions ont été largement prospectées au cours du projet OPTTEL [13–17]. L'un des objectifs du projet était de trouver la formulation optimale d'émulsion pour enrobés à froid à partir d'une maîtrise des paramètres caractéristiques de cette dernière. Très peu de recherches ont été conduites à l'échelle de l'enrobé dans une perspective de durabilité. Et la conclusion ci-après tirée par Eckmann dans [18] est l'illustration des défis qui restent en matière de recherche pour arriver à cerner tous les contours de la formulation des enrobés à froid : « *La mise au point d'une émulsion pour enrobé à froid ne peut être conduite séparément et doit rester une part intégrante*

du processus de formulation de l'enrobé dans son ensemble. En d'autres termes, la formule optimale de l'émulsion ne pourra être trouvée que dans le cadre d'un processus itératif s'appuyant sur des essais globaux portant sur l'enrobé dans son ensemble (essais de maniabilité, d'aptitude au compactage...) ».

C'est dans ce contexte que s'inscrit la présente thèse, dont l'un des objectifs est d'étudier les phénomènes aux interfaces émulsion-granulat neuf et émulsion-agrégat d'enrobé, dans un contexte de recyclage, afin de mieux appréhender la formulation et le comportement des enrobés neufs et recyclés à l'émulsion de bitume.

Les travaux sont conduits sur deux échelles : à l'échelle microscopique de l'interaction émulsion-granulat et émulsion-agrégat d'enrobé, et à l'échelle macroscopique de formulation de choix constructifs et d'évaluation du comportement de l'enrobé neuf et recyclé au travers d'essais mécaniques. Une confrontation des résultats obtenus à ces deux échelles d'étude est ensuite faite et devra permettre de mieux cerner les mécanismes et d'identifier les paramètres déterminants pour la formulation des enrobés neufs et recyclés en vue d'assurer les conditions de mise en œuvre et de durabilité.

Ce manuscrit est subdivisé en cinq parties. La première partie présente l'étude bibliographique portant sur les thématiques relatives aux chaussées et aux techniques de construction des couches de roulement, à l'émulsion de bitume, aux enrobés et le recyclage à l'émulsion. Un focus est fait sur les phénomènes aux interfaces en abordant les aspects théoriques d'une part, et pratiques d'autre part, en lien avec le mouillage et l'adhésion de liquide sur substrat, ceci afin de mieux étayer le contexte et la problématique scientifique de la thèse. Dans la deuxième partie, les matériaux de l'étude, leur caractérisation et les méthodes expérimentales proposées pour prospecter les deux échelles de l'étude sont présentées. La troisième partie aborde les questions à l'échelle microscopique pour mieux comprendre les mécanismes en jeu aux interfaces à travers l'étude de la mouillabilité de matériaux modèles de granulat et d'agrégat d'enrobé par l'émulsion de bitume, la rhéologie des mélanges émulsion-substrat ainsi que le phénomène d'adsorption des tensioactifs, et expliquer les observations faites au niveau de l'interaction entre substrats et émulsion. La quatrième partie traite des travaux expérimentaux réalisés à l'échelle macroscopique

sur la formulation et la détermination de choix constructifs, sur la cohésion et sur les propriétés mécaniques d'enrobés neufs et recyclés en relation avec la formulation de l'émulsion. Enfin, la cinquième partie tentera d'analyser la corrélation et surtout l'aspect prédictif des comportements mécaniques à l'échelle macroscopique à partir des résultats obtenus à l'échelle microscopique. La conclusion mettra en lumière les principaux résultats obtenus au cours de ce travail de recherche, les apports aux niveaux scientifique et technique et les perspectives d'études pour une maîtrise de la formulation des enrobés neufs et recyclés à l'émulsion de bitume en vue de garantir la mise en œuvre et la durabilité.

CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

Les enrobés bitumineux constituent l'un des matériaux traités les plus utilisés dans la construction des couches de roulement des chaussées routières et sont fabriqués traditionnellement à chaud. La prise en compte des contraintes environnementales et d'économie d'énergie poussent de plus en plus à envisager un abaissement des températures de production (enrobés tièdes), voire à s'orienter vers des fabrications à température ambiante (enrobés à froid à l'émulsion ou à la mousse) selon le niveau de trafic, en garantissant des performances techniques comparables.

La déconstruction des anciennes chaussées bitumineuses et les rebuts de production des centrales d'enrobage à chaud peuvent soulever des préoccupations en matière environnementale. Dans une vision de développement durable, la réutilisation de ces matériaux est souvent entreprise dans de nombreux pays. Dans cette perspective, le recyclage à froid de ces matériaux, notamment avec l'émulsion de bitume, se présente comme une des meilleures alternatives en termes d'écoconstruction pour les routes à reconstruire ou à réhabiliter. Même si le 100 % recyclage est techniquement possible, dans la majeure partie des cas, le recyclage est effectué avec un certain apport en granulats neufs, soit pour corriger la granulométrie, soit pour pallier l'insuffisance de matériaux anciens.

A l'instar des enrobés bitumineux classiques de couche de surface, l'emploi des enrobés bitumineux recyclés à l'émulsion destinés à la couche de roulement requiert certaines exigences de qualité en vue de garantir la bonne mise en œuvre et la durabilité. En particulier, il est indispensable d'obtenir un enrobage complet des granulats ainsi qu'une cohésion d'ensemble pour assurer l'intégrité de la couche. Cela suppose qu'il s'établisse un lien fort entre le liant résiduel de l'émulsion de bitume et les granulats neufs et recyclés.

Dans cette synthèse bibliographique, nous situerons dans un premier temps le contexte du recyclage des enrobés à l'émulsion en technique routière. Ensuite, nous décrirons les phénomènes interfaciaux susceptibles de régir l'interaction émulsion-substrat à la lumière des propriétés de surface de l'émulsion et des caractéristiques physico-chimiques des granulats neufs et agrégats en nous appuyant sur la théorie existante dans le domaine. Puis nous présenterons quelques approches

scientifiques sur la compréhension du processus de rupture de l'émulsion au contact du substrat. Enfin, nous indiquerons les avancées scientifiques à ce jour sur le mécanisme d'adhésion liant-granulat, les méthodes élaborées pour son évaluation et la tentative de son application à l'échelle émulsion-granulat et à l'échelle de l'enrobé recyclé à l'émulsion. Nous terminerons ce chapitre en dégageant la problématique de la thèse.

1. GENERALITES SUR LES CHAUSSEES BITUMINEUSES

1.1. Constitution des chaussées

Une chaussée routière est constituée d'une superposition de plusieurs couches de matériaux (cf. Figure 1). Ces matériaux peuvent être soit non traités, soit traités au liant hydraulique ou au liant hydrocarboné. La structure de chaussée est dimensionnée par le concepteur conformément à un trafic effectif ou projeté à supporter sur une durée de service ou de vie, encore appelée durée initiale de calcul [19].

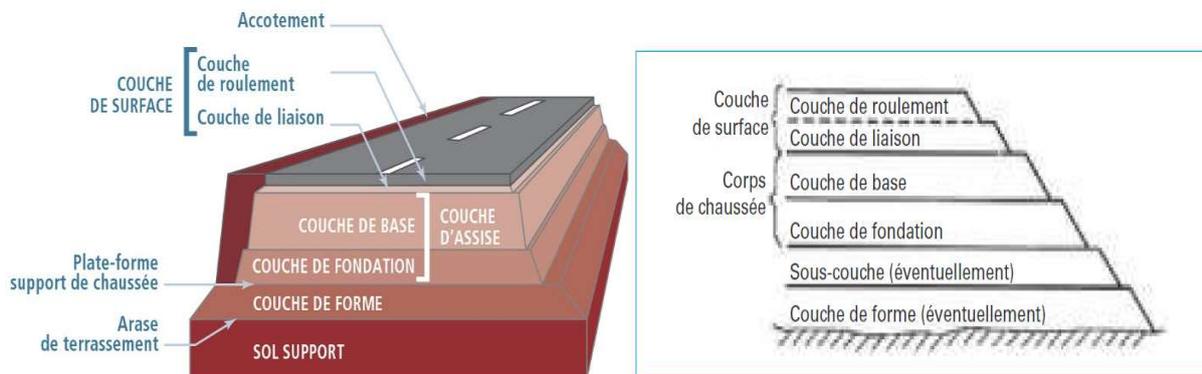


Figure 1. Vue en perspective et coupe transversale d'une chaussée [20].

Mécaniquement, le corps de chaussée comprend trois familles de couches disposées sur une plateforme support de chaussée : la couche de fondation et la couche de base formant la couche d'assise, et la couche de surface, contenant la couche de roulement et éventuellement la couche de liaison.

Selon la norme française, il existe six familles de structures de chaussées avec des constitutions variées [1] : les chaussées souples, les chaussées bitumineuses épaisses, les chaussées semi-rigides, les chaussées mixtes, les chaussées inverses et les chaussées rigides ou en béton. Leur application

dépendra du niveau de trafic, les chaussées souples étant réservées au trafic faible et les chaussées rigides à des trafics très forts et agressifs.

Tableau 1. Différentes structures de chaussées et nature des matériaux constitutifs [21].

Structures types	Nature des couches		
	Surface	Base	Fondation
Souples	Bitumineuse	Matériaux granulaires	
Bitumineuses épaisses	Matériaux bitumineux		
Semi-rigides	Bitumineuse	Matériaux traités aux liants hydrauliques (MTLH)	
Rigides	Béton de ciment (avec ou sans dispositif de liaison)		MTLH ou béton de ciment
Mixtes	Matériaux bitumineux		MTLH
Inverses	Bitumineuse	Grave non traitée (12 cm)	MTLH

Il est à constater qu'en dehors du cas des structures de chaussées rigides, les couches de roulement des autres structures (épaisses, semi-rigides, mixtes, inverses et souples) sont généralement en matériaux bitumineux, c'est-à-dire composés d'un mélange de matériaux granulaires et de liant hydrocarboné. Ceux-ci sont appliqués soit sous forme d'enrobés bitumineux (enrobage préalable du squelette granulaire par le liant bitumineux), soit sous forme d'enduit superficiel (épandage successif de fractions granulaires en une ou plusieurs couches et de liant bitumineux).

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons à la couche de roulement en enrobés bitumineux dans une perspective de recyclage des couches de roulement bitumineuses existantes sur les anciennes chaussées.

1.2. Techniques de fabrication des enrobés bitumineux pour couches de roulement

Les enrobés bitumineux sont un mélange de matériaux granulaires, constitués de différentes fractions (gravillons, sables et fillers) représentant environ 95 % de la proportion massique du matériau bitumineux, et d'un liant hydrocarboné comptant pour 5 % de la proportion massique [22]. La technique d'enrobage consiste à recouvrir tout ou partiellement des granulats par le liant hydrocarboné en vue de conférer au matériau granulaire une cohésion qui garantit l'intégrité et la tenue de la couche aux sollicitations du trafic.

Le bitume étant un produit solide à la température ambiante, il ne peut pas être utilisé en l'état dans les techniques d'enrobage classiques. Il doit donc être fluidifié soit par chauffage, soit par

fluxage ou encore en le moussant ou l'émulsionnant [23], l'objectif recherché étant un abaissement de la viscosité pour en faciliter l'emploi à la température désirée. Les méthodes de reconditionnement du bitume et les températures de fabrication détermineront l'appellation de la technique d'enrobage : procédé à chaud, tiède ou semi-tiède ou à froid.

1.2.1. Technique traditionnelle à chaud

La technique d'enrobage à chaud est la plus ancienne et la plus utilisée encore à ce jour pour la fabrication des enrobés pour couche de roulement. Les premiers développements industriels des enrobés à chaud aux liants hydrocarbonés remontent aux années 1930 [24]. C'est un procédé qui nécessite à la fois le séchage et le chauffage des granulats pour avoir une teneur en eau la plus faible possible, et le chauffage du liant bitumineux pour favoriser un enrobage des granulats à des températures pouvant atteindre 180 °C en fonction du grade du bitume.

Cette technique, bien maîtrisée par les industriels, permet l'obtention d'enrobés avec de bonnes performances mécaniques. Cependant, elle demande de disposer d'équipements spécifiques pour le chauffage et l'enrobage, entraîne une consommation énergétique élevée et peut occasionner des nuisances environnementales avec des rejets de poussières et de gaz à effet de serre.

1.2.2. Méthodes tièdes et semi-tièdes

A la faveur de la prise en compte des contraintes environnementales et d'économie d'énergie en rapport avec le développement durable, les techniques d'enrobage dites tièdes ont connu leur essor en France dans les années 2000. Elles nécessitent les mêmes installations industrielles que les enrobés à chaud classiques avec un chauffage partiel ou total des granulats, mais permettent un abaissement des températures de fabrication et de mise en œuvre des enrobés de l'ordre de 30 à 60 °C par rapport aux températures de production des enrobés à chaud [25].

On parle d'enrobés tièdes pour des températures de fabrication et mise en œuvre au-dessus de 100 °C, et de semi-tièdes pour lesquels les températures de fabrication sont situées entre 85 et 100 °C.

Les enrobés tièdes et semi-tièdes sont formulés pour présenter des performances mécaniques comparables à celles de leurs homologues à chaud, en ayant en plus l'avantage d'être des produits moins polluants et plus économes énergétiquement que ces derniers.

1.2.3. Techniques à froid

Le défi de réduire considérablement les températures de fabrication et de mise en œuvre des enrobés a également vu l'émergence des techniques dites à froid. Celles-ci utilisent généralement soit l'émulsion de bitume, soit la mousse de bitume, et ne nécessitent pas de chauffage ni de séchage des granulats [26]. L'enrobage et la mise en œuvre des matériaux sont réalisés à température ambiante. La technique à froid est ainsi plus économe énergétiquement et moins polluante que les procédés précédemment décrits. Elle rencontre cependant des limites à son développement, et n'est employée, le plus souvent en couche de roulement, que pour des trafics faibles et modérés à cause de la fragilité et des faibles performances mécaniques que présentent ces matériaux à leur jeune âge.

1.2.4. Retraitement de chaussées et recyclage des enrobés

Le retraitement des chaussées et le recyclage des enrobés s'imposent de plus en plus comme une alternative économe à la méthode traditionnelle de construction et d'entretien des chaussées qui requerrait systématiquement des matériaux neufs. Bien que les premières applications de recyclage remontent au début du XX^{ème} siècle, c'est surtout à la faveur du choc pétrolier des années 1970, qui s'est traduit par la flambée des prix du pétrole et donc du bitume, que la technique prendra véritablement un essor important [27].

On parle généralement de retraitement des chaussées lorsque la technique est réalisée à froid et le matériau à traiter est composite ou non bitumineux, et de recyclage lorsqu'il s'agit d'une technique à chaud avec un liant bitumineux. Le recyclage des chaussées bitumineuses peut se faire en place ou en centrale d'enrobage [28]. Le recyclage en place est de moins en moins utilisé et a été abandonné en France. En centrale d'enrobage, son principe de fabrication est identique à celui des enrobés bitumineux à chaud avec l'incorporation de matériaux neufs, mais aussi d'agrégats d'enrobé à des taux variables selon les moyens de la centrale. Les taux de recyclage sont de 10 à 25 % pour les faibles taux et peuvent atteindre les 30 à 65 % considérés comme des forts taux. Le liant bitumineux présent dans l'agrégat d'enrobé a un rôle important et doit être remobilisé. Dans certains cas, il est fait usage de produits régénérants ou agents de recyclage en vue de ramollir le liant ancien des agrégats pour le remobiliser dans l'enrobé recyclé [29].

Dans le cadre de notre thèse, nous ne traiterons fondamentalement que le cas du retraitement à froid des matériaux bitumineux destinés à la couche de roulement.

Généralement, trois modes de retraitement sont utilisés en fonction de la nature du liant employé : au liant hydraulique (majoritairement le ciment), au liant bitumineux (sous forme d'émulsion ou de mousse), ou au liant composé (mélange d'émulsion ou de mousse de bitume avec un liant hydraulique). Le retraitement en place peut concerner aussi bien la couche de roulement (couche de surface) que la couche d'assise et est réalisé selon les opérations suivantes [30,31] :

- Fraisage ou rabotage de la couche bitumineuse en place,
- Concassage et calibrage du fraisât,
- Ajout au besoin de granulats correctifs,
- Ajout de liant neuf à travers l'émulsion ou la mousse de bitume et de de l'eau,
- Mélange de l'ensemble,
- Mise en œuvre matériau recyclé par répandage, réglage et compactage.

L'opération se termine par la mise en œuvre d'une couche de roulement en finition car la couche retraitée ne garantit pas les prescriptions de surface en termes d'uni.

Du fait que les centrales d'enrobage à froid sont encore peu nombreuses, le retraitement à froid en centrale est moins développé que celui à chaud [32]. Il est effectué majoritairement à l'émulsion de bitume plutôt qu'à la mousse, avec des taux de 70 à 100 %, sous réserve d'un bon fractionnement et un criblage adéquat du fraisât et une centrale non éloignée du site de mise en œuvre pour que le mélange conserve une bonne maniabilité sur le chantier.

Les industriels proposent des produits d'enrobés à l'émulsion (bétons bitumineux à l'émulsion pour couche de roulement et enrobés à l'émulsion de rechargement et de reprofilage) incorporant des taux de recyclés de 20 à 30 % [32]. Des recyclés peuvent également être incorporés à des taux plus réduits et limités dans la production courante des mélanges à l'émulsion en centrale.

Le retraitement à froid en centrale est le procédé sur lequel s'inscrit la présente thèse. Il est donc important de s'intéresser aux questions performancielles de ces matériaux. Nous n'avons pas

trouvé dans la littérature normative des prescriptions sur les performances des enrobés recyclés à froid. Une analyse de nos résultats sera faite sur la base des données disponibles dans l'industrie.

2. PHENOMENES AUX INTERFACES ET MOUILLAGE LIQUIDE - SOLIDE

2.1. Concepts généraux sur les phénomènes aux interfaces

2.1.1. Définition

Les phénomènes d'interface désignent généralement les phénomènes physiques se produisant à la surface limite d'un liquide avec un gaz, un autre liquide ou un solide. Ces phénomènes trouvent leur origine dans les interactions où les forces intermoléculaires sont inégalement réparties autour des molécules en surface contrairement à celles qui sont situées à l'intérieur du liquide [33]. Ces dernières perdent une partie des interactions moléculaires, comme illustré sur la Figure 2.

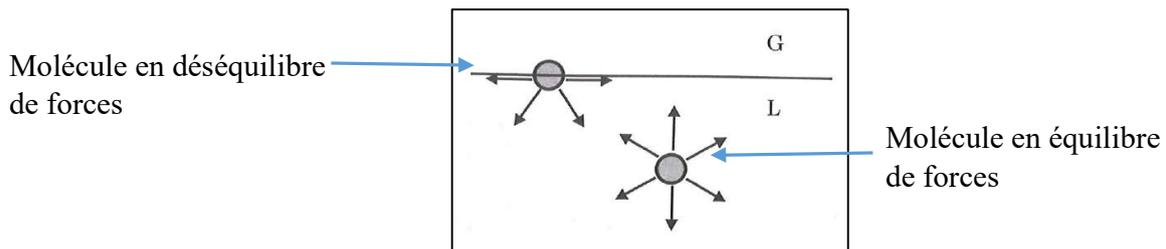


Figure 2. Illustration des interactions moléculaires à l'intérieur d'un système liquide [33].

Les forces d'interface ont été mises en évidence et on distingue les forces attractives de type Van der Waals, les forces de liaison (liaison hydrogène, liaison chimique) et les forces répulsives moléculaires ou ioniques. Les forces attractives ou forces de Van der Waals sont de trois types :

- Les forces de Keesom se créent entre deux molécules polaires par le phénomène d'attraction électrostatique,
- Les forces de Debye ont lieu entre une molécule polaire et une molécule apolaire mais polarisable par l'effet d'un champ électrique,
- Les forces de London naissent entre deux molécules apolaires mais polarisables.

Il a été montré que les forces de London, encore appelée forces de dispersion, sont généralement les plus importantes parmi les forces de Van der Waals [33,34].

2.1.2. Notions de tension de surface, énergie de surface et tension interfaciale

Les phénomènes d'interface induisent des propriétés particulières à la surface limite des liquides et des solides. Celles-ci se manifestent à la surface des systèmes par des forces d'interface qui peuvent être attractives et/ou répulsives.

Les molécules d'un liquide sont en interaction les unes avec les autres par des forces d'attraction et d'agitation thermique [35]. Le bilan de ces forces, lorsque les forces d'attraction l'emportent sur l'agitation thermique, assure la cohésion intermoléculaire du liquide. Dans ces conditions, les molécules situées au sein du liquide sont parfaitement en équilibre au milieu de leurs congénères, ce qui n'est pas le cas pour celles situées en surface. En effet, celles-ci perdent une partie de l'énergie de cohésion du fait de la dissymétrie des forces d'interaction entre l'intérieur du liquide et la surface (Figure 2).

Pour les molécules situées à la périphérie, constituant l'interface du liquide, il est associé une énergie libre E_L par unité de surface qui correspond à la perte d'énergie de cohésion. Cette énergie de surface s'exprime généralement à travers une force par unité de longueur, notée γ et appelée tension de surface, qui tend à minimiser l'aire interfaciale liquide-gaz A . La tension γ traduit la variation de l'énergie libre par unité d'aire interfaciale :

$$E_L = \frac{\partial E_L}{\partial A} A = \gamma A \quad \text{Équation 1}$$

En fait, une molécule située en surface perd donc globalement une partie de l'énergie de cohésion. La tension de surface du liquide ou tension superficielle n'est autre que le rapport de l'énergie que perd une molécule par unité de surface moléculaire. Ainsi, si U est l'énergie de cohésion intermoléculaire, une molécule en surface perdrait globalement une énergie $\frac{U}{2}$. Si a est la dimension moléculaire et a^2 la surface exposée par molécule, la tension de surface serait égale à :

$$\gamma = \frac{U}{2a^2} \quad \text{Équation 2}$$

Plus simplement, la tension de surface γ est la force par unité de longueur nécessaire pour créer une surface d'une unité dans une colonne de liquide et elle s'exprime en N/m.

Ce raisonnement qui a été fait dans le cas d'un liquide peut valablement s'appliquer au cas des solides. Ainsi, les solides présentent aussi des tensions de surface appelées plus communément énergies de surface. Plus globalement, Lévy [36] a défini l'énergie de surface d'une surface cristalline comme le travail nécessaire pour créer une surface d'une unité d'aire sans variation de volume en maintenant constant le potentiel chimique des différents constituants et la température.

Par similitude à la notion de tension ou énergie de surface, qui est une propriété aux limites entre un liquide ou un solide et le vide (plus généralement l'air), la tension interfaciale se rapporte à la limite entre deux liquides ou un liquide et un solide.

2.2. Mouillage liquide-solide

2.2.1. Théorie sur le mouillage

L'étude du mouillage a fait l'objet de nombreuses recherches et publications du milieu scientifique à partir de la compréhension et l'explication des phénomènes aux interfaces. Nous évoquerons ci-après les aspects théoriques qui y sont liés à travers l'analyse thermodynamique d'une goutte sur un substrat et la notion d'angle de contact.

Le mouillage est le comportement d'un liquide au contact d'une surface solide [37,38]. Il permet de décrire la variation de la surface d'interface entre un liquide et un solide [39]. Lorsqu'un liquide est mis en contact avec un solide, à la surface de ce dernier, le liquide prend une forme de calotte sphérique. Il s'établit à l'équilibre un angle θ de raccordement entre le solide et le liquide à la limite de l'interface (voir Figure 3). Cet angle est appelé angle de contact, généralement exprimé en degrés.

Le comportement du liquide à l'étalement est tributaire des interactions intermoléculaires entre les molécules du liquide, du solide et du gaz à l'interface entre les trois milieux. Ces interactions sont modélisées par les paramètres de surface que sont la tension superficielle pour le liquide γ_L , l'énergie de surface pour le solide γ_S et la tension interfaciale solide-liquide γ_{SL} . L'angle de contact d'un liquide déposé sur une surface solide parfaitement lisse peut présenter trois configurations [35] :

- Soit $\theta = 0^\circ$. On dit que le liquide est parfaitement mouillant ou le solide parfaitement mouillé,

- Soit $0 < \theta < 180^\circ$. On dit que le liquide mouille partiellement le solide suivant son affinité ($\theta < 90^\circ$) ou non ($\theta > 90^\circ$),
- Soit $\theta = 180^\circ$. Il s'agit d'un cas idéal de solide qualifié de non mouillable par le liquide.

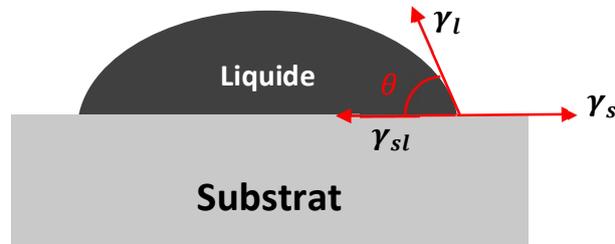


Figure 3. Formation d'un angle de contact entre un liquide et un solide (modèle de Young) [Auteur].

Plusieurs approches (vectorielles [40], mécaniques [41] ou thermodynamiques [41,42]...), permettent d'établir la relation suivante, plus connue sous l'appellation d'équation de Young :

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad \text{Équation 3}$$

où γ_S est la tension de surface du solide, γ_L est la tension superficielle du liquide et γ_{SL} est la tension interfaciale solide-liquide.

La mesure d'angle de contact peut se faire de façon statique, sans variation de la dimension de la goutte ou de façon dynamique par augmentation (angle à l'avancée) ou diminution (angle au retrait) du volume de la goutte. Dans le cas de la mesure de l'angle de contact statique, le volume de la goutte n'est pas varié pendant la mesure. Ce n'est pas pour autant que la valeur de l'angle de contact reste constante dans le temps. En effet, suivant l'effet des interactions liquide-solide, on peut observer une augmentation ou une diminution plus ou moins importante de l'angle avec le temps [43]. La mesure dynamique a pour avantage de rendre compte des processus aux interfaces liquide-solide caractérisant le phénomène de mouillage et du démouillage du liquide sur le solide.

2.2.2. Mouillage selon la nature du substrat

La théorie sur le mouillage, telle que décrite dans le paragraphe précédent, n'est valable que pour les surfaces planes, indéformables, lisses, homogènes chimiquement et non réactives vis-à-vis du liquide. La plupart des substrats réels ne respectent pas ces conditions idéales.

L'angle de contact liquide-solide est fortement tributaire des paramètres superficiels du système liquide-solide et des conditions environnementales. Pour le solide, les paramètres d'influence sont la forme, la rugosité, l'hétérogénéité chimique de surface, la porosité et la propreté. Deux facteurs d'influence du solide nous intéresseront particulièrement : la rugosité et l'hétérogénéité chimique de surface du solide. Auparavant, nous introduirons le concept d'hystérésis de mouillage.

2.2.2.1. Hystérésis de mouillage

Le phénomène d'hystérésis de mouillage peut être observé dans le cas de la mesure dynamique de l'angle de contact (cf. Figure 4a). Lorsqu'une goutte est posée sur un solide, il se forme instantanément un angle de contact. Si on continue d'augmenter le volume de la goutte, par injection par exemple, l'angle de contact augmente jusqu'à atteindre une valeur limite θ_a , au-delà de laquelle la ligne triple de raccordement des trois phases (liquide, solide et air) se déplace. Cet angle est appelé angle à l'avancée. En revanche, si on réduit progressivement le volume de la goutte sur le solide, par aspiration par exemple, l'angle de contact diminue jusqu'à une valeur limite θ_r , au-dessous de laquelle le déplacement du point triple a lieu (cf. Figure 4b). Cet angle est appelé angle de reculée.

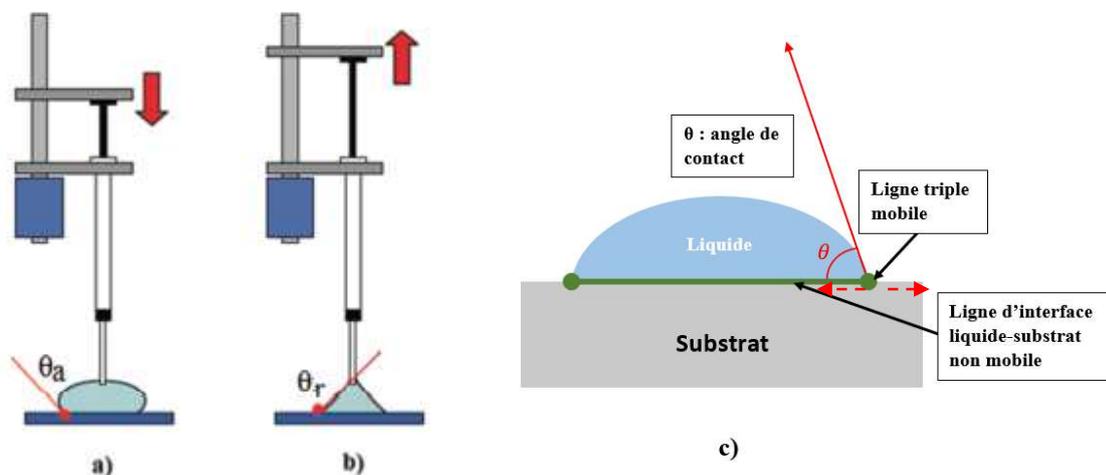


Figure 4. Mise en évidence de l'hystérésis de mouillage : a) angle d'avancée et b) angle de reculée [44]/ c) représentation de la ligne triple et de la ligne d'interface en négligeant le phénomène d'agitation thermique. Adapté de [35].

L'hystérésis de mouillage est l'écart d'angle $\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$ entre l'angle d'avancée et l'angle de reculée. Elle provient de la présence des irrégularités physico-chimiques à la surface du solide. On

distingue l'hystérésis de mouillage physique liée à la rugosité par exemple, et l'hystérésis de mouillage chimique du fait de l'hétérogénéité chimique de surface [45,46].

2.2.2.2. Mouillage de surfaces rugueuses

Le comportement à l'étalement d'un liquide mis en contact avec un solide plan, lisse et homogène chimiquement sera essentiellement dépendant de la tension de surface du liquide, de l'énergie de surface du solide et de la tension interfaciale. Un tel système permet d'appliquer la théorie du mouillage, telle que décrite plus haut, et au niveau de la ligne triple, l'angle de contact à l'équilibre aura une valeur θ . Si le même substrat présente des défauts de surface induisant une certaine rugosité, l'angle de contact aura une valeur θ' différente car influencée par les aspérités qui créent une forme d'hystérésis de mouillage.

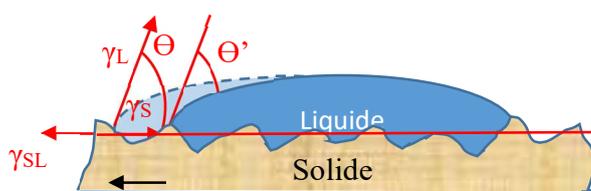


Figure 5. Goutte de liquide posée sur une surface rugueuse [Auteur].

Wenzel [47] a montré que dans le cas des surfaces rugueuses, et dans l'hypothèse d'une taille de goutte suffisamment grande devant celle des aspérités superficielles, le déplacement de la ligne triple sur une distance dx (cf. Figure 5) entraînera une variation d'énergie libre de surface dE_S qui est donnée par l'expression :

$$dE_S = r(\gamma_{SL} - \gamma_S)dx + \gamma_L \cos \theta' dx \quad \text{Équation 4}$$

A l'équilibre $dE_S = 0$, en combinant avec l'équation de Young, Wenzel a établi que l'angle de contact à l'équilibre est lié à celui qu'on observerait pour une surface lisse du même substrat par la relation suivante :

$$\cos \theta' = r \cdot \cos \theta \quad \text{Équation 5}$$

Où r est le paramètre de rugosité représentant le rapport de la surface réelle du substrat sur sa surface idéale plane et lisse sans aspérités. Il a une valeur toujours supérieure à 1, sauf pour les surfaces idéalement lisses pour lesquels r prend la valeur 1 ; dans ce cas, on retrouve l'équation de Young.

La qualité de mouillage d'un substrat de surface rugueuse vis-à-vis d'un liquide donné dépend de son caractère mouillant ou non. En effet pour une surface non mouillante, $\theta < 90^\circ$ et pour une rugosité $r > 1$, on observera un angle de contact réel $\theta' < \theta$. A l'inverse, pour une surface non mouillante, $\theta > 90^\circ$ et pour une rugosité $r > 1$, l'angle de contact réel $\theta' > \theta$.

La rugosité a donc pour effet d'accentuer le caractère mouillant ou non du substrat [48]. L'influence de la rugosité sur le mouillage a fait l'objet de nombreuses recherches en vue de mieux comprendre l'impact du niveau de rugosité sur l'angle de contact [49–52].

Detre et Johnson [49] ont prouvé, à travers l'étude du mouillage d'une goutte d'eau sur une surface de cire, qu'à de faibles rugosités, une croissance de l'hystérésis est observée avec la rugosité, s'expliquant par une accentuation de l'écart entre l'angle d'avancée et l'angle de reculée. Aux faibles niveaux de rugosité, l'angle d'avancée s'accroît à mesure que le substrat est rugueux, tandis que l'angle de reculée tend à diminuer. A partir d'une valeur de rugosité, il y a une augmentation brusque des angles d'avancée et de reculée, une réduction de l'écart entre ces deux angles et l'hystérésis devient alors plus faible que pour les faibles rugosités. Plus récemment, Kittu *et al.* [52] ont étudié l'influence de la rugosité de lames de substrat calcaire sur l'angle de contact en utilisant trois liquides de référence : l'eau, l'éthylène glycol et le diiodométhane. Les angles ont été mesurés sur un substrat non poli, puis soumis à plusieurs niveaux de polissage. Les résultats ont montré que, dans le cas des trois liquides, l'angle de contact devenait d'autant plus faible que la rugosité diminuait.

2.2.2.3. Mouillage de surfaces hétérogènes chimiquement

La plupart des substrats réels utilisés dans le domaine routier sont composés de minéraux et cristaux variés qui confèrent à leur surface une certaine hétérogénéité chimique (Figure 6). De plus, les substrats réels sont sujets à l'adsorption d'impuretés du fait principalement de leur énergie de surface. La compréhension du mouillage et la détermination de l'angle de contact liquide-solide dans le cas des surfaces hétérogènes est donc nécessaire.

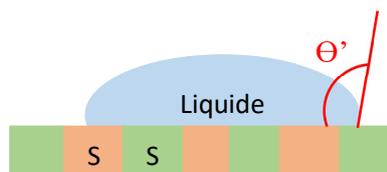


Figure 6. Goutte de liquide posée sur une surface hétérogène. Inspirée de [53].

En considérant un substrat dont la surface présente deux phases (S_1 et S_2) de fractions surfaciques respectives f_1 et f_2 et d'angles de contact respectifs θ_1 et θ_2 du liquide sur chaque phase, le modèle de Cassie-Baxter [53] permet d'établir la relation entre l'angle de contact apparent liquide-solide θ'' à l'équilibre en fonction des angles de contact liquide-solide (angles de Young) sur les différentes phases prises séparément. La relation est donnée par l'équation suivante :

$$\cos \theta'' = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad \text{Équation 6}$$

Le modèle de Cassie-Baxter suppose que les surfaces élémentaires de chaque phase sont très petites par rapport à la taille de la goutte.

2.3. Acteurs d'influence du mouillage : les tensioactifs

2.3.1. Définition et structures chimiques des tensioactifs

Un tensioactif ou agent de surface, encore appelé surfactant (tiré d'un néologisme anglais), est un composé qui s'adsorbe entre deux surfaces et dont l'action modifie la tension interfaciale entre ces deux surfaces. Les composés tensioactifs sont des molécules avec une double affinité (voir Figure 7), on dit que ce sont des molécules amphiphiles.

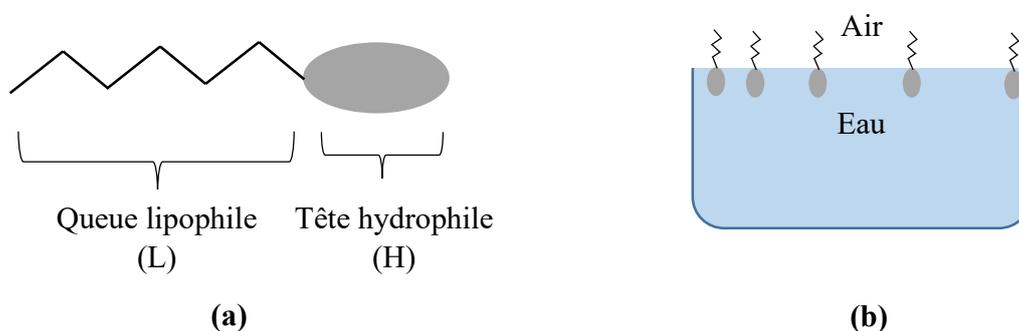


Figure 7. Schémas d'un tensioactif (a) et tensioactifs à l'interface eau-air (b) [Auteur].

En effet, les tensioactifs comportent une partie polaire, qui a une affinité pour l'eau et y est miscible (on parle de tête hydrophile), et une partie apolaire, lipophile, qui présente une affinité pour l'huile et y est soluble, dite queue lipophile. Schématiquement, ils peuvent être représentés par la formule L-H avec L pour la partie lipophile et H pour la partie hydrophile. Cette double affinité des tensioactifs les prédispose à se placer aux interfaces eau/huile et eau/air pour minimiser leur énergie libre, ce qui a pour effet de diminuer la tension interfaciale des phases en contact.

En termes de structure chimique, la partie lipophile des tensioactifs est constituée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées (C_8 à C_{30}) aliphatiques, linéaires ou ramifiées, ou aromatiques ou encore alkylaromatiques. On représente chimiquement la chaîne hydrocarbonée par la lettre « R ». Le caractère hydrophobe du tensioactif croît avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturations [54]. Quant à la partie hydrophile, elle est composée d'un ou plusieurs groupements polaires, ioniques ou non ioniques. C'est elle qui gouverne les propriétés des surfactants et qui détermine leur nature.

2.3.2. Natures de tensioactifs

Les tensioactifs peuvent être classés selon plusieurs critères. Suivant la nature de la tête polaire, on parle de tensioactifs anioniques, cationiques, amphotères et non ioniques [54]. En fonction de la partie lipophile, on parle d'agents mouillants (C_8 - C_{10}), détergents (C_{12} - C_{18}), émulsionnants ou adoucissants (C_{18} - C_{22}) [55]. Suivant l'origine, on distingue les tensioactifs naturels ou synthétiques. La classification qui nous intéressera sera celle suivant la nature de la tête polaire.

Les tensioactifs non ioniques ne forment pas d'ions en solution aqueuse. Ils comportent une tête polaire qui a une forte affinité pour l'eau avec la présence de groupements fonctionnels neutres tels que les alcools, les éthers, les esters ou les amides.

Les agents de surface anioniques sont des composés comportant un groupement ionique qui se charge négativement en solution aqueuse de type carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate. La chaîne lipophile est linéaire, notamment lorsqu'il s'agit d'une graisse végétale ou animale avec un niveau d'insaturations caractéristique de la matière première, ou non linéaire avec des groupements fonctionnels cycliques ou aromatiques ou encore d'autres groupements polaires tels que les alcools.

Les tensioactifs amphotères sont des produits dont la dissolution dans une solution aqueuse fournit des ions organiques de charge positive (cations) lorsque le pH de la phase aqueuse est acide, ou de charge négative (anions) lorsque le pH est basique.

Les tensioactifs de type cationique, qui nous intéressent dans le cadre de cette thèse, sont des composés comportant un groupement ionique qui se charge positivement en solution aqueuse (Figure 8). Il s'agit généralement de composés azotés de type amines et dérivés dont les principales familles sont : les monoamines primaires, les amines secondaires, les amines tertiaires, les diamines, les polyamines, les sels d'ammonium quaternaire, les amido-amines, les imidozalines, etc.

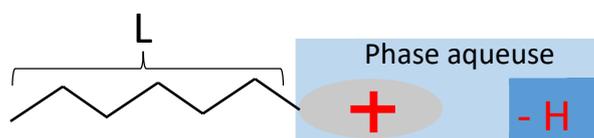
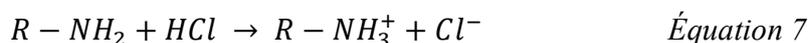


Figure 8. Schématisation d'un tensioactif cationique, inspirée de [56].

Un exemple de réaction d'une monoamine primaire avec l'acide chlorhydrique en milieu aqueux est donné ci-dessous :



La formule générale des polyamines est : $R - [NH - (CH_2)_3]_n - NH_2$

Les tensioactifs commerciaux ne sont généralement pas des produits purs. Ils sont le plus souvent constitués d'un mélange de composés. Les parties hydrophobes sont formées d'un mélange de chaînes hydrocarbonées de différentes longueurs. La majeure partie de ces tensioactifs commerciaux sont linéaires pour assurer leur biodégradabilité et le nombre de carbones se situe généralement entre 10 et 16 car de telles longueurs de chaînes assurent des bonnes propriétés (détergence, adsorption, mouillage et émulsification) [54].

2.3.3. Propriétés des tensioactifs

Les composés amphiphiles présentent des propriétés liées à leur structuration chimique de double affinité hydrophile et lipophile. Ces molécules auront tendance à se positionner aux interfaces pour

satisfaire cette double affinité. Leur solubilisation dans un milieu dépendra de l'affinité qu'elles auront avec celui-ci. L'interface étant limitée par la matière, lorsqu'elle est saturée par la présence de tensioactifs, la solubilisation du surplus de molécules se fera par auto-agrégation sous forme de micelles.

2.3.3.1. Adsorption aux interfaces

L'adsorption des tensioactifs a lieu aussi bien aux interfaces liquide-liquide (eau-huile), liquide-solide (eau-surface apolaire ou huile-surface polaire) que liquide-gaz (eau-air). En s'adsorbant, les tensioactifs contribuent à l'abaissement de la tension interfaciale, permettant de réaliser des opérations de dispersions liquide-liquide (on parle alors d'émulsion), solide-liquide (cas des suspensions) et liquide-gaz (cas des mousses). Cette adsorption et son effet d'abaissement de la tension interfaciale solide-liquide favorisent le phénomène de mouillage [54].

2.3.3.2. Auto-agrégation : Concentration Micellaire Critique

Lorsque le tensioactif est mis en solution, il s'adsorbe préférentiellement à l'interface eau-air, provoquant une décroissance de la tension interfaciale γ avec la concentration en tensioactif suivant l'équation d'adsorption de Gibbs [57] :

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad \text{Équation 8}$$

Où Γ_i est la concentration superficielle de l'espèce i et μ_i son potentiel chimique qui s'exprime comme suit :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) \quad \text{Équation 9}$$

Avec μ_i^0 et a_i correspondant respectivement au potentiel chimique standard et à l'activité de l'espèce i , R est la constante des gaz parfaits et T la température. La combinaison des deux équations précédentes permet d'obtenir l'expression de la tension interfaciale suivante :

$$d\gamma = -RT \sum_i \Gamma_i d \ln(a_i) \quad \text{Équation 10}$$

A partir de cette équation découle la célèbre équation de l'isotherme de Gibbs :

$$\frac{d\gamma}{d \ln C} = -R.T.\Gamma \quad \text{Équation 11}$$

Où C est la concentration de tensioactif en solution.

A partir d'une certaine concentration, l'interface se sature. Celle-ci est alors occupée par une couche monomoléculaire de tensioactifs. Les molécules en excès s'auto-agrègent en solution sous forme de micelles. La concentration au-delà de laquelle se fait le passage des tensioactifs de la forme individuelle à celle de micelles est appelée la Concentration Micellaire Critique (CMC). Au-delà de la CMC, la tension superficielle de la solution de tensioactifs reste constante (Figure 9).

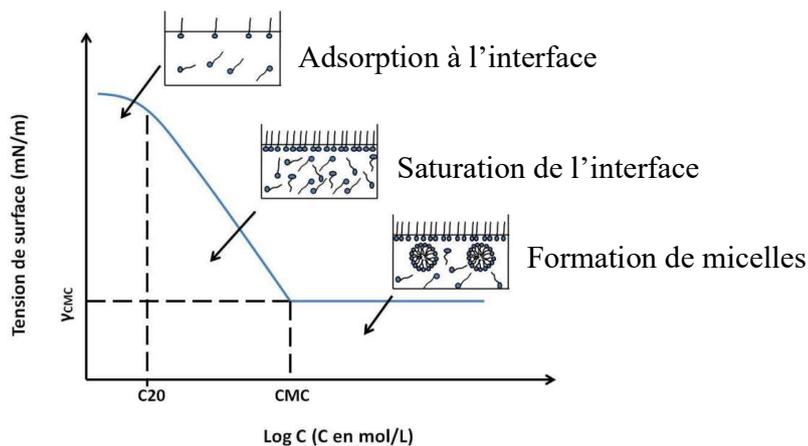


Figure 9. Variation de la tension de surface en fonction de la concentration de tensioactifs : mise en évidence de la CMC [58].

La CMC est une caractéristique importante du tensioactif. Elle dépend de facteurs intrinsèques tels que la nature chimique du tensioactif (relativement à la longueur de la chaîne hydrocarbonée et la nature de la tête polaire), mais aussi de facteurs extrinsèques tels que l'environnement physico-chimique et la température [59]. Au-delà de la CMC, toute molécule de tensioactif s'incorpore à l'intérieur des micelles et la concentration de surfactants en état de molécules monomères reste quasi constante. Cependant, il est à noter que l'équilibre monomère-micellaire est plutôt dynamique. En effet, il subsiste un échange permanent entre les micelles et la phase aqueuse [60,61].

L'importance de la CMC comme caractéristique des tensioactifs ioniques et non ioniques a suscité de nombreuses recherches dans le milieu scientifique [62–65]. L'influence des caractères hydrophobes et hydrophiles des composés a été mise en évidence sur le processus de micellisation. Ainsi, il a pu être montré que la tendance à former des micelles et donc d'avoir une CMC plus faible est d'autant plus forte que la chaîne hydrocarbonée est importante et linéaire [59]. Pour les

groupes lipophiles linéaires, la relation entre la CMC et les caractéristiques du surfactant peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$\log CMC = A - B.N \quad \text{Équation 12}$$

Avec N représentant le nombre de groupements $-CH_2$ de la chaîne hydrocarbonée linéaire, A est une constante provenant du caractère hydrophile et B un facteur de proportionnalité ($B = 0,3$ pour les tensioactifs ioniques et $0,5$ pour les non ioniques).

Par ailleurs, l'activité de la tête hydrophile des tensioactifs ioniques peut être un obstacle au rapprochement des molécules du fait des interactions électrostatiques répulsives et leur auto-agrégation se fait beaucoup plus difficilement que pour les surfactants non ioniques. Plus la charge polaire est forte, plus la CMC sera élevée. Cela explique pourquoi pour un même groupe hydrophile, les surfactants non ioniques présentent des CMC beaucoup plus faibles.

2.3.3.3. Solubilisation

Malgré sa double affinité à la fois pour l'eau et pour l'huile, le tensioactif aura une certaine préférence à se solubiliser dans l'une des phases plutôt que l'autre pour minimiser son énergie. Cette propriété est principalement fonction de la composition moléculaire du tensioactif, notamment de l'importance relative de la partie hydrophile et lipophile. On parle de balance hydrophilie-lipophilie, en anglais Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB), concept introduit par Griffin en 1949.

Plusieurs méthodes de détermination de HLB à partir de la formule chimique du tensioactif existent. Griffin [66] a proposé une méthode empirique pour calculer le HLB avec l'équation suivante :

$$HLB = 7 + \sum HLB_{groupes\ hydrophile} - \sum HLB_{groupes\ lipophiles} \quad \text{Équation 13}$$

Plus le HLB est élevé, plus le tensioactif aura un caractère hydrophile prononcé et donc une affinité plus grande pour l'eau que pour l'huile. Il sera par conséquent plus soluble dans l'eau que dans l'huile. Suivant la valeur du HLB, les tensioactifs peuvent être classés suivant leur usage, comme le montre le Tableau 2.

Tableau 2. Propriétés des tensioactifs suivant le HLB [35].

Valeur HLB	Propriété d'usage
1,5 – 3	Antimoussant
3 – 6	Emulsion inverse
7 – 9	Moussant, agent de mouillage
8 – 18	Emulsion directe
13 – 15	Détergent
15 – 18	Solubilisant de produits organiques

Il a été noté que la solubilité des agents de surface ioniques augmente à partir d'une certaine température appelée température de Krafft ou température critique de micellisation et qu'elle dépend également de certains facteurs tels que la salinité, le type d'électrolyte, la présence ou non d'alcool. Pour ces raisons, Salager *et al.* [67] ont proposé plutôt une échelle HLD (Hydrophilic-Lipophilic Deviation) pour inclure tous ces facteurs non pris en compte dans le calcul du HLB.

2.3.4. Tensioactif pour émulsion

2.3.4.1. Définition d'une émulsion

Une émulsion est une préparation qui consiste à disperser mécaniquement un liquide (eau ou huile), appelé phase dispersée, dans un autre liquide (huile ou eau), appelé phase continue ou dispersante, qui lui est naturellement non miscible [68]. Il s'agit d'un système hétérogène dit thermodynamiquement instable ou métastable. Compte tenu de l'insolubilité mutuelle des deux liquides, une émulsion fabriquée présente un comportement évolutif dans le temps. Naturellement, les deux liquides ont tendance à se séparer en fonction de leur densité relative. Pour assurer la stabilité d'un tel mélange, on utilise un ou plusieurs composés tensioactifs pour, d'une part, abaisser la tension interfaciale eau/huile afin de permettre la dispersion et, d'autre part, créer une force de répulsion inter-gouttelettes pour éviter la fusion de ces dernières.

Il existe différentes classifications des émulsions qui sont faites suivant certains paramètres : l'origine, la nature des phases, la taille des gouttelettes, la concentration de la phase dispersée ou la nature du tensioactif utilisé.

2.3.4.2. Critère de choix du tensioactif pour émulsion

Outre son pouvoir d'abaissement de la tension interfaciale eau/huile, le choix du tensioactif pour émulsion sera fonction du type de préparation visée (huile dans eau ou eau dans huile). Bancroft [69] a été le premier à proposer une règle empirique du choix du tensioactif idéal. Selon lui, un surfactant soluble dans une phase liquide est plus apte à produire une émulsion dans laquelle ce liquide est la phase dispersante. La règle de base est donc que le tensioactif présente une plus grande affinité pour la phase continue de l'émulsion. Ainsi, pour avoir une émulsion directe huile dans eau (H/E ou O/W), il est nécessaire d'utiliser un tensioactif à caractère hydrophile. A l'inverse, l'obtention d'une émulsion inverse eau dans huile (E/H ou W/O) requiert l'emploi d'un tensioactif plutôt lipophile.

La référence à la valeur HLB du tensioactif est donc fondamentale pour déterminer son usage. Pour les émulsions de type E/H, des tensioactifs de faibles valeurs HLB ($HLB < 7$) sont employés, tandis que dans le cas des émulsions de type H/E, des tensioactifs de HLB élevée ($HLB \geq 8$) sont préférés. D'autres critères de choix tels que le pouvoir mouillant du tensioactif ou son pouvoir adhésif sont également à considérer par rapport à l'usage qui sera fait des émulsions, surtout s'agissant des émulsions de bitume utilisées en technique routière. Le tensioactif idéal sera donc une combinaison de composés permettant d'avoir les meilleures propriétés d'usage de l'émulsion.

Dans la suite du manuscrit, il sera utilisé indifféremment les termes de tensioactif ou émulsifiant (dans le cas des émulsions ioniques, les deux termes étant équivalents).

3. DE L'ÉMULSION DE BITUME AU BETON BITUMINEUX RECYCLE : PHENOMENES INTERFACIAUX

3.1. L'émulsion de bitume

3.1.1. Eléments constitutifs de l'émulsion de bitume

Une émulsion de bitume est composée d'une phase dispersée, à savoir un liant bitumineux (60 à 70 % en masse), et d'une phase dispersante, à savoir l'eau (30 à 40 % en masse) additivée d'émulsifiant. Il est souvent ajouté de l'acide à la phase aqueuse en vue de protoner les émulsifiants en tensioactifs [70].

Dans la réalité, les émulsions de bitume sont de type double ou multiple, avec dispersion d'une partie de la phase continue dans les globules de la phase dispersée (voir Figure 10) E/H/E ou

W/O/W, mais pour simplifier, ces émulsions sont considérées comme des émulsions directes H/E ou O/W.

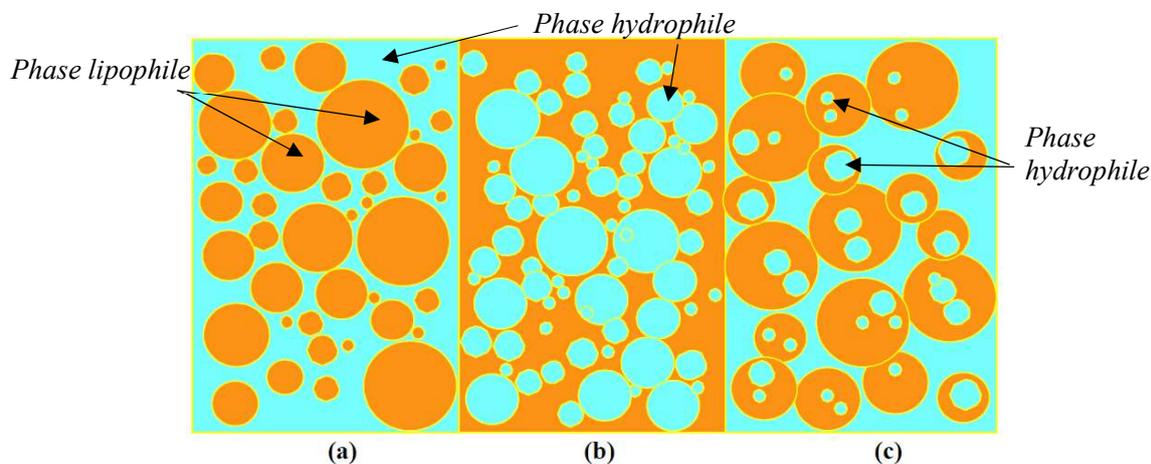


Figure 10. Schéma d'une émulsion (a) H/E, (b) E/H et H/E/H [70].

3.1.1.1. Le bitume

L'utilisation de l'émulsion de bitume est de pouvoir fabriquer l'enrobé à température ambiante avec pour objectif de récupérer après la mise en œuvre le bitume résiduel (séparation eau/liant). Celui-ci est l'élément essentiel qui détermine les propriétés des matériaux à long terme. Une bonne connaissance du liant bitumineux est donc nécessaire.

a) Description et classes normalisées

Corps noir qui se solidifie à la température ambiante, le bitume résulte de la distillation fractionnée d'un pétrole brut. Utilisé dans le traitement des matériaux granulaires, il leur confère une cohésion à la température ordinaire. Il est visqueux et présente pour les travaux routiers des caractéristiques intéressantes. Il est thixotropique, avec une forte cohésion qui augmente avec le temps. Sous l'effet des charges, il se comporte comme un solide. Il est très adhésif et très étanche.

Il existe plusieurs classes de bitume définies à partir des différents essais normalisés souvent conventionnels, dont principalement la pénétrabilité à 25 °C qui représente sous des conditions définies un enfoncement d'une aiguille en dixième de mm (NF EN 1426 [71]). Six classes suivantes sont classiquement distinguées (160/220 ; 100/150 ; 70/100 ; 50/70 ; 35/50 ; 20/30), elles correspondent à des valeurs minimale et maximale d'enfoncement.

Les classes de bitume généralement utilisées pour la fabrication des émulsions routières sont : 160/220 ; 70/100, 50/70 et à un degré moindre 35/50.

b) Composition physico-chimique du bitume

Selon l'origine et le procédé de fabrication, les bitumes sont constitués de mélanges complexes de composés hydrocarbonés de structures chimiques et de masses molaires très variées. Ils contiennent en moyenne 80 à 85 % de carbone, 10 à 15 % d'hydrogène, 2 à 3 % d'oxygène, jusqu'à 6 % de soufre et 1 % d'azote. Divers métaux sont également présents à l'état de traces, comme le nickel, le vanadium, le fer et le silicium. La présence de ces différents éléments est liée à l'origine du pétrole brut [23].

Les premiers travaux sur la composition chimique du bitume datent du XIX^{ème} siècle. Ils ont permis de distinguer les constituants chimiques en fonction de leur solubilité dans le n-heptane. Deux composés chimiques ont été mis en évidence : les asphaltènes (insolubles) et les maltènes (solubles) [72].

L'analyse chimique du bitume s'effectue en termes de fractions SARA (Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes). Les saturés, aromatiques et résines qui sont solubles dans le n-heptane forment les maltènes [73]. Les proportions des différentes fractions SARA dans le bitume et leur masse molaire respective sont indiquées à titre indicatif dans le tableau ci-après :

Tableau 3. Proportions relatives et masse molaire des fractions SARA dans le bitume [74,75].

Fractions SARA	Proportion (%)	Masse molaire (g/mol)
Saturés	5 – 20	300 – 2 000
Aromatiques	40 – 60	300 – 2 000
Résines	13 – 25	500 – 50 000
Asphaltènes	5 – 25	1 000 – 10 000

Les proportions relatives des fractions SARA confèrent au bitume des caractéristiques rhéologiques particulières.

Chimiquement, il existe deux types de bitume en fonction de la proportion des composés saturés (Figure 11), aromatiques, résines et asphaltènes qui le constituent : on parle de bitume de type « sol », pauvre en asphaltènes et de bitume de type « gel », riche en asphaltènes. Il est à noter que la majorité des bitumes routiers sont de type « sol-gel », intermédiaire entre les deux états préalablement cités.

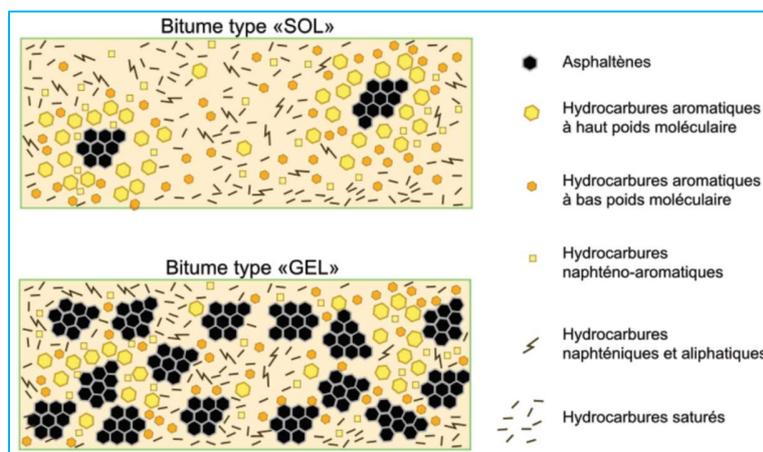


Figure 11. Représentation schématique d'un bitume de type « sol » et d'un bitume de type « gel » [23].

Dans la fabrication des émulsions de bitume, il n'y a en principe quasiment aucune restriction sur la nature du bitume à utiliser, sous réserve du choix judicieux d'émulsifiant en qualité et en quantité. Cependant, la nature du bitume affectera la qualité de l'émulsion et aura une importance pour la recherche de certaines propriétés au produit fini. En effet, suivant l'origine du brut, on distingue les bitumes naphténiques, riches en asphaltènes, et les bitumes paraffiniques, qui en contiennent une quantité plus faible. Les bitumes naphténiques ont la particularité d'être composés d'acides naphténiques, mélanges d'acides carboxyliques cycliques, qui ont la capacité d'abaisser la tension interfaciale entre le bitume et l'eau [76,77].

Pour produire de l'émulsion de bitume, on peut utiliser du bitume pur, du bitume fluidifié ou fluxé voire modifié par une ou plusieurs substances [78].

3.1.1.2. L'eau

L'eau employée pour la fabrication des émulsions de bitume est en général de l'eau du réseau public, sans qu'il soit établi une norme spécifique sur sa qualité. Celle-ci doit présenter un minimum d'impuretés organiques et minérales. La qualité de l'eau peut influencer sur les caractéristiques d'une émulsion de bitume ; en effet, une quantité importante d'ions calcium et magnésium peut interagir avec certains types d'émulsifiants ($\text{NaCOO-C}_n\text{H}_m$ par exemple) pour former des composés insolubles dans l'eau n'ayant plus de propriétés émulsifiantes [56].

3.1.1.3. Le type d'émulsifiant

Dans l'industrie des émulsions routières, les émulsifiants utilisés sont des produits tensioactifs anioniques ou cationiques (Figure 12). Les tensioactifs pour les émulsions anioniques sont des savons dérivés du *tall oil* provenant du raffinage de résidus de l'industrie du papier et qui comprennent un mélange de différents acides naturels (acides abiétique, oléique et linoléique) [56].

Les agents de surface utilisés pour la fabrication des émulsions cationiques les plus répandus en France sont de la famille des amines, notamment les diamines (propylènes-diamines), les amidoamines, les ammoniums quaternaires, les propylènes-polyamines [56].

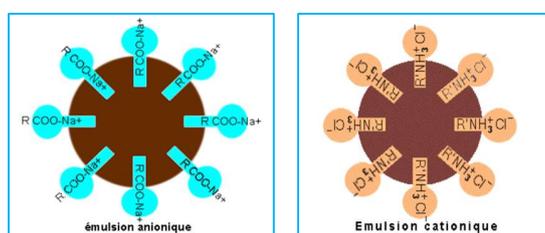


Figure 12. Représentation schématique de globules de bitume - émulsion anionique à gauche et émulsion cationique à droite [56,78].

L'émulsifiant recouvre ainsi les surfaces de toutes les particules bitumineuses de charges électriques négatives ou positives, selon qu'il s'agisse d'une émulsion anionique ou cationique. Cette polarité des gouttelettes entraîne ainsi leur répulsion mutuelle et la stabilité de l'émulsion.

Les émulsions de bitume anioniques sont en voie de disparition en France au profit des émulsions cationiques.

3.1.2. Principe de formulation et procédés de fabrication de l'émulsion de bitume

3.1.2.1. Principe de formulation

Avant de procéder à sa fabrication, l'émulsion doit faire l'objet d'une formulation adéquate en fonction des finalités de son usage et des dispositifs de fabrication. Dans le cas d'une utilisation en enrobage notamment, cette formulation tient compte de la nature du bitume, des propriétés physico-chimiques des granulats à employer afin d'assurer une compatibilité entre le liant final et

les granulats en présence, qui sont parfois de composition minéralogique variée. Elle considère également les pH des phases en présence dans l'addition d'émulsifiant pour garantir le bon processus de rupture de l'émulsion au contact des granulats.

Le choix de la nature et de la teneur en émulsifiant ainsi que la proportion relative des phases aqueuse et liant seront fonction des finalités. Ce choix est fondamental dans la technique d'enrobage à froid car il déterminera le processus de mouillage du granulat par l'émulsion et la qualité de l'adhésion liant-granulat, aspect que nous développerons dans le paragraphe 4.

3.1.2.2. Procédés de fabrication

La fabrication de l'émulsion de bitume nécessite d'une part le fractionnement du bitume en fines gouttelettes dans des appareils dédiés (moulins colloïdaux, par exemple Figure 13) en déployant une énergie mécanique sous forme d'effort de cisaillement à partir d'un dispositif stator/rotor ; et d'autre part d'assurer la stabilité des fines gouttelettes dans la phase aqueuse en mettant en jeu une énergie « chimique » apportée par l'émulsifiant qui sera adsorbé à l'interface des deux phases pour réduire la tension de surface et assurer la stabilité de l'émulsion (Figure 14) [78].

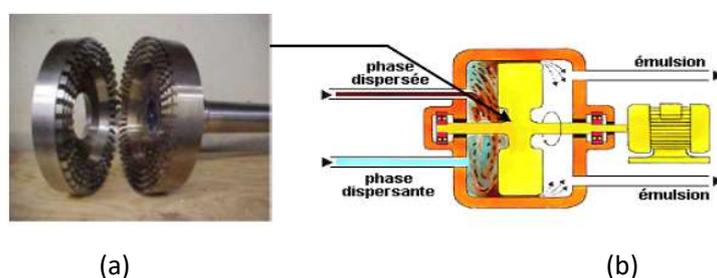


Figure 13. Dispositif de fabrication : (a) stator-rotor, (b) schéma du moulin colloïdal [56,78].

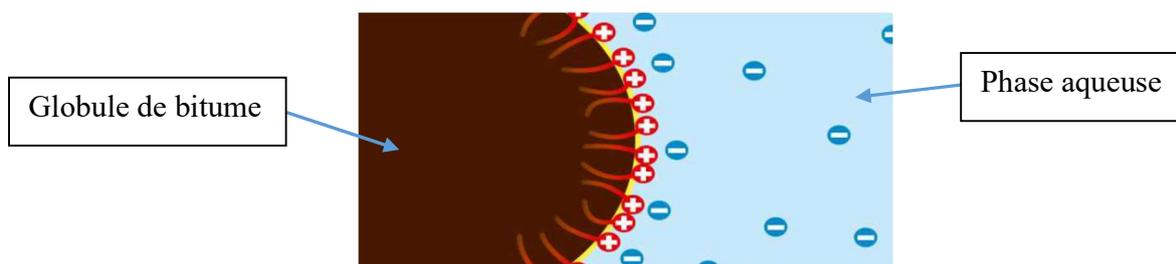


Figure 14. Schéma de principe d'adsorption de l'émulsifiant à l'interface bitume/eau [56].

Le bitume est porté à haute température (généralement au-dessus de 140 °C) pour faire baisser sa viscosité, faciliter son pompage et l'acheminer vers le moulin dont la vitesse de cisaillement du stator-rotor est ajustée en fonction des propriétés visées. La température de la phase aqueuse est fixée en fonction de celle de la phase bitume.

3.1.3. Propriétés caractéristiques et d'usage des émulsions de bitume

Pour leurs usages en technique routière, les émulsions font l'objet de caractérisation et doivent présenter des propriétés adéquates. Les propriétés les plus contrôlées sont le pH, la teneur en liant, la granulométrie, la viscosité, la stabilité au stockage et la vitesse de rupture.

Le **pH de l'émulsion** est généralement celui de la phase aqueuse. Il est généralement acide dans le cas des émulsions cationiques. On peut souvent observer de légères augmentations de pH généralement attribuées à un phénomène de migration de molécules azotées provenant du liant [79]. Dans quelques cas particuliers, de fortes variations du pH sont observées et peuvent entraîner des défauts importants sur les propriétés d'usage de l'émulsion. Le milieu acide de l'émulsion engendrera des interactions chimiques avec les granulats routiers lors de leur mise en contact. Ces interactions seront discutées au paragraphe 3.3.

La **granulométrie** ou distribution en taille des gouttelettes de bitume peut être déterminée en exploitant le spectre de diffraction d'un faisceau laser (granulomètre laser). Elle est caractérisée par deux grandeurs (le diamètre médian et l'écart-type) et est influencée par la teneur en liant dans l'émulsion, comme le montre la Figure 15, mais aussi par la nature et la teneur en émulsifiant, le procédé d'émulsification (vitesse de cisaillement stator-rotor, viscosité du liant, température des phases...) [78,80].

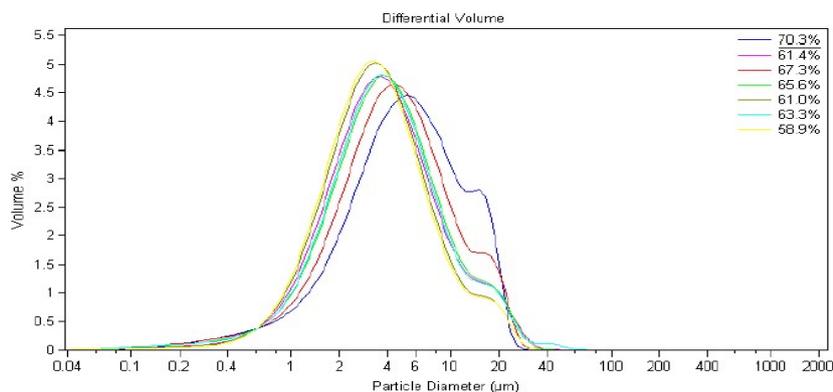


Figure 15. Distribution typique en taille de gouttelettes d'émulsion de bitume avec différentes teneurs en liant [81].

La taille et la distribution des gouttelettes de bitume influence fortement les propriétés de l'émulsion telles que la viscosité et la stabilité au stockage. Une plus grande taille des particules et une distribution plus large conduit à une viscosité plus faible [82]. Il a également été montré qu'une granulométrie fine des gouttelettes de bitume améliore les performances de l'émulsion en usage tant en enrobage qu'en répandage [83].

Lors de son utilisation, l'émulsion doit pouvoir être maniable avec une certaine fluidité pour permettre les procédés de pompage et de répandage à température ambiante sans que ne soient compromises ses capacités cohésives, conformément aux spécifications adaptées aux conditions d'emploi. Mais elle doit aussi présenter une certaine viscosité qui permet d'assurer une adhérence et éviter un écoulement de type laminaire. Cette évaluation se fait classiquement par la détermination d'un temps d'écoulement de l'émulsion dans des conditions définies de température et taille d'orifice, appelé **pseudo-viscosité** et normalisé NF EN 12846-1 [84]. Il ne s'agit pas d'une réelle viscosité, caractéristique étudiée plus spécifiquement dans des travaux de recherche sur les émulsions de bitume (cf. §3.1.4).

L'émulsion est un système multiphasique instable qui évolue naturellement vers une séparation des phases. Sa **stabilité au stockage** est appréciée au moyen d'un essai normalisé NF EN 1429 [85]. La déstabilisation de l'émulsion jusqu'à cette séparation est un processus complexe. Divers phénomènes de mutation peuvent survenir lors du stockage de l'émulsion : la décantation, la floculation et la coalescence. La stabilité de l'émulsion est fortement influencée par la nature et la teneur de l'émulsifiant utilisé, la taille moyenne des particules qui conditionnent la mise en jeu des

phénomènes de décantation, floculation et coalescence de l'émulsion, mais aussi les conditions d'entreposage. En effet, pour des gouttelettes plus fines, la sédimentation est très lente et provoque seulement un accroissement progressif de la concentration en bitume au fond des bacs de stockage. Une simple agitation permet de redonner, dans ce cas, son homogénéité à l'émulsion. En revanche, lorsque les particules sont trop grosses, la sédimentation est rapide et les gouttelettes finissent par s'agglomérer, ce qui peut conduire à la coalescence si les forces de répulsion inter-gouttelettes sont contrebalancées par les forces attractives de Van der Waals.

La décantation est le phénomène de déplacement vertical des particules sous l'action de la pesanteur et de la poussée d'Archimède avec la possibilité de sédimentation des particules plus lourdes dans la partie inférieure. La floculation est le phénomène de ségrégation, avec ou sans décantation, entre les deux phases, favorisant le rapprochement des particules les unes des autres à une distance minimale permettant encore une réversibilité vers l'état d'émulsion sous action mécanique ou thermique. La coalescence correspond à une fusion irréversible des particules conduisant à la disparition de l'émulsion par séparation des deux phases aqueuse et hydrocarbonée. Elle s'accompagne d'une évolution de la granulométrie marquée par l'augmentation de la taille du diamètre médian. On dit qu'il y a rupture de l'émulsion.

Enfin, la **vitesse de rupture** d'une émulsion doit être adaptée à l'usage qui en sera fait. La rupture de l'émulsion se fait au contact de la surface minérale et les fillers (granulats de diamètre inférieur à 63 μm) sont les plus réactifs. La caractérisation de la rupture se fait en laboratoire selon la norme NF EN 13075-1 [86], par la détermination de la masse de fines de référence à 100 g d'émulsion de bitume à un rythme constant sous agitation jusqu'à rupture. Qualifiée d'indice de rupture (IREC), cette mesure ne permet pas de donner une vitesse ou temps de rupture en tant que tel mais classe l'émulsion selon une échelle croissante de référence (rapide, semi rapide, lente).

Zizi *et al.* [87] se sont particulièrement intéressés à la rupture de l'émulsion par les fines siliceuses via la différenciation de la granulométrie. Ils sont arrivés à la conclusion, d'une part, que la rupture est d'autant plus rapide que la surface spécifique des fines est importante, et d'autre part, que le mécanisme de rupture s'opère par deux processus différents selon que les fines sont de petites dimensions ($< 20 \mu\text{m}$) ou de grosses dimensions ($> 20 \mu\text{m}$) (voir Figure 16).

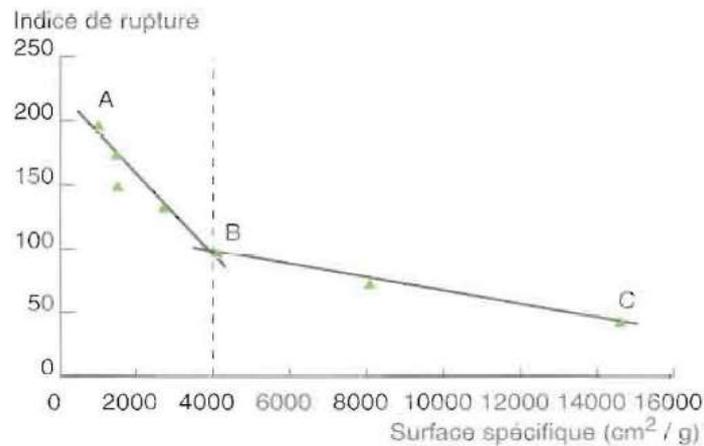
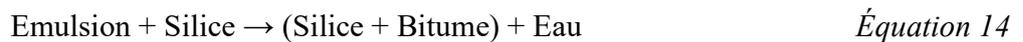
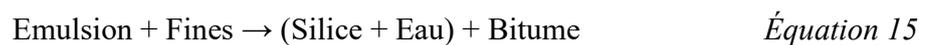


Figure 16. Evolution de l'indice de rupture en fonction de la surface spécifique [87].

Pour les grosses particules (branche AB), caractérisées par une faible interaction électrostatique empêchant toute agglomération, la rupture s'effectue par enrobage individuel des fines par l'émulsion suivie de l'extrusion de la phase aqueuse, selon l'équation :



Pour les plus petites fractions, les forces d'attraction électrostatique favorisent leur agglomération et une fois mis en contact avec l'émulsion, les agglomérats absorbent la phase aqueuse sans que les gouttelettes de bitume n'atteignent l'intérieur. Les globules de bitume coalescent et fusionnent du fait de la réduction de la phase aqueuse selon l'équation :



Ziyani [8] a étudié l'effet conjugué de la surface spécifique et de la charge de surface des granulats de gneiss, diorite et calcaire pour des particules de diamètre inférieur à 250 μm sur l'indice de rupture. Selon ses résultats, la rupture est plus rapide lorsque la surface spécifique augmente et que la charge de surface des particules est de plus en plus négative.

3.1.4. Rhéologie des émulsions de bitume

La pseudo-viscosité rend compte des caractéristiques d'écoulement des émulsions de bitume pour apprécier leurs conditions d'usage. Pour évaluer leur comportement à différents niveaux de sollicitation, une étude fondamentale de rhéologie est nécessaire.

3.1.4.1. Considérations théoriques

La rhéologie est l'étude du comportement à l'écoulement et aux changements de forme de la matière comprenant l'élasticité, la plasticité et la viscosité. La viscosité est la mesure des frictions internes au sein de la matière ; celles-ci apparaissent au cours d'un mouvement relatif d'une tranche par rapport à une autre sous l'effet d'une sollicitation. A l'échelle d'un fluide, plus les frictions sont importantes, plus la force nécessaire pour enclencher le mouvement relatif est importante et plus le fluide sera qualifié de visqueux.

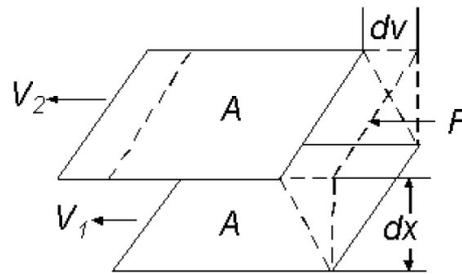


Figure 17. Modèle de définition de la viscosité [88].

Le modèle utilisé par Newton pour définir la viscosité est représenté dans la Figure 17 ci-dessus. Il présente deux plans parallèles de surfaces identiques et séparés d'une distance dx se déplaçant dans la même direction à des vitesses distinctes V_1 et V_2 . Selon Newton, la contrainte qui s'applique sur la surface d'aire A sous l'action de la force F est liée au gradient de vitesse à travers l'expression :

$$\frac{dF}{dA} = \eta \frac{dv}{dx} \quad \text{Équation 16}$$

η est une constante du matériau appelée coefficient de viscosité dynamique, $\frac{dv}{dx}$ est le gradient de vitesse, appelé aussi taux de cisaillement, noté $\dot{\gamma}$ et se mesure en s^{-1} , $\frac{dF}{dA}$ est la contrainte de cisaillement notée τ , exprimée en Pa. L'équation devient $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$ et la viscosité peut s'écrire :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Équation 17}$$

La viscosité s'exprime en Pa.s ou Poiseuille (PI) dans le système international.

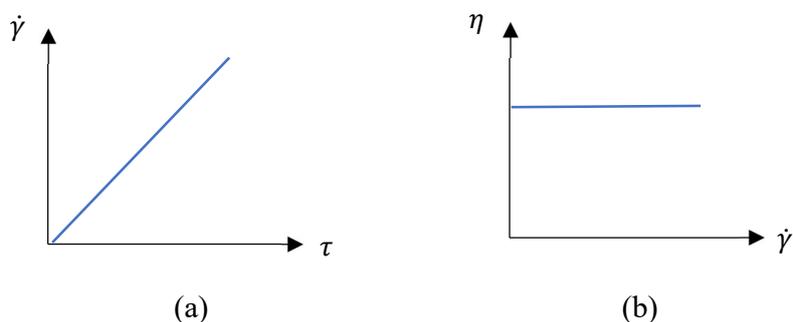


Figure 18. Représentation graphique du comportement newtonien avec (a) contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement et (b) viscosité en fonction du taux de cisaillement.

Deux grands types d'écoulement de fluide sont distingués : les fluides dits newtoniens pour lesquels la viscosité est constante, c'est-à-dire qu'il existe une relation linéaire entre la sollicitation et la vitesse d'écoulement (Figure 18), et les fluides non-newtoniens (Figure 19) pour lesquels il n'existe pas de relation de proportionnalité, en l'occurrence la viscosité est une fonction non linéaire de la contrainte ou de la vitesse de cisaillement. Parmi les fluides non-newtoniens, on distingue les fluides à comportement dit rhéofluidifiant ou pseudo plastique (la viscosité diminue avec le taux ou la contrainte de cisaillement), et ceux à comportement rhéoépaississant ou dilatant (la viscosité augmente avec le cisaillement ou la contrainte).

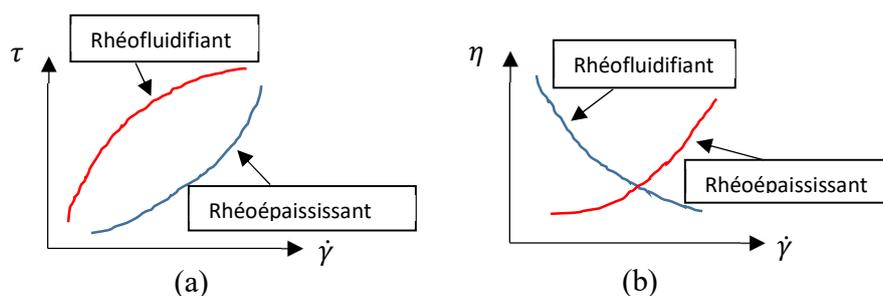


Figure 19. Représentation graphique du comportement d'un fluide non-newtonien avec (a) contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement et (b) viscosité en fonction du taux de cisaillement.

Certains fluides peuvent présenter une résistance à l'écoulement sous de faibles sollicitations, nécessitant le déploiement d'une force minimale appelée « seuil d'écoulement » avant de s'écouler. Le comportement du fluide est dit alors plastique. Une fois le seuil d'écoulement dépassé

et l'écoulement engagé, les fluides plastiques peuvent présenter des caractéristiques newtoniennes, rhéofluidifiantes ou rhéoépaississantes.

La prise en compte du facteur temps dans le comportement à l'écoulement permet de distinguer les fluides thixotropes, pour lesquels à contrainte de cisaillement constante, la viscosité décroît lorsque la durée du cisaillement augmente, et les fluides antithixotropes ou en rhéopexie, pour lesquels la viscosité croît avec la durée du cisaillement.

3.1.4.2. Comportement rhéologique des émulsions

Lesueur *et al.* [89,90] ont tenté d'établir une corrélation entre la pseudo-viscosité (contrôle classique caractérisé par un temps d'écoulement à travers un orifice) et le comportement rhéologique de l'émulsion de bitume. Ils ont montré, d'une part, que des estimations raisonnables des temps d'écoulement des émulsions de bitume sont obtenues en négligeant leur comportement élastique, et d'autre part, que les temps d'écoulement des émulsions de bitume dans les géométries standard traduisent généralement leur viscosité aux taux de cisaillement élevés, mais ne donnent pas d'informations sur le comportement à de faibles vitesses de déformation dans des conditions statiques.

De nombreuses études sur la rhéologie des émulsions de bitume ont été conduites par les chercheurs pour évaluer l'influence des paramètres de formulation et de production sur leur comportement rhéologique. La viscosité varie en fonction de la nature et de l'état des éléments constitutifs de l'émulsion. Elle dépend de facteurs, parmi lesquels la nature du bitume lui-même (naphénique ou paraffinique), la teneur en bitume, la granulométrie des gouttelettes de bitume, la nature et la concentration de l'émulsifiant, la viscosité de la phase aqueuse [78,91]. Maurice *et al.* [92] ont étudié l'influence de la viscosité et de la fraction volumique du bitume sur le comportement rhéologique des émulsions. Ils sont arrivés à la conclusion que pour les faibles taux de cisaillement, l'émulsion a un comportement rhéofluidifiant et sa viscosité est d'autant plus forte que la viscosité et la fraction en bitume sont élevées. Aux taux de cisaillement élevés, la viscosité de l'émulsion ne dépend pas de celle du bitume pour les fractions volumiques faibles, alors que pour les fractions volumiques plus élevées, la viscosité est d'autant plus élevée que le diamètre moyen des gouttelettes de bitume diminue.

3.2. Le béton bitumineux recyclé à l'émulsion (BBRE)

3.2.1. Définition

Le béton bitumineux à l'émulsion fait partie de la grande famille des enrobés à l'émulsion qui sont des matériaux bitumineux constitués d'un squelette granulaire à granulométrie variable et d'un liant hydrocarboné, initialement sous forme d'émulsion de bitume, qui lui confère une cohésion. Dans la construction routière, il est essentiellement destiné à être employé en couche de roulement. Comme tous les enrobés à l'émulsion, le béton bitumineux est fabriqué à partir de trois constituants qui sont les matériaux granulaires, l'émulsion de bitume et l'eau d'apport.

3.2.2. Le constituant granulaire

Les matériaux granulaires utilisés en technique routière peuvent être neufs de concassage ou alluvionnaires et/ou recyclés provenant notamment des couches de chaussées déjà en service ou en fin d'exploitation (d'où le terme de matériaux recyclés ou agrégats). Leur choix dépend de leurs caractéristiques intrinsèques et de leurs caractéristiques de fabrication en fonction de la couche de chaussée constituée. On choisira les matériaux les plus « nobles » pour la couche supérieure (bonne résistance à l'usure, à l'abrasion et au polissage notamment).

3.2.2.1. Minéralogie, composition chimique et propriétés superficielles des matériaux granulaires

a) Cas des granulats vierges

Les granulats neufs utilisés dans la construction routière proviennent de roches issues de diverses formations pétrographiques. Ces roches sont des assemblages plus ou moins complexes de divers cristaux [11]. Les principaux minéraux constituant les roches sont la silice, le silicate et le carbonate [93] et leur interaction avec l'émulsion dépendra de leur composition chimique, notamment de la teneur en silice (SiO_2) et en oxydes alcalins ou alcalino-terreux.

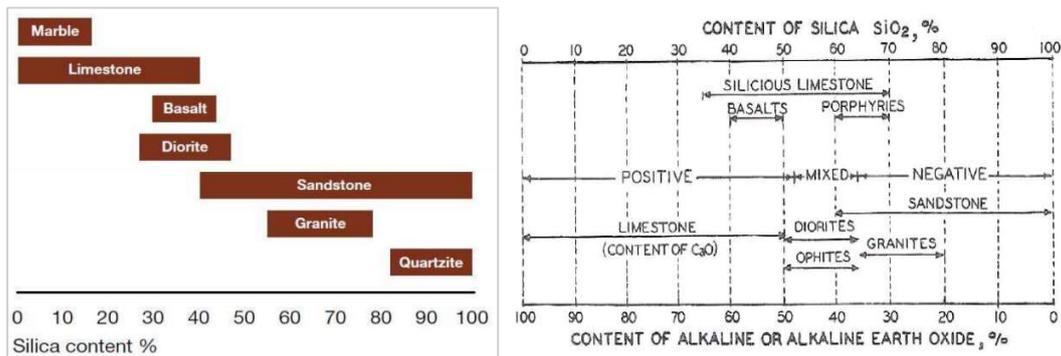


Figure 20. Composition minéralogique et polarité des surfaces minérales en fonction de la teneur en silice [11,94].

La Figure 20 présente de façon simplifiée un aperçu de la composition de quelques roches en silice et en oxydes alcalins et ou alcalino-terreux. Le granite et la diorite ressortent comme des matériaux silico-calcaires avec une tendance siliceuse plus forte pour le granite.

La composition chimique d'une roche lui confère également des propriétés polaires en surface. Il a été mis en évidence qu'une proportion en silice (SiO_2) élevée conduit à un granulat de polarité de surface plutôt négative, ou plutôt positive lorsque celle-ci est faible [94]. La Figure 20 illustre la tendance de polarité de quelques granulats en fonction du pourcentage massique en silice. Le granite se trouve donc être une roche avec une électronégativité plus prononcée que la diorite. Le calcaire est électropositif tandis que le quartzite est électronégatif.

b) Cas des agrégats, granulats d'enrobés ou fraisâts

Ces types de matériaux ont généralement leurs surfaces recouvertes totalement ou partiellement d'une couche de bitume plus ou moins vieilli et durci (Figure 21). L'étendue du couvrement par le liant vieilli peut être partielle pour les granulats de grande taille ou quasi totale pour les fillers.

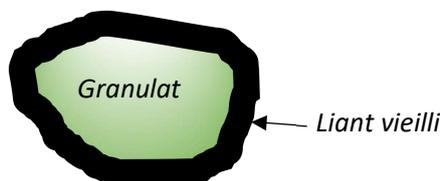


Figure 21. Schéma d'un agrégat d'enrobé totalement recouvert de liant [Auteur].

Avant leur réutilisation dans les enrobés, les fraisâts font l'objet de caractérisation de leurs composants, à savoir le liant ancien et le squelette granulaire. Pour cela, le liant bitumineux est

extrait et récupéré de l'enrobé selon les normes NF EN 12697-1 [95] et NF EN 12697-3+A1 [96] en vue de sa caractérisation (selon les cas, essais conventionnels et éventuellement niveau d'oxydation (vieillessement) par spectroscopie infrarouge).

Il est à noter que le vieillissement du liant dans les matériaux bitumineux est lié à un ou deux phénomènes, à savoir le conditionnement à haute température pour les enrobés à chaud uniquement, puis le vieillissement durant la durée de service sur chaussée dû aux effets combinés du trafic et des conditions climatiques extérieures (oxygène de l'air, rayons UV, eau et température). L'essai de spectroscopie infrarouge permet d'évaluer le niveau de vieillissement par oxydation en observant les réponses des liaisons carbonyle C=O et sulfoxyde S=O (voir Figure 22).

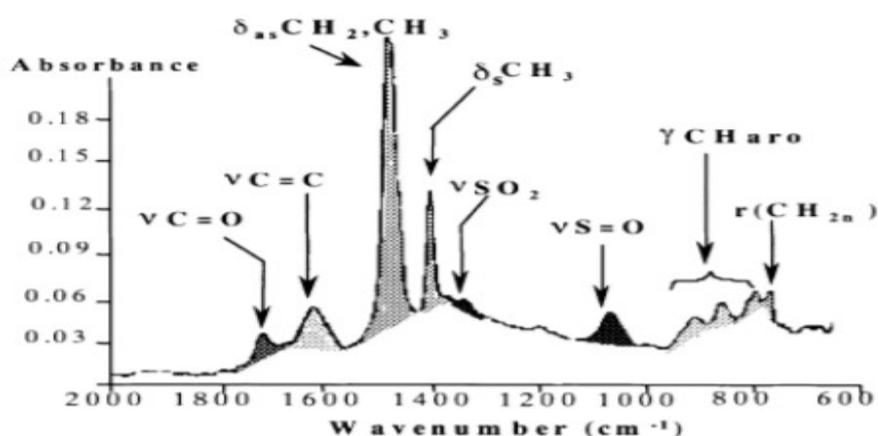


Figure 22. Spectre infrarouge d'un bitume pur oxydé [97].

La connaissance de la nature minéralogique des granulats issus des agrégats est aussi indispensable car elle influencera les interactions avec l'émulsion, notamment dans le cas de couverture partielle en liant bitumineux. Les agrégats d'enrobé, selon le taux de recouvrement du liant vieilli, pourraient ainsi voir les propriétés de surface de leurs granulats modifiées. Le niveau de vieillissement du liant des agrégats entraîne généralement une modification de sa structure qui se traduit par la baisse de la proportion des maltènes au profit des asphaltènes, le rendant ainsi plus rigide que le bitume de départ [98]. Le bitume est un composé polaire et certains auteurs [99] ont montré que lors du chauffage du bitume en présence des granulats, ce sont les éléments polaires de ce dernier qui interagissent avec le substrat. Dans le cas des agrégats d'enrobé, la surface des

agrégats comporterait donc très peu de composés polaires, ce qui peut peut-être conduire à une qualité d'enrobage différente. Dans leur emploi en recyclage, la miscibilité des liants neuf et vieilli a été étudiée par Vassaux [100] dans le cas des enrobés tièdes et à chaud. Il a pu être montré que le degré de mélange des deux liants était fonction de la température. Dans le cas des enrobés à l'émulsion, très peu d'informations sont disponibles dans la littérature.

3.2.2.2. Les classes granulaires

Pour fabriquer le béton bitumineux, il est indispensable que le squelette granulaire ait une distribution granulométrique donnée. Selon le domaine d'application, la granulométrie des granulats utilisés pour un mélange est définie à partir d'une courbe théorique ou d'un fuseau granulométrique dans lequel elle doit s'inscrire pour convenir à l'usage. La recombinaison granulométrique est faite à partir de différentes fractions de concassage afin de déterminer les différentes proportions de chaque fraction permettant d'obtenir la courbe granulométrique la plus proche de la courbe théorique ou qui s'inscrit dans le fuseau granulométrique.

Pour les enrobés à l'émulsion pour couche de roulement, les classes granulaires fréquemment utilisées sont le 0/10 ou le 0/14 (pour une classe d/D : les chiffres d et D correspondent respectivement au diamètre du plus petit grain et à celui du plus gros grain). Dans le squelette granulaire, les fines ou les fillers, correspondant aux petites particules de diamètre inférieur à 63 μm , auront un rôle important dans la mise en jeu des phénomènes physico-chimiques au contact de l'émulsion et dans la cohésion du matériau, ce qui impactera nécessairement les conditions de mise en œuvre et de durabilité de l'enrobé. Leur mélange avec le liant bitumineux constitue le mastic.

3.2.3. Principe de formulation

Il n'existe pas encore de méthode rationnelle propre à la formulation des enrobés à l'émulsion. La démarche communément admise est inspirée de celle des enrobés à chaud sans pour autant atteindre le stade de l'étude de la fatigue, avec une phase préalable plus ou moins empirique de pré-formulation [101]. Un point important dans la formulation des enrobés à l'émulsion est l'état des granulats qui sont utilisés en général à température ambiante, avec une teneur en eau naturelle

non négligeable (contrairement aux granulats des enrobés à chaud, qui sont secs et chauds). Deux aspects spécifiques cruciaux sont à considérer dans la formulation des enrobés à l'émulsion par rapport à celle plus classique des enrobés à chaud : celui de la production du matériau et celui relatif à la mise en œuvre. Dans le premier aspect, il s'agit de déterminer les proportions relatives des constituants à partir d'une analyse de l'aspect hydrique du mélange, de la qualité d'enrobage des granulats et de la cohésion d'ensemble. Cette étape préalable permet également de s'assurer de la compatibilité de l'émulsion avec les granulats en présence et pourrait même être remontée jusqu'au choix de la nature et la teneur en tensioactif optimales pour le squelette granulaire utilisé [102]. Ce premier aspect fait plutôt appel à l'expertise physico-chimique bien plus qu'à l'ingénierie car se rapportant à la partie qualitative. Le second aspect est plutôt quantitatif et en rapport avec les performances attendues après la mise en œuvre de l'enrobé. Il vise à définir les proportions massiques des différentes fractions granulaires, la teneur en émulsion par rapport à la teneur en liant résiduel visé, la quantité d'eau d'apport en tenant compte de la teneur en eau naturelle des matériaux granulaires. Ces deux aspects reposent fondamentalement sur le mécanisme de rupture de l'émulsion de bitume, au regard duquel Lesueur et Potti [103] ont tenté une approche rationnelle, illustrée dans la Figure 23. Ils proposent ainsi une démarche qui est fondée sur la connaissance des propriétés des matériaux granulaires et de leur interaction avec les tensioactifs pour choisir des teneurs minimales d'émulsion et d'eau d'apport qui sont à optimiser de façon itérative en fonction des propriétés attendues.

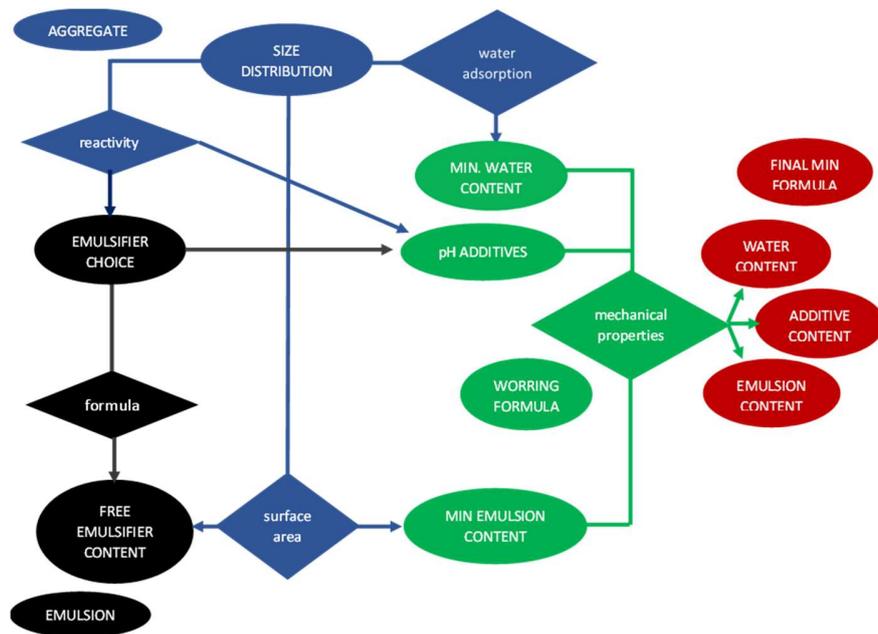


Figure 23. Approche de formulation d'un enrobé à l'émulsion [103].

3.3. Interaction émulsion de bitume/substrat minéral

D'une manière générale, et selon la nature minéralogique, deux phénomènes principaux se produisent lors de la mise en contact d'une émulsion cationique avec le substrat minéral. D'une part, l'interaction de la phase aqueuse acidifiée avec le substrat a pour effet d'hydrolyser la surface en s'attaquant aux composés basiques du minéral. Cela se traduit pour les granulats dits réactifs par une remontée de pH, avec des conséquences sur les tensioactifs cationiques. D'autre part, le phénomène d'adsorption des tensioactifs sur le substrat va modifier l'état de mouillage de ce dernier. Ces deux mécanismes seront à l'origine d'une interaction particulière entre l'émulsion et le substrat.

3.3.1. Réactivité du minéral au contact de l'émulsion de bitume

Divers travaux sur la réactivité des granulats et agrégats d'enrobé avec les émulsions ont été conduits dans le milieu scientifique. Ces études ont montré que les granulats routiers étaient réactifs à des degrés variables vis-à-vis de l'émulsion et d'une attaque acide en fonction de la présence de certains minéraux. Les granulats peuvent être classés en deux catégories [102,104] :

- Les granulats dits basiques qui provoquent une remontée de pH en milieu acide à des valeurs autour de 7-8. Ces matériaux sont qualifiés d'hydrophobes. Il est convenu que ces types de granulats contiennent moins de 55 % de teneur en SiO₂,
- Les granulats à tendance acide, plutôt hydrophiles, qui ne provoquent pas de remontée de pH. Ces granulats ont une teneur en SiO₂ qui est supérieure à 65 %.

Lesueur *et al.* [105] ont étudié la réactivité d'une large gamme de granulats de nature pétrographique différente et ont montré que certains granulats, bien qu'ayant une tendance basique, ne provoquaient pas de remontée significative du pH en solution acide. Ziyani *et al.* [106] ont considéré la cinétique de relargage des éléments basiques des granulats de gneiss, diorite et calcaire en solution aqueuse et ont prouvé que les ions calcium étaient les composés majoritaires à l'origine de la remontée de pH. Ils ont aussi mis en évidence l'influence de la surface spécifique sur le niveau de la remontée de pH. De façon générale, l'ajout des matériaux vierges à une solution acide provoque une variation du pH. Selon que la remontée de pH est importante ou faible, le matériau sera qualifié respectivement de réactif ou non. La réactivité des granulats dépend de leurs propriétés physico-chimiques (composition chimique, surface spécifique).

Selon Odie *et al.* [107], les agrégats d'enrobé ont une réactivité identique à celle des granulats neufs desquels ils sont issus. Cette réactivité et sa cinétique sont cependant fortement influencées par le film de liant qui enveloppe les granulats ainsi que par la proportion des fines dans le fraisât. En effet, il a été noté que les fillers des constituants les plus réactifs (fillers calcaires) ne participent pas à la réactivité des agrégats d'enrobé car entourés avec le liant et formant un mastic qui les protège de l'attaque acide. La réactivité d'un agrégat d'enrobé vis-à-vis d'une émulsion dépendra donc de l'épaisseur du liant qui le recouvre et du taux de couverture de la surface minérale.

La nature acido-basique et la réactivité des granulats exerceront une influence sur les interactions émulsion-granulats et bitume-granulats en termes d'affinité, d'adsorption de tensioactifs et d'adhésivité du liant résiduel.

3.3.2. Phénomènes d'adsorption des tensioactifs à la surface minérale

3.3.2.1. Mécanismes d'adsorption

L'adsorption des tensioactifs à la surface des substrats est un phénomène important au niveau de l'interaction du système émulsion-substrat. Elle influence la rupture de l'émulsion et est un facteur déterminant dans le mouillage des surfaces [108] et l'adhésion du liant sur le granulat [23].

Plusieurs facteurs gouvernent l'adsorption des tensioactifs à la surface minérale. L'adsorption résulte d'interactions énergétiquement favorables entre la surface solide (adsorbant) et l'espèce adsorbée [109]. Elle peut se faire par attraction électrostatique due aux charges opposées entre la surface du minéral et la tête hydrophile du tensioactif, par des liaisons hydrogène et covalentes entre les composés chimiques du substrat et du tensioactif, ou par des interactions de type Van der Waals. L'adsorption des tensioactifs semble impliquer des monomères plutôt que des micelles [110] et est souvent désignée par le terme de sorption, qui est une expression plus globale traduisant toute fixation sur une surface. Elle peut donc être physique, lorsque le phénomène s'opère par les forces électrostatiques ou de Van der Waals (on parle de physisorption), ou chimique lorsqu'elle induit la formation de liaisons covalentes (on parle alors dans ce cas de chimisorption).

Plusieurs études sur l'adsorption dans les systèmes liquide-solide ou gaz-solide ont été menées par les chercheurs, dont le pionnier est Langmuir en 1918 [8]. Langmuir a proposé un modèle simple sur la base de certaines hypothèses. Il a supposé que les surfaces sont planes et homogènes, que l'adsorption se fait par monocouche par une fonction injective à la surface du substrat, et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. Les hypothèses formulées par Langmuir limitent l'application de sa théorie, notamment dans le cas des systèmes liquide-solide. D'autres théories ont été développées, dont nous présentons ci-après les deux modèles les plus répandus.

3.3.2.2. Modèles d'adsorption

Deux modèles d'adsorption des tensioactifs sont communément admis dans la littérature : le modèle dit à deux étapes et celui dit des quatre régions.

3.3.2.2.1. Modèle d'adsorption à deux étapes

Ce modèle décompose le processus d'adsorption en deux étapes (Figure 24). Dans la première étape, le phénomène s'opère par des monomères (I) par attraction électrostatique, conduisant à un premier palier caractéristique qui correspond à une saturation de l'adsorbant (II), à une concentration dite d'hémimicelle critique (hmc). La charge de surface du substrat est ainsi neutralisée et il n'y a plus d'adsorption directe sur le substrat. Lorsque la concentration en tensioactifs augmente au-delà de la hmc, l'adsorption des tensioactifs en surplus se fait par interaction avec leur chaîne hydrophobe qui conduit à la formation soit d'agrégats à la surface du substrat (III), soit à une double couche, selon certains commentateurs. Les hémimicelles se forment jusqu'à aboutir à des micelles à la surface du substrat et en solution à la concentration micellaire critique (CMC). Au-delà de cette concentration, aucune adsorption n'est observée (IV).

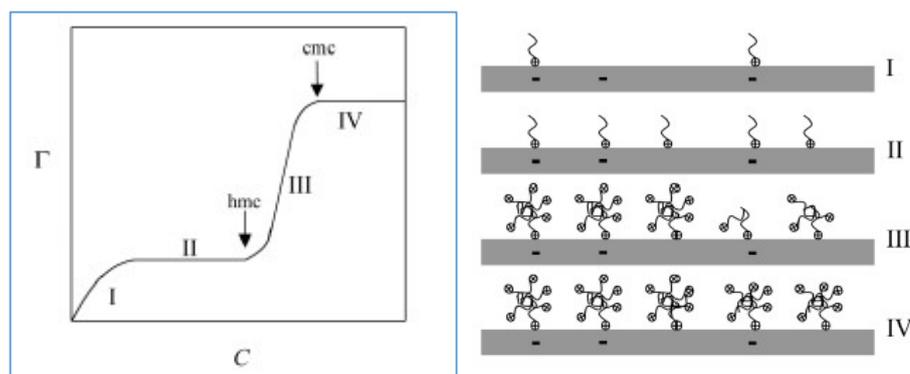


Figure 24. Isotherme d'adsorption à deux étapes [111], schéma adapté de [112].

Ce modèle diffère de celui dit des quatre régions principalement par la possibilité de formation de micelles en solution et à l'interface liquide-solide [108], mais également par la neutralisation de la charge de surface du substrat qui entraîne un palier de « fausse saturation » à la région II et une forte augmentation de la densité d'adsorption entre les régions II et IV.

3.3.2.2.2. Modèle d'adsorption à quatre régions

Deux mécanismes sont à l'origine de l'adsorption des tensioactifs suivant ce modèle (Figure 25). Dans la région I, l'adsorption se fait essentiellement par attraction électrostatique entre les charges opposées des tensioactifs et du substrat. Les interactions entre tensioactifs sont négligées. Dans la région II, des interactions latérales apparaissent entre les tensioactifs adsorbés avec formation

d'hémimicelles, dans lesquelles les tensioactifs sont orientés avec la tête polaire sur le substrat et la queue lipophile dans la phase aqueuse, formant ainsi des tâches hydrophobes à la surface du substrat [109].

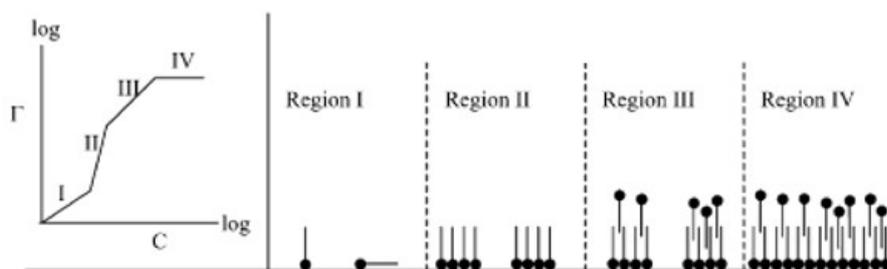


Figure 25. Isotherme d'adsorption suivant le modèle des quatre régions [111], schéma adapté de [113].

Le processus aboutit à la formation de monocouches de tensioactifs qui neutralisent partiellement la charge de surface du substrat. Lorsque la concentration augmente, les tensioactifs s'adsorbent par l'intermédiaire de ceux de la première couche par interaction hydrophobe avec leur queue lipophile (région III). Puis on aboutit à une saturation complète de la surface du substrat et la formation d'une double couche de tensioactifs à la région IV. Une augmentation supplémentaire de la concentration en tensioactifs entraîne la création de micelles en solution. A ce niveau, la charge de surface du substrat change complètement par rapport à son état initial.

3.3.2.2.3. Facteurs influençant l'adsorption des tensioactifs

La nature chimique du substrat, le pH du milieu, la concentration en électrolyte, la longueur de la chaîne hydrocarbonée des tensioactifs sont, entre autres, des facteurs influents qui ont été relevés dans la littérature. Goloub et Koopal [114] ont démontré l'influence de la concentration en électrolyte et la valeur du pH du milieu sur l'adsorption des tensioactifs cationiques sur la silice. Selon leur étude, la densité d'adsorption est plus forte lorsque la concentration en électrolyte augmente à cause du renforcement simultané des charges de surface de la silice et de la polarité des tensioactifs, conduisant ainsi à une plus grande attractivité. De même, ils ont mis en évidence que l'accroissement du pH, entraînant un éloignement du point de charge nulle de la surface du substrat, conduit à un potentiel de charge plus élevé, ce qui est favorable à une plus grande attractivité électrostatique et donc d'adsorption. Dans cette même étude et en accord avec [115], il a été établi que l'adsorption augmente avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif.

En revanche, Cases [116] indique que les liaisons responsables du tensioactif sur le solide sont surtout d'ordre électrique et dépendent uniquement de la tête hydrophile et de l'adsorbant.

3.3.3. Rhéologie des mélanges émulsion-filler

Les fillers jouent un rôle important pour les matériaux bitumineux en général et particulièrement ceux à l'émulsion de bitume. En plus de contribuer à la cohésion du matériau à long terme, ils constituent la fraction la plus réactive avec l'émulsion de bitume, contribuant ainsi majoritairement au mécanisme de rupture. Une bonne connaissance du comportement rhéologique des mélanges émulsion-filler permet de se projeter à l'échelle de l'enrobé pour appréhender le comportement à court terme vis-à-vis de la montée en cohésion des matériaux. C'est pourquoi les chercheurs se sont intéressés au comportement de ces mélanges qui sont à distinguer des mastics bitumineux. En effet, le mastic bitumineux est le mélange de filler et de liant anhydre. Il est non évolutif, ce qui n'est pas le cas des mélanges émulsion-filler qui contiennent encore une part importante de phase aqueuse amenée à quitter le système pour évoluer vers des mastics bitumineux.

Mercado *et al.* [117] ont évalué le comportement rhéologique d'émulsions résiduelles après addition de fines particules minérales de Fontainebleau. Ces travaux, qui visaient à mettre en évidence le phénomène de rupture par hétérofloculation, ont montré une diminution de la viscosité de l'émulsion résiduelle avec l'augmentation du ratio massique filler/émulsion. Cette diminution de la viscosité indique l'effet des fillers siliceux. Très récemment, Al-Mohammedawi et Mollenhauer [118] ont étudié le comportement rhéologique de mastics préparés à partir d'un mélange d'émulsion et sept fillers de nature chimique différente. Les résultats ont souligné que la résistance en fatigue du mastic est meilleure avec les fillers réactifs tout en présentant une certaine rigidité, tandis qu'avec les fillers non réactifs, le comportement viscoélastique du bitume est conservé. Toutefois, ces mastics restent fragiles à la fatigue à cause du caractère inerte de ces matériaux.

3.3.4. Reconstitution du liant bitumineux dans les enrobés en lien avec la rupture de l'émulsion au contact des substrats

Dans cette partie, il s'agira de décrire le scénario de reconstitution du liant bitumineux dans l'enrobé en rapport avec les interactions émulsion-substrat et les phénomènes d'interface. L'émulsion est un système instable et évolutif : le véritable liant dans les enrobés à l'émulsion est le bitume contenu dans l'émulsion [56]. Dès lors, les mécanismes d'hétérofloculation des gouttelettes de bitume et leur fusion en un liant continu pour lier les granulats et assurer la cohésion du matériau ont intéressé les chercheurs.

De nombreux travaux se rapportant à la rupture des émulsions au contact de la surface minérale ont été menés dans le milieu scientifique [102]. Ils ont mis en évidence dans leur grande majorité trois mécanismes censés se produire lors du mélange de l'émulsion avec les granulats [119] :

- La rupture par adsorption des tensioactifs et des gouttelettes sur la surface du minéral,
- La rupture par remontée de pH de la phase aqueuse (cas des émulsions cationiques),
- La rupture par réduction volumique de l'eau (absorption, drainage et évaporation).

Ces mécanismes se produisent indépendamment et semblent fortement liés à la composition physico-chimique et minéralogique des substrats, ainsi qu'à la formulation de l'émulsion.

Il est admis un processus de reconstitution du liant qui s'effectue suivant trois étapes : le contact de l'émulsion avec les granulats (appelée phase de dispersion), la floculation et l'hétérofloculation des gouttelettes de bitume et leur coalescence. L'ensemble du squelette granulaire enrobé de liant reconstitué entamera par la suite la phase de mûrissement au cours de laquelle la montée en cohésion se fera avec une évolution substantielle des propriétés mécaniques [10].

La littérature distingue le processus de rupture suivant la nature physico-chimique des substrats, dont l'interaction vis-à-vis de l'émulsion sera influencée par cette caractéristique. Les deux modèles de substrats cités sont les granulats de type purement calcaire, donc avec une forte réactivité avec l'émulsion et exhibant une charge de surface positive, et les granulats de type purement siliceux, non réactifs et chargés négativement.

3.3.4.1. Cas des granulats de type calcaire : prédominance de l'interaction phase aqueuse-surface minérale

Les granulats purement calcaires ont une charge de surface qui est positive. Cette polarité superficielle exclut de prime abord toute interaction électrostatique entre les émulsifiants (libres et ceux adsorbés sur les gouttelettes) et ces granulats.

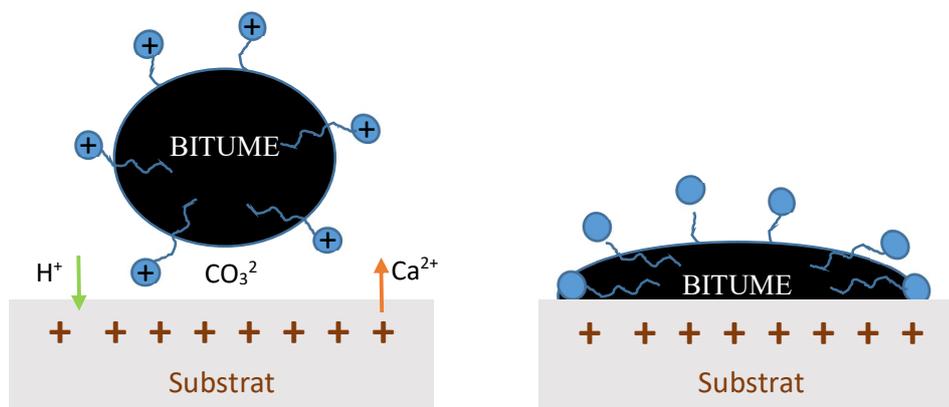
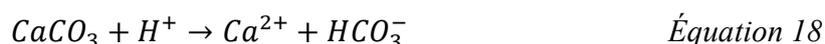


Figure 26. Schéma de principe d'interaction émulsion-substrat de type calcaire [Auteur].

Cependant, le milieu acide favorise l'hydrolyse des surfaces des granulats riches en éléments alcalins, avec relargage d'ions basiques qui feront remonter la valeur du pH du milieu [105,106]. L'équation de dissolution des carbonates s'écrit :



Deux phénomènes semblent se produire concomitamment (voir Figure 26). D'une part, l'hydrolyse de la surface des minéraux se traduit par la création de sites chargés négativement, établissant ainsi une attraction électrostatique entre ces nouveaux sites et tensioactifs libres ou adsorbés sur les globules de bitume chargés positivement. D'autre part, la remontée de pH provoque une déstabilisation de l'émulsion par « déprotonation » des ions ammonium, brisant ainsi la force répulsive des tensioactifs adsorbés et entraînant le rapprochement des gouttelettes de bitume et la rupture de l'émulsion [102]. Pour ces types de granulat, le mécanisme gouvernant la rupture serait la remontée de pH de la phase aqueuse par hydrolyse de la surface minérale.

3.3.4.2. Cas des granulats de type purement siliceux : prédominance de l'interaction électrostatique tensioactif-surface minérale

Les granulats purs siliceux ont une charge de surface négative. Les tensioactifs libres dans la phase aqueuse et ceux adsorbés à la surface des gouttelettes de bitume chargés positivement sont attirés par les charges négatives de la surface minérale (voir Figure 27). Il se produit alors une

hétérofloculation des gouttelettes de bitume [119]. Ce sont les prémices de la rupture de l'émulsion.

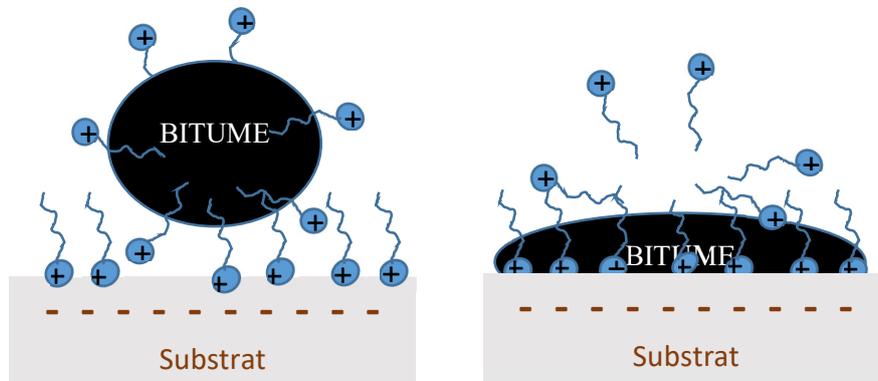


Figure 27. Schéma d'adsorption d'une gouttelette de bitume sur un substrat siliceux [Auteur].

L'hétérofloculation des gouttelettes de bitume peut être retardée par la présence en grand nombre des tensioactifs libres dans la phase aqueuse et non adsorbés à l'interface bitume-eau (voir Figure 28). Plusieurs hypothèses ont été formulées sur cette situation. Pour certains auteurs [120], les tensioactifs libres dans la phase aqueuse étant plus mobiles et plus nombreux que les globules de bitumes, les premiers vont être préférentiellement attirés électriquement par la surface minérale. Cette adsorption conduira à une neutralisation de la polarité de surface des granulats. Les granulats qui étaient hydrophiles au départ deviendront ainsi hydrophobes. Une seconde couche de tensioactif sera adsorbée par l'intermédiaire des premiers grâce à leurs queues lipophiles par interaction de type Van der Waals. Les granulats se chargent à nouveau positivement, entraînant ainsi la répulsion des gouttelettes de bitumes recouvertes de tensioactifs portant les mêmes charges. D'autres auteurs indiquent qu'il est aussi possible que les migrations des tensioactifs vers la surface minérale se produisent à partir de ceux adsorbés sur les gouttelettes de bitume [8]. Cette désorption des tensioactifs entraînera la floculation des globules de bitume et leur coalescence. Cependant, d'autres travaux semblent plutôt conclure que le processus de désorption des tensioactifs de l'interface bitume-eau est plus lent que la cinétique d'adsorption sur la surface minérale [58].

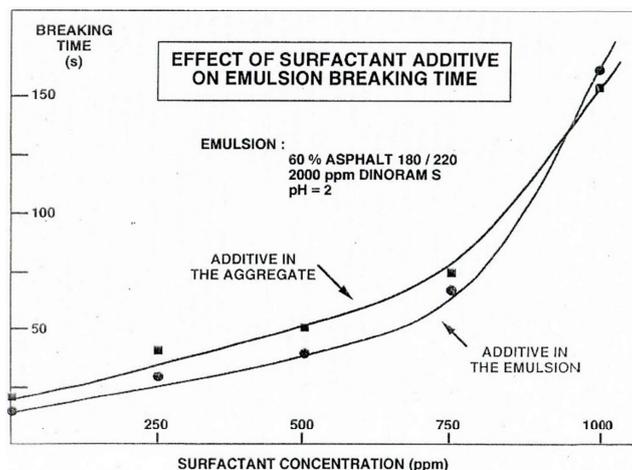


Figure 28. Effet de la concentration en surfactant sur la vitesse de rupture de l'émulsion [120].

Khan *et al.* [121] ont montré que pour certains types de bitume en émulsion, un dosage de tensioactifs au-delà d'une certaine concentration compromettrait l'adsorption des gouttelettes de bitume et donc l'adhésion liant-surface minéral, cela à cause de la double couche de barrière électrostatique empêchant les gouttelettes de bitume de s'adsorber sur le minéral. Mais ce constat doit être relativisé, car il semble s'avérer à l'équilibre. L'application des émulsions en technique routière se situe dans le domaine de non-équilibre avec une perte d'une partie de la phase aqueuse (par compactage ou par capillarité par exemple) qui a un effet drainant sur les tensioactifs résiduels et d'accélération de l'adsorption des globules de bitume sur le minéral [122].

3.3.4.3. Cas des substrats réels : réactivité émulsion-substrat et interaction électrostatique tensioactif-surface minérale

Contrairement aux deux cas « idéaux » de granulats décrits précédemment, dans la réalité, les granulats routiers ne sont pas des corps purs et homogènes minéralogiquement. Ils sont plutôt constitués d'un assemblage de divers cristaux avec des compositions chimiques très variées. Ainsi, la surface d'un granulats comporte à la fois des zones de polarité positive et négative en fonction de la distribution superficielle des ions composant les différentes faces (cf. 3.2.2.1), des défauts cristallins et morphologiques (dislocations, marches, rugosité ou substances étrangères) [123]. De plus, les agrégats d'enrobé sont recouverts entièrement ou partiellement de bitume dont l'interaction avec l'émulsion n'est pas bien connue.

Les phénomènes se produisant lors du contact de l'émulsion avec les substrats de la rupture jusqu'à la formation du liant sont plus ou moins renseignés dans la littérature et il est impossible au stade actuel des recherches de prédire leur cinétique, bien que des avancées aient été notées quant à la description des phénomènes à l'équilibre [12,124]. Un modèle de formation du film de liant bitumineux a été proposé par Rodríguez-Valverde [122].

3.3.5. Phénomène de coalescence et de formation du film de liant bitumineux

Après floculation, les gouttelettes amorceront l'étape de la coalescence. A ce stade, à l'échelle de deux gouttelettes voisines, les forces de répulsion électrostatique soit ont disparu, soit sont en compétition avec les forces d'interaction intermoléculaires de type Van der Waals, du fait de leur grande proximité. Avec l'évacuation d'une partie de la phase aqueuse par absorption puis par évaporation, les forces d'interaction intermoléculaire deviennent de plus en plus prépondérantes et deux gouttelettes voisines fusionneront entre elles pour ne former qu'une seule. Ce processus de fusion des gouttelettes de bitume pour former un film de liant continu se déroule en plusieurs étapes et à différentes échelles : du niveau microscopique à l'échelle macroscopique, selon Eckmann [18].

3.3.5.1. Processus de fusion microscopique et coalescence des gouttelettes

Deux gouttelettes qui se rapprochent à cause de la réduction de la phase continue sont séparées par un film liquide (voir Figure 29) constitué de la monocouche de tensioactif qui les recouvre chacune. Pour qu'elles fusionnent, il est nécessaire que le film qui les sépare soit « percé » pour ouvrir un canal de matière entre les gouttelettes.

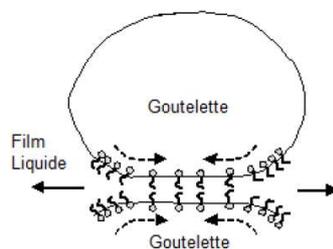


Figure 29. Représentation schématique de deux gouttelettes rapprochées [58].

Cette « rupture » du film intervient par le rapprochement des interfaces qui entraîne un couplage entre les forces de répulsion électrostatiques et les propriétés thermodynamiques du milieu : tension superficielle, élasticité de Gibbs et courbure spontanée. On parle de nucléation qui est régie

par un temps caractéristique t_C . Après l'établissement des connections, il y a transfert de matière par le canal ainsi constitué et il se produit une relaxation de forme consacrant la fusion des gouttelettes. Cette relaxation de forme se fait pendant un temps caractéristique t_R fonction de la tension superficielle, de la viscosité du bitume et de la granulométrie des gouttelettes. Au cours de la fusion des gouttelettes de bitume, une partie de la phase aqueuse résiduelle peut se trouver piégée dans la nouvelle goutte de bitume formée.

Des auteurs se sont intéressés à la relaxation de forme à travers une technique dite de micro-manipulation [125–127]. La technique a consisté à forcer la nucléation du trou entre deux gouttelettes de bitume par pression à l'aide de micro-pipettes et à suivre leur fusion à l'aide d'un microscope optique (Figure 30).

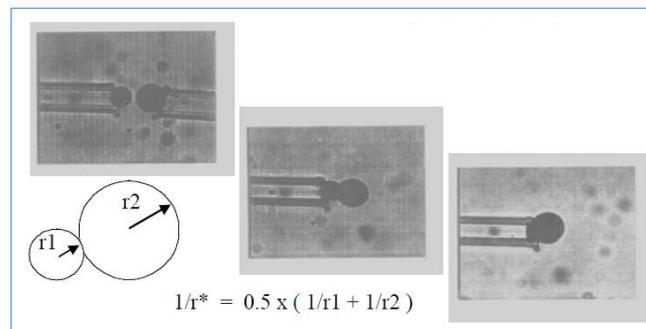


Figure 30. Mise en évidence de la relaxation de forme par micro-manipulation [127].

Ces essais ont montré que le temps de relaxation de forme nécessaire à la fusion des gouttes pour créer une goutte unique est donné par l'expression générale du type :

$$t_R = \frac{\eta \cdot r^*}{\alpha \cdot \gamma} \quad \text{Équation 19}$$

Où η est la viscosité du liant, r^* la taille des gouttes et γ la tension superficielle.

3.3.5.2. Coalescence des gouttelettes à l'échelle macroscopique

A l'échelle macroscopique, on peut aisément concevoir que le phénomène de nucléation décrit plus haut s'étendra à l'ensemble des gouttelettes de proche en proche, formant des amas de gouttes de bitume plus grosses. Une série de processus de nucléation suivi de relaxation de forme aura donc lieu pour aboutir à une relaxation de forme générale. A l'échelle de l'émulsion, les temps de

relaxation de forme sont très grands par rapport au temps séparant les processus de nucléation [18,125].

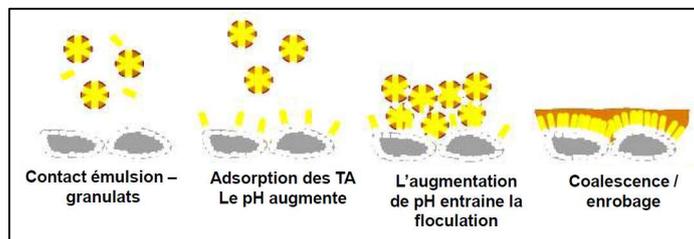


Figure 31. Processus de rupture de l'émulsion et d'enrobage des granulats [70].

Après la formation des gouttes de bitume, il reste une fine couche de tensioactif autour des amas de globules de bitume qui permet, après le départ de l'eau, la coalescence [122]. Le film de liant reconstitué adhère aux granulats qui sont alors totalement hydrophobes. Les performances d'adhésivité et de cohésion du liant évoluent en fonction de la cinétique de mûrissement de l'enrobé. La Figure 31 présente schématiquement un processus de reconstitution du liant de l'émulsion aboutissant à l'enrobage des granulats.

3.3.5.3. Phénomène de gélification et de contraction à la coalescence de l'émulsion

Le phénomène de formation de gel appelé « gélification », qui se produit par agglomération de gouttelettes de bitume en réseau interconnecté au stade de la coalescence, a été mis en évidence par plusieurs auteurs [127–129]. En effet, le rapprochement des gouttelettes et la rupture des films interfaciaux entraînent l'établissement de connexions inter-gouttelettes par lesquelles se produit le transfert de matière. Avant fusion, l'amas de gouttelettes ainsi interconnectées présente un aspect de gel. Boucard [130] a qualifié ce stade de rapprochement des gouttelettes de « percolation ».

En fait, la formation de ce gel a été déterminée en fonction du temps de nucléation t_C et le temps de relaxation t_R , qui sont notamment influencés, pour le premier, par la concentration en tensioactif et pour le second par la viscosité du bitume. En effet, si la viscosité du bitume est telle que t_R est petit devant t_C , on observe une fusion progressive de l'amas sans formation de gel. En revanche, si t_R est très grand devant t_C , alors le gel se forme et le temps de relaxation est fonction des paramètres décrits plus haut. Une fois la nucléation établie, l'épaisseur du canal entre gouttelettes va grossir progressivement et le gel va se contracter pour réduire sa surface d'interface avec la phase dispersante. Cette contraction est suivie d'une expulsion de la phase aqueuse interstitielle à

l'amas de gouttelettes. Ce phénomène a été mis en évidence par l'utilisation d'un rupteur chimique, en l'occurrence l'hydroxyde de sodium [127] ou en utilisant des fines siliceuses [124]. Philip *et al.* [128] ont essayé de montrer l'universalité du phénomène.

3.4. Montée en cohésion des enrobés à l'émulsion

A l'opposé des enrobés à chaud, l'une des caractéristiques des enrobés à l'émulsion est leur comportement évolutif. A la fabrication, les matériaux sont peu liés et moins cohésifs, avec une montée en cohésion qui s'effectue en fonction des mécanismes de rupture de l'émulsion et de son interaction avec les granulats. Le matériau acquiert véritablement ses performances après un processus de mûrissement qui reste largement tributaire de facteurs tels que le trafic et les conditions climatiques. La maîtrise de la cinétique de montée en cohésion est importante car cette dernière influera sur les conditions de mise en œuvre et les propriétés finales. En effet, une montée en cohésion trop rapide conduit à rendre le matériau peu propice à une bonne maniabilité, tandis qu'une montée en cohésion trop lente peut retarder la mise service de la chaussée car le matériau n'aura pas atteint les performances requises [131].

Le contrôle du mécanisme de montée en cohésion est donc essentiel pour la mise en œuvre de l'enrobé à l'émulsion. Cette question a d'abord intéressé les industriels [132] dans la conduite de leur chantier, puis les chercheurs [107] afin de parvenir à la compréhension des mécanismes en jeu. L'objectif recherché est davantage la maîtrise de l'ouvrabilité des mélanges lors de l'exécution des chantiers, que celle de leurs propriétés finales du point de vue de la durabilité. Des essais ont été développés pour évaluer la montée en cohésion des enrobés à l'émulsion. Parmi les outils utilisés par les industriels en France, on recense le maniabilimètre Nynas et le maniabilimètre de l'entreprise Spie batignolles Malet.

Odie *et al.* [107,131] ont étudié la montée en cohésion des enrobés neufs et recyclés à l'émulsion de bitume en relation avec la réactivité chimique des agrégats en utilisant le maniabilimètre Nynas et la méthode de mesure de couple de torsion similaire au maniabilimètre Malet. Ces résultats ont mis en évidence une corrélation entre la montée en cohésion et la réactivité chimique des fraisâts. Eckmann *et al.* [133] se sont également intéressés à la montée en cohésion des enrobés à froid en utilisant le maniabilimètre Nynas. Dans leur étude, ils ont varié les paramètres de formulation que sont la nature du granulat, la teneur en bitume, la teneur en émulsifiant et en eau et la température.

Les résultats ont indiqué la pertinence de l'appareil comme outil d'aide à la formulation et sa capacité à différencier les effets des différents paramètres considérés.

4. ADHESION LIANT-SUBSTRAT EN LIEN AVEC LES PHENOMENES AUX INTERFACES

Dans cette partie, il sera abordé un aspect important des enrobés neufs et recyclés, après la formation du liant résiduel de l'émulsion et son contact avec les substrats : celui de la pérennité du recouvrement du liant.

La bonne adhésion du liant bitumineux avec les granulats est l'un des principaux facteurs de durabilité des chaussées routières. La problématique se pose avec acuité, notamment en ce qui concerne les couches de roulement qui sont situées en surface des structures et fortement exposées aux sollicitations mécaniques et climatiques. En plus de la nécessité d'avoir un enrobage complet des granulats par le liant pour éviter les phénomènes dits de plumage (départ de gros granulats en surface), la pérennité du lien liant-granat face aux différentes sollicitations extérieures doit être garantie, qu'il s'agisse du trafic ou d'un agent perturbateur comme l'eau.

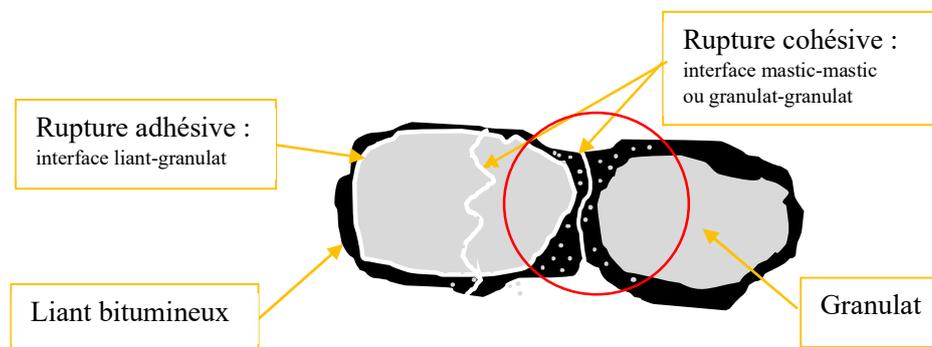


Figure 32. Schématisation des zones de rupture dans l'enrobé [Auteur].

La Figure 32 présente les dommages susceptibles de survenir dans une couche d'enrobé bitumineux en service et soumis à des sollicitations. Ces dommages peuvent être liés à des ruptures isolées ou conjuguées situées [79,134] :

- Soit au niveau des granulats parce que ceux-ci présentent une mauvaise résistance mécanique,
- Soit à l'échelle du liant et du mastic, ce qui traduit dans ce cas un défaut de cohésion,

- Soit à l'interface liant-granulat à cause d'une mauvaise adhésion du liant sur le granulat.

Pour les enrobés à l'émulsion, l'efficacité de la cohésion du liant et de l'adhésion liant-granulat au sein du matériau bitumineux est tributaire de la qualité du liant résiduel reconstitué de l'émulsion ainsi que de la nature des interactions de ce dernier avec la surface des substrats. On distingue l'adhésivité active, qui est l'action du collage du liant au substrat, et l'adhésivité passive qui consiste en la pérennité du collage face aux sollicitations extérieures, dont la plus néfaste reste l'eau. Il est donc important de comprendre les différents mécanismes à l'origine de l'adhésion liant-granulat. Diverses théories ont été formulées pour appréhender et expliquer fondamentalement le phénomène de l'adhésion. Dans un premier temps, nous passerons en revue certaines de ces théories, puis nous présenterons une synthèse des méthodes expérimentales développées pour évaluer l'adhésion dans les matériaux bitumineux et finirons cette partie par la mise en exergue des facteurs déterminants de l'adhésion dans la technique à l'émulsion au regard des phénomènes physico-chimiques aux interfaces.

4.1. Théories de l'adhésion

La compréhension des mécanismes d'adhésion du liant bitumineux sur le granulat a fait l'objet de nombreuses recherches dans le milieu scientifique. Sept mécanismes d'adhésion sont décrits d'une façon générale dans la littérature [135] qui sont l'imbrication mécanique ou l'accrochage, l'adhésion électronique/électrique à double couche ou électrostatique, la théorie du mouillage ou approche thermodynamique, la théorie de la diffusion, la théorie de liaison chimique (covalente), la théorie acide-base et la théorie des couches limites faibles. Mais quatre grandes théories ont été développées et sont communément admises pour expliquer le principe de l'adhésion [136]. Il s'agit des théories de l'adhésion mécanique, de l'adhésion électrostatique, de l'adhésion chimique et de l'adhésion thermodynamique. Nous passerons en revue ces quatre théories appliquées au système bitume-granulat et qui ont été synthétisées dans une communication par Hefer *et al.* [137], à laquelle le lecteur pourra se référer pour plus de détails.

4.1.1. Adhésion mécanique

La théorie de l'adhésion mécanique ou physique est la plus évidente à concevoir par l'esprit. Elle se base sur le principe de l'adhésion macroscopique par simple prise mécanique à travers les pores, cavités et autres aspérités superficielles du substrat (Figure 33). McBain et Hopkins [138] sont considérés comme les précurseurs de cette théorie.

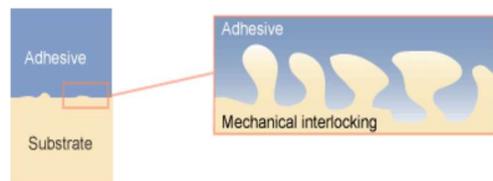


Figure 33. Principe de l'adhésion mécanique [94].

Cette théorie ne tient compte que de l'action physique et les facteurs qui seront déterminants pour ce type d'adhésion sont :

- La texture, la propreté de la surface,
- La qualité de mouillage du granulat,
- La viscosité du liant,
- La chimie des surfaces du liant et du granulat.

Il est indispensable de disposer de données sur la morphologie, la surface spécifique et la porosité du granulat pour évaluer la contribution de l'adhésion mécanique. Pour certains auteurs [139], l'adhésion mécanique est d'autant plus importante que la surface du substrat est poreuse et plus ou moins rugueuse. D'autres estiment que la texture du substrat peut affecter l'enrobage du granulat et la qualité de mouillage de ce dernier [140]. D'après quelques chercheurs, la texture du substrat est le facteur le plus prépondérant dans le mécanisme d'adhésion [141], alors que d'autres ont démontré que ce sont plutôt les aspects chimiques et électrochimiques du granulat qui prédominent [142].

4.1.2. Adhésion électrostatique

La théorie se fonde sur le principe de l'attraction électrostatique entre les charges électriques opposées situées à la surface de deux supports, comme illustré dans la Figure 34. La force d'adhésion est attribuée à la résistance qui se manifeste lorsqu'on tente de séparer les deux surfaces [143–145]. La théorie de l'adhésion électrostatique, par le fait uniquement des forces électriques

coulombiennes, a déjà fait l'objet de controverses dans le milieu scientifique. Certains auteurs ont eu à montrer, sur certains types de substrat tels que le caoutchouc, que la part des forces électriques coulombiennes dans l'adhésion ne représente que 0,1 à 1 % [146]. Par ailleurs, les forces électrostatiques sont généralement à considérer en milieu aqueux avec la mise en jeu d'interactions électrostatiques entre surfaces en présence d'ions.

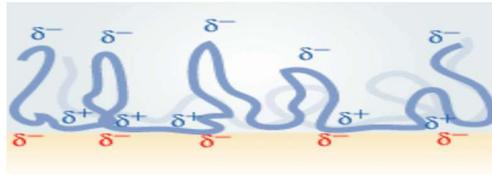


Figure 34. Principe de l'adhésivité électrostatique [94].

Pour ce type d'adhésion, les facteurs déterminants sont les charges électriques des surfaces du liant et du granulat. Ces charges peuvent être déterminées par plusieurs techniques. Une des méthodes d'évaluation des charges de surface est celle de l'électrophorèse ou le potentiel zêta [147]. Elle repose sur la théorie de la double couche électrique ionique, qui sera présentée au chapitre 2 (voir paragraphe 2.1.6, Figure 40). En milieu aqueux, les charges de surface des minéraux dépendent du pH et de la force ionique (électrolyte) en raison des échanges d'ions avec le substrat. La Figure 35 présente la charge de surface du zircon en fonction du pH et de l'électrolyte.

Avec l'accroissement du pH et en fonction de l'électrolyte, la surface des minéraux passe de charge positive à négative avec un point de charge nulle (PCN) à une valeur précise du pH. Dans le cas de la Figure 35, le PCN a une valeur de pH comprise entre 5 et 6. Le potentiel zêta est aussi fonction de la concentration en électrolyte.

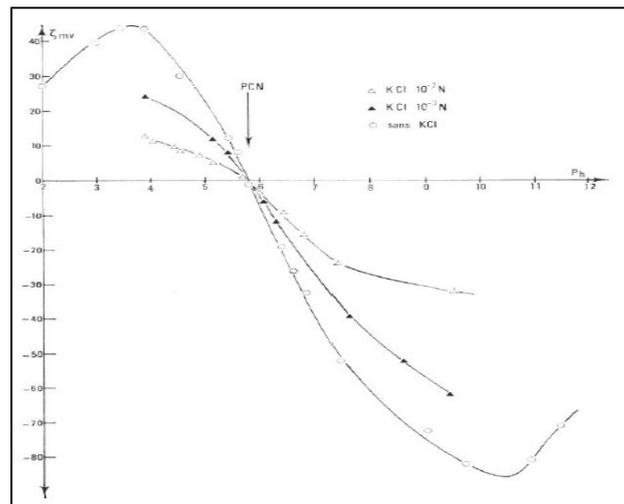


Figure 35. Evolution du potentiel zêta du zircon en fonction du pH [116].

L'emploi des émulsions cationiques confère des charges positives à la surface du bitume qui interagissent ainsi avec la surface chargée des substrats en fonction du pH du milieu, favorisant ainsi l'adhésion électrostatique.

4.1.3. Adhésion chimique

L'adhésion chimique se produit par contact moléculaire entre le liant et la surface du substrat. C'est le mécanisme d'adhésion le plus efficace, avec de fortes interactions se développant entre les groupes fonctionnels du liant et des atomes ou molécules à la surface du substrat. Il s'agit des modes de liaison qualifiés par les termes de chimisorption ou physisorption. Ce mécanisme contribue à la résistance structurelle du matériau sous sollicitation. Dans ce type d'adhésion, des interactions physico-chimiques se produisent entre les composés du liant et ceux du substrat et conduisent à la formation de nouveaux composés [148].

Les molécules du bitume sont principalement constituées de composés à caractère non polaire formés de longues chaînes hydrocarbonées et d'anneaux d'hydrogènes saturés. Il s'agit des fractions légères huileuses et cireuses du bitume [149] appelées alcanes, paraffines ou composés aliphatiques. L'interaction entre ces molécules apolaires et le substrat se fait plutôt à travers des forces de type Van der Waals [149]. Cependant, ce sont les sites polaires des substrats qui tendent à développer des liaisons avec les espèces polaires du bitume [99] provenant des hétéroatomes tels que l'azote, le soufre et l'oxygène ou des traces de métaux présents dans le bitume [148]. Ces

atomes sont à l'origine de la polarité dans les molécules de bitume et, bien que présents seulement en petites quantités, ont un effet de contrôle sur les propriétés du bitume et son interaction avec la surface des granulats. En effet, Petersen *et al.* [99] ont déjà mis en évidence que pendant le mélange des enrobés à chaud, les espèces les plus polaires du bitume s'équilibrent avec la surface du granulat et ont tendance à déplacer les composants non polaires et les plus faiblement adsorbés de la surface. Certains composés chimiques présents à la surface des granulats constituent des sites ayant une forte affinité avec le bitume. Jamieson *et al.* [150] ont indiqué que les sites comportant les éléments tels que l'aluminium, le fer, le magnésium et le calcium sont généralement associés à une forte affinité pour le bitume. En revanche, des composés tels que le sodium et le potassium sont associés à une plus faible affinité.

Les mécanismes en jeu dans l'adhésion chimique liant-granat semblent assez complexes en raison de la diversité et de la variabilité de la composition chimique des matériaux (bitume et granulat) en présence et rendent difficile toute prédiction. Cette complexité se trouvera renforcée dans le cas des BBRE où le liant bitumineux présent dans l'émulsion de bitume doit préalablement suivre un processus de reconstitution en se séparant de la phase aqueuse avant d'interagir avec les substrats (granulats neufs et recyclés) en présence d'eau.

4.1.4. Adhésion thermodynamique

Elle est encore appelée théorie de l'adsorption. C'est la théorie prédominante, elle utilise une approche thermodynamique de l'adhésion en supposant que celle-ci se produit par la mise en jeu de forces intermoléculaires liées à l'énergie libre de surface des matériaux et des forces de liaisons intermoléculaires à travers des phénomènes d'interactions interfaciales. L'adhésion thermodynamique s'appuie sur la théorie du mouillage, telle que décrite dans le paragraphe 2.2. La relation de Dupré [47] exprime l'énergie réversible d'adhésion du liquide sur le solide W_{SL} :

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad \text{Équation 20}$$

W_{SL} étant la variation de l'énergie libre lorsque le liquide est séparé du solide. En combinant la relation de Young (cf. 2.2.1) avec l'équation de Dupré, on montre que l'énergie d'adhésion du liquide sur le solide s'écrit :

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos \theta) \quad \text{Équation 21}$$

On dira qu'un solide est mouillé par un liquide si l'énergie réversible d'adhésion du liquide W_{SL} sur le solide est supérieure à l'énergie de cohésion du liquide [33] W_{LL} :

$$W_{SL} \geq W_{LL} \quad \text{Équation 22}$$

L'énergie libre de Gibbs est aussi l'un des paramètres utilisés par certains auteurs tels que Good et van Oss [151] pour expliquer l'adhésion en l'associant à l'énergie excédentaire du système liée à la surface ou à l'interface, comme présenté par Adamson et Gast [39]. L'énergie libre de Gibbs G , à une température constante et à la pression atmosphérique, est définie par la relation ci-après :

$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S \quad \text{Équation 23}$$

Dans cette relation, ΔH représente l'enthalpie, ΔS l'entropie du système et T la température exprimée en degrés Kelvin. L'énergie libre de Gibbs représente donc la différence entre l'état énergétique initial et final d'un système et prédit si un procédé, effectué dans des conditions définies de température et de pression constantes, peut se produire ou non. Cependant, plutôt que l'énergie de Gibbs, c'est le concept de travail d'adhésion qui est le plus communément utilisé dans la littérature en ce qui concerne l'approche thermodynamique. Le travail d'adhésion W_a et l'énergie libre de Gibbs sont liés par l'expression suivante :

$$W_a = -\Delta G \quad \text{Équation 24}$$

Mouillage et adhésion sont très souvent liés car le premier est un préalable à l'accomplissement de la seconde. C'est par le processus de mouillage que l'adhésif entre en contact intime avec la surface pour établir des liaisons intermoléculaires permettant d'assurer l'adhésion.

La décomposition des tensions et énergies de surface en composantes polaire et non polaire suggérée par Fowkes [152] permet d'exprimer le travail d'adhésion en composantes polaire et non polaire :

$$W_a = W_a^D + W_a^P \quad \text{Équation 25}$$

Où W_a^D est la composante non polaire et W_a^P la composante polaire du travail d'adhésion.

La composante non polaire provient des interactions Van der Waals de type London, Keesom et Debye. Cependant, Good et Chaudhury [153] ont montré que la contribution des forces de Keesom et Debye dans les interactions Van der Waals est petite par rapport aux forces de London, les interactions polaires sont essentiellement de type liaison hydrogène.

Les interactions de Van der Waals ont lieu entre deux molécules symétriques, donc en règle générale la composante dispersive du travail d'adhésion est déterminée en faisant la moyenne géométrique des composantes dispersives des tension et énergie de surface du liquide γ_L^D et du solide γ_S^D :

$$W_a^D = 2 \sqrt{\gamma_L^D \gamma_S^D} \quad \text{Équation 26}$$

Sur la composante polaire, des contradictions demeurent entre les chercheurs. Plusieurs modèles ont été proposés pour le calcul du travail d'adhésion polaire en utilisant la moyenne géométrique des composantes polaires des tension et énergie de surface du liquide γ_L^P et du solide γ_S^P :

$$W_a^P = 2 \sqrt{\gamma_L^P \gamma_S^P} \quad \text{Équation 27}$$

Mais, selon la théorie développée par van Oss, Chaudhury et Good [154], la composante polaire venant des interactions acido-basiques, ces dernières sont spécifiques et ne sont possibles qu'entre molécules pouvant interagir en donneur-récepteur d'électrons. La composante polaire est donc décomposée en composantes donneur et récepteur d'électron et le travail d'adhésion polaire est la somme des travaux des interactions donneur-récepteur :

$$W_a^P = 2 \left(\sqrt{\gamma_L^+ \gamma_S^-} + \sqrt{\gamma_L^- \gamma_S^+} \right) \quad \text{Équation 28}$$

Où γ_i^+ et γ_i^- sont les composantes donneur-récepteur des tension et énergie de surface.

Nous retiendrons dans ce manuscrit, pour les calculs ultérieurs sur l'adhésion, l'approche thermodynamique avec le modèle ne tenant pas compte des interactions donneur-récepteur. Dans ces conditions, l'expression du travail d'adhésion avec les composantes polaires et dispersives des tension et énergie de surface s'écrit :

$$W_a = 2 \left(\sqrt{\gamma_L^D \gamma_S^D} + \sqrt{\gamma_L^P \gamma_S^P} \right) \quad \text{Équation 29}$$

En général, les interactions polaires sont majoritairement responsables de l'adhésion, surtout en termes d'adhésivité passive sous l'influence de l'eau. Il est donc parfois nécessaire de déterminer la contribution de la composante polaire dans le travail d'adhésion en calculant l'indice polaire (IP) [155] par la formule suivante :

$$IP = \frac{W_a^P}{W_a^D + W_a^P} \quad \text{Équation 30}$$

On considérera l'adhésion d'autant plus résistante à l'effet de l'eau que l'indice polaire est grand.

Les principaux facteurs qui détermineront l'adhésion thermodynamique dans le champ des enrobés à l'émulsion sont relatifs au contact émulsion de bitume/granulat, au mouillage du granulat par l'émulsion et le bitume résiduel. Cette théorie fait appel aux notions d'angle de contact, d'énergie de surface du substrat et de tension superficielle de l'émulsion de bitume qui sont à déterminer avec précision (cf. paragraphe 2.1.2).

4.2. Synthèse sur les méthodes expérimentales d'évaluation de l'adhésion liant-granulat

L'évaluation de l'adhésion liant-granulat a été de tout temps une préoccupation pour les chercheurs en matériaux bitumineux. La rupture du lien entre le liant bitumineux et le granulat peut être compromise avec le contact de l'eau car cette dernière développe généralement une certaine affinité avec les granulats routiers. L'eau aura tendance à s'interférer entre le liant bitumineux et le granulat et à fragiliser le contact, entraînant ainsi une perte des performances de l'enrobé bitumineux.

Plusieurs mécanismes affectant l'adhésion sous l'influence de l'eau sont rapportés dans la littérature [141,156]. Les principaux sont : le détachement du liant, le déplacement du liant, l'émulsification spontanée d'eau dans le liant, la rupture du liant, la pression interstitielle d'eau dans les pores des granulats et le récurage du liant. Les phénomènes d'osmose et de retrait ont également été rapportés parmi ces mécanismes [157].

De nombreuses études ont donc été conduites depuis des années pour évaluer le comportement des matériaux bitumineux en présence d'eau et ont permis la mise en place de plusieurs méthodes de quantification [156]. Ces méthodes ont initialement été largement employées dans le cas des enrobés à chaud pour évaluer l'interaction entre le liant bitumineux et les granulats. Certaines d'entre elles ont été appliquées et continuent de l'être pour l'évaluation de la sensibilité à l'eau des enrobés à l'émulsion. Celles menées dans le domaine de la tenue à l'eau des enrobés peuvent être regroupées en trois catégories [141] :

- Les études fondamentales,
- Les études qualitatives,
- Les études quantitatives ou « d'ingénierie ».

La conduite des études fondamentales par les chercheurs, dont le fer de lance est Petersen *et al.* [99], avait pour objectif de comprendre les phénomènes d'interface sans que les résultats ne puissent être utilisés directement dans la formulation et la conception des chaussées. Par exemple, Létouffé *et al.* [158] ont utilisé la méthode de microcalorimétrie isotherme pour déterminer l'énergie d'adhésion à travers l'enthalpie d'interaction. Ils ont pu ainsi établir l'existence d'une bonne corrélation de cette grandeur avec le test d'adhésivité empirique proposé par le Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC). Ce travail a aussi mis en évidence que l'énergie d'adhésion liant-granulat est fonction de la surface spécifique du granulat et de l'origine et la chimie du bitume utilisé.

Les études qualitatives ont permis de mettre en place des tests d'appréciation de l'adhésivité du liant. On peut citer par exemple l'essai d'adhésivité liant-granulat pour les émulsions de bitume selon la norme NF EN 13614 [159].

Quant aux études quantitatives, elles ont abouti à un répertoire de nombreux essais permettant d'apprécier l'effet de l'eau sur les enrobés bitumineux, parmi lesquels on peut recenser :

- Le test d'immersion-compression,
- Le test de traction indirecte,
- L'essai Marshall,
- Le test de module résilient,
- L'essai Duriez suivant la norme [160,161].

D'autres tests plus singuliers ont été implémentés par certains chercheurs. Plus récemment, Cardone *et al.* [162] ont mesuré l'adhésion entre le liant reconstitué d'émulsion de bitume et un modèle d'agrégat d'enrobé fabriqué au laboratoire, en utilisant la technique de la « Pneumatic Adhesion Tensile Testing Instrument » (PATTI) modifiée, sous influence de l'eau et après différentes conditions de mûrissement. L'essai PATTI est une technique qui a été développée aux Etats-Unis par le National Institute of Standards and Technology (NIST) et le FHWA (Federal Highway Administration) pour étudier la force d'adhésion par arrachement. Bien que controversée, la technique reste un outil utilisé dans le domaine de la recherche. Les résultats ont montré une faible influence de l'eau sur l'adhésion entre le liant d'émulsion et le modèle d'agrégat d'enrobé.

4.3. Adhésion liant-granulat dans les matériaux à l'émulsion et phénomènes aux interfaces

Très peu de travaux existent dans la littérature sur l'étude de l'adhésion dans les matériaux à l'émulsion. L'émulsion est une dispersion du liant dans la phase aqueuse. Cette dispersion ne lui permet pas de servir de liant adhésif et cohésif immédiatement dans l'enrobé. Le matériau doit suivre un processus de rupture et de mûrissement qui permettra la mobilisation du liant dans la matrice granulaire. Pour évaluer l'adhésion, il est très souvent procédé à des études fondamentales par une approche prédictive à l'échelle de l'émulsion en utilisant l'approche thermodynamique qui se fonde sur les phénomènes aux interfaces.

Les premiers travaux sur les conditions de formation des films et de leur énergie d'adhésion associée ont été initiés par Aronson et Princen [163], puis approfondis par Poulin *et al.* [164] à partir de la mesure des angles de contact entre des gouttes d'émulsion, dont l'adhésion est entraînée par la température, et les effets de cette dernière sur la solubilité des tensioactifs dans la phase continue [43]. Une mauvaise solubilité des tensioactifs conduit notamment à une adhésion très importante entre les interfaces couvertes de manière à minimiser la surface d'exposition au solvant. Cette solubilité peut être variée en changeant la nature des tensioactifs, des phases liquides et la température [163,164]. Boulangé et Sterczynski [155] ont évalué l'interaction liant-granulat sur plusieurs natures de substrat routier en lien avec la rupture des émulsions formulées avec différentes natures d'émulsifiant. Leur résultat a permis d'établir une corrélation entre l'indice polaire des couples émulsion-substrat et les valeurs d'adhésivité de ces couples déterminées suivant la norme. Ziyani *et al.* [165] ont utilisé l'approche de la mouillabilité pour évaluer les travaux d'adhésion de plusieurs couples émulsion-substrat à partir de différentes natures d'émulsifiant et de granulat. Cette étude n'a pas permis de différencier la qualité de l'adhésion liant-substrat à partir des résultats de travaux d'adhésion uniquement. Elle a donc été couplée avec une approche empirique.

Zhang *et al.* [166] ont considéré la résistance à l'eau de l'interface bitume-granulat, en particulier l'influence de la minéralogie des granulats, à travers trois tests de rupture d'adhérence. Une autre étude, basée sur l'application de la théorie des travaux d'adhésion en utilisant le concept de l'énergie de surface, a été menée par Zhang *et al.* [167] pour évaluer la résistance du liant à l'effet de l'eau dans le système bitume-granulat, en relation avec la composition minéralogique des granulats et la nature du bitume. Miljković [168] a analysé l'effet de la formulation de l'émulsion

sur la résistance à l'eau des enrobés à froid en faisant varier la qualité du bitume, sans aborder l'effet des tensioactifs sur l'adhésion liant-agrégat. Ling *et al.* [169] ont révélé par analyse d'imagerie numérique que le niveau de recouvrement en liant des granulats dans les mélanges à froid améliore la résistance à l'eau et la maniabilité. Plus récemment, Chelelgo *et al.* [170] ont étudié l'effet de la variation de la teneur en eau et en émulsion sur les dommages causés par l'humidité sur les enrobés neufs et recyclés. Enfin, Thanaya [171] a montré que lorsque les conditions de formulation et de mûrissement sont correctement réalisées, les enrobés à froid présentent une rigidité comparable aux enrobés à chaud pour la même qualité de bitume. Cette rigidité est fortement associée au lien entre le liant et le granulat.

L'adhésion liant-granulat dans les enrobés à l'émulsion reste encore un champ de prospection pour les chercheurs. Les paramètres qui impacteront l'efficacité de l'adhésion reposent sur les caractéristiques des constituants (émulsion, substrat) et leur contribution dans la mise en jeu des forces intermoléculaires entre le liant résiduel et les substrats.

CONCLUSION ET PROBLEMATIQUE DE LA THESE

Le recyclage à l'émulsion de bitume des enrobés pour couche de roulement (béton bitumineux recyclé à l'émulsion) offre un avantage environnemental et économique très certain par rapport à la technique traditionnelle d'enrobage à chaud. Il permet de préserver les ressources naturelles non renouvelables et, vis-à-vis de la technique du recyclage à chaud, présente un caractère moins polluant. Malgré l'utilisation d'un matériau hydrocarboné (le bitume), c'est un très bon candidat à la « route verte », qui peut être employé aussi bien pour la construction neuve que pour la réhabilitation, puisqu'il est possible de recycler en centrale ou en place.

Cependant, pour être compétitif, le béton bitumineux recyclé à l'émulsion doit offrir de bonnes garanties de constructibilité relativement à sa mise en œuvre et sa durabilité, le premier aspect portant sur son comportement à court terme et le second sur celui du long terme. Ces deux comportements seront en grande partie tributaires du mécanisme d'adhésion du liant avec les matériaux granulaires ainsi que de la cohésion d'ensemble.

L'un des objectifs de cette thèse est de prospecter ces deux champs d'aptitude du béton bitumineux recyclé au regard des paramètres de formulation de l'émulsion et de l'enrobé.

Le recyclage se fait par l'utilisation de matériaux bitumineux anciens (agrégats d'enrobé) avec un ajout, dans une certaine proportion, de granulats neufs. Les agrégats d'enrobé sont généralement recouverts d'un film de bitume vieilli qui a modifié la structuration chimique superficielle des granulats de base. De même, les granulats neufs sont généralement hétérogènes en composition physico-chimique superficielle. Cette hétérogénéité des constituants granulaires pose la question de la compatibilité de l'émulsion simultanée avec ces deux types de matériaux. La Figure 36 résume la problématique des phénomènes d'interaction émulsion-granulat neuf et émulsion-agrégat dans le contexte du recyclage.

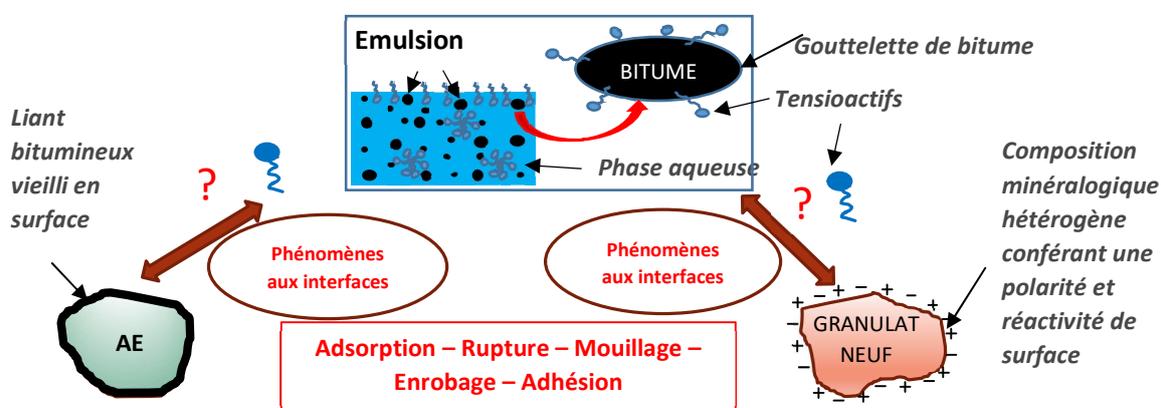


Figure 36. Mécanismes en jeu aux interfaces dans le recyclage des enrobés.

Plus spécifiquement, l'interaction entre l'émulsion et ces matériaux nécessite d'être clarifiée. Des travaux ont certes été effectués en ce sens, mais ceux-ci se rapportent très souvent à des matériaux modèles (silice et calcaire) pour lesquels nous disposons de connaissances plus larges sur les mécanismes d'interaction (réactivité, adsorption, adhésion...). Pour les granulats réels et les agrégats d'enrobé, il est indispensable de déterminer l'influence de la composition chimique sur les différents mécanismes tels que l'adsorption de tensioactifs, la rupture de l'émulsion, le mouillage sur des matériaux neufs et des agrégats et surtout l'impact du liant vieilli sur ces mécanismes et les propriétés finales du matériau recyclé.

La littérature a très peu abordé la problématique de l'interaction entre les tensioactifs de l'émulsion et les granulats routiers, en particulier lorsque ceux-ci contiennent à la fois des granulats neufs et des agrégats d'enrobé. Des questions se posent donc pour élucider le comportement à court et moyen terme du matériau recyclé :

- Quels sont les mécanismes d'adsorption des tensioactifs à la fois sur les matériaux neufs chimiquement hétérogènes et les agrégats d'enrobé recouverts de liant vieilli ?
- Quelle est l'influence de la nature et de la teneur en émulsifiant sur les interactions, la cinétique de rupture de l'émulsion, l'enrobage par l'émulsion et l'adhésion du liant résiduel avec les matériaux granulaires ?
- Quelle est l'influence de la nature et la teneur en émulsifiant sur la cinétique de montée en cohésion et sur les performances mécaniques des enrobés neufs et recyclés ?
- Quelle est l'interaction entre le liant neuf et le liant vieilli d'agrégats au jeune âge et après mûrissement ?
- Quelles méthodes d'évaluation de l'adhésion sont pertinentes et quelle corrélation existe-t-il entre approche d'évaluation mécanistique et approche thermodynamique ?

Les chapitres suivants tenteront d'apporter des réponses à ces questions. La démarche s'articulera autour d'études qui seront menées aussi bien à l'échelle de l'interaction microscopique de l'émulsion avec les matériaux granulaires qu'à l'échelle macroscopique des enrobés neufs et recyclés.

CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES

INTRODUCTION

Il est question dans cette thèse de résoudre les différents verrous scientifiques via une approche globale et à différents niveaux :

- L'étude de l'interaction émulsion/granulat et émulsion/agrégat suivant des considérations physico-chimiques, rhéologiques et interfaciales,
- L'étude des propriétés des enrobés neufs et recyclés au jeune âge et à long terme.

Les études entreprises dans ce cadre ont nécessité l'emploi de divers matériaux et techniques qu'il convient d'indiquer. Dans cette partie, les matériaux de base ainsi que les étapes de formulation d'émulsions et d'enrobés neufs et recyclés seront présentés. Les protocoles adoptés pour l'évaluation des phénomènes aux interfaces seront également décrits.

1. DESCRIPTION DES MATERIAUX DE BASE

Les matériaux granulaires de base entrant dans la fabrication des enrobés neufs et recyclés sont constitués de granulats neufs de diorite, de granite et d'agrégats d'enrobé. Les granulats de type diorite et calcaire proviennent de France, précisément la diorite est extraite de la carrière Noubleau située dans les Deux-Sèvres (79), tandis que le granite est de la carrière SISAG en Côte d'Ivoire.

Les classes granulométriques sont les suivantes :

- Pour la diorite : 0/2 ; 2/6 et 6/10,
- Pour le granite : 0/4 et 4/10,
- Pour les agrégats : 0/10.

Les agrégats d'enrobé (AE) ont été fraisés d'anciennes chaussées bitumineuses de France et Côte d'Ivoire. Ceux de France sont issus d'une autoroute non identifiée et ceux de Côte d'Ivoire ont été prélevés sur le chantier de la route Akoupé-Kotobi-Bongouanou (RAKB) en cours de réhabilitation en 2018. Les agrégats ont été criblés au laboratoire afin d'obtenir la classe granulaire 0/10. Les agrégats sont codifiés « AE1 » pour ceux de France et « AE2 » pour ceux issus de Côte d'Ivoire.

En plus de ces matériaux, divers granulats de diamètre inférieur à 500 μm et de natures pétrographiques différentes, provenant directement de carrières françaises (silice et calcaire notamment) ou extraits des matériaux granulaires de base (diorite et granite) ont été employés. Les fractions sableuses de diorite (0/2) et granite (0/4) ont été tamisées pour produire des fillers (diamètre inférieur à 63 μm). Les granulats de silice et calcaire ont servi à positionner les matériaux de la thèse (diorite et granite) vis-à-vis de la réactivité chimique, de la rupture des émulsions et du comportement rhéologique des mélanges avec les émulsions. Le calcaire a également été introduit en tant que constituant dans les formulations d'enrobés neufs et recyclés.

Des blocs de roches de nature pétrographique identique aux granulats de diorite et granite et provenant des mêmes carrières ont été sciés pour obtenir des substrats « modèles » utiles à l'étude du mouillage des matériaux granulaires avec les émulsions. Dans ce même objectif, des agrégats « modèles » ont également été préparés à partir de lames sciées suivant un protocole précis.

Pour la fabrication des émulsions, le bitume de base est de type émulsionnable, de grade 70/100 Aqualt® et fourni par l'entreprise TOTAL - France. Deux émulsifiants tensioactifs de compositions chimiques variées (différentes longueurs de chaînes hydrocarbonées) et adaptés pour les enrobés à froid ont été utilisés. Ces émulsifiants, de type cationique, sont codifiés A et B et sont indiqués des mêmes appellations pour les tensioactifs afférents. De l'acide chlorhydrique à 32 % et de l'eau du réseau ont été employés pour protoner les tensioactifs et fabriquer les émulsions.

La Figure 37 résume les matériaux de base utilisés dans l'étude. Les paramètres variables qui ont été retenus sont la nature du tensioactif (A et B) et la teneur en tensioactif : 0,9, 1,2 et 1,5 % (en masse par rapport à la masse d'émulsion). Cette variation tient compte, d'une part, de la préconisation du fournisseur sur la gamme de teneurs de 0,7 à 1,5 % pour la fabrication d'émulsions à rupture lente avec des teneurs en liant de 60 à 65 % en masse d'émulsion et, d'autre part, des résultats de travaux antérieurs conduits au sein de l'Institut de Recherche en Constructibilité sur ces émulsifiants [172,173].

Toutes les émulsions ont été fabriquées avec une teneur en liant de 65 % de bitume par rapport à la masse d'émulsion et se situent dans la catégorie des émulsions à rupture lente.

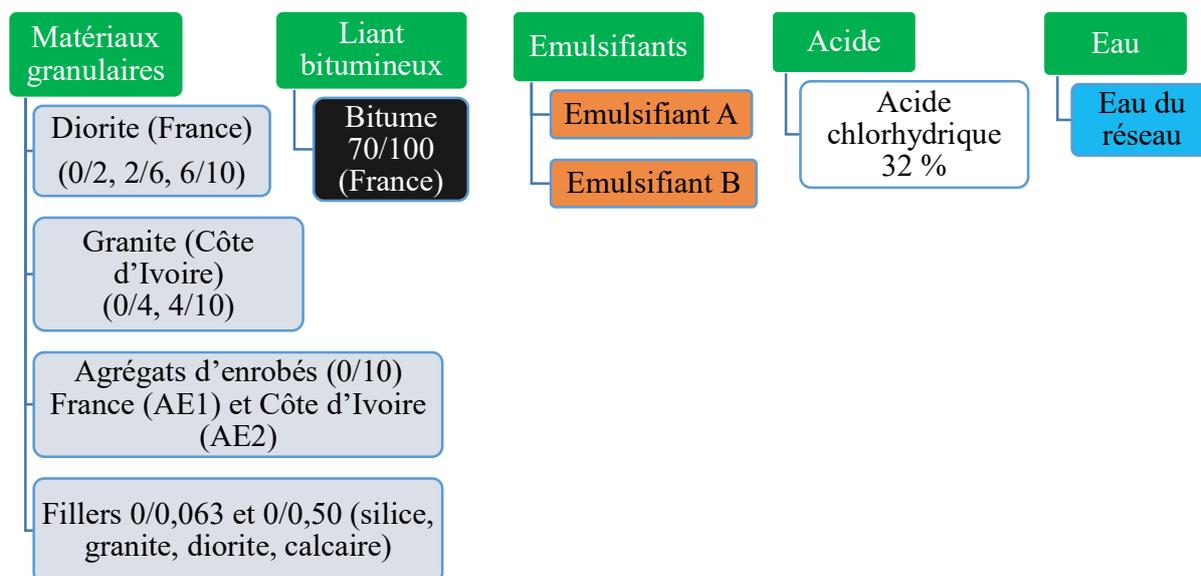


Figure 37. Présentation des matériaux de l'étude.

2. CARACTERISATION DES MATERIAUX DE BASE

2.1. Les matériaux granulaires

Les essais de caractérisation des matériaux granulaires consistent en l'analyse granulométrique, la détermination des masses volumiques réelles et des coefficients d'absorption d'eau, de la composition élémentaire, la structure minéralogique et la charge de surface des granulats neufs. En ce qui concerne les agrégats d'enrobé, l'analyse granulométrique avant et après extraction des liants bitumineux et la caractérisation des liants récupérés ont été réalisées. La composition chimique des granulats extraits a également été évaluée.

2.1.1. Analyse granulométrique des granulats et agrégats

L'analyse granulométrique des granulats neufs et des AE a été effectuée par tamisage suivant la norme NF EN 933-1 [174], en aménageant la température de séchage dans le cas des AE à 40 °C pendant 3 jours au lieu de 105 °C, ceci afin d'éviter le ramollissement du liant recouvrant ces matériaux. Les courbes granulométriques des granulats de diorite et de granite sont présentées dans la Figure 38.

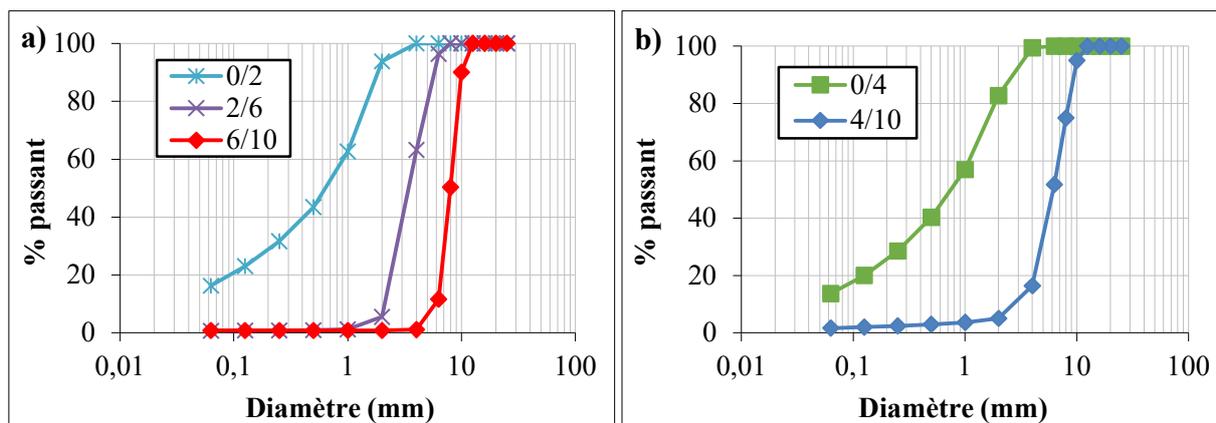


Figure 38. Courbes granulométriques des différentes fractions granulaires : (a) diorite et (b) granite.

Les courbes granulométriques des agrégats d'enrobé avant et après extraction des liants sont indiquées dans les graphiques de la Figure 39. Après criblage à 0/10, les AE sont utilisés tels quels et considérés comme des granulats, sans tenir compte du liant vieilli. La granulométrie avant extraction est utilisée pour la composition des mélanges et celle après extraction rend compte de la classe granulaire du matériau de base.

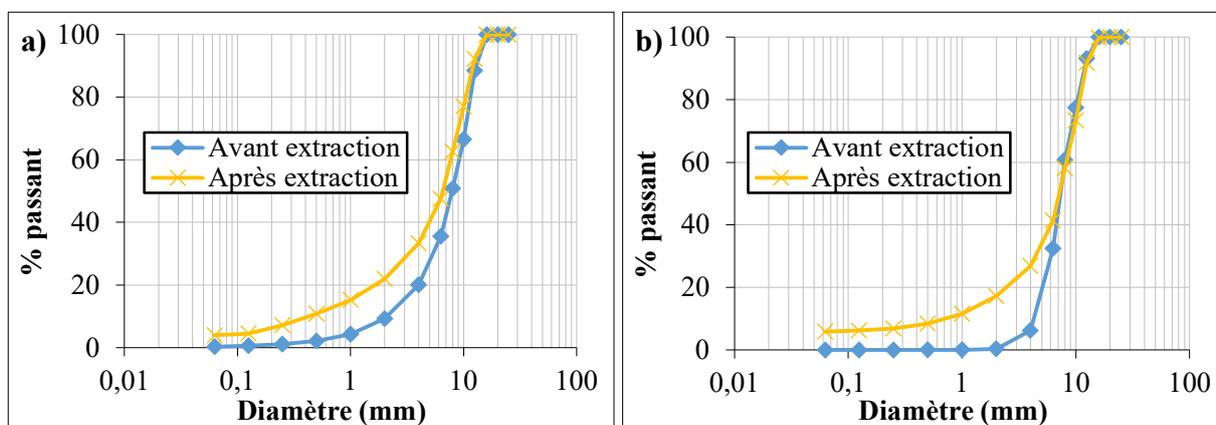


Figure 39. Courbes granulométriques des agrégats AE1 (a) et AE2 (b).

2.1.2. Surface spécifique des fillers

La surface spécifique des fillers de diorite, granite, calcaire et silice a été déterminée par granulométrie laser en voie sèche (LS 13 320 X, Beckman Coulter). Les indices de réfraction choisis pour le calcaire et la silice sont de 1,4821 et 1,4536 respectivement, tandis que les essais

sur la diorite et le granite se sont basés sur l'hypothèse de particules sphériques, selon la théorie de Fraunhofer [175]. Les valeurs de surface spécifique sont regroupées dans le Tableau 4.

Tableau 4. Surface spécifique des fillers

	Surface spécifique (cm ² /g)
Calcaire	2993 ± 1048
Diorite	12528 ± 575
Granite	9475 ± 390
Silice	474 ± 137

Il est intéressant de noter que les fillers de diorite ont la surface spécifique la plus élevée, et la silice la surface spécifique la plus faible.

2.1.3. Masse volumique réelle et coefficient d'absorption d'eau

Les masses volumiques réelles des granulats et AE ont été déterminées suivant la norme NF EN 1097-6 [176]. Les coefficients d'absorption d'eau ont été évalués pour les granulats neufs uniquement suivant la même norme. Le Tableau 5 indique les résultats de ces caractéristiques.

Tableau 5. Masse volumique réelle et coefficient d'absorption d'eau des granulats et agrégats de l'étude.

	Diorite			Granite		AE1	AE2
Classe	0/2	2/6	6/10	0/4	4/10	0/10	0/10
Masse volumique réelle (g/cm ³)	2,90	2,87	2,91	2,75	2,68	2,46	2,54
Coefficient d'absorption d'eau (%)	0,30			0,23		-	-

2.1.4. Composition chimique et minéralogique des granulats

La composition chimique des fillers de diorite, granite, silice et calcaire ainsi que celle des AE après extraction du liant (fraction tamisée à 63 µm) a été évaluée par la technique de spectrométrie de fluorescence X. La fluorescence X (FRX) est une technique destinée à déterminer la composition en élémentaire d'un échantillon et possédant une bonne précision. L'appareil utilisé

est un S2 Ranger® de chez Bruker. Les principaux oxydes de tous ces matériaux sont présentés dans le Tableau 6.

Tableau 6. Composition chimique des granulats neufs et issus des agrégats

Nature	Al ₂ O ₃ [%]	CaO [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	K ₂ O [%]	MgO [%]	MnO [%]	Na ₂ O [%]	P ₂ O ₅ [%]	SiO ₂ [%]	TiO ₂ [%]
Calcaire	1,0	83,2	0,6	0,2	-	-	11,7	-	2,9	-
Diorite	12,6	8,6	14,1	2,1	5,9	0,3	8,2	0,8	44,0	2,5
Granite	14,5	1,5	2,1	6,1	1,1	-	8,4	0,8	64,3	0,3
Silice	2,3	0,3	0,4	0,1	-	-	-	0,9	94,8	0,2
AE1 après extraction	3,6	0,5	1,6	0,6	-	-	-	0,8	91,2	0,5
AE2 après extraction	15,0	1,6	2,0	6,2	-	-	8,3	0,8	64,8	0,3

Nous remarquons que le granite est un granulat acide ($[\text{SiO}_2] \approx 65\%$), tandis que la diorite est un granulat basique ($[\text{SiO}_2] < 45\%$). Ces résultats indiquent que leur réactivité vis-à-vis des émulsions sera différente. De plus, la diorite contient une forte proportion d'oxyde de fer Fe₂O₃. Ce composé chimique a été identifié comme pouvant avoir des effets néfastes sur la résistance en compression [177]. Il est aussi intéressant de constater que les agrégats AE2 ont la même composition chimique que celle du granite. Cela peut s'expliquer par le fait que ces AE sont probablement constitués de granite.

En complément de cette analyse, la structure cristalline de la diorite et du granite (fillers) a été déterminée par diffraction des rayons X (DRX). Le protocole expérimental et les diffractogrammes obtenus sont en Annexe 1.

2.1.5. Réactivité à l'attaque acide des matières minérales

La réactivité des matériaux granulaires a été estimée en soumettant les fillers (passant au tamis de 63 µm) de calcaire, diorite, granite et silice ainsi que la fraction 0/2 de diorite, granite et des AE avant extraction à une attaque acide. Comme indiqué au paragraphe 3.3.1 du chapitre 1, lors du contact des émulsions cationiques avec les granulats, l'acide interagit avec les minéraux en fonction de leur réactivité, conduisant à une remontée ou non de pH du milieu. L'essai vise donc à déterminer la réactivité des différents granulats utilisés dans la thèse afin de rendre compte des mécanismes en jeu lors de la rupture des émulsions.

Un test de mesure de la réactivité chimique des minéraux a été développé par le CEREMA Ouest [178] et a fait l'objet d'un protocole. La réactivité des différentes natures pétrographiques a été évaluée sur la base de ce protocole. L'expérience a consisté à mesurer pendant 2 h la variation de la valeur de pH d'une solution acide de 300 mL lorsqu'une masse de 60 g de minéral y a été ajoutée. La solution acide a été contenue dans un bécher en polytétrafluoroéthylène (PTFE) de 500 ml et portée à un pH initial de $2,0 \pm 0,1$ avec de l'acide chlorhydrique à 32 %. Les minéraux ont été ajoutés et le mélange a été régulièrement homogénéisé avec une palette en PTFE en forme de U avant de relever périodiquement la valeur du pH avec un pH-mètre.

2.1.6. Charge de surface des matériaux granulaires

2.1.6.1. Aspects théoriques

La charge de surface des matériaux granulaires joue un rôle fondamental au niveau de l'interaction avec l'émulsion de bitume. L'adsorption des tensioactifs et l'hétérofloculation des gouttelettes de bitume sont fortement influencées par ces charges. Comme décrit brièvement dans le premier chapitre, l'exhibition de charge à la surface des substrats se produit en milieu aqueux à cause de l'hydratation des groupements hydroxyles. Autour d'une particule en solution, il se crée une double couche électronique constituée d'une couche dense d'ions adhérent à la particule, appelée couche de Stern, et une couche diffuse qui est constituée des ions non liés du solvant distribués sous l'action combinée des interactions électrostatiques et de l'agitation thermique (cf. Figure 40).

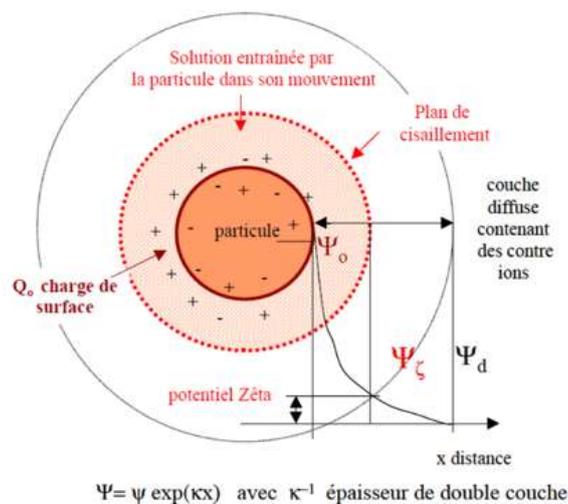


Figure 40. Configuration de la structure d'une solution autour d'une particule chargée en suspension.

Le plan de cisaillement constitue la limite entre la zone de la couche de Stern et celle de la couche diffuse. Le potentiel zêta est la différence de potentiel entre le milieu de dispersion et le potentiel au plan de cisaillement. Ce potentiel représente la mesure de l'intensité de répulsion ou d'attraction électrostatique entre particules [147]. La mesure du potentiel zêta se fait à partir du calcul de la mobilité électrophorétique des particules en suspension.

La mobilité électrophorétique peut être évaluée à l'aide de plusieurs méthodes qui mettent en jeu soit une action mécanique, soit une excitation électrique conduisant au mouvement de la particule dans le liquide. Dans le cadre de la thèse, c'est la méthode par excitation électrique qui a été utilisée afin d'obtenir des mesures de la mobilité des particules.

2.1.6.2. Démarche expérimentale

La mesure de la mobilité des particules a été réalisée à l'aide d'un zétaphorémètre situé au laboratoire GERS/SRO de l'université Gustave Eiffel (ex-IFSTTAR), dans le cadre de deux stages Master en appui à la thèse [179,180]. L'appareil (cf. Figure 41) est composé d'une source laser, d'un capillaire en quartz placé entre deux électrodes de palladium, d'un microscope couplé à une caméra d'enregistrement et d'un logiciel de traitement des trajectoires des particules afin de calculer la mobilité des particules. Celle-ci est provoquée par le champ électrique appliqué entre les deux électrodes.

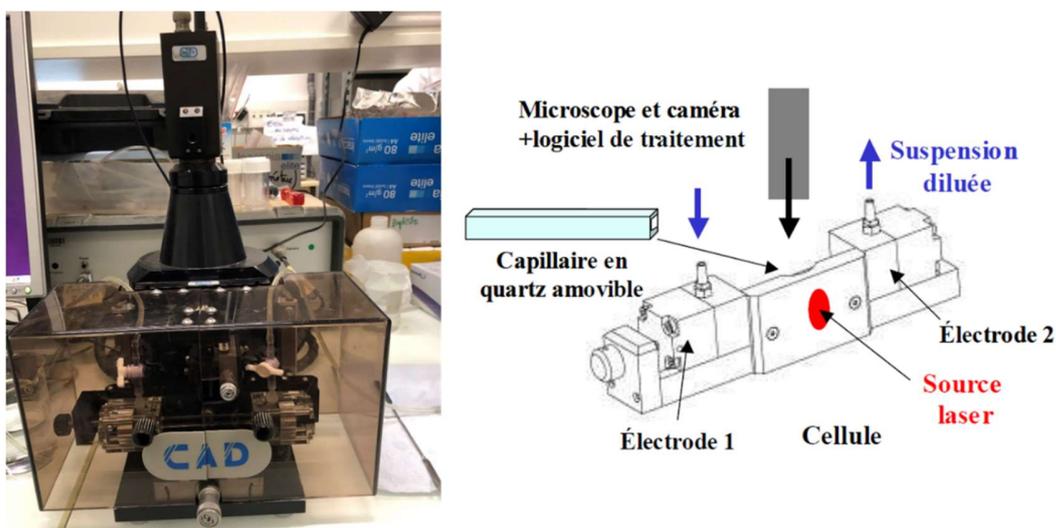


Figure 41. Appareillage du zétaphorémètre et schéma de la cellule de mesure.

La détermination des charges de surface des particules minérales de diorite, de granite, de silice et d'agrégats a été effectuée dans une solution aqueuse à base d'eau ultrapure. Le calcaire n'a pas été considéré en raison du fait qu'il se dissout à pH acide [8]. Les mesures ont été réalisées sur une gamme de pH de 3 à 12 avec comme électrolyte du nitrate de sodium à une concentration de 0,1 M pour fixer la force ionique du milieu. Afin de balayer la gamme de pH, des solutions de HNO₃ et NaOH à 0,1 mol/L ont été utilisées.

Le zétaphorémètre peut mesurer des charges de surface de suspensions ne comprenant que des particules de tailles comprises entre 0,1 et 50 µm et dont la concentration est comprise entre 10⁻⁶ et 10⁻⁹ particules par cm³. Les particules utilisées sont issues d'un tamisage des matériaux de l'étude au tamis de 40 µm. Celles-ci ont été mises en suspension dans la solution de NaNO₃ dans une fiole de 500 mL. Chaque suspension a été ensuite transvasée dans dix batchs différents. Le pH de chaque échantillon a été mesuré et éventuellement ajusté.

Les suspensions sont ensuite placées sur un agitateur mécanique pendant 24 h pour que les particules aient le temps d'être suffisamment hydratées et qu'elles ne sédimentent pas. Après cette période, le pH est contrôlé et la suspension est analysée à l'aide du zétaphorémètre. Pour chaque suspension, la mesure du potentiel zêta est réalisée au moins trois fois. La mobilité des particules est déterminée à l'aide de l'équation de Von Smoluchowski qui relie la mobilité des particules en fonction du potentiel zêta :

$$\mu = \frac{\xi \varepsilon}{\eta} = \frac{4\pi \varepsilon_0 D}{4\pi \eta} \quad \text{Équation 31}$$

Avec μ la mobilité, ζ le potentiel zêta, ε la constante diélectrique de la solution, ε_0 la permittivité du vide, η la viscosité de la solution. Pour utiliser cette équation, il faut que la condition suivante soit respectée : $\kappa a \gg 1$, où κ est l'inverse de l'épaisseur de la double couche et a le rayon de la particule.

2.2. Les matériaux bitumineux

2.2.1. Le bitume de base

Le bitume de référence 70/100 Aqualt® de TOTAL a été caractérisé à travers les essais conventionnels de pénétrabilité [71] et de point de ramollissement bille et anneau (TBA) [181]. De plus, l'indice acide suivant la norme NF T66-066 [182] a été déterminé. L'indice carbonyle I_{CO}

du liant, exprimant son degré d'oxydation et par conséquent son niveau de vieillissement (cf. 3.2.2.1), a été évalué en utilisant la spectrométrie infrarouge (Spectrum Two, Perkin Elmer), suivant un protocole déjà éprouvé lors d'un projet national [183]. Les résultats des essais de caractérisation sont contenus dans le Tableau 7 ci-après.

Tableau 7. Caractéristiques du bitume de base.

Bitume	Indice d'acide (mg KOH/g)	Pénétrabilité (1/10 mm)	Point de ramollissement (°C)	I _{co}
70/100	0,1	76 ± 1	46,8 ± 0,1	0 ± 0,2

L'indice acide du bitume indique une nature plutôt paraffinique, par conséquent l'activité interfaciale dans l'émulsion ne sera pas très importante. L'analyse en spectroscopie infrarouge confirme le fait que le liant neuf n'est pas oxydé.

2.2.2. Extraction, récupération et caractérisation des liants d'agrégats

Les liants des agrégats AE1 et AE2 ont été extraits des anciens enrobés par une procédure interne au laboratoire et suivant la norme NF EN 12697-1 [95]. Ils ont ensuite été récupérés du solvant de perchloroéthylène conformément à la norme NF EN 12697-3+A1 [96]. Après récupération, les liants ont été caractérisés par des essais classiques standards sur les bitumes, à savoir la pénétrabilité et le point de ramollissement. L'indice carbonyle a également été déterminé par spectrométrie infrarouge, suivant le même protocole que pour le liant neuf. Le Tableau 8 indique les résultats des essais de caractérisation des liants extraits des agrégats.

Tableau 8. Caractéristiques des liants d'agrégats.

Type d'agrégat	Teneur en liant (% ppc)	Pénétrabilité (1/10 mm)	Point de ramollissement (°C)	I _{co}
AE1	4,97 (±0,5)	17 ± 0	71,9 ± 0,4	8,3 ± 0,0
AE2	5,02 (±0,5)	21 ± 1	74,6 ± 0,4	6,4 ± 0,2

Nous notons que le liant extrait de l'AE1 présente un niveau de vieillissement plus important que celui de l'AE2. Cela est probablement dû au fait que l'AE2 provient d'un chantier datant de 2018, donc encore récent.

3. PRODUCTION ET CARACTERISATION DES EMULSIONS

3.1. Formulation, production et caractérisation des émulsions

3.1.1. Formulation

Six émulsions ont été formulées à partir du bitume de base 70/100. La teneur en liant visée pour toutes ces émulsions est de 65 % par rapport à la masse d'émulsion. Les formulations sont différenciées en faisant varier la teneur et la nature de l'émulsifiant. L'objectif est d'étudier l'influence de ces deux paramètres sur l'interaction émulsion-granulat et sur les propriétés de cohésion et d'adhésion liant-granulat dans les matériaux neufs et recyclés à l'émulsion. Comme indiqué plus haut, les teneurs en émulsifiant adoptées sont de 0,9, 1,2 et 1,5 % rapportées à la masse d'émulsion. Le Tableau 9 indique la nomenclature des six émulsions.

Tableau 9. Nomenclature des émulsions de l'étude

Nature de l'émulsifiant		A	B
Teneur en émulsifiant	0,9%	0,9 % A	0,9 % B
	1,2%	1,2 % A	1,2 % B
	1,5%	1,5 % A	1,5 % B
Grade du bitume		70/100	70/100

Le Tableau 10 synthétise les compositions chimiques des différents constituants des tensioactifs à partir des fiches de sécurité (FDS) des fournisseurs. D'après ce tableau, l'émulsifiant A est une polyamine et l'émulsifiant B est une amine tertiaire avec des groupements éthoxylés. La chaîne hydrocarbonée est plus longue dans l'émulsifiant B que A. Les fiches FDS permettent de faire des hypothèses sur les molécules de chaque émulsifiant, de déterminer les masses molaires et les valeurs des HLB suivant l'équation de Griffin (cf. chapitre 1, Equation 13).

Tableau 10. Composition chimique et caractéristiques des émulsifiants de l'étude.

	A	B
Nom chimique	alkyltripropylènetétraamine	tallow amine éthoxylée
Nature chaîne hydrocarbonée	Alkyle C ₁₃	Alkyle C ₁₈ avec 1 insaturation
Nature tête polaire	Tripropylène tétraamine	Oxydes d'éthylène (14) + N tertiaire
Masse molaire (g/mol)	364	883
HLB	18,3	14,0

3.1.2. Production des émulsions

Les émulsions ont été fabriquées au laboratoire à l'aide d'un moulin colloïdal de type Emulbitume® (Figure 42) permettant une production continue de 6 à 7 L. Pour fabriquer les phases aqueuses, l'eau du réseau a été utilisée afin d'obtenir des émulsions aussi proches que possible des émulsions de chantier. Pour chaque production, 5 L de phase aqueuse ont été préparés à la teneur en émulsifiant visée. Chaque phase aqueuse a été acidifiée avec de l'acide chlorhydrique pour protoner les tensioactifs jusqu'à une valeur de $\text{pH} = 2 \pm 0,1$. La masse d'ajout varie en fonction de la nature et de la teneur en émulsifiant. Après préparation, chaque phase aqueuse a été conservée dans une étuve ventilée à 40 °C pendant au moins 12 heures avant de passer à l'émulsification. Le bitume a été chauffé pendant 2 h en étuve ventilée à 140 °C avant d'être introduit dans le bac bitume.

La phase aqueuse et le bitume ont été introduits dans les bacs qui ont préalablement été mis à chauffer aux températures d'émulsification pendant au moins une heure. Les températures des phases pendant l'émulsification ont été fixées de telle sorte que la phase aqueuse est portée à 50 °C, tandis que le bitume est à 140 °C. Le principe de la fixation des températures est : $T_{\text{phase aqueuse}} + T_{\text{Bitume}} \leq 200 \text{ °C}$ [56]. Une fois introduits dans les bacs respectifs, la phase aqueuse et le bitume ont été brassés pendant au moins une heure avant la phase d'émulsification proprement dite. Les pompes phase aqueuse et phase bitume ont été préalablement calibrées pour l'obtention d'une émulsion avec une teneur en liant de 65 %. Les vitesses des pompes étaient identiques pour toutes les émulsions afin de garder le même ratio bitume/phase aqueuse.

La vitesse de cisaillement pour l'émulsification a été choisie identique pour toutes les émulsions et fixée au maximum ($> 8900 \text{ tr/min}$) afin d'obtenir des émulsions les plus fines possibles. Le

temps d'émulsification est de l'ordre de 15 minutes. La température de l'émulsion à la sortie du moulin colloïdal est inférieure à 90 °C.



Figure 42. Moulin colloïdal de type Emulbitume®.

3.1.3. Caractérisation des émulsions

Après production, les émulsions ont été caractérisées suivant les essais standards normalisés, à savoir le résidu sur tamis de 500 μm [85], la teneur en liant [184], la pseudo-viscosité [84], le pH [185], l'indice de rupture [86] et la stabilité au stockage [85]. Il est important de signaler que l'essai d'indice de rupture est pratiqué avec les fillers de silice, servant de référence car non réactifs chimiquement.

Le Tableau 11 présente les caractéristiques des six émulsions formulées. Globalement, les teneurs en liant des émulsions après fabrication sont du même ordre de grandeur. Les valeurs d'indice de rupture augmentent avec la teneur en émulsifiant. La rupture des émulsions est plus rapide avec l'émulsifiant A que l'émulsifiant B. Les pH des émulsions ont peu varié par rapport à celui de la phase aqueuse. Une légère augmentation est cependant notée et est attribuable à l'ajout du bitume.

A l'exception de l'émulsion 1,2 % A, toutes les autres présentent une pseudo-viscosité quasi-identique. L'écart observé avec cette émulsion pourrait être dû à sa teneur en liant légèrement plus élevée, ce qui a eu pour conséquence d'avoir une valeur de résidu sur tamis également plus élevée.

Tableau 11. Caractéristiques des émulsions de bitume

Emulsion	0,9 % A	1,2 % A	1,5 % A	0,9 % B	1,2 % B	1,5 % B
Grade du bitume	70/100					
Teneur en liant (%)	64,7 ± 0,1	65,4 ± 0,0	64,1 ± 0,0	64,9 ± 0,2	64,8 ± 0,0	64,9 ± 0,2
Indice de rupture (Forshammer)	155 ± 3	157 ± 2	185 ± 1	214 ± 1	228 ± 3	251 ± 1
Pseudo-viscosité 2 mm (s)	38 ± 1	51 ± 1	36 ± 0	38 ± 0	38 ± 1	39 ± 1
Résidu sur tamis 500 µm (%)	0,02 ± 0,01	0,11 ± 0,05	0,01 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01
pH	2,1 ± 0,1	2,1 ± 0,1	2,4 ± 0,2	2,6 ± 0,3	2,3 ± 0,2	2,8 ± 0,3

3.2. Granulométrie des émulsions : influence des paramètres de formulation

La taille et distribution en taille des émulsions ont été analysées au moyen d'un granulomètre laser (LS 13 320 X, Beckman Coulter). L'indice de réfraction est de $1,625 + 0,005 i$, et choisi selon une étude antérieure [186]. Environ quatre gouttes d'émulsion ont été introduites dans 20 mL de phase aqueuse diluée. Les gouttes ont été dispersées dans la solution à l'aide d'une pipette en plastique, puis passées dans la cellule d'analyse.

Ce test vise spécifiquement à rendre compte de l'influence des paramètres de formulation sur la granulométrie des émulsions. Les émulsions qui ont été analysées sont celles produites à partir des émulsifiants A et B. Après leur fabrication, les émulsions ont été conservées en étuve ventilée à 40 °C. Les essais ont été effectués 7 jours après la production sur les émulsions filtrées au tamis de 500 µm. Les résultats sont la moyenne de trois essais.

3.3. Rhéologie des émulsions : influence des paramètres de formulation

3.3.1. Description de l'appareillage

Pour effectuer les essais de rhéologie, un rhéomètre à cisaillement dynamique (cf. Figure 43), dit à oscillations forcées ou à relaxation, a été employé (Kinexus Pro+, Netzsch). Il permet de déterminer le comportement viscoélastique linéaire des matériaux solides ou liquides. L'échantillon étudié est soumis à des mouvements laminaires de cisaillement à amplitude variable (sinusoïdale).

L'appareil permet d'utiliser deux types de cassettes :

- Une cassette à couvercle actif et à gradients thermiques (-40 à 200 °C) pour les mesures avec des géométries de type plan-plan ou cône-plan,
- Une cassette Peltier cylindre à gradients thermiques (-30 à 200 °C) constituant une cellule de mesure avec les géométries de type cylindre coaxial ou ailette.

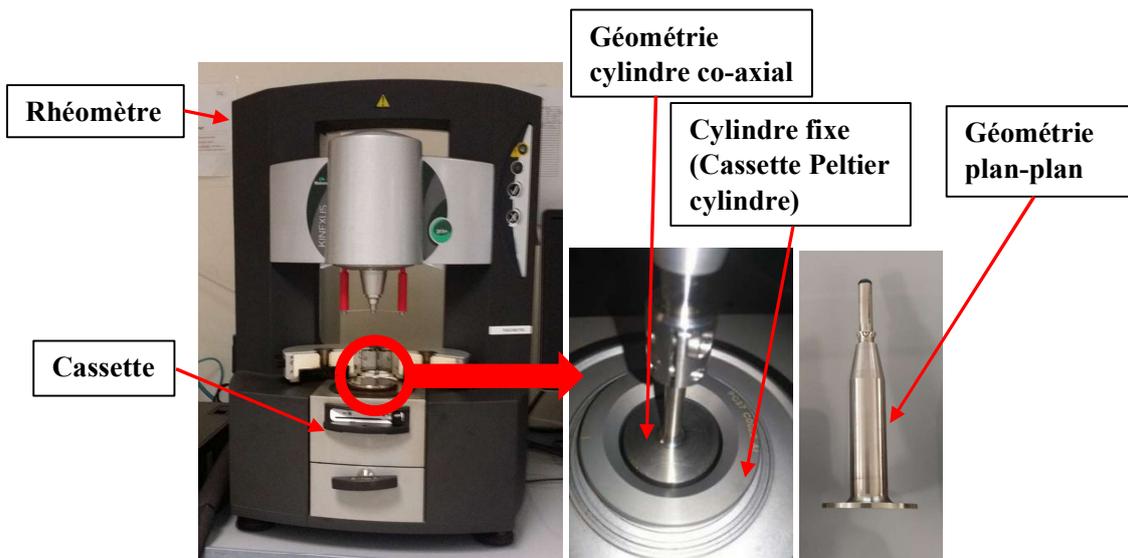


Figure 43. Rhéomètre avec les géométries cylindres co-axiaux et plan-plan (Laboratoire IRC).

3.3.2. Protocole de mesure de la viscosité des émulsions

Le type de géométrie utilisé pour les essais est le cylindre co-axial (cf. Figure 43). Ce choix s'est fait sur la base d'essais préliminaires. Les six émulsions fabriquées avec les émulsifiants A et B ont été conservées en étuve ventilée à 40 °C pendant 7 jours. Après ce délai, les émulsions ont été filtrées au tamis de 500 μm et passées au rhéomètre pour mesurer leurs viscosités. Les essais ont été répétés après des temps de stockage de 14, 21 et 28 jours. Les températures d'essais retenues sont 25 et 40 °C et le taux de cisaillement varie de 0,1 à 100 s^{-1} .

4. PROPRIETES SUPERFICIELLES DES EMULSIONS DE BITUME ET DES SUBSTRATS MODELES

4.1. Bases théoriques de détermination expérimentale des tensions et énergies de surface

4.1.1. Détermination des tensions de surface

De nombreuses méthodes ont été développées pour la détermination des tensions de surface des liquides, dont les bases théoriques ont été exposées par Dupeyrat dans [33]. Il s'agit :

- De méthodes utilisant des gouttes :
 - o Méthodes basées sur la forme des gouttes : goutte posée ou sessile, goutte pendante, goutte tournante...
 - o Méthodes stalagmométriques basées sur le poids ou le volume des gouttes,
- De méthodes basées sur l'énergie à fournir pour déformer une interface :
 - o Méthode de Wilhelmy,
 - o Méthode d'arrachement.

L'objet ici n'est pas de s'étendre sur toutes ces méthodes. Dans le cadre de notre thèse, nous avons utilisé la méthode de la goutte pendante pour la caractérisation des propriétés superficielles des émulsions formulées et celle de la goutte posée pour la détermination des énergies de surface des substrats de l'étude. Dans cette partie relative aux tensions superficielles, nous ferons une description de la méthode de la goutte pendante en introduisant les considérations théoriques qui soutiennent son application.

La méthode de la goutte pendante vise à déterminer les tensions superficielles (air/liquide) et interfaciales (liquide/liquide) à partir de l'analyse de la forme de la goutte (cf. Figure 44), notamment à travers la résolution de l'équation de Young-Laplace. Cette équation relie, en tout point M de l'interface entre deux fluides, la variation de pression de part et d'autre de l'interface, les deux rayons de courbures suivant deux plans perpendiculaires entre eux et normaux à la surface de l'interface au point M et la tension interfaciale. Elle s'écrit :

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = -\Delta \rho g y + \frac{2\gamma}{R_0} \quad \text{Équation 32}$$

R_1 et R_2 sont les rayons de courbure de la surface d'interface suivant deux directions perpendiculaires au point M, $\Delta \rho$ est la différence de masse volumique entre les fluides intérieur et

extérieur de la goutte, R_0 est le rayon de courbure au sommet O de la goutte, encore appelé l'apex, g est la constante de pesanteur, y est l'ordonnée du point M dans le repère (O,x,y), γ est la tension superficielle. D_E (cf. Figure 44) est défini comme le diamètre maximum de la goutte et D_S est le diamètre de la goutte à une distance D_E du sommet.

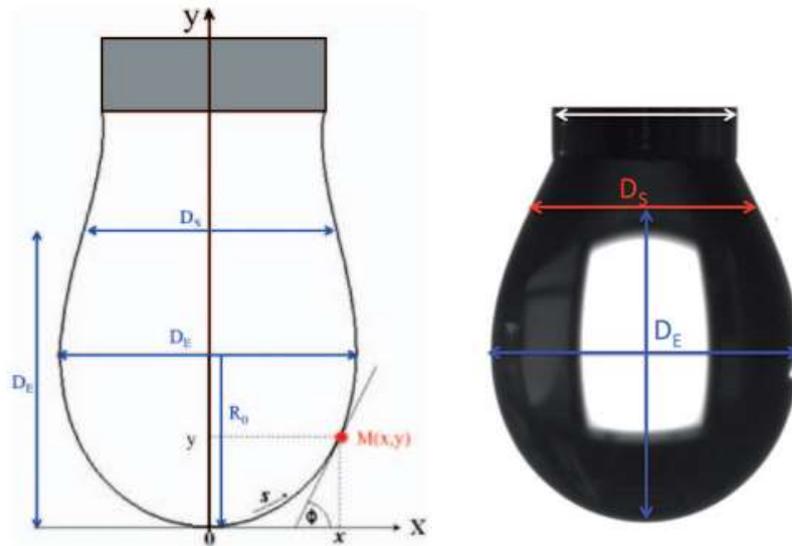


Figure 44. Description de la forme d'une goutte pendante [187].

Cette équation est obtenue en posant le principe de l'équilibre de la goutte soumise aux forces capillaires et gravitaires : la différence de pression de Laplace due aux forces superficielles égale la différence de pression hydrostatique due aux forces gravitationnelles. Une telle équation n'a pas de solution analytique simple car les rayons de courbures R_1 et R_2 ne s'expriment pas de manière simple en coordonnées cartésiennes ou polaires. On passe donc par une équation paramétrique du profil de la goutte à partir de l'abscisse curviligne s , du sommet O et de l'angle \varnothing , tel qu'indiqué sur la Figure 44 (\varnothing est aussi l'angle que fait la normale à la surface au point M et l'axe Oy). On utilise un système de coordonnées sans dimensions X , Y et S en posant [188] : $X = \frac{x}{R_0}$, $Y = \frac{y}{R_0}$, $S = \frac{s}{R_0}$ et en utilisant les expressions $R_1 = \frac{ds}{d\varnothing}$ et $R_2 = \frac{x}{\sin\varnothing}$.

L'équation de Young-Laplace peut s'écrire sous la forme paramétrique :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\phi}{dS} = 2 - \beta Y - \frac{\sin\phi}{X} \text{ avec } \beta = \frac{\Delta\rho g r_0^2}{\gamma} \\ \frac{dX}{dS} = \cos\phi \\ \frac{dY}{dS} = \sin\phi \end{array} \right. \quad \text{Équation 33}$$

4.1.2. Détermination de l'énergie de surface par l'approche de mouillabilité

La détermination des énergies de surface des matériaux cristallins a fait l'objet de nombreuses recherches et publications. Les propriétés superficielles développées par un système solide ou liquide proviennent de la présence des molécules en surface. La nature physico-chimique de ces molécules confère une différenciation de nature entre la surface et l'intérieur du système.

Pour obtenir des valeurs d'énergie de surface idéales, notamment en métallurgie, les méthodes de détermination des énergies de surfaces ont d'abord utilisé des considérations de résistance des matériaux et de mécanique [36]. Elaborées par les physiciens, ces méthodes visaient à s'affranchir des imperfections liées à la présence de molécules étrangères provenant soit de la diffusion des impuretés contenus dans le matériau vers la surface, soit de l'adsorption de molécules d'air. Elles permettent une détermination directe des énergies de surface dites « idéales » car correspondant aux propriétés intrinsèques du matériau pour lesquelles des modèles théoriques sont élaborés. Cependant, ces méthodes sont toujours difficiles à appliquer pour les surfaces réelles dont l'état thermodynamique n'est souvent pas bien connu. D'autres méthodes (voir Annexe 1) permettent de déterminer les énergies de surface des solides de façon indirecte par le contact liquide-solide en faisant des approximations sur l'interface liquide-solide à partir de la théorie du mouillage.

L'approche de détermination de l'énergie de surface par la théorie du mouillage se base sur des approximations, notamment de la surface du solide qui est considérée comme plane, indéformable, lisse, homogène et non réactive chimiquement. Le principe consiste à poser des liquides dont la tension superficielle est connue sur le solide et à mesurer l'angle de contact liquide-solide. Plusieurs modèles de calcul numériques ou graphiques ont été développés, permettant ainsi de déterminer l'énergie de surface du solide à partir des équations d'équilibre du système triphasé. Certains de ces modèles, selon la suggestion de Fowkes [152], procèdent à une décomposition des

tensions superficielles et énergies de surface en composantes polaires (γ_L^P, γ_S^P) et dispersives (γ_L^D, γ_S^D) du liquide et du solide considérés.

4.2. Protocole de mesure des tensions de surface et angles de contact à l'aide du tensiomètre à goutte

Les mesures de tensions de surface et d'angles de contact ont été effectuées au moyen d'un tensiomètre de marque Tracker (Teclis™) (cf. Figure 45). L'instrument est muni d'une caméra de captation d'image, d'une source de lumière, d'un support pour la goutte posée (déplaçable en x, y et z à l'aide de molettes), d'une cage à seringue et d'une cellule de dosage.

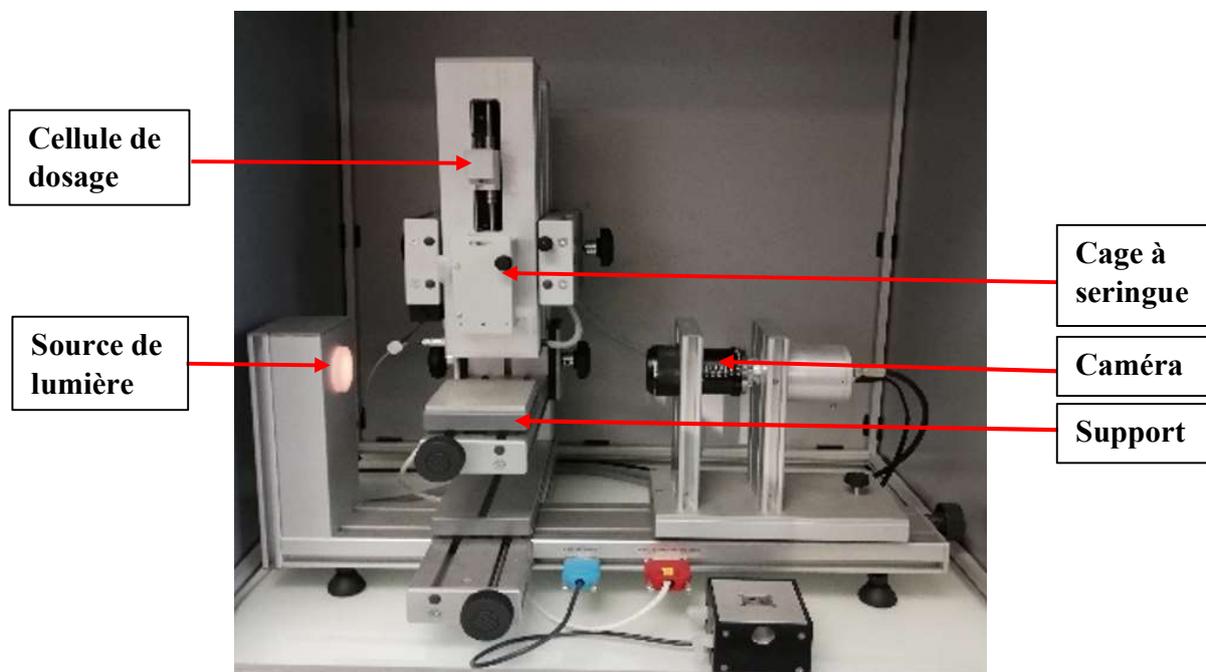


Figure 45. Tensiomètre à goutte (Laboratoire Navier).

Pour mesurer la tension de surface, l'échantillon liquide est introduit dans une seringue en plastique de 1 mL, puis placé dans la cage à seringue en dessous de la cellule de dosage. Les gouttes sont créées à partir de la cellule de dosage en faisant couler le liquide de la seringue vers une aiguille d'embout qui est soit métallique (0,5 mm de diamètre interne), soit en polypropylène (0,77 mm de diamètre interne). Une fois la goutte formée, la caméra transmet le profil au logiciel WDrop pour Windows qui le traite par la résolution de l'équation de Young-Laplace, telle que décrite au chapitre 1. Les différents paramètres de la goutte (diamètre de la goutte, volume, hauteur

à l'apex...), dont la tension de surface, sont reportés dans un fichier de résultats exploitable sous Excel.

Pour l'angle de contact, la goutte est posée sur le substrat préalablement positionné sur le support métallique ; la caméra transmet le profil au logiciel WDrop pour Windows qui le traite par la résolution de l'équation de Young-Dupré décrite dans le chapitre 1. Le reporting des paramètres est également dans un fichier exploitable sous Excel.

Tous les essais ont été réalisés dans les conditions environnementales du laboratoire, l'appareil est muni d'une sonde qui permet de mesurer la température au cours de l'essai.

4.3. Concentration micellaire critique (CMC) des émulsifiants

La CMC des émulsifiants A et B a été déterminée à travers la mesure des tensions de surface des phases aqueuses à différentes concentrations de tensioactif. Une solution mère a été fabriquée avec de l'eau distillée et une quantité de tensioactif correspondant à une teneur en émulsifiant par masse d'émulsion de 0,9 %, soit une concentration de 25 g/L dans la phase aqueuse. Cette solution a ensuite été diluée pour balayer la gamme de concentrations comprises entre 0,001 et 25 g/L. Pour chaque concentration de phase aqueuse, trois mesures de tensions superficielles ont été relevées en fonction du temps et la valeur retenue est la moyenne de ces mesures. La Figure 46 présente les courbes des tensions de surface en fonction de la concentration en émulsifiant.

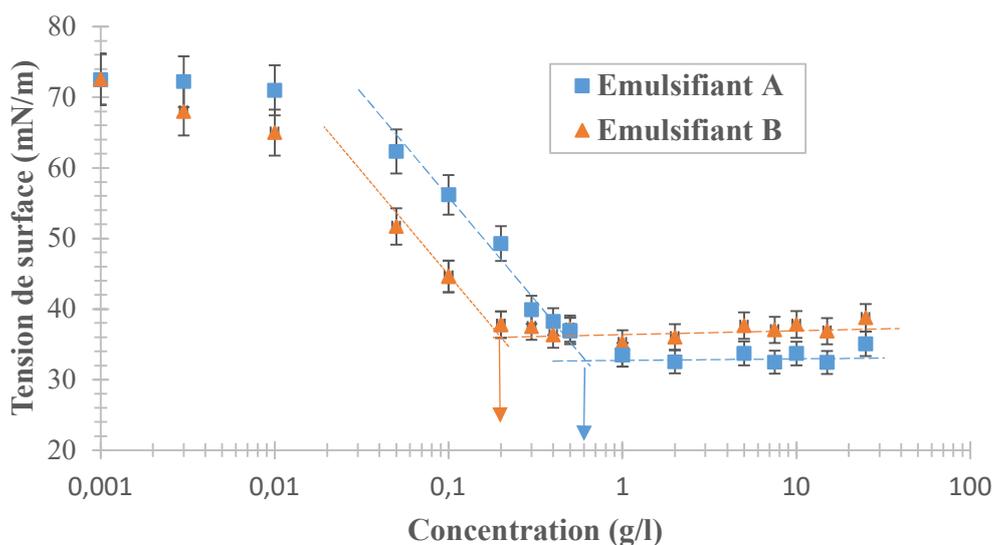


Figure 46. Concentration Micellaire Critique des émulsifiants A et B.

L'émulsifiant A présente une CMC de l'ordre de 0,6 g/L, tandis que l'émulsifiant B indique une CMC autour de 0,2 g/L. Cette faible valeur de la CMC de l'émulsifiant A par rapport à l'émulsifiant B est en accord avec la littérature [59] au regard des différentes compositions chimiques, notamment en termes de longueur des chaînes hydrocarbonées des molécules constitutives. En effet, le tensioactif A contient des molécules à chaînes hydrocarbonées moins longues que le tensioactif B (cf. Tableau 10). Cela se traduit par une plus faible tendance des molécules du premier (tensioactif A) à s'agglomérer en micelles, conduisant ainsi à une valeur de CMC plus élevée.

4.4. Mesure des tensions superficielles des émulsions de bitume

La détermination de la tension superficielle des émulsions avec le tensiomètre s'est opérée en suivant la même démarche que celle des concentrations micellaires critiques. Ici, le liquide est constitué des émulsions fabriquées avec les émulsifiants A et B produites aux teneurs en émulsifiant de l'étude. Une fois la goutte formée, la tension de surface a été mesurée au cours du temps jusqu'à 900 s afin de suivre son évolution aux différents stades de l'émulsion. Pour chaque émulsion, une série minimale de trois mesures a été conduite pour vérifier la répétabilité de l'essai. La valeur de tension de surface retenue à un temps donné est la moyenne des valeurs de la série de mesures.

La tension de surface des phases aqueuses correspondant aux émulsions de bitume a aussi été déterminée, ceci afin de rendre compte de l'évolution de ce paramètre entre ces dernières et les émulsions de bitume.

4.5. Mesure des énergies de surface des substrats modèles

Pour déterminer les énergies de surface des matériaux de l'étude, des substrats modèles de granulats neufs de diorite et granite ainsi qu'un agrégat d'enrobé modèle obtenu par recouvrement d'un liant vieilli extrait de fraisât réel sur les substrats sciés ont été confectionnés.

4.5.1. Confection des substrats modèles

Les substrats modèles ont été préparés en sciant des blocs de roche (Figure 47) de même nature pétrographique et issus des mêmes carrières que les granulats utilisés pour fabriquer les enrobés à l'échelle macroscopique au laboratoire.



Figure 47. Blocs de roche granitique

4.5.1.1. Substrats modèles de granulats neufs de diorite et granite

Pour fabriquer les lames de substrats neufs, deux types de matériel ont été utilisés : une machine de découpage des blocs de roche et un appareil de polissage des lames de substrat. La méthode de confection des substrats de modèles neufs et le protocole de polissage sont décrits en Annexe 2. La surface minérale a été observée à l'aide d'un microscope optique (Axio Imager A2m, Zeiss) afin d'évaluer l'état de propreté et de rugosité (cf. Annexe 2). La Figure 48 présente des lames polies de diorite et granite après application du protocole de polissage.



Figure 48. Lames polies de diorite (à gauche) et granite (à droite).

4.5.1.2. Substrats modèles d'agrégats d'enrobé

Pour la confection des modèles d'agrégats, les substrats neufs sciés et non polis de chaque nature pétrographique (granite et diorite) ont été recouverts d'un film de bitume extrait des agrégats d'enrobé AE1 de l'étude.

Dans la conception, il s'agit de considérer une face (généralement la plus grande surface) du substrat comme devant être recouverte entièrement de bitume. L'enrobage se fait sur la base d'une teneur en liant (en proportion massique de bitume par rapport à la masse sèche du substrat) fixée. Connaissant les dimensions d'une lame de forme supposée parallélépipédique rectangle (cf. Figure 49), nous pouvons déterminer la surface totale des faces et calculer ainsi l'épaisseur théorique de liant de recouvrement de la face considérée à partir de la teneur en liant résiduel. La méthodologie de calcul, de préparation et de fabrication des AE modèles est indiquée en Annexe 2.

La Figure 49 présente le cas d'un AE modèle de granite recouvert du film de liant bitumineux.



Figure 49. Cas d'un substrat de granite enrobé de liant bitumineux.

La méthode de calcul des énergies de surface qui a été utilisée dans le cadre de la thèse est celle d'Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (cf. Annexe 3) pour sa simplicité et son adaptabilité pour la détermination des énergies de surface des substrats minéraux.

4.5.2. Angles de contact des liquides de référence sur PTFE et substrats modèles

Pour déterminer les énergies de surface du PTFE et des substrats modèles, trois liquides de référence ont été sélectionnés : l'eau, le diiodométhane et l'éthylène glycol. L'eau utilisée est de l'eau déionisée produite au sein du laboratoire de l'IRC, tandis que le diiodométhane et l'éthylène glycol ont été achetés dans le commerce. Les propriétés de surface de ces liquides ont été vérifiées au laboratoire avec le tensiomètre à goutte et les valeurs trouvées sont conformes à celles indiquées par la littérature. Le Tableau 12 indique les tensions de surface retenues pour les calculs.

Tableau 12. Tensions de surface des liquides de référence utilisés avec les composantes polaires et dispersives.

Liquide de référence	γ_L (mN/m)	γ_L^D (mN/m)	γ_L^P (mN/m)
Eau	72,8	21,8	51
Diiodométhane	50,8	50,8	0
Ethylène glycol	48	29	19

5. ETUDE DE L'INTERACTION EMULSION-SUBSTRAT MINERAL

5.1. Rupture des émulsions au contact de fines minérales

Le phénomène de rupture des émulsions au contact des granulats a été observé sous plusieurs angles. Les influences des paramètres tels que la nature pétrographique, la taille des fines minérales, la température de l'émulsion et l'effet de l'ajout de soude dans l'émulsion ont été étudiées en exécutant l'essai conventionnel d'indice de rupture des émulsions cationiques selon une procédure adaptée de la norme européenne [86]. Le principe est de mesurer la masse de particules minérales nécessaire pour rompre 100 g d'émulsion. Toutes les particules ont été préalablement séchées à l'étuve ventilée à 105 °C, puis stockées dans un dessiccateur pour refroidissement pendant au moins 2 heures avant leur utilisation.

Ces études ont été conduites également en vue de tester l'impact de la nature et la teneur en émulsifiant sur la rupture.

5.1.1. Etude de l'influence de la nature pétrographique et de la taille des particules

Pour prospecter l'influence de la nature pétrographique, quatre natures de fines minérales ont été employées : la silice, le granite, la diorite et le calcaire. Les fractions 0/2 de diorite et 0/4 de granite ont été tamisées pour extraire des particules selon les classes granulométriques suivantes : $D < 63 \mu\text{m}$, $63 \mu\text{m} < D < 125 \mu\text{m}$, $125 \mu\text{m} < D < 250 \mu\text{m}$ et $250 \mu\text{m} < D < 500 \mu\text{m}$, où D est le diamètre du plus gros grain. La silice et le calcaire sont des fillers disponibles en l'état. Les particules de calcaire ont des tailles inférieures à $63 \mu\text{m}$, tandis que les particules de silice ont été réparties en deux classes ($D < 63 \mu\text{m}$, $63 \mu\text{m} < D < 125 \mu\text{m}$). Nous rappelons que la silice est le matériau

classiquement utilisé pour déterminer l'indice de rupture selon la norme (cf. Tableau 11). Sur ces différentes fractions, les essais de rupture ont été réalisés en triple pour assurer leur répétabilité.

5.1.2. Etude de l'influence de la température de l'émulsion

Pour étudier l'effet de la température, seuls les fillers de silice, matériaux conventionnels de l'essai d'indice de rupture, ont été retenus. L'essai a consisté, après avoir porté les 100 g d'émulsion introduits dans une capsule à la température souhaitée à l'aide d'un bain thermostaté, à y ajouter progressivement les fillers jusqu'à la rupture de l'émulsion, qui se manifeste par la formation d'une pâte ferme. La capsule reste dans le bain thermostaté durant l'essai. Les essais ont été effectués trois fois de suite pour la répétabilité et trois températures ont été considérées : 25, 40 et 60 °C.

5.1.3. Etude de l'influence de l'ajout de soude dans l'émulsion

Des phases aqueuses alcalines ont été préparées par dissolution de cristaux de soude dans de l'eau déionisée à des concentrations variant de 0,2 à 1 mol/L. Le protocole a consisté à introduire environ 20 mL de solution d'hydroxyde de sodium, à une concentration donnée, dans 100 g d'émulsion. Après homogénéisation à la spatule pendant environ 30 secondes, l'essai de rupture est appliqué en ajoutant les fillers de silice. L'indice de rupture IR a été calculé suivant la formule :

$$IR = \frac{m_f}{m_e + m_s} \times 100 \quad \text{Équation 34}$$

où m_f est la masse de fines ajoutées en grammes, m_e est la masse d'émulsion en grammes, m_s est la masse de la solution d'hydroxyde de sodium ajoutée en grammes.

5.2. Etude rhéologique des mélanges émulsion-filler

Dans la technique des enrobés bitumineux, qu'elle soit à chaud ou à froid, les fillers jouent un rôle important. Ils forment avec le liant le mastic qui confère au matériau sa cohésion et ses performances. Dans le cas particulier des enrobés à l'émulsion, les fillers influencent la rupture de l'émulsion et impactent de ce fait les propriétés de l'enrobé à court terme (montée en cohésion) et à long terme (adhésion liant-granulat). Une trop forte cohésion au jeune âge se traduira du point de vue rhéologique par une forte viscosité du mastic et peut compromettre la maniabilité et la mise

en œuvre du matériau. Dans le même sens, la résistance mécanique à long terme de l'enrobé peut s'apprécier à l'échelle du mastic par la rigidité à travers la mesure d'un module complexe.

Nous avons considéré les propriétés à court terme des enrobés bitumineux à l'émulsion via des essais de viscosité effectués sur des mélanges émulsion-filler, dans les conditions environnementales du laboratoire. Un mélange d'émulsion-filler se présente sous forme d'une dispersion de fines particules minérales dans un milieu de type colloïde métastable. Le comportement de ce mélange sera influencé par les interactions développées par les minéraux tant avec la phase dispersante qu'avec la phase dispersée. Une manière de prospecter l'effet de ces interactions et les facteurs impactants est la mesure de la viscosité des mélanges émulsion-filler.

La rhéologie des mélanges émulsion-filler a donc été étudiée à travers la détermination de leur viscosité à l'aide du rhéomètre Kinexus Pro+ (Netzsch) décrit précédemment. Les fillers de silice, granite, diorite et calcaire avec des diamètres inférieurs à 63 μm ont été employés pour fabriquer les mélanges avec 50 g d'émulsion en faisant varier, pour chaque nature pétrographique, le ratio massique filler-émulsion (rapport entre la masse de filler et celle de l'émulsion) de 10 à 50 %. L'étude de faisabilité de l'essai a montré que pour des ratios plus importants, les mélanges avec les fillers réactifs tels que la diorite ou le calcaire présentaient une grande instabilité, entraînant la non répétabilité des résultats.

Le mode opératoire a consisté à utiliser une émulsion préalablement filtrée au tamis de 500 μm et conditionnée à la température de 25 °C dans un bain thermostaté. Une masse de 50 g d'émulsion est prélevée dans un contenant, puis une prise de masse de filler correspondant au ratio filler-émulsion visé est introduite dans l'émulsion. Enfin, l'ensemble est mélangé manuellement avec une spatule pendant une minute. Le mélange émulsion-filler est ensuite introduit dans la géométrie cylindrique du rhéomètre en vue de l'essai de viscosité.

Pour valider le protocole de mélange, s'assurer de son homogénéité et vérifier qu'aucune sédimentation des particules fines ne se produit au fond du cylindre, un temps d'attente d'une heure après le malaxage de mélanges témoins d'émulsion-silice a été observé avant le passage au viscosimètre. Ce contrôle a été effectué en utilisant les fillers de silice car ceux-ci ne présentent aucune réactivité chimique vis-à-vis de l'émulsion. Les résultats trouvés sont identiques à ceux des essais exécutés immédiatement après le mélange. De même, une variation de temps de malaxage allant jusqu'à 5 minutes n'a pas eu d'influence sur les résultats pour les mêmes ratios.

Enfin chaque échantillon a été testé trois fois dans le rhéomètre afin de s'assurer de la répétabilité des résultats. Les émulsions utilisées sont celles produites à base des émulsifiants A et B. Deux températures d'essais ont été adoptées : 25 et 40 °C. La première température correspond à celle des tests de caractérisation des émulsions au laboratoire et la seconde est voisine des températures ambiantes en Côte d'Ivoire et de celle de l'essai de pseudo-viscosité des émulsions. Ces deux températures permettront de rendre compte de l'influence de la température sur la viscosité des mélanges.

5.3. Adsorption des tensioactifs à la surface minérale

L'adsorption des tensioactifs sur la surface minérale joue un rôle important tant dans le processus de rupture de l'émulsion que dans le mécanisme de l'adhésion du liant reconstitué avec les granulats. Pour étudier l'adsorption des tensioactifs sur les granulats, deux techniques ont été utilisées : la spectrophotométrie UV-visible et la mesure du Carbone Organique Total (COT). La première a été expérimentée dans le cadre de la thèse sur la base de travaux internes [180] et du fait de la présence d'un spectrophotomètre au laboratoire.

Pour ces deux techniques, des fillers de diamètre inférieur à 63 µm ont été utilisés. Ils sont extraits des fractions 0/2 de diorite et 0/4 de granite. En plus de ces deux natures pétrographiques constituant les granulats de base de l'étude, la silice a également été employée pour servir de vérification des mesures en raison de l'abondance de travaux réalisés sur ce type de minéral dans le domaine de l'adsorption des tensioactifs. Le calcaire n'a pas été testé en raison du fait qu'il se dissout à pH acide. Les agrégats n'ont pas été analysés car les essais requièrent une quantité de fractions fines difficiles à obtenir sur ces matériaux.

5.3.1. Utilisation de la spectrophotométrie UV-visible

5.3.1.1. Protocole

Les essais d'adsorption ont été réalisés en utilisant des phases aqueuses à différentes concentrations à partir de solutions mères de tensioactif A et B préparées respectivement à une concentration de 34,6 g/L et 36,3 g/L. Une quantité de 10 g de granulat a été mise en contact avec un volume de 100 mL de phase aqueuse à différentes concentrations en tensioactif dans une fiole. Un ratio massique solide/liquide de 1/10 a été adopté en accord avec les données trouvées dans la

littérature [113,189]. La valeur de pH fixée pour ces tests était de 2 ; elle correspond à celle habituellement rencontrée dans les émulsions de bitume. Les fioles ont été placées dans une machine à retournement (Figure 50) afin de favoriser le contact tensioactif/filler.

Différentes phases aqueuses sur une plage de concentration en tensioactif de 0,615 à 3312 mg/L ont été employées, avec ainsi suffisamment de valeurs en dessous et au-dessus de la CMC de chacun des tensioactifs A et B afin de déterminer les isothermes d'adsorption. Le temps de mise en contact granulat-phase aqueuse a été fixé à 2h. Cette période a été sélectionnée sur la base d'essais préliminaires d'adsorption réalisés sur des durées comprises entre une minute et 24 h.



Figure 50. Machine de retournement.

A la fin du temps de mise en contact, chaque solution a été centrifugée pendant 10 minutes à 8000 tr/min. Après récupération, le surnageant a été filtré sous vide avec des filtres membranes de 0,45 μm . Enfin, la quantité en tensioactifs présents dans le surnageant a été déterminée au moyen de la spectrophotométrie UV-visible, dont le principe est décrit ci-après.

5.3.1.2. Principe

La concentration en tensioactif dans les phases aqueuses filtrées après mise en contact des particules minérales a pu être quantifiée grâce au spectrophotomètre UV-visible (UV-2600i, Shimadzu), représenté dans la Figure 51. Cette technique met en jeu des photons de longueur

d'onde dans le domaine de l'UV (185-400 nm), du visible (400-750 nm) et du proche infrarouge (750-1200 nm). Elle se base sur le principe de l'absorption du rayonnement par les molécules. Ce rayonnement est une onde électromagnétique qui transporte une énergie E liée à sa fréquence ν par la relation :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Équation 35}$$

Avec h la constante de Planck ($h = 6.63 \times 10^{-34}$ J.s), c la vitesse de la lumière dans le milieu où elle se propage (exprimée en m.s^{-1}), λ la longueur d'onde du rayonnement (exprimée en nm).



Figure 51. Spectrophotomètre UV-visible.

L'énergie E correspond à l'énergie de transition électronique des molécules. Etant initialement dans leur état électronique et de vibration fondamental, les molécules vont absorber les photons et passer vers un état excité. Le nombre de photons absorbés va ainsi influencer l'intensité du rayonnement qui dépend du nombre de molécules traversées, donc de la concentration moléculaire du milieu analysé [190].

5.3.1.3. Démarche

La spectroscopie UV-visible nous permet de déterminer la concentration d'une molécule dans le milieu analysé si celle-ci absorbe dans le domaine de l'UV-visible. Pour cela, nous avons procédé à un étalonnage par la mesure de l'absorbance de solutions dont la concentration en tensioactifs

est connue. Nous avons balayé des concentrations de 10 mg/L à 1300 mg/L. A une longueur d'onde où le spectre présente un pic, il existe une loi qui relie la quantité du rayonnement transmis par la solution et la concentration des molécules dans le milieu : c'est la loi de Beer-Lambert qui s'exprime selon l'équation suivante :

$$I = I_0 e^{-\varepsilon_{\lambda}lc} \quad \text{Équation 36}$$

Ou encore

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_{\lambda}lc \quad \text{Équation 37}$$

Avec A l'absorbance de la solution, I l'intensité du rayon transmis et I_0 , l'intensité du rayon incident, ε_{λ} le coefficient spécifique d'absorbance molaire (exprimé en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$), l la longueur de la cellule (exprimée en cm) et c la concentration de la molécule (exprimée en $mol \cdot L^{-1}$).

Il a donc été possible de tracer une courbe d'étalonnage liant absorbance et concentration qui permet de déterminer les quantités résiduelles en tensioactif dans nos échantillons après mise en contact avec les granulats. Deux méthodes ont été utilisées pour établir la courbe d'étalonnage : la hauteur de pic et l'aire sous le pic (Figure 52).

La spectrophotométrie UV-visible a permis de déterminer les quantités de tensioactifs adsorbés en faisant la différence entre la concentration finale de la phase aqueuse après contact avec les granulats et la concentration initiale, puis de tracer les isothermes d'adsorption.

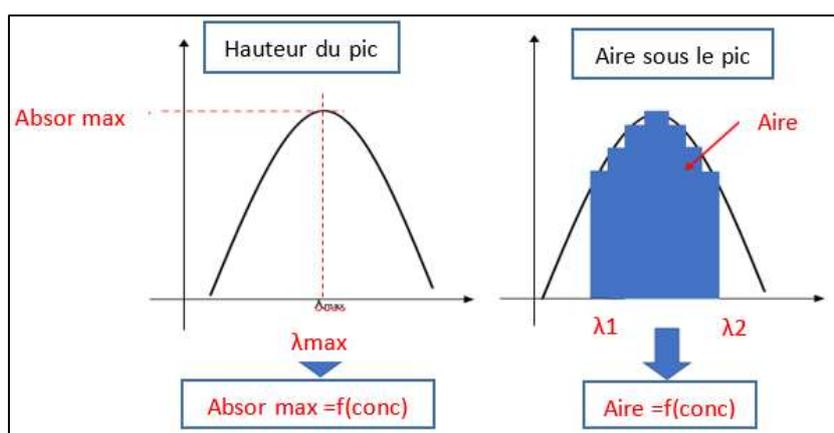


Figure 52. Méthode d'étalonnage pour la spectrophotométrie UV-visible [180].

5.3.2. Détermination de la quantité de Carbone Organique Total (COT)

La concentration en tensioactif sur les fillers de diorite et granite a pu être quantifiée grâce à un COT-mètre par voie liquide de la marque Shimadzu, modèle V-CSH, disponible au laboratoire LGE de l'Université Gustave Eiffel, et par voie solide, suivant des essais sous-traités au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy.

5.3.2.1. Principe de la voie liquide

Le COT-mètre permet de mesurer la quantité de matière organique dissoute en solution. Il peut donc évaluer les composés carbonés, le COT, le CIT (Carbone Inorganique Total) ou le carbone total (= COT + CIT). Le Carbone Organique Total est la quantité de carbone sous forme organique que l'on retrouve dans une solution aqueuse après électrolyse (en mg de carbone/L). Pour un composé organique du type $C_xO_yH_z$, le COT est calculé selon l'équation suivante :

$$COT = x \times M_C \times [C_xO_yH_z] \quad \text{Équation 38}$$

Avec x , le nombre de carbone, M_C la masse molaire du carbone qui est de 12 g/mol, $[C_xO_yH_z]$ la concentration du composé organique en mM.

Le principe du dosage du COT d'un échantillon est basé sur la conversion complète des atomes de carbone des substances organiques présentes en dioxyde de carbone (CO_2), et donc le dosage du CO_2 formé. L'échantillon est acidifié pour éliminer la présence de carbone minéral (CO_2). Il est ensuite introduit dans une chambre de combustion par une seringue. La mesure est donc réalisée à la température de 680 °C sur un catalyseur en platine et sous un flux d'oxygène pur. Cette combustion totale des matières organiques produit alors du dioxyde de carbone. Ce CO_2 formé est analysé, après refroidissement, séchage et refroidissement, par un détecteur NDIR (InfraRouge Non Dispersif) sous forme de pic [191]. Nous obtenons alors une valeur d'aire sous le pic et une valeur de COT obtenue par un étalonnage effectué antérieurement et enregistré dans le COT-mètre. L'analyse s'effectue un minimum de deux fois et le résultat est la moyenne des valeurs les plus proches.

5.3.2.2. Démarche expérimentale en voie liquide

Nous avons tout d'abord procédé à un étalonnage, c'est-à-dire que nous avons analysé des solutions dont nous connaissions la concentration en tensioactif. Un étalonnage a été effectué pour l'aire sous la courbe ainsi que la valeur de la concentration en COT. Le COT-mètre étant réglé

pour une gamme d'analyse inférieure à 20 mg de carbone/L, les solutions ont été diluées afin d'avoir un COT compris dans cette gamme. Une fois l'étalonnage réalisé, les solutions de tensioactifs après adsorption ont été passées dans le COT-mètre. Selon les valeurs de concentration obtenues par spectroscopie UV, les solutions ont été diluées en conséquence. A partir des valeurs obtenues par le COT, grâce à l'étalonnage et en prenant en compte le facteur de dilution, nous retrouvons la concentration en tensioactif de nos solutions.

5.3.2.3. Cas de la voie solide

La mesure du carbone se fait par mesure infrarouge en four induction après décarbonatation de l'échantillon par attaque à chaud avec de l'acide chlorhydrique dilué. Le protocole adopté est proche de celui de la norme NF EN 13639 [192]. Une masse de 200 mg a été pesée pour chaque échantillon. Les résultats sont exprimés en pourcentage de carbone organique par rapport à la masse initiale de minéral. Cette méthode a pour avantage de déterminer de manière directe la concentration en tensioactif adsorbé.

5.4. Mouillabilité des granulats neufs et agrégats par l'émulsion de bitume

L'étude de l'interaction des émulsions avec les substrats minéraux a également été menée du point de vue du mouillage entre ces deux matériaux. Le contact entre l'émulsion et les granulats met en jeu des phénomènes aux interfaces qui impactent le mécanisme d'étalement du liquide sur le substrat. Dans ces interactions interfaciales, les tensioactifs jouent un rôle fondamental. A l'échelle de l'enrobé, la qualité du mouillage émulsion-granat conditionnera, d'une part, celle de l'enrobage du granulat par l'émulsion puis, d'autre part, celle du recouvrement du granulat par le film de liant résiduel et l'adhésion de ce dernier.

Pour conduire cette étude, les substrats modèles de diorite, de granite et d'agrégat confectionnés suivant le protocole décrit au paragraphe 4.5.1 ont été utilisés pour mesurer des angles de contact avec les six émulsions fabriquées à base des tensioactifs A et B. La méthode de la goutte posée au moyen du tensiomètre Tracker (Teclis™) présenté précédemment (cf. Figure 45) a été employée.

Le logiciel du tensiomètre permet l'utilisation de l'appareil pour la mesure des angles de contact en sélectionnant le mode goutte posée. La procédure de création de la goutte s'opère de façon identique à celle de la goutte pendante, à la différence que dans le cas de la goutte posée, celle-ci

est expulsée de la seringue et déposée sur le substrat qui est préalablement positionné sur le support dédié.

Les essais ont été effectués sur au moins trois lames différentes de même nature minéralogique. Pour chaque lame, au moins trois gouttes de la même émulsion sont posées et les angles de contact sont mesurés au cours du temps pendant 900 secondes. Une fois la goutte formée, la caméra transmet l'image de la forme au logiciel WDROP pour Windows qui la traite par la résolution de l'équation de Young-Dupré, telle que décrite au paragraphe 2.2.1.

Le profil de gouttes d'émulsion posées sur substrat a été suivi à la caméra du tensiomètre et au microscope optique. Pour ce dernier cas, le mode opératoire a consisté à déposer une goutte d'émulsion sur un substrat de diorite polie à l'aide d'une seringue. La goutte posée est ensuite observée au microscope et des photographies sont prises à chaque modification de forme en fonction du temps. Le type de microscope utilisé ne permet pas de contrôler les conditions environnementales. Les observations ont donc été faites dans les conditions du laboratoire.

6. ÉTUDE DE LA FORMULATION ET DES PROPRIÉTÉS DES ENROBES NEUFS ET RECYCLÉS

6.1. Compatibilité émulsion-granulats neufs de diorite et granite

La réalisation d'enrobés à froid passe par un choix judicieux du couple émulsion/granulat. En effet, la compatibilité des émulsions avec les matériaux granulaires est essentielle car elle conditionne la qualité d'enrobage (qui est fondamentale pour les matériaux de couche de roulement) ainsi que l'adhésion du liant après rupture de l'émulsion. L'adhésivité finale du liant résiduel reste donc largement tributaire de celle de l'émulsion qui est en général satisfaisante pour une « émulsion cationique normalement formulée » [56], mais elle est fortement influencée par l'affinité bitume/granulat [91].

La vérification de la compatibilité émulsion-granulats se fait selon la norme NF EN 13614 [159]. L'essai consiste à mélanger 200 g de granulats (passants au tamis de 10 mm et retenus au tamis de 6,3 mm) avec l'équivalent de 10 g de liant résiduel d'émulsion. Après enrobage complet des granulats et un temps de cure de 24 h, ceux-ci sont soumis à l'action de l'eau pendant 20 h, puis leur surface en recouvrement de liant résiduel est appréciée visuellement. Les agrégats d'enrobé,

du fait de leur recouvrement de liant vieilli, ne permettent pas d'estimer le dépôt de liant neuf. Ils n'ont donc pas subi cette vérification qui n'a concerné que les granulats neufs de diorite et granite.

Une échelle de notation (en pourcentage) est définie pour qualifier la qualité d'enrobage des granulats par le liant en fonction de la proportion de surface recouverte par celui-ci (cf. Figure 53).

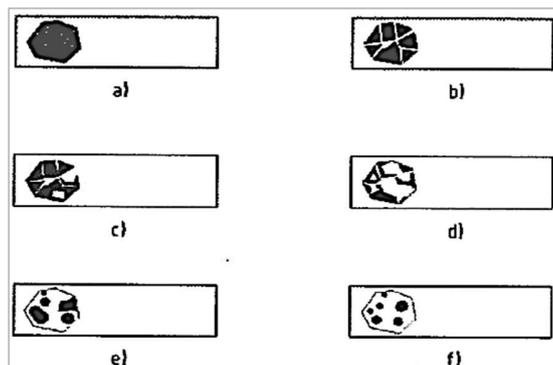


Figure 53. Critères d'appréciation du recouvrement de la surface minérale par le liant [159].

La norme définit six configurations possibles allant du cas a) au cas f). La note attribuée sur la base de l'observation visuelle dans chacun des cas est : a) = 100 %, b) = 90 %, c) = 75 %, d) = 50 %, e) \leq 50 %, f) = 0 %.

6.2. Formulation et production des enrobés neufs et recyclés : définition de choix constructifs

6.2.1. Recomposition granulométrique des mélanges

La caractérisation des granulats a permis de procéder à la recomposition granulométrique sur la base de la courbe théorique de formulation des bétons bitumineux à l'émulsion suivant la norme NF P 98-139 [193] (cf. Figure 54). Les différentes proportions des diverses fractions constitutives ont été déterminées en vue de la fabrication des enrobés neufs et recyclés. Ces proportions sont présentées dans le Tableau 13 pour les différents cas neufs et recyclés à base de diorite et le Tableau 14 pour ceux à base de granite.

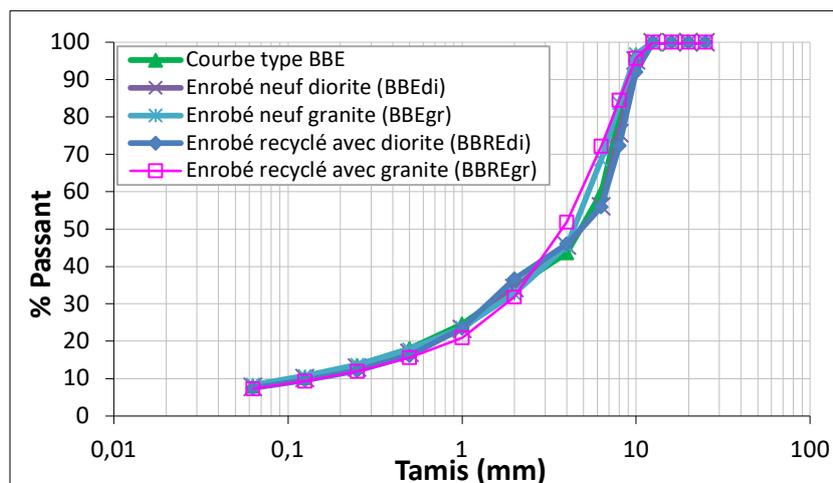


Figure 54. Recomposition granulométrique des enrobés neufs et recyclés.

Tableau 13. Proportions massiques des fractions granulaires pour la reconstitution d'enrobé neuf (diorite) et recyclé.

	Enrobé neuf de diorite				Enrobé recyclé avec diorite			
	Fillers calcaires	0/2	2/6	6/10	Fillers calcaires	0/2	6/10	AE1 0/10
Proportion massique (%)	2	33	16	49	3	25	22	50

Tableau 14. Proportions massiques des fractions granulaires pour la reconstitution d'enrobé neuf (granite) et recyclé.

	Enrobé neuf de granite			Enrobé recyclé avec granite			
	Fillers calcaires	0/4	4/10	Fillers Calcaires	0/4	4/10	AE2 0/10
Proportion massique (%)	3	32	65	3	30	17	50

6.2.2. Formulation à petite échelle des enrobés

La formulation de l'enrobé à froid vise à déterminer les proportions massiques des différents constituants (granulats et/ou agrégats, émulsion, eau d'apport). Avant de passer à l'échelle intermédiaire pour appliquer les différents niveaux d'épreuve, une formulation a été réalisée à petite échelle. Le protocole des essais est basé sur la méthode n°74 de l'IFSTTAR complétant la norme NF P 98-257-1 [194]. Il a consisté à confectionner des enrobés à partir d'un mélange granulaire naturel ou recyclé équivalent à environ 500 g de granulats secs, sur la base de la courbe granulométrique reconstituée, et des apports en eau et émulsion en fonction des teneurs en liant résiduel et eau totale visées. Le malaxage s'effectue manuellement. Les temps de malaxage d'un

mélange à l'autre sont identiques et la force ou vitesse de malaxage doit être dans la même gamme pour en limiter au maximum l'influence sur les aspects des produits finaux.

Des observations sont effectuées aux temps t_{0h} (0h), t_{4h} (4h) et t_{24h} (24h), après étalement sur papier A4 de l'enrobé ainsi fabriqué, pour apprécier l'aspect hydrique (A), la cohésion (C) et l'enrobage (E). Des niveaux de performances sont définis pour chaque paramètre d'état avec des notes attribuées sur une échelle de 0 à 4 (cf. Tableau 15).

Tableau 15 Critères d'évaluation des mélanges [194].

		Niveau de performance				
		0	1	2	3	4
Paramètres d'état	A	Aspect très sec et très raide	Aspect plutôt sec	Aspect normal	Aspect début de « soupe » (début d'exsudation)	Aspect « soupe » très marqué (séparation des phases liquide et solide)
	C	Pas de cohésion	Faible cohésion	Cohésion moyenne	Forte cohésion	Très forte cohésion
	E	Moins de 10 % d'enrobage (mélange très mal enrobé)	De 10 à 50 % d'enrobage (mélange mal enrobé)	De 50 à 75 % d'enrobage (mélange enrobé avec gravillons peu enrobés)	De 75 à 95 % d'enrobage (mélange enrobé avec gravillons partiellement enrobés)	Plus de 95 % d'enrobage (mélange complètement enrobé)

Inacceptable	Acceptable	Très acceptable

6.2.3. Détermination des paramètres optimaux de production

Conformément au protocole décrit plus haut, la masse granulaire reste constante pour toutes les formulations d'enrobés neufs et recyclés. Les teneurs en liant résiduel et en eau totale¹ ont été variées pour fabriquer les mélanges. Trois teneurs en liant résiduel extérieur ont été retenues pour les enrobés neufs : 5, 5,5 et 6 ppc. La teneur en eau totale a été testée sur la plage de 3 à 12 ppc.

Le calage des teneurs en eau totale optimales des enrobés recyclés sur la même plage que celle des enrobés neufs a été mené sur des teneurs en liant résiduel plus faibles : 4, 4,5 et 5 ppc. Compte tenu de la présence des agrégats d'enrobés qui empêchent une bonne appréciation de la qualité

¹ C'est le rapport à la masse des granulats secs de la somme des masses d'eau contenue dans les granulats, de celle provenant de l'émulsion et l'eau d'apport.

d'enrobage, les critères de consistance et de cohésion ont uniquement été considérés et ont permis de ne retenir finalement que la teneur en liant résiduel de 5 ppc, ceci pour éviter d'étendre l'étude sur une trop large gamme de teneurs en liant résiduel.

Pour chaque nature de granulat, les couples (teneur en liant résiduel, teneur en eau totale) ont été déterminés afin de satisfaire à la fois à tous les critères relatifs à l'état hydrique, à l'enrobage et à la cohésion (cf. Figure 55). La teneur en eau totale retenue est dite teneur en eau totale optimale pour la formulation qui constitue en soi un matériau a priori apte à la mise en œuvre, que nous qualifions de choix constructif. Des choix constructifs ont ainsi été spécifiés pour les enrobés neufs de diorite et granite ainsi que pour les enrobés recyclés utilisant ces deux matériaux de base avec respectivement 50 % d'agrégats AE1 et AE2.



Figure 55. Etat de la qualité d'enrobage d'un mélange neuf de granite avec l'émulsion 1,5 % B à la teneur en liant résiduel (LR) de 5,5 ppc en variant la teneur en eau totale (WT) de 3 à 4 ppc.

6.2.4. Production d'enrobés neufs et recyclés à l'échelle du laboratoire

Les enrobés neufs et recyclés ont été préparés au laboratoire pour la réalisation des études à l'échelle macroscopique. L'interaction émulsion-granulat a été prospectée à travers des essais de montée en cohésion des mélanges et l'adhésion liant résiduel-granulat a été examinée sous l'angle de la tenue à l'eau. Pour ce faire, les enrobés ont été confectionnés en respectant la même procédure de fabrication pour tous les mélanges, ceci afin d'éviter toute influence liée aux facteurs de production (ordre d'introduction des constituants, durée de malaxage, température de mélange, etc.) sur le comportement des matériaux. Chaque mélange a été réalisé selon les étapes suivantes :

- Les granulats ont été introduits dans le malaxeur de type Freundl (BPS Wennigsen GmbH) (cf. Figure 56) par ordre décroissant de la taille D du plus gros grain du matériau de classe

granulaire d/D. Dans le cas des enrobés recyclés, les AE ont été mis en premier. Les fillers ont donc été ajoutés en dernier.

- Tous les granulats mis dans le malaxeur ont été mélangés à sec pendant une durée de 30 secondes.
- Ensuite, la quantité d'eau d'apport correspondant à la teneur en eau totale optimale visée a été ajoutée et le mélange malaxé pendant une durée de 30 secondes.
- Enfin, la masse d'émulsion correspondant à la teneur en liant résiduel visée a été introduite et l'ensemble malaxé pendant une durée de 3 minutes.

Les temps de malaxage ont été rigoureusement contrôlés grâce à un pupitre de commande dont est muni le malaxeur. Il est aussi possible à partir de ce pupitre de contrôler la température de mélange. Dans notre cas, les mélanges sont réalisés à froid donc à la température ambiante du laboratoire. Après la fabrication, les enrobés neufs et recyclés ont été immédiatement récupérés dans un bac métallique en vue des essais nécessaires.



Figure 56. Malaxeur de capacité 30 kg (Laboratoire IRC)

6.3. Montée en cohésion des enrobés neufs et recyclés

La bonne mise en œuvre des enrobés à froid requiert une bonne maîtrise de la rupture de l'émulsion à la surface minérale. La première manifestation du processus de rupture de l'émulsion dans un enrobé à froid est une montée en cohésion. Celle-ci commence dès le jeune âge, à la fabrication, et se poursuit au cours des différents stades de mûrissement. Une maîtrise de la montée en cohésion

par une formulation judicieuse de l'émulsion a donc toujours intéressé les milieux scientifique et industriel. Dans le cadre de notre étude, le maniabilimètre, dont l'appareillage et le principe de fonctionnement sont décrits respectivement sur la Figure 57a et la Figure 57b, a été utilisé.

Les paramètres retenus sont la nature et la teneur en émulsifiant, la température de stockage de l'enrobé, le temps de mûrissement et la teneur en eau totale de l'enrobé. Les forces de cisaillement des différents mélanges neufs et recyclés ont été mesurées à $t_0(0h)$, $t_4(4h)$ et $t_{24}(24h)$. Ces temps sont adoptés pour se conformer aux ceux arrêtés pour l'observation de la consistance, l'enrobage et la cohésion des enrobé lors de la détermination des choix constructifs.

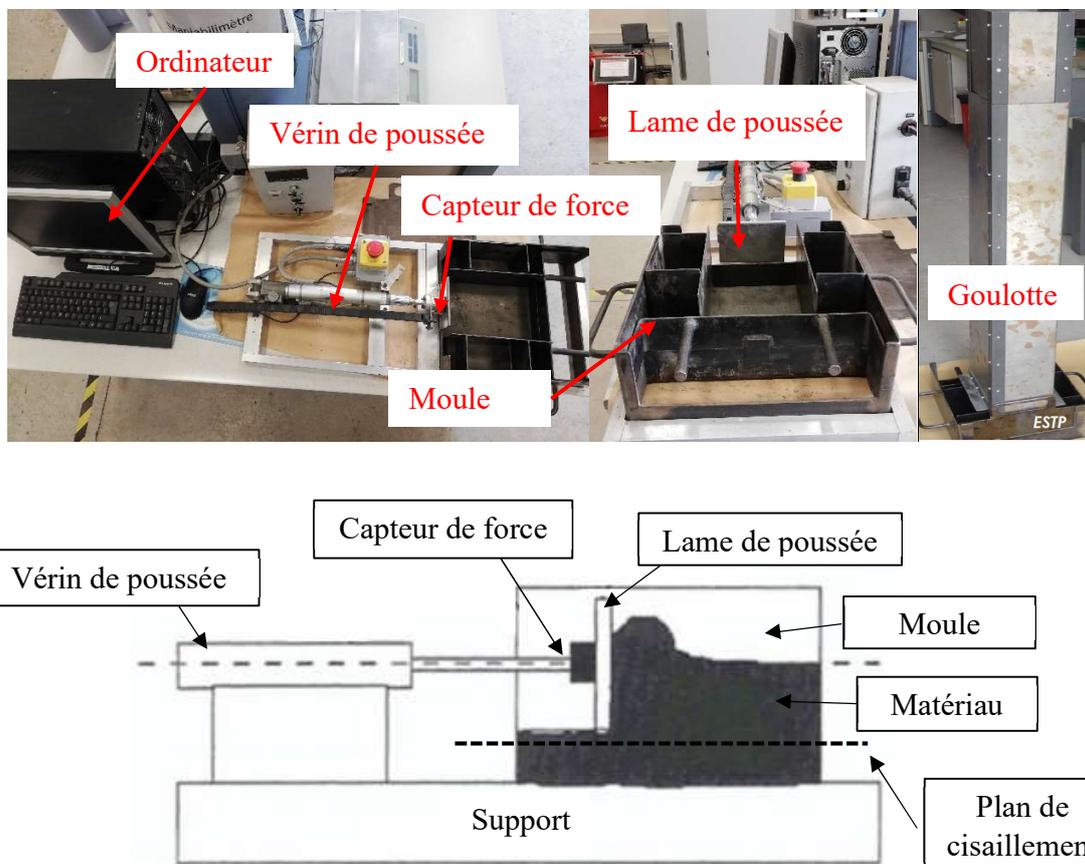


Figure 57. Appareillage du maniabilimètre (a) (Copyright : IRC-ESTP Paris) et schéma de principe de fonctionnement (b), adapté de [132].

Les essais ont été effectués en utilisant le petit moule du maniabilimètre, suivant un protocole conforme à la norme NF EN 12697-53 [195]. Les dimensions du moule et de la lame de poussée sont indiquées dans le Tableau 16.

Tableau 16. Dimensions du moule et de la lame de poussée du maniabilimètre Nynas.

Moule				Lame de poussée				
L (cm)	l (cm)	h (cm)	Volume utile (cm ³)	L (cm)	h (cm)	e (cm)	Hauteur de poussée (cm)	Surface de poussée (cm ²)
15	22	10	3300	11,5	8	0,4	5	57,5

Les enrobés neufs et recyclés ont été fabriqués en considérant les teneurs en eau optimales avec les six émulsions de base. La montée en cohésion a été testée à la teneur en liant optimale pour chaque formule.

Deux conditions de mûrissement ont été adoptées dans le cas des enrobés neufs. Une condition de base, qui a aussi été appliquée pour les enrobés recyclés, a consisté à fixer une température de 35 °C avec un taux d'humidité de 20 %. La température de 35 °C convient bien par rapport à celles rencontrées en Côte d'Ivoire. Pour étudier l'influence de la température sur les propriétés cohésives, une température de 20 °C sans contrôle de l'humidité a été aussi appliquée uniquement pour les enrobés neufs.

Le petit moule du maniabilimètre a été préféré au grand moule en raison de son faible volume offrant des économies en matériaux et parce qu'il s'agit de faire des essais comparatifs. Fabre des Essarts [196] a réalisé une exploitation des résultats d'essais de maniabilité au cours de sa thèse en considérant plusieurs paramètres, notamment les courbes moyennes de poussée, la pente à l'origine des courbes et les énergies totale et partielle développées lors de la course de la lame (cf. Figure 58). Elle est arrivée à la conclusion que le paramètre le plus simple, mais pertinent, pour apprécier la cohésion des enrobés est la valeur de la force maximale de poussée.

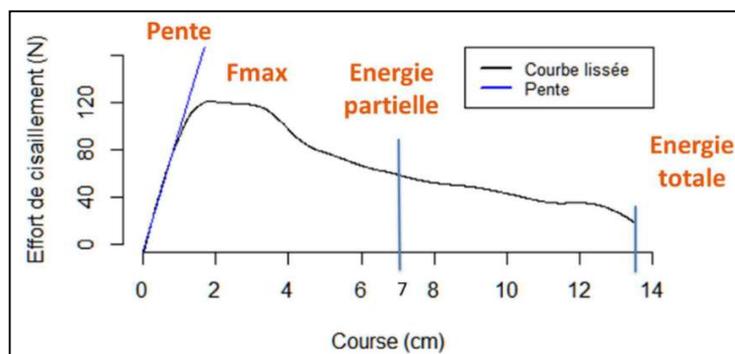


Figure 58. Paramètres d'analyse des courbes de maniabilité [196].

Dans ses travaux sur la cohésion des enrobés à chaud et tièdes, Fabre des Essarts a mis en évidence trois types de courbe de poussée par ordre croissant de la résistance à la poussée : la forme en « parabole », celle en « plateau » et le « pic » (cf. Figure 59).

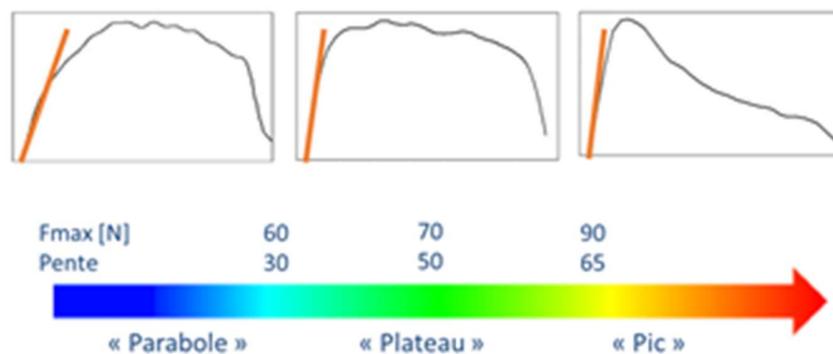


Figure 59. Différentes allures de courbe de force de poussée sur enrobés à chaud et tièdes [196].

Nos résultats de mesure de cohésion sur les enrobés neufs et recyclés ont donc été analysés sur la base de la force de poussée maximale. Les essais ont été réalisés sur des mélanges foisonnés introduits en chute libre dans le moule à travers la goulotte sans compactage, mais à volume constant. Les mesures de pesée des masses d'échantillons dans les moules avant les essais ont indiqué des valeurs de masses comprises entre 5 700 et 5 900 g, correspondant à des compacités foisonnées situées entre 70 et 75 %.

Les essais ont été exécutés sur au moins deux échantillons de la même formule dans un laps de temps de 5 à 10 minutes. Ce nombre minimum d'essais a été adopté en raison de la disponibilité de seulement deux moules. Le principe consistait à produire une masse d'environ 13 kg d'enrobé permettant d'effectuer deux essais en même temps. Une fois produit, l'enrobé est étalé dans le bac et divisé en deux parties identiques. Chaque partie est utilisée pour un essai.

Bien que les allures des courbes de deux essais sur le même échantillon à un temps donné ne soient pas totalement superposables, les valeurs de la force maximale de poussée restent très proches pour les faibles temps d'observation (0 et 4 h). Quelques disparités plus ou moins importantes surviennent sur les deux essais réalisés pour les temps d'observations de 24 h. Lorsque cela se produit, un troisième voire un quatrième essai supplémentaire est réalisé. Pour les essais à 0 h, le nombre d'échantillons testés par formule était au moins de quatre puisqu'ils permettaient en même temps de préparer ceux à faire à 4 et 24 h.

Il est donc nécessaire de préciser que les mélanges pour les essais réalisés après 4 et 24 h ont tous été conditionnés dès la fabrication juste après l'exécution de l'essai à 0 h. En effet, au cours des essais préliminaires pour arrêter le protocole, il a été constaté que lorsqu'un mélange est utilisé à 24 h à la suite de l'essai de 4 h en utilisant la même gâchée, les forces de poussée maximale diminuaient. Ce n'est pas le cas pour un mélange resté intact de 0 h à 24 h parce que la décohesion du mélange à 4 h entraîne la rupture des liaisons d'adhésion liant-granulat et d'hydratation des fines qui s'étaient constituées et qui ne se rétablissent plus totalement lors de l'exécution de l'essai à 24 h sur le mélange remanié. Il y a également l'effet de l'augmentation relative de volume du matériau qui réduit la compacité de l'échantillon. Tout cela a pour conséquence d'introduire une déviation dans l'allure de la courbe de force et de réduire la force maximale de poussée.

6.4. Durabilité des enrobés neufs et recyclés

La problématique de la durabilité des enrobés à froid est l'une des causes qui freine leur développement, comparativement aux enrobés à chaud. Une part importante du processus de dégradation des couches d'enrobés, qu'ils soient à chaud ou à froid, provient d'une perte de performance sous l'influence de l'eau qui altère ainsi leur durabilité [197]. La force d'adhésion entre le liant bitumineux (ou le mastic) et les granulats déterminera la résistance de l'enrobé aux efforts mécaniques extérieurs, d'une part, et sa tenue vis-à-vis de l'eau, d'autre part, garantissant ainsi sa « pérennité ».

L'un des critères de durabilité évalué dans cette étude est la tenue à l'eau des choix constructifs en fonction de la formulation de l'émulsion, notamment en termes de nature et dosage en émulsifiant. En effet, de nombreux travaux de recherche ont montré un lien direct entre cette formulation et le phénomène d'adhésion liant-granulat [94,121,198]. Mais très peu d'études ont abordé la problématique de l'adhésion à l'échelle de l'enrobé.

Plusieurs méthodes permettent d'estimer la sensibilité à l'eau des enrobés, comme l'indique l'état de l'art rédigé par Mehrara et Khodai [199]. Dans le cadre de la thèse, la tenue à l'eau des enrobés a été éprouvée par l'essai de compression directe, appelé aussi « essai Duriez », selon la norme NF P 98-251-4 [161] aux conditions de mûrissement aménagées. L'essai permet de déterminer la résistance mécanique à la compression d'une éprouvette d'enrobé de poids et de section fixés sous certaines conditions de conservation (mûrissement). Il sert également à apprécier la tenue à l'eau

et donc l'effet du désenrobage dû à l'action de l'eau sur l'enrobé à partir du rapport des résistances à la compression d'éprouvettes conservées à sec (C) et d'éprouvettes conservées en immersion (i). La résistance à l'eau ou tenue à l'eau du mélange est évaluée suivant le rapport i/C .

Douze éprouvettes (cf. Figure 60) ont été fabriquées pour chaque mélange dans des moules cylindriques de 80 mm de diamètre en appliquant une force de compactage de 60 kN pendant 300 secondes.

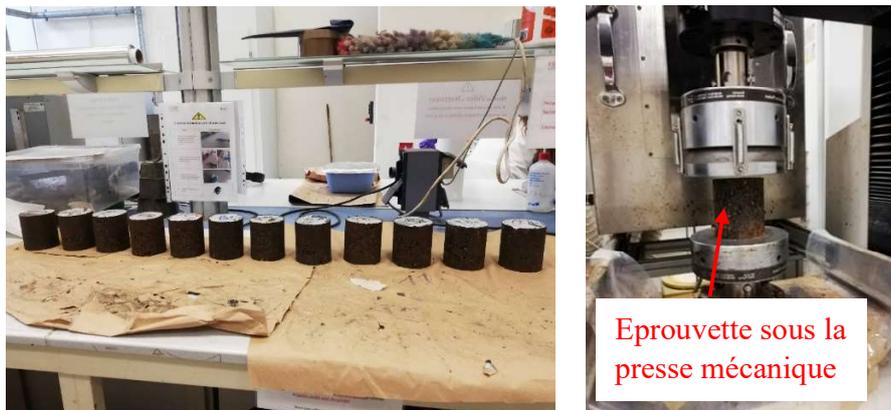


Figure 60. Confection (gauche) et écrasement (droite) des éprouvettes Duriez d'enrobés.

Les mélanges ont été réalisés à partir des teneurs en eau optimales retenues et les teneurs en liant résiduel optimales respectives pour les enrobés neufs et recyclés. Les éprouvettes ont été retirées des moules le jour suivant la fabrication et mises en enceinte pour un mûrissement accéléré pendant 7 jours à la température de 35 °C et à 20 % d'humidité relative. Après ce temps de mûrissement, la masse $MJ + 8$ des échantillons a été pesée à 1 gramme près. La hauteur h et le diamètre φ ont été mesurés à 0,1 mm près, sur trois génératrices différentes. La densité apparente MVA a été calculée à partir des mesures géométriques selon la formule ci-après :

$$MVA = \frac{(4 \times MJ + 8)}{(\pi \varphi^2 h)} \quad \text{Équation 39}$$

A partir des densités géométriques apparentes mesurées, les éprouvettes ont été divisées en trois lots. La densité apparente moyenne de chaque lot doit être la plus proche de la densité apparente moyenne de l'ensemble. Un lot de cinq éprouvettes a été maintenu au sec, le deuxième lot de cinq a été immergé et les deux éprouvettes restantes ont servi à la pesée hydrostatique de densité apparente. Les échantillons ont à nouveau été stockés en enceinte climatique pendant 7 jours

supplémentaires dans les mêmes conditions de température et d'humidité relative. Les éprouvettes ont été écrasées au quinzième jour de mûrissement après une remise en condition à 20 °C pendant au moins 3h.

CONCLUSION

Cette partie a permis de détailler les méthodes destinées à la caractérisation et la formulation des matériaux de l'étude. Les natures minéralogiques des granulats neufs ainsi que leur réactivité en milieu acide ont été déterminées. Le granite provenant de la Côte d'Ivoire est un granulat de type acide, électronégatif, avec une proportion en SiO₂ au-delà de 60 % et une faible réactivité ; tandis que la diorite française est de type basique, électropositif, réactif et avec une proportion de SiO₂ inférieure à 50 %.

Le bitume 70/100 de base présente un indice d'acide faible qui le placerait parmi les bitumes de type paraffinique, offrant des caractéristiques de montée en cohésion plus faibles par rapport au bitume naphtéinique. Les essais de spectrométrie infrarouge effectués sur les liants extraits des agrégats ont montré un niveau de vieillissement important pour le AE1. Les agrégats présentent des teneurs en liant vieilli situées autour de 5 ppc.

Les émulsions fabriquées avec les tensioactifs A et B ont montré une forte dépendance de leurs propriétés à la nature et à la teneur en émulsifiant. Ces deux paramètres devraient avoir une influence sur la granulométrie ainsi que sur la viscosité des émulsions.

Les propriétés superficielles des émulsions ainsi que celles des substrats modèles de diorite, de granite et d'agrégat ont été déterminées. Après ces essais de caractérisation, il revient à comprendre comment ces propriétés superficielles des constituants des enrobés seront mises en jeu lors des mélanges à travers les phénomènes aux interfaces. Comment s'opèreront les interactions entre l'émulsion, les granulats et les agrégats et quelles seront les conséquences de ces interactions sur les propriétés des enrobés neufs et recyclés ?

Les chapitres 3 et 4 ont pour objectifs de comprendre ces phénomènes aux interfaces et de parvenir à une description des mécanismes à travers l'analyse de résultats des études conduites à l'échelle microscopique de l'interaction émulsion-substrat, et à l'échelle macroscopique au niveau des enrobés neufs et recyclés.

CHAPITRE 3 : ETUDES A L'ECHELLE MICROSCOPIQUE DE L'INTERACTION EMULSION-SUBSTRAT

INTRODUCTION

Lors de la mise en contact de l'émulsion avec les granulats, de nombreux phénomènes physico-chimiques se produisent aux interfaces. Ces phénomènes conduisent à la rupture de l'émulsion et entraînent un comportement particulier du mélange émulsion-granat. Les interactions sont liées à la formulation de l'émulsion et dépendent de la composition minéralogique du granulat et de la nature des tensioactifs en tant qu'agents de surface. Ce chapitre vise à présenter les résultats obtenus dans la description des comportements des mélanges émulsion-chargeur et émulsion-substrat modèle, sur la base de considérations à l'échelle microscopique portant sur les aspects que sont l'adsorption des tensioactifs sur les granulats, le mécanisme de rupture émulsion-granat, la rhéologie du mélange émulsion-chargeur et le mouillage de substrats modèles par l'émulsion de bitume.

1. ADSORPTION DES TENSIOACTIFS A LA SURFACE MINERALE

1.1. Charge des têtes hydrophiles des tensioactifs et charge de surface des substrats

Les potentiels zêta des tensioactifs A et B, ainsi que ceux des substrats de diorite, de granite, de silice et d'agrégat (AE1) ont été déterminés en fonction du pH. Les résultats sont montrés dans la Figure 61.

Les charges manifestées par les tensioactifs décroissent avec l'augmentation du pH ; cette évolution est la conséquence du déficit de protonation à pH élevé. Les points de charge nulle (PCN) des deux tensioactifs se situent autour de la valeur de pH 10. Lors de la fabrication des phases aqueuses, une augmentation de pH de l'eau a été constatée lors de l'ajout des agents de surface pour se situer entre 9 et 11, ce qui est en cohérence avec le pH correspondant au point de charge nulle des tensioactifs trouvé à l'essai de zétamétrie.

Entre les deux tensioactifs, le A présente une charge électrique plus importante que le B. Pour un pH de 2, correspondant à celui des phases aqueuses pour la fabrication des émulsions, le tensioactif A affiche un potentiel de $+102,5 \pm 11,8$ mV, tandis que le tensioactif B est à $+70,5 \pm 8,0$ mV. La

tête hydrophile du tensioactif A est plus chargée que celle du tensioactif B, cela entraînera une conséquence sur le mécanisme d'adsorption par attraction électrostatique des deux surfactants en présence de granulats chargés négativement. La charge du tensioactif A devrait le conduire à s'adsorber plus activement que le tensioactif B.

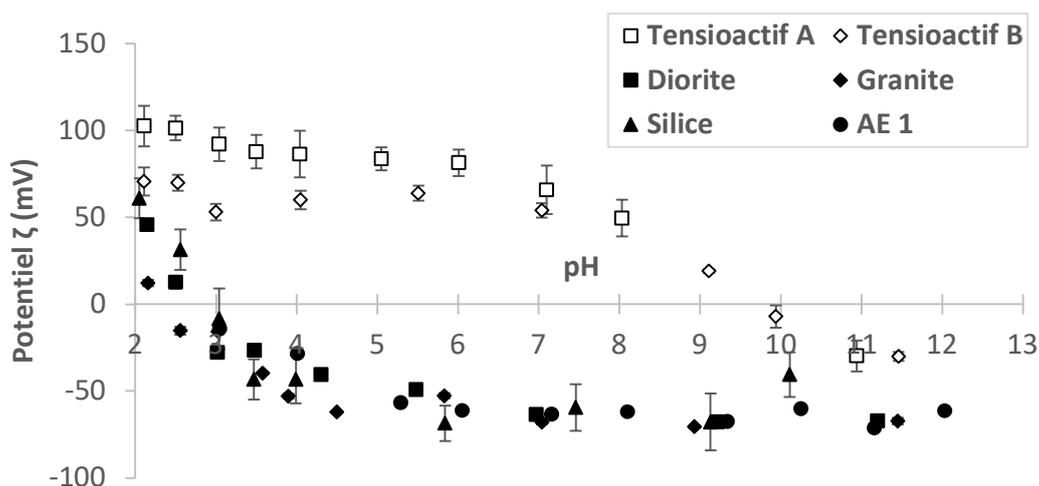


Figure 61. Potentiel zêta des tensioactifs et des substrats en fonction du pH.

La lecture des potentiels zêta des suspensions de diorite, de granite, de silice et d'agrégat d'enrobé en fonction du pH permet de dresser quelques constats. Pour les faibles valeurs de pH, à pH 2 par exemple, les granulats présentent une charge positive. Il apparaît que les charges de surface sont très proches pour ces quatre matériaux entre pH 3 et 9. L'observation de la charge sur les AE peut être attribuée aux particules non ou mal enrobées. L'électronégativité des substrats augmente (le potentiel zêta diminue) lorsque le pH augmente. Le potentiel se stabilise pour le granite et la diorite entre le pH 7 et 11. Une remontée du potentiel est observée pour la silice à partir de pH 9, certainement à cause du phénomène de dissolution de la silice en milieu basique. Les points de charge nulle (PCN), d'après les courbes d'évolution des potentiels zêta, se situent entre pH 2 et 3 pour les quatre substrats. A pH 12, nous notons une augmentation du potentiel pour la diorite et une diminution pour le granite. Cette baisse du potentiel pour les suspensions de granite provient de la dissolution des silicates [200,201] plus nombreux dans ce substrat. En effet, il est établi que les espèces majoritairement présentes dans la dissolution de la silice en milieu aqueux en fonction du pH sont celles représentées dans le diagramme de la Figure 62. Au-delà de pH 12, les charges négatives augmentent.

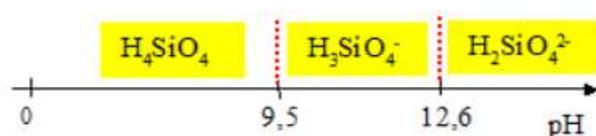


Figure 62. Diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basiques de la silice dissoute [202].

La fabrication des enrobés à l'émulsion se fait avec une phase de pré-humidification par l'eau qui a un pH autour de 7. Cette étape de pré-humidification permet aux granulats de type silico-calcaire tels que la diorite et le granite de se charger négativement, ce qui est très favorable à l'interaction émulsion-granulat dans le cas des émulsions cationiques.

1.2. Evaluation de l'adsorption des tensioactifs sur substrats par spectrophotométrie UV-visible

1.2.1. Etalonnage des phases aqueuses de tensioactifs

Les mesures d'absorbance des phases aqueuses analysées, formulées à différentes concentrations en tensioactif, ont permis de tracer les spectres présentés dans la Figure 63. Les graphiques illustrent les cas de phases aqueuses dont le pH a été fixé à 2.

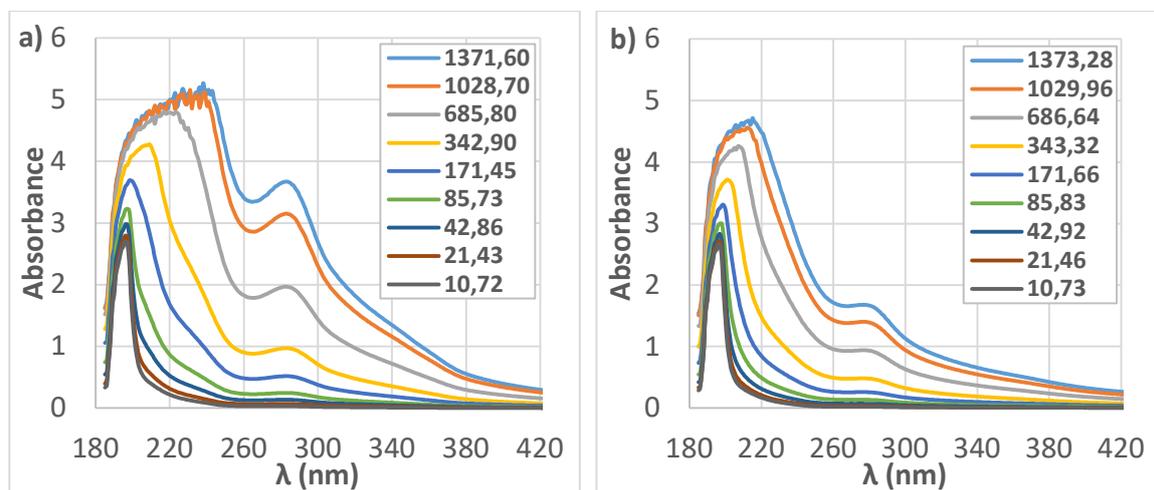


Figure 63. Spectres d'absorbance des tensioactifs A (a) et B (b) établis à pH 2 selon la concentration en tensioactif (en mg/L).

Ces spectres laissent entrevoir deux pics : le premier est situé entre 197 et 239 nm pour l'émulsifiant A, et entre 200 et 215 nm pour l'émulsifiant B. Le second pic est centré à 282 nm et

276 nm pour les tensioactifs A et B respectivement. En confrontant ces résultats avec les informations dont nous disposons sur les tensioactifs, nous pouvons attribuer les pics soit à des transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ des liaisons C=C (le tensioactif B contient une insaturation), soit à des transitions $n \rightarrow \sigma^*$, correspondant au transfert d'un électron d'un doublet n issu de l'atome d'azote. Dans le cas des amines, ce transfert se produit vers 220 nm [203]. Pour des sels d'ammonium, le pic d'absorbance est centré à 256 nm [204]. Comparé au premier pic, le deuxième pic évolue de manière proportionnelle avec la concentration et se situe à la même longueur d'onde, quelle que soit la concentration en tensioactif. Ce deuxième pic apparaît donc comme un marqueur pertinent permettant de quantifier la concentration en tensioactif. A partir des données relatives à ce pic, nous avons donc établi les courbes d'étalonnage (cf. Figure 64).

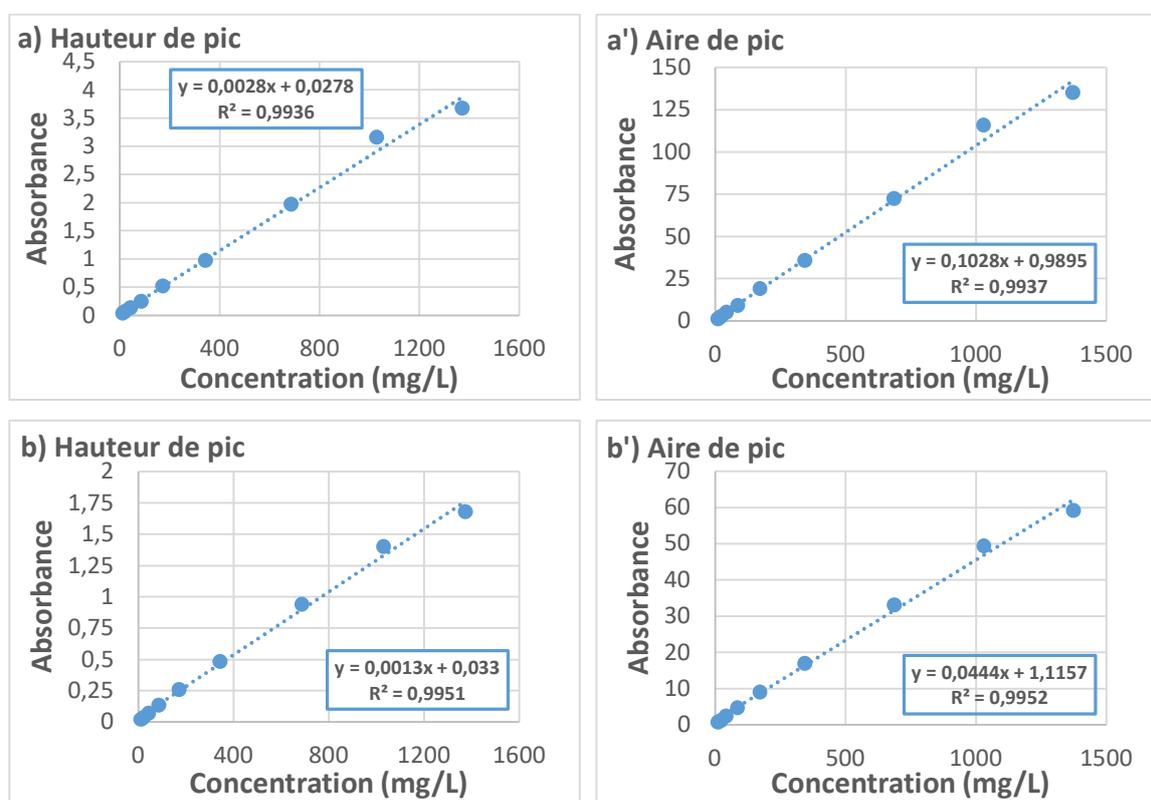


Figure 64. Courbes d'étalonnage de l'absorbance des tensioactifs A ((a) et (a')), et B ((b) et (b')) à pH 2 respectivement aux longueurs d'onde de 282 et 276 nm.

Les courbes d'étalonnage des deux tensioactifs présentent de bons coefficients de corrélation ($R^2 > 0,99$). La spectrophotométrie UV-visible est donc adaptée pour déterminer la concentration en tensioactif résiduel en solution après adsorption de celui-ci sur les granulats. Par la suite, nous

avons choisi de déterminer les concentrations en tensioactif à partir des moyennes obtenues avec les deux modes de calcul (hauteur et aire de pic), puisque ceux-ci donnent les mêmes résultats.

1.2.2. Isothermes d'adsorption par spectrophotométrie UV-visible

Les mesures d'absorbance sur les échantillons de phases aqueuses, à différentes concentrations initiales et après contact avec les granulats, permettent d'obtenir les concentrations finales à partir des courbes d'étalonnage de la Figure 64. La détermination des quantités adsorbées est faite en déduisant des concentrations initiales les concentrations finales des échantillons. La Figure 65 présente les isothermes d'adsorption des tensioactifs A et B sur la diorite, le granite et la silice.

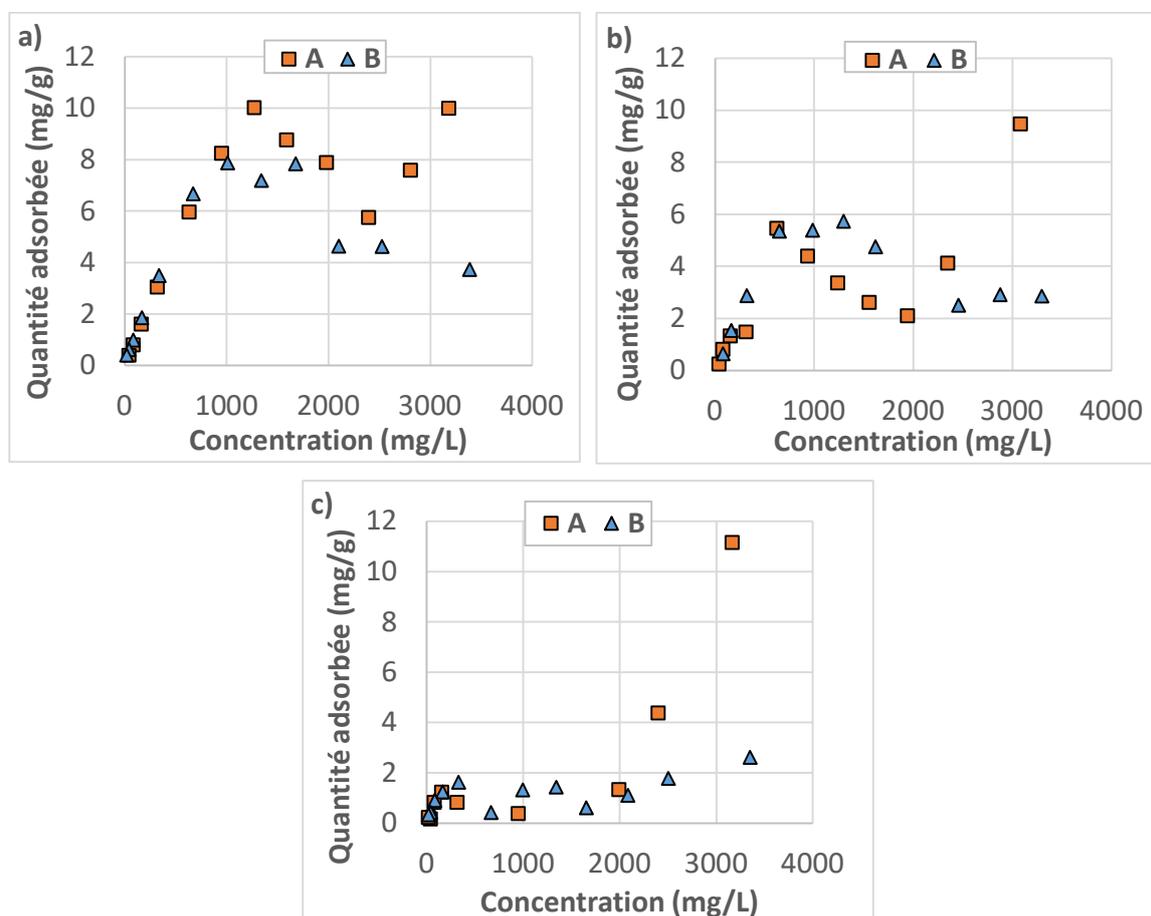


Figure 65. Isothermes d'adsorption par mesure d'absorbance des tensioactifs A et B sur (a) la diorite, (b) le granite et (c) la silice à pH 2.

Il apparaît à travers la Figure 65 que les deux tensioactifs s'adsorbent différemment selon la nature du granulat et celle du tensioactif. Du point de vue de la nature des surfactants, les quantités

adsorbées aux faibles concentrations sont identiques et le tensioactif A s'adsorbe plus que le tensioactif B aux fortes concentrations. La quantité adsorbée est plus importante avec la diorite que le granite, et celle adsorbée avec le granite est plus importante que la silice. Ces différences dans les quantités d'adsorption peuvent s'expliquer par la surface spécifique des granulats (cf. Tableau 4). En effet, l'ordre de croissance des surfaces spécifiques évolue dans le même sens que celui de la quantité adsorbée. Plus la surface spécifique est importante, plus la quantité adsorbée l'est également. Cette hypothèse a été vérifiée en soumettant à l'essai d'adsorption des échantillons d'une même nature de granulat, à savoir de silice, mais de granulométrie différente, donc de surface spécifique non identique (cf. Figure 66).

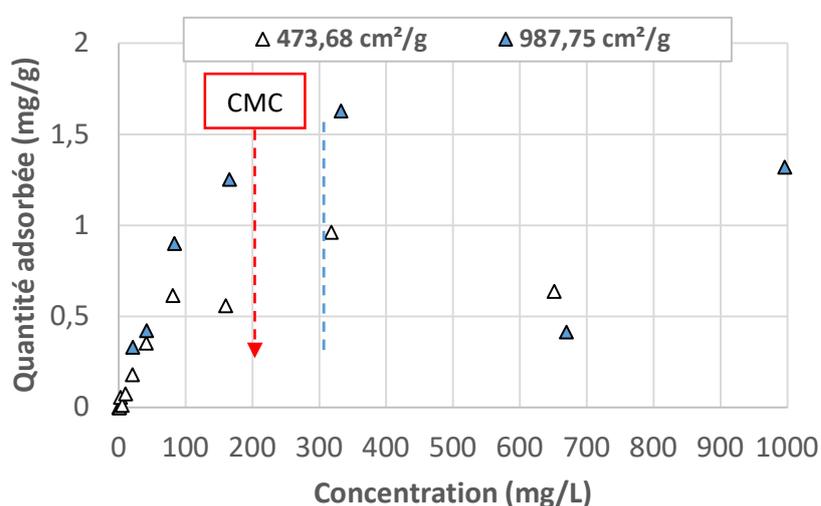


Figure 66. Isothermes d'adsorption par mesure d'absorbance du tensioactif B sur la silice selon la surface spécifique.

Aux faibles concentrations de tensioactif, les quantités adsorbées sur les deux échantillons de granulat sont quasi identiques. Lorsque la concentration augmente, nous constatons que la quantité adsorbée est la plus élevée avec l'échantillon de silice ayant la surface spécifique la plus grande. Les sites d'attraction des tensioactifs se saturent plus rapidement pour l'échantillon de faible surface spécifique, conduisant à un premier palier sur la courbe isotherme correspondant à celle de la concentration en hémimicelle selon le modèle à deux étapes (cf. 3.3.2.2.1), tandis que le phénomène se poursuit avec une surface spécifique plus grande sans palier d'hémimicelle. Dans les deux cas, à l'atteinte de la concentration de 300 mg/L, nous observons un palier ou une chute

de la quantité adsorbée. Cette concentration est très proche de la CMC déterminée par la méthode de la goutte pendante (cf. Figure 46).

1.3. Evaluation de l'adsorption des tensioactifs sur substrats par mesure de COT (Carbone Organique Total) en voie liquide

L'adsorption des tensioactifs sur la diorite et le granite a été évaluée par mesure du carbone organique total dans les échantillons de phases aqueuses après contact avec les granulats. Un étalonnage préalable des tensioactifs a été réalisé à cet effet.

1.3.1. Etalonnage des phases aqueuses de tensioactifs

Les courbes d'étalonnage des tensioactifs pour la détermination du COT par voie liquide sont indiquées dans la Figure 67.

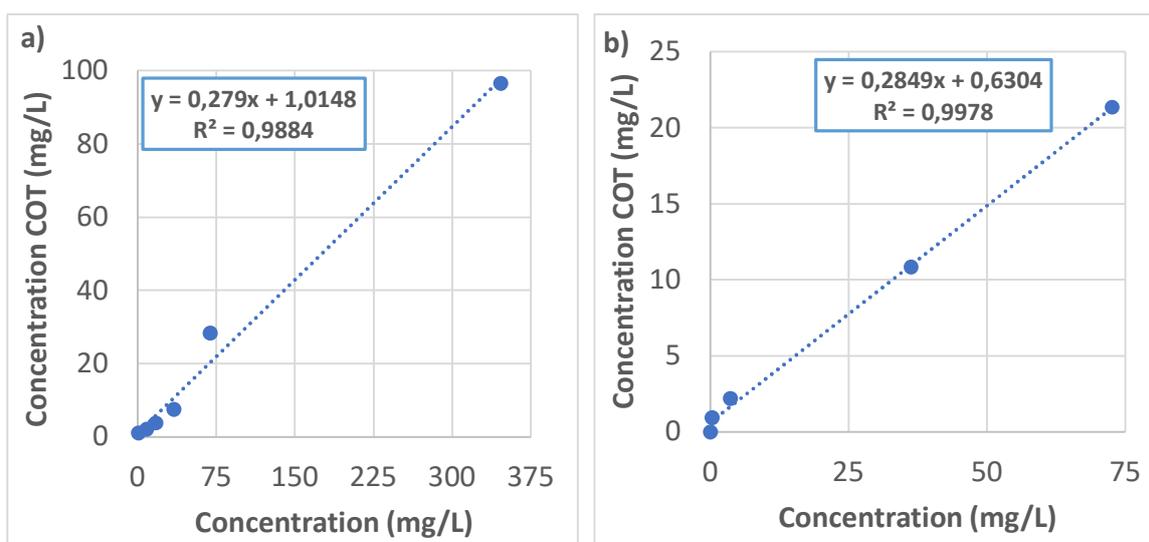


Figure 67. Courbes d'étalonnage des tensioactifs A (a) et B (b) à pH 2 en COT liquide.

Ces courbes présentent de bons coefficients de corrélation ($R^2 > 0,95$), indiquant que cette méthode est bien adaptée pour la détermination des concentrations résiduelles en tensioactif des milieux réactionnels.

1.3.2. Isothermes d'adsorption par la méthode COT - voie liquide

La détermination de la quantité de tensioactifs adsorbée par la mesure de Carbone Organique Total (COT) en voie liquide permet d'évaluer la concentration résiduelle des surfactants après la mise en contact avec les fines granulaires. Les isothermes d'adsorption sur la diorite et le granite, suivant la méthode d'évaluation du COT par voie liquide, sont présentées sur la Figure 68.

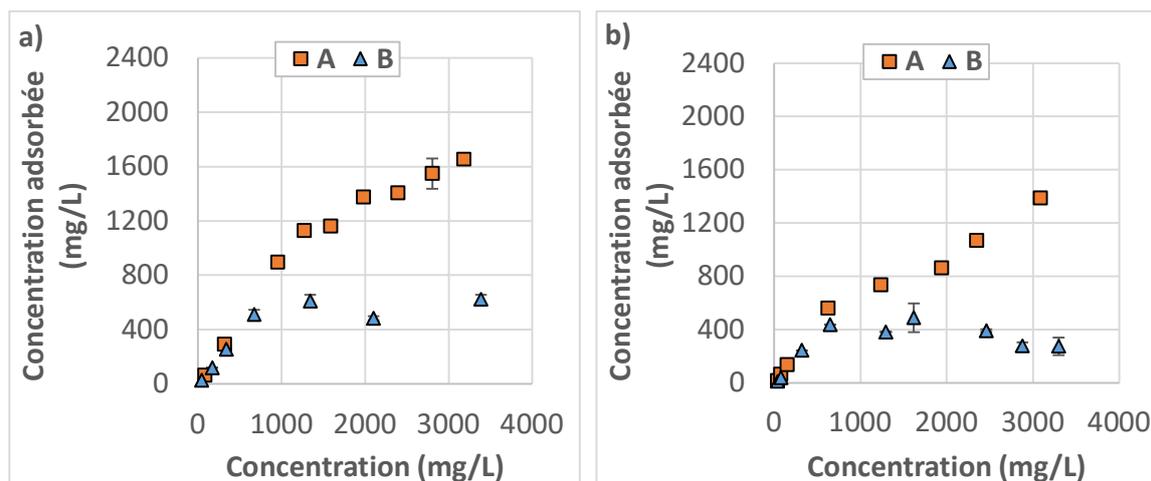


Figure 68. Isothermes d'adsorption des tensioactifs A et B sur la diorite (a) et le granite (b) par mesure du COT.

Nous pouvons observer une différence dans la concentration adsorbée suivant la nature du substrat et du tensioactif. Pour les deux types de granulat, le tensioactif A s'adsorbe beaucoup plus que le tensioactif B lorsque la concentration initiale augmente. Ce constat, qui était pressenti mais moins visible par spectrophotométrie UV-visible, semble se confirmer et indique une plus grande tendance du tensioactif A à s'adsorber que le tensioactif B. Cela s'explique par l'importance de la charge de la tête polaire des tensioactifs. D'après les résultats des essais de potentiel zêta, à pH 2, le tensioactif A manifeste une charge d'environ +102,5 mV alors que le tensioactif B a une charge de +70,5 mV. Plus la charge de la tête polaire est importante, plus elle induit une plus forte attraction avec les charges négatives des surfaces minérales et une plus grande propension à s'adsorber [116].

La méthode par mesure de COT liquide confirme également que la quantité de tensioactif adsorbée est plus importante avec la diorite qu'avec le granite à cause de l'effet de la surface spécifique évoqué plus haut.

1.4. Evaluation de l'adsorption des tensioactifs sur substrats par mesure du COT solide

La détermination de la quantité de tensioactifs adsorbée par la mesure de COT en voie solide consiste à évaluer la proportion de Carbone Organique Total par masse de fines granulaires après leur mise en contact avec les phases aqueuses à différentes concentrations de surfactant. Il s'agit d'une méthode d'évaluation plus directe qui est effectuée sur les fines. Les isothermes d'adsorption par la méthode du COT solide sont illustrées dans les graphiques de la Figure 69.

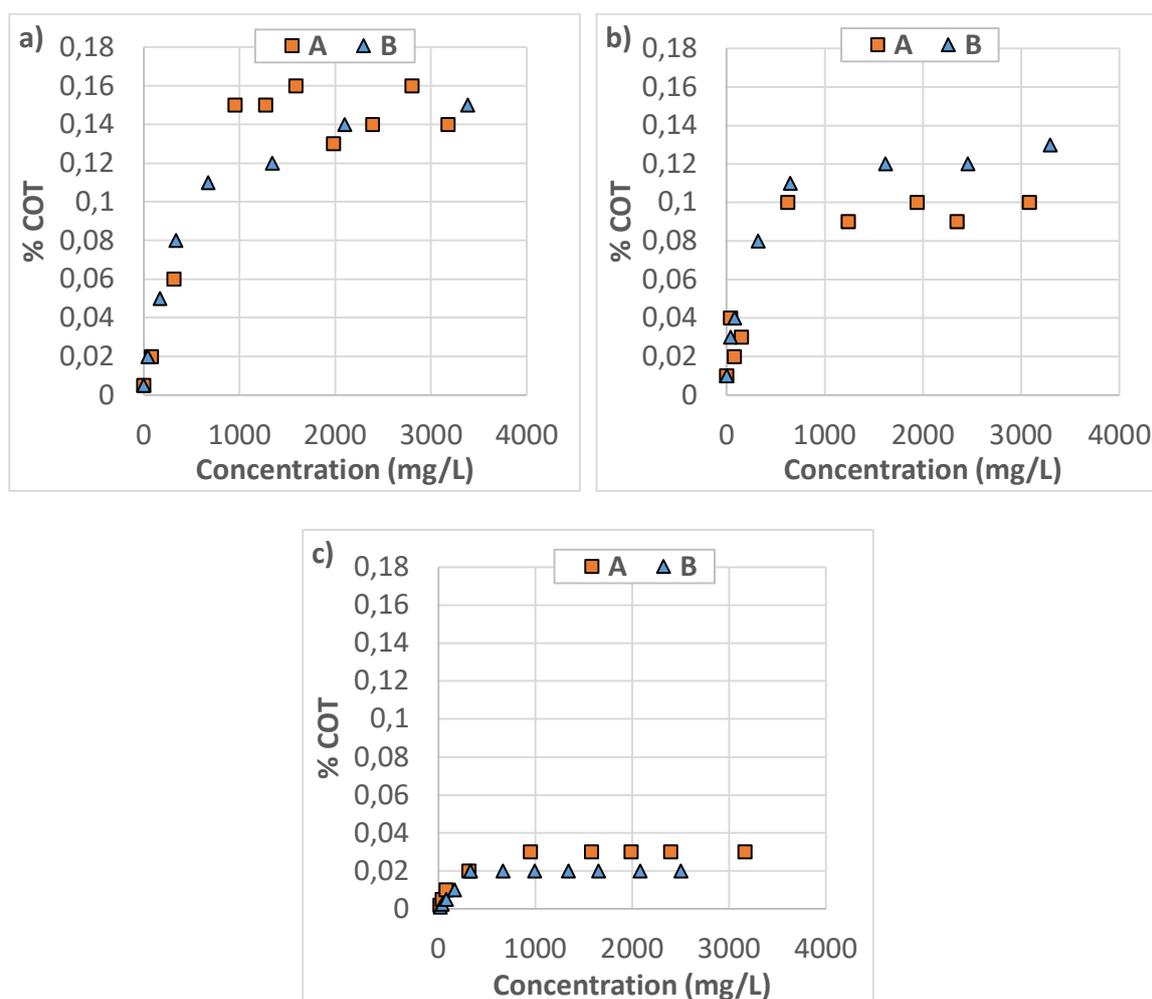


Figure 69. Isothermes d'adsorption des tensioactifs A et B sur la diorite (a), le granite (b) et la silice (c) par mesure du COT solide.

Ces graphiques montrent une croissance du pourcentage de COT avec l'augmentation de la concentration en tensioactif. Au-delà d'une certaine concentration en tensioactif, la proportion de COT dans les granulates reste quasiment constante, malgré l'augmentation de la concentration. Les

courbes forment un plateau, montrant qu'il ne se produit plus d'adsorption, ou du moins que celle-ci se fait très faiblement. Cette concentration seuil varie en fonction de la nature du substrat. Pour la diorite, elle est autour de 1000 mg/L pour le tensioactif A et autour de 600 mg/L pour le tensioactif B. Pour le granite, elle stagne autour de 600 mg/L avec les deux natures de tensioactif. Enfin pour la silice, elle se situe vers 1000 mg/L pour le tensioactif A et vers 300 mg/L pour le tensioactif B.

A la saturation des surfaces, il est noté un pourcentage de COT plus élevé sur la diorite que sur le granite pour les deux natures de tensioactif. La saturation de surface par les tensioactifs se fait plus rapidement avec le granite que la diorite. Ce résultat est en accord avec ceux trouvés en appliquant les deux précédentes méthodes (UV-visible et COT liquide). En revanche, à l'échelle du même substrat, la différence de pourcentage du COT solide entre les deux tensioactifs est moins marquée que dans le cas du COT liquide pour la diorite et le granite. Au niveau du granite, il est même observé un pourcentage de COT plus faible dans le cas du tensioactif A par rapport au tensioactif B. Nous pensons que cela n'est pas en contradiction avec le résultat trouvé dans le cas de la méthode du COT liquide. En effet, dans le premier cas, il s'agit d'une évaluation en concentration alors que dans le second, il s'agit d'un rapport entre la masse de carbone et la masse de minéral. Ce rapport peut être influencé par la structure moléculaire des tensioactifs. Le tensioactif B présente une chaîne hydrocarbonée plus longue que le tensioactif A.

1.5. Confrontation des résultats d'adsorption avec le recouvrement théorique de tensioactifs sur les granulats

Les résultats obtenus en spectrophotométrie UV-visible et COT nous permettent de conclure sur une adsorption relative des tensioactifs sur les granulats. Sur un plan théorique et sur la base des conditions expérimentales des essais d'absorbance, la surface de recouvrement des granulats par les tensioactifs est calculable. Il suffit de tenir compte de la masse minérale (10 g), du volume de phase aqueuse (100 mL), de la concentration en tensioactif dans la phase aqueuse, de la masse molaire du tensioactif (cf. Tableau 10) et de la surface spécifique des granulats (cf. Tableau 4). Avec l'équation de Gibbs (cf. Equation 11) et la pente avant la CMC (cf. Figure 46), nous pouvons estimer l'aire qu'occupe réellement les tensioactifs sur nos fillers (cf. Tableau 17). Pour ce faire, nous partons de l'hypothèse que le tensioactif forme une monocouche sur le granulat.

Tableau 17. Recouvrement théorique des granulats par les tensioactifs.

	Surface développée par les granulats (Å ²)	Nombre maximal de molécules de tensioactif sur les granulats	Surface réellement occupée par un tensioactif sur les granulats (Å ²)
Granite	9,5 10 ²⁰	A	2,7 10 ¹⁹
		B	2,9 10 ¹⁹
Diorite	1,3 10 ²¹	A	3,6 10 ¹⁹
		B	3,9 10 ¹⁹

Au vu de l'écart entre la surface développée par les granulats et celle occupée par les tensioactifs, nous pouvons conclure que les granulats sont en théorie recouverts par une monocouche de tensioactifs. Les molécules qui ne sont pas adsorbées pourraient soit s'auto-agréger sous forme de micelles, soit s'associer avec celles en surface pour créer des structures bicouches ou d'agrégats sphériques. Les résultats montrent le fait que le tensioactif A occupe une surface plus importante, ce qui suggérerait une adsorption plus importante. Ceci est en accord avec les résultats trouvés en spectrophotométrie UV-visible et COT. Toutefois, les calculs mettent également en évidence le fait que la surface occupée ne dépend pas du granulat considéré (nature minéralogique, surface spécifique), ce qui ne correspond probablement pas à la réalité. En effet, bien qu'ils prouvent l'écart d'adsorption suivant la nature de l'émulsifiant, ils ne permettent pas de considérer les interactions physico-chimiques entre les molécules et le filler, ni les éventuels défauts de surface rencontrés sur le substrat.

2. PHENOMENE DE RUPTURE DE L'EMULSION SUR SUBSTRATS

Le phénomène de rupture des émulsions au contact des substrats minéraux dépend de plusieurs paramètres qui ont été décrits dans la littérature. La nature du granulat, sa taille et sa texture, la formulation de l'émulsion ont, entre autres, été des aspects largement traités. L'objectif ici est de contribuer à la description des mécanismes en considérant d'autres aspects moins abordés, en l'occurrence l'influence d'un agent destabilisateur telle que la soude sur la cinétique de rupture de l'émulsion au contact de substrat. Préalablement, les résultats de réactivité des matériaux face à l'attaque acide seront décrits.

2.1. Réactivité chimique des matériaux granulaires

La Figure 70 présente les courbes de remontée de pH de fillers de différentes natures pétrographiques ainsi que celle des fractions 0/2 des granulats de diorite, granite et agrégats, en comparaison avec les fillers respectifs de ces deux premières natures minérales.

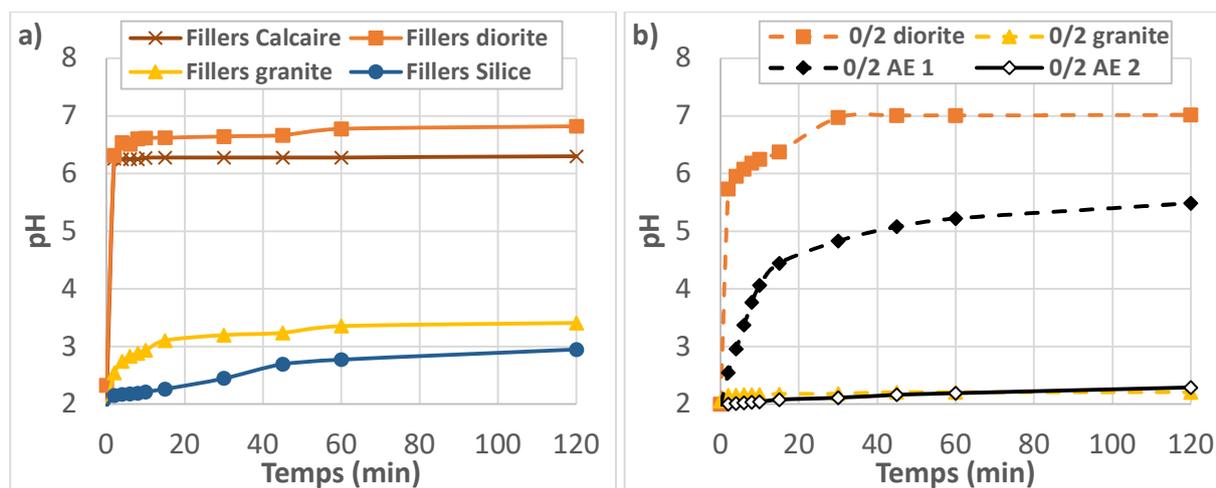


Figure 70. Réactivité à l'attaque acide des fillers (a) et des granulats de diorite, de granite et d'AE avant extraction (b).

Les fillers de diorite et de calcaire sont très réactifs : la remontée de pH est quasi instantanée dès leur introduction dans l'eau acidifiée. Le pH se stabilise rapidement pour le calcaire entre 6 et 7, tandis qu'elle évolue vers 7 pour la diorite. Ces résultats sont conformes à ceux de la littérature sur ces mêmes natures minéralogiques [105–107]. En revanche, les fillers de granite et de silice sont très peu réactifs, avec des pH, après 2 h de contact dans la solution acide, qui sont inférieurs respectivement à 4 et 3. La fraction 0/2 de diorite présente, après 2 h de contact avec l'acide, une réactivité quasi identique à celle des fillers correspondants, bien que sa progression soit relativement plus faible au départ. L'AE1 a une réactivité intermédiaire avec un pH situé entre 5 et 6. Cela s'explique par la présence de composés basiques tels que le CaO en proportion non négligeable. Quant aux fractions 0/2 de granite et d'AE2, ils ne sont pas réactifs, vu que le pH de la solution est maintenu à une valeur proche de 2 à la fin de l'essai, comme constaté dans la Figure 70b. Cette non-réactivité de la fraction 0/2 de granite est liée, d'une part, au fait qu'il s'agit d'un granulat de type acide, et d'autre part, à sa faible surface spécifique par rapport aux fillers de

granite. L'origine granitique des AE2 (cf. Tableau 6) et leur recouvrement en liant bitumineux contribuent à les rendre non réactifs à l'acide.

2.2. Rupture de l'émulsion au contact de différentes natures pétrographiques de filler

A l'instar de l'essai normalisé IREC, la mise en contact des émulsions formulées avec des fillers qui diffèrent par leur nature pétrographique et leur taille a permis de déterminer les masses respectives nécessaires pour entraîner la rupture de 100 g d'émulsion. Un exemple de résultat, cas de l'émulsion avec tensioactif A à 0,9 %, suivant la taille du filler, est présenté dans la Figure 71. Le graphique montre que plus la taille des particules est grande, plus l'indice de rupture de l'émulsion augmente, quelle que soit la nature pétrographique du filler. Mis en parallèle avec la surface spécifique des minéraux, ce résultat est en cohérence avec les travaux de Ziyani *et al.* [106].

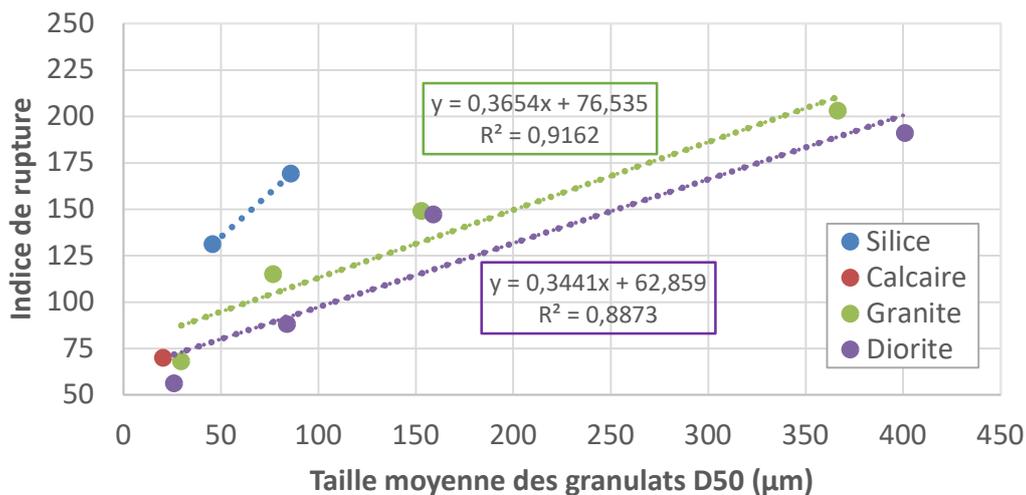


Figure 71. Indice de rupture en fonction de la taille du minéral. Cas de l'émulsion avec tensioactif A à la teneur de 0,9 %.

En considérant les trois natures de substrat que sont la diorite, le granite et la silice qui ont de fortes teneurs en SiO₂ chacun ([SiO₂] > 40 %) et qui ne subissent pas l'action de dissolution en milieu acide comme le calcaire, la Figure 72 indique l'évolution de l'indice de rupture en fonction de ce composé dans le substrat. Elle montre une très forte corrélation entre la teneur en SiO₂ et l'indice de rupture pour des tailles différentes de granulat. La masse nécessaire à la rupture du minéral croît

lorsque sa teneur en SiO_2 est élevée. Cette observation est en accord avec la littérature, notamment les travaux de Ziyani *et al.* [106].

Ce graphique met également en évidence la corrélation entre la quantité surfacique globale de SiO_2 dans le minéral avec la rupture de l'émulsion. Nous constatons que pour les plus grosses tailles de particule, donc avec des quantités surfaciques en SiO_2 plus faibles, l'indice de rupture est plus élevé pour chaque nature pétrographique. Ce résultat permettra de mieux appréhender l'influence de l'ajout de soude sur la rupture de l'émulsion, telle qu'elle sera décrite au paragraphe 2.4.

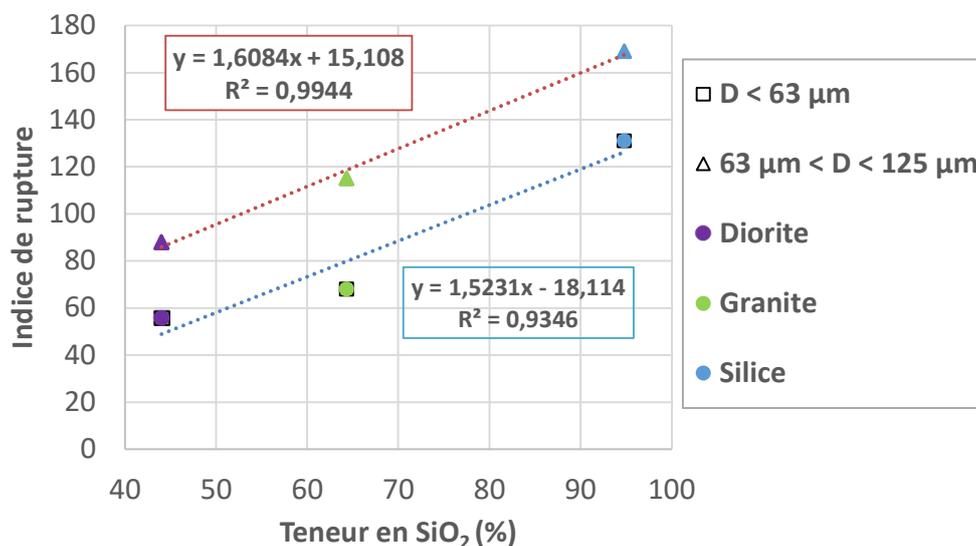


Figure 72. Indice de rupture en fonction de la teneur en SiO_2 du minéral. Cas de l'émulsion avec tensioactif A à la teneur de 0,9 %

L'indice de rupture a également été déterminé en fonction de la nature et de la teneur en émulsifiant, comme le montre la Figure 73. Les résultats pour trois émulsions sont présentés afin d'éviter le chevauchement des histogrammes.

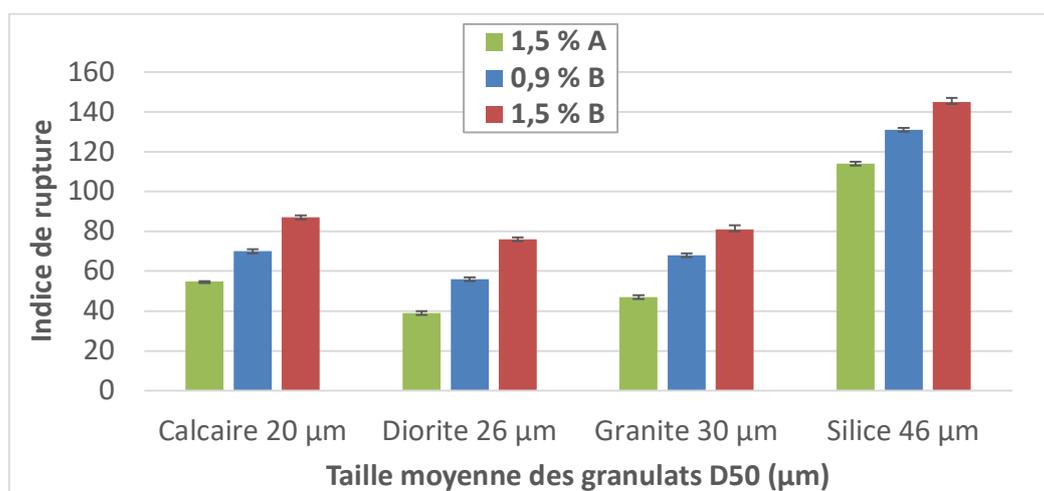


Figure 73. Indice de rupture en fonction de la nature et la teneur en émulsifiant. Exemples de résultats avec les émulsions 1,5 % A, 0,9 % B et 1,5 % B.

Nous remarquons que pour une nature de substrat donnée, la rupture de l'émulsion est plus rapide avec l'émulsifiant A qu'avec l'émulsifiant B, quelle que soit la teneur. Cette tendance peut s'expliquer par la composition chimique de chaque tensioactif : A est celui qui possède une tête hydrophile à forte polarité (plus grande HLB), et plus la polarité de la tête hydrophile est grande, moins le tensioactif forme des micelles [59]. Par conséquent, cet émulsifiant dispose de plus de molécules libres dans l'émulsion que dans le cas de l'émulsifiant B. Ainsi, l'adsorption des tensioactifs rend la surface plus rapidement hydrophobe avec l'émulsifiant A qu'avec B, ceci est favorable à la rupture de l'émulsion.

De plus, les résultats montrent que pour une même nature d'émulsifiant, la rupture de l'émulsion est plus lente lorsque la teneur en émulsifiant augmente. Ce constat, en cohérence avec les résultats d'indice de rupture conventionnel sur la silice de référence (cf. Tableau 11) et la littérature, est dû à l'effet, d'une part, de l'augmentation des répulsions électrostatiques et, d'autre part, à la formation de la double couche de tensioactifs à la surface des granulats qui retarde la rupture de l'émulsion [117,121].

2.3. Influence de la température sur la rupture de l'émulsion au contact de fines siliceuses

L'effet de la température de l'émulsion sur la rupture a été évalué. La littérature traite de ce sujet, toutefois il s'agissait ici de déterminer l'incidence de la température sur la rupture vis-à-vis de la

teneur en émulsifiant. L'ordre de rupture en fonction de la teneur est-il maintenu ou non avec la variation de température ?

Les résultats sont illustrés dans la Figure 74. Ils démontrent une diminution de l'indice de rupture avec l'augmentation de la température de l'émulsion. Cette décroissance est valable quelle que soit la teneur en émulsifiant. De même, l'ordre de rupture est conservé sur toute la gamme de températures testées. L'augmentation de la température, en plus de favoriser l'agitation thermique et l'évaporation de la phase aqueuse, est également propice à la dissolution des tensioactifs dans la phase aqueuse et à l'abaissement de la tension superficielle des gouttelettes de bitume. Tous ces facteurs conjugués favoriseront une plus grande célérité du phénomène de floculation et d'hétérofloculation des gouttelettes sur le minéral.

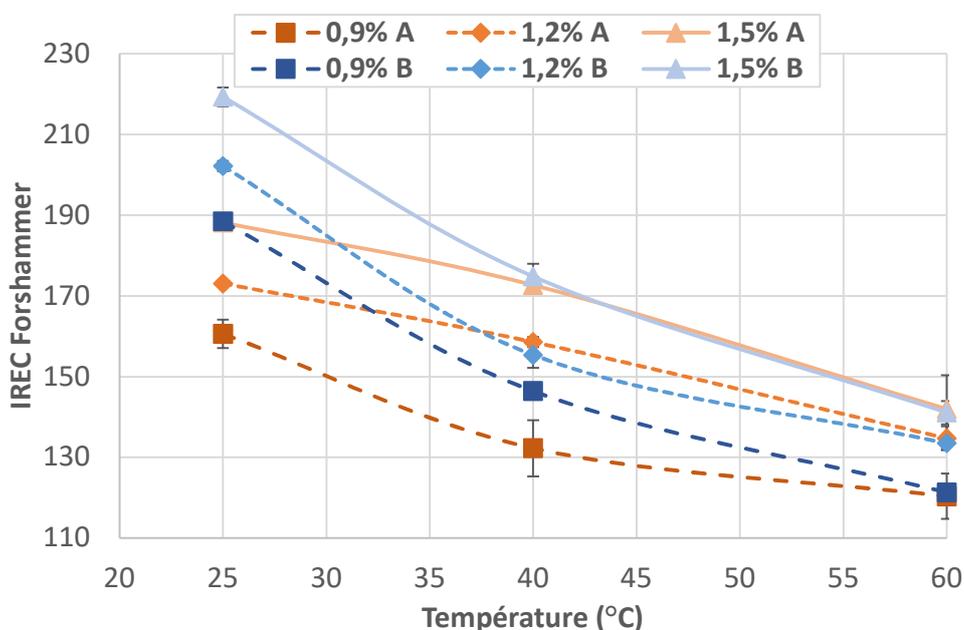


Figure 74. Variation de l'indice de rupture en fonction de la température de l'émulsion.

Avec l'augmentation de la température, l'effet de la nature de l'émulsifiant sur la rupture diminue et la rupture n'est fonction que de la teneur. A la température de 60 °C, à teneur en émulsifiant identique, l'indice de rupture est pratiquement le même pour les deux natures de tensioactif. La température fait baisser les tensions de surface des gouttelettes ainsi que les barrières interfaciales, ce qui fait accélérer la floculation et l'hétérofloculation.

2.4. Influence de l'ajout de soude sur la rupture de l'émulsion au contact de fines siliceuses

L'influence de l'ajout d'un agent destabilisateur sur la rupture de l'émulsion au contact du minéral a été évalué en ajoutant une solution de soude à différentes concentrations (0 à 1 mol/L) dans l'émulsion avant la mise en contact des fines siliceuses. Les résultats de l'essai sont présentés dans la Figure 75.

L'essai a été conduit sur deux émulsions différentes par la nature de l'émulsifiant (A et B) à teneur identique. Dans les deux cas, il a été constaté une augmentation de l'indice de rupture avec l'augmentation de la concentration de soude ajoutée. Ce résultat semble en contradiction avec les travaux de Boucard [130] sur la base desquels la rupture devrait être plus rapide avec l'ajout de soude. L'augmentation de l'indice de rupture est plus faible pour l'émulsifiant A (IREC variant de 161 à 182) que pour l'émulsifiant B (IREC variant de 230 à 320) en passant d'une concentration de soude de 0,2 à 1 mol/L. Cette hausse de la masse de fines pour atteindre la rupture, à mesure que la quantité de soude versée est importante, peut s'expliquer par la réduction de la surface de SiO₂ des minéraux. En effet, l'apport de soude entraîne une augmentation progressive du pH de l'émulsion, de 2,8 à environ 11 avec l'ajout de solution de concentration 0,2 mol/L, et à environ 13 à 1 mol/L de soude. En milieu basique, la silice se dissout suivant une réaction dite alcali-silice [200]. L'accroissement de la concentration en soude provoque une augmentation des surfaces attaquées, donc une réduction de la surface de contact du SiO₂ avec l'émulsion, nécessitant ainsi une demande plus grande en minéraux siliceux pour la rupture.

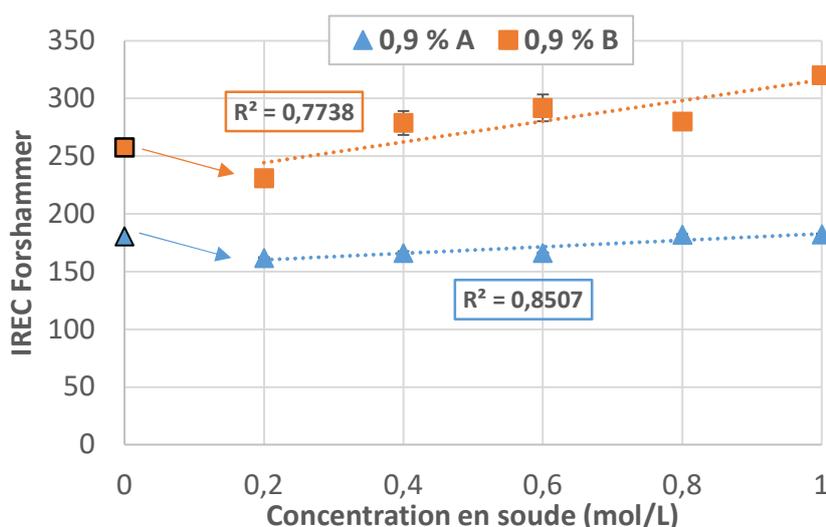


Figure 75. Variation de l'indice de rupture en fonction de la quantité de soude ajoutée.

L'ajout de soude provoque dans le même temps une remontée de pH qui accélère la rupture. C'est ce qui explique la baisse de l'indice de rupture lorsque l'on passe d'une solution sans soude (0 mol/L) à une solution de 0,2 mol/L pour l'émulsion 0,9 % B. Par la suite, l'indice de rupture remonte du fait de l'effet de la réaction alcali-silice.

La solubilité de la silice dans l'eau est fonction du pH et de la température. Elle croît lorsque la température augmente ou quand le pH est basique (cf. Figure 76) [201,205,206].

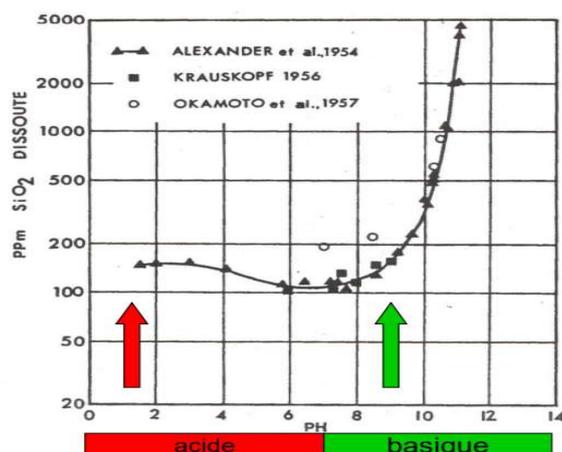


Figure 76. Dissolution de la silice en milieu aqueux en fonction du pH [205–207].

Il est même rapporté que la cinétique de dissolution peut s'étendre sur un temps plus ou moins long, allant jusqu'à des jours avant d'atteindre l'équilibre [201,208]. Le temps de mise en équilibre dépend du ratio massique solide-liquide et de la forme de la silice.

3. RHEOLOGIE DES EMULSIONS ET MELANGES EMULSION-FILLER

Dans cette partie, les résultats des interactions des émulsions avec les granulats seront présentés à travers le comportement à l'écoulement des mélanges filler-émulsion sous l'action de sollicitation (cisaillement). L'influence de la nature et la teneur en émulsifiant sera mise en lumière ainsi que l'effet du ratio massique filler-émulsion sur les comportements rhéologiques. Les résultats de viscosité des émulsions seules seront d'abord décrits, puis ceux relatifs aux mélanges filler-émulsion seront détaillés. Auparavant, les résultats de granulométrie des émulsions sont analysés car cette caractéristique joue un rôle important dans le comportement rhéologique.

3.1. Influence de la nature et la teneur en émulsifiant sur la granulométrie des émulsions

La Figure 77 illustre l'allure des courbes granulométriques et la Figure 78 indique l'évolution du diamètre moyen en fonction de la nature et la teneur en émulsifiant, à un temps de stockage des émulsions de 7 jours.

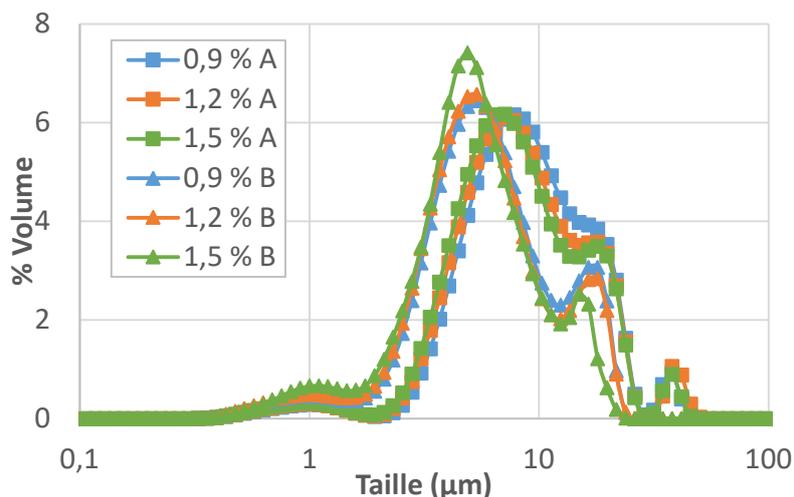


Figure 77. Distributions granulométriques des émulsions de l'étude.

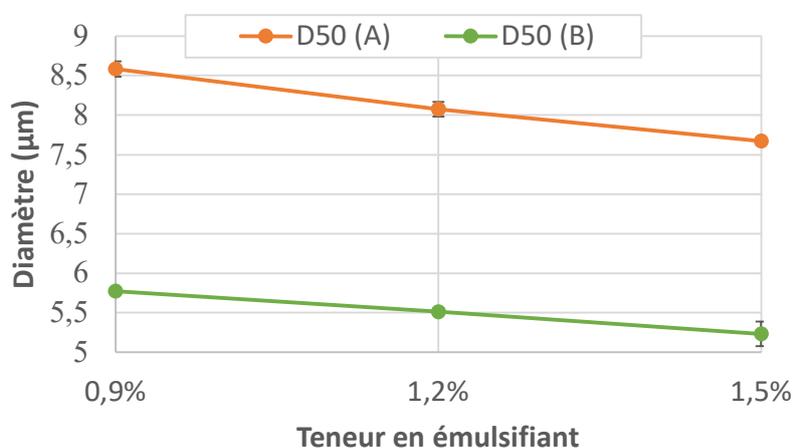


Figure 78. Diamètres moyens des gouttelettes de bitume des émulsions.

Les émulsions ont des écarts-types de granulométrie qui sont situés entre 0,27 et 0,29. Ces valeurs sont dans la plage d'écart-type des émulsions fabriquées au laboratoire qui sont compris entre 0,15 et 0,4 [56]. La distribution granulométrique est influencée par la nature et la teneur en émulsifiant. A teneur identique, l'émulsion est plus fine avec l'émulsifiant B qu'avec l'émulsifiant A. Le

tensioactif B a une chaîne hydrocarbonée plus longue. Cela lui confère une plus grande affinité hydrophobe qui conduit à une concentration de micelles plus importante. La solubilisation de la phase dispersée s'opère dans ces micelles, favorisant ainsi une plus petite distribution en taille des gouttelettes de bitume qui se répartissent dans un nombre plus important de micelles, comparativement au tensioactif A. Ce constat est en accord avec le type de solubilisation indiqué par de nombreux auteurs dont Shinoda [209] en ce qui concerne des additifs non polaires tels que les hydrocarbures (bitume) dans des solutions de surfactant. Cette diminution de la taille des globules par l'augmentation de la teneur en tensioactif a également été rapportée par Mercado [210].

3.2. Viscosité des émulsions

Les résultats des mesures de viscosité des émulsions effectuées à 25 °C sont regroupés dans le graphique de la Figure 79. Les essais ont été réalisés 7 jours après production pour chaque émulsion.

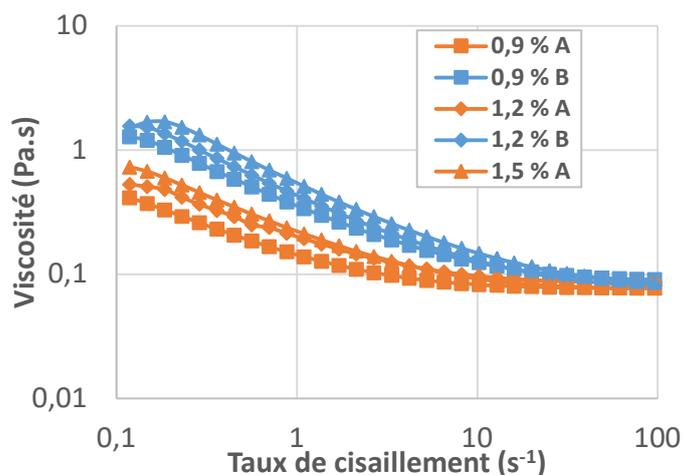


Figure 79. Viscosité à 25 °C des émulsions de bitume après 7 jours de conservation.

Les émulsions présentent toutes un comportement rhéofluidifiant tendant vers le newtonien aux forts taux de cisaillement. Cela est en accord avec la littérature pour des émulsions avec des teneurs en liant inférieures à 75 % [210,211]. Aux faibles taux de cisaillement, la viscosité est d'autant plus élevée que la teneur en émulsifiant l'est. En plus de l'effet de la granulométrie des gouttelettes, s'ajoute celui des interactions entre micelles libres dans la phase aqueuse qui augmentent les frictions entre gouttelettes de bitume lorsque le teneur en émulsifiant s'accroît. Aux forts taux de

cisaillement, les viscosités sont quasi identiques. La force de cisaillement a pour effet de vaincre les interactions en provoquant un alignement des globules de bitume dans le sens de l'écoulement et le comportement de l'émulsion est alors gouverné par celui de la phase aqueuse.

Enfin, les émulsions à base d'émulsifiant A présentent des viscosités plus faibles que celles à base d'émulsifiant B. Cette différence provient de la nature chimique des tensioactifs, plus spécifiquement de la longueur de chaîne hydrocarbonée. En effet, Sulek et Wasilewski [212] ont mis en évidence dans leurs travaux que l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle entraîne une plus grande viscosité du système par rapport aux chaînes plus courtes. Les résultats de viscosité et de granulométrie laser sont en phase : les émulsions plus visqueuses (avec l'émulsifiant B) sont les plus fines, et donc les plus stables, suivant les résultats d'indice IREC conventionnel (cf. Tableau 11).

3.3. Viscosité des mélanges émulsion-filler

3.3.1. Influence de la nature pétrographique des fillers

L'influence de la nature pétrographique sur la viscosité des mélanges émulsion-filler a été considérée avec les émulsions de l'étude et différents ratios massiques filler-émulsion. Les fillers analysés (diamètre < 63 μm) sont le calcaire, la diorite, le granite et la silice. L'ajout de filler à l'émulsion entraîne une augmentation de la viscosité du mélange par rapport à celle de l'émulsion sur l'ensemble de la gamme de taux de cisaillement. Avec le calcaire, une viscosité plus faible du mélange est observée aux faibles taux de cisaillement.

Nous présentons ici les résultats (cf. Figure 80) avec l'émulsion 0,9 % B et un ratio filler-émulsion de 20 % en masse pour les quatre natures pétrographiques. Les tendances sont les mêmes pour toutes les émulsions au même ratio, du point de vue de l'augmentation de la viscosité.

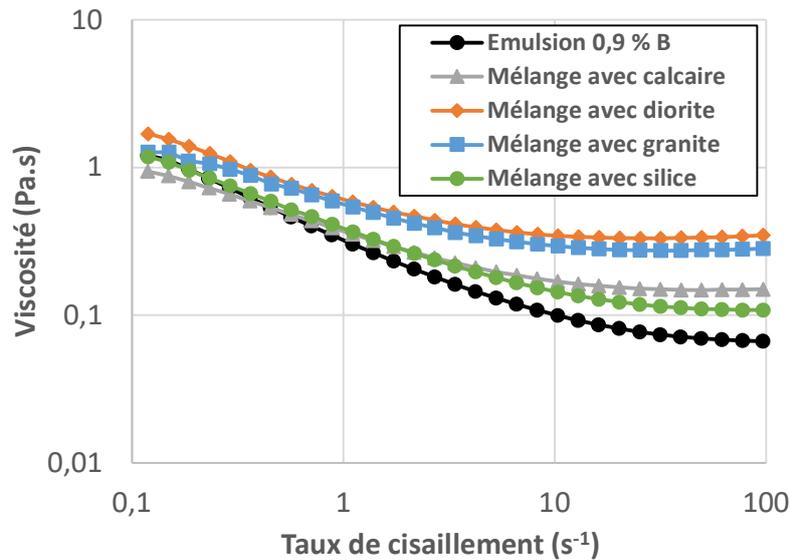


Figure 80. Viscosité des mélanges avec l'émulsion 0,9 % B en fonction de la nature du filler pour un ratio filler-émulsion de 20 % en masse.

Le graphique de la Figure 80 montre que les mélanges émulsion-filler au ratio de 20 % en masse ont un comportement rhéofluidifiant caractéristique de celui de l'émulsion. Leur viscosité est influencée par la nature pétrographique du filler : en effet, les mélanges avec les fillers chimiquement homogènes (calcaire et silice) ont une viscosité plus faible que celle des mélanges constitués de fillers hétérogènes (diorite et granite). Les interactions de l'émulsion avec les fillers de diorite et de granite sont plus fortes à cause de leur surface spécifique plus élevée. Cet effet de la surface spécifique en lien avec la viscosité des mélanges a été mis en évidence en utilisant la silice qui est chimiquement non réactive (cf. Figure 81). Nous avons utilisé deux types de filler siliceux qui diffèrent par leur diamètre moyen.

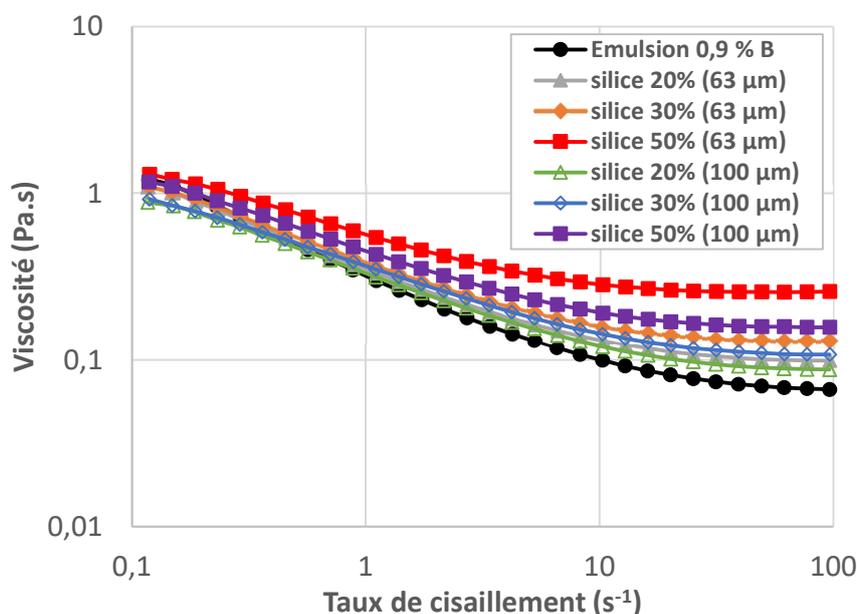


Figure 81. Viscosité des mélanges filler-émulsion pour des fillers de silice de diamètres moyens de 63 et 100 µm avec l'émulsion 0,9 % B.

La viscosité du mélange est d'autant plus élevée que le diamètre moyen est petit, donc lorsque la surface spécifique est grande. L'augmentation de la surface spécifique conduit à une plus forte interaction entre l'émulsion et les fillers (adsorption des tensioactifs, absorption de phase aqueuse à l'intérieur des agglomérats de fines [87], entraînant une viscosité du mélange plus importante).

3.3.2. Influence du ratio filler-émulsion

Le résultat sur l'influence du ratio est présenté pour le cas de l'émulsion 1,2 % B avec le filler de granite (cf. Figure 82). La Figure 81 illustre également l'influence du ratio dans le cas de la silice et de l'émulsion 0,9 % B. Dans les deux configurations, les courbes de viscosité des mélanges révèlent un comportement rhéofluidifiant pour un ratio inférieur ou égal à 30 %. Au-delà de 30 %, le mélange émulsion-filler granite a un comportement variable en fonction du taux de cisaillement : rhéofluidifiant aux faibles taux et rhéoépaississant aux forts taux.

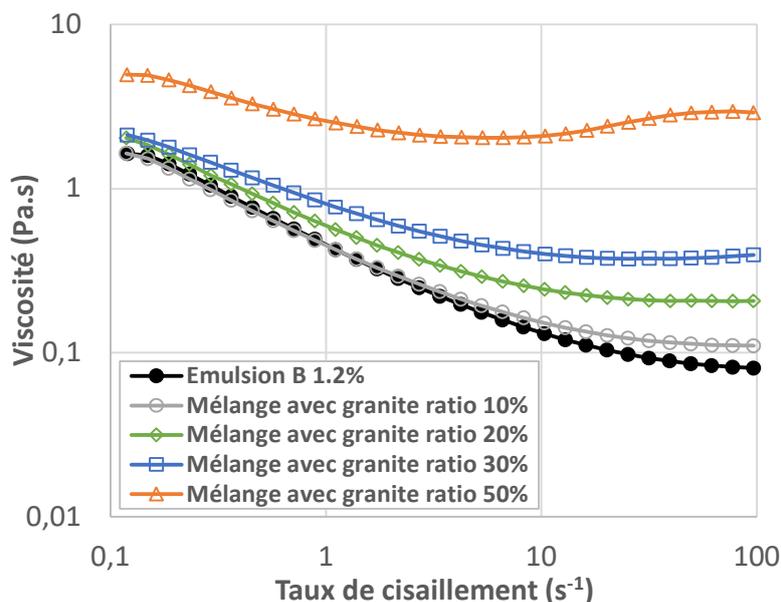


Figure 82. Viscosité des mélanges filler-émulsion pour différents ratios de granite avec l'émulsion 1,2 % B.

3.3.3. Influence de la nature et la teneur en émulsifiant

L'effet conjugué de la nature et de la teneur en émulsifiant sur les mélanges filler-émulsion a été évalué avec les fillers de diorite et de granite en considérant les ratios de 20 et 30 %. Ces résultats sont présentés dans la Figure 83 et la Figure 84 et seront analysés en fonction de la nature pétrographique du filler.

3.3.3.1. Cas des mélanges filler de diorite-émulsion

Avec la diorite et les émulsions à base de tensioactif A, le comportement des mélanges dépend du ratio filler-émulsion et de la nature du tensioactif. Pour le ratio de 20 %, à faible taux de cisaillement, le mélange a un comportement rhéofluidifiant et la viscosité est d'autant plus élevée que la teneur en tensioactif est élevée : la viscosité du mélange est donc gouvernée par celle des émulsions. A fort taux de cisaillement, le comportement est rhéoépaississant et la viscosité est d'autant plus élevée que la teneur en émulsifiant est faible : la viscosité du mélange est cette fois gouvernée par celle des fillers liés. Ainsi, plus le ratio filler-émulsion augmente, plus l'inversion de l'ordre du niveau de viscosité des mélanges s'opère par rapport à celle des émulsions de base.

L'augmentation du taux de cisaillement provoque la mise en jeu des forces de liaisons intergranulaires qui développent une résistance à l'écoulement.

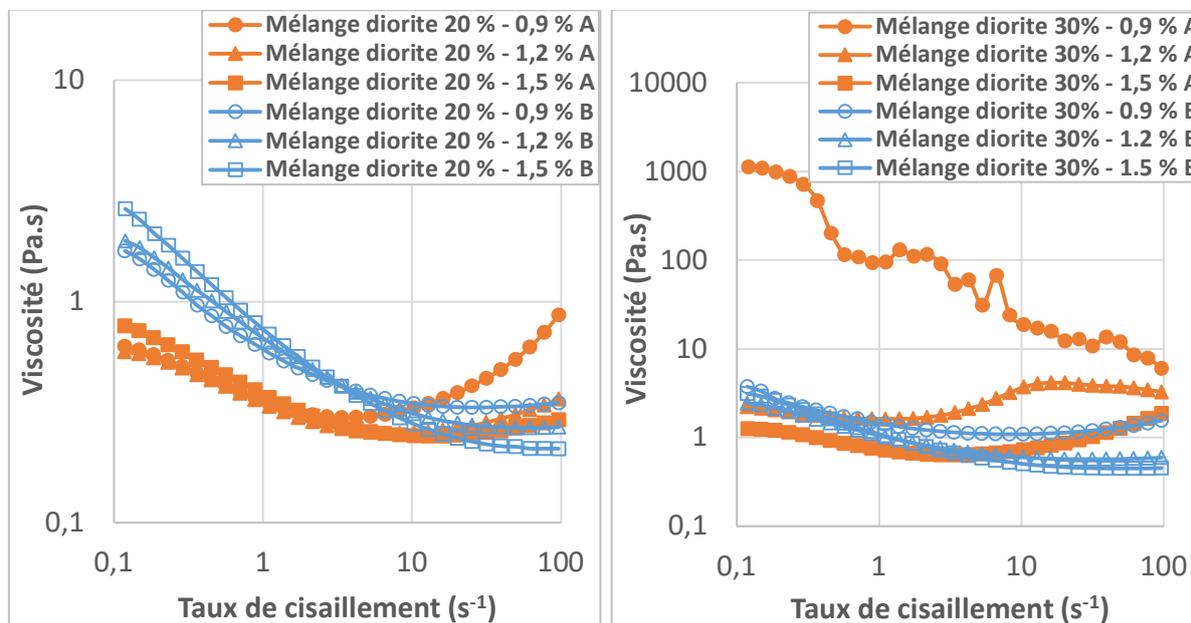


Figure 83. Viscosité de mélanges filler-émulsion aux ratios de 20 et 30 % de diorite en fonction de la nature et la teneur en émulsifiant.

Pour le ratio de 30 %, la viscosité est d'autant plus élevée que la teneur en émulsifiant est basse sur toute la gamme de taux de cisaillement. La quantité de filler induit une déstabilisation de l'émulsion qui amplifie les forces de liaisons intergranulaires. Celles-ci sont d'autant plus importantes que la teneur en émulsifiant est faible. Elles sont liées au mécanisme de rupture de l'émulsion qui s'opère plus fortement pour les faibles teneurs en tensioactif et en présence de fillers réactifs comme la diorite. Ces forces deviennent prépondérantes dans l'écoulement et gouvernent ainsi le comportement du mélange.

Pour ce ratio, les comportements des mélanges deviennent complexes et sont très dépendants de la teneur en émulsifiant. A la teneur en tensioactif de 1,5 %, le comportement est rhéofluidifiant à faible taux de cisaillement et rhéoépaississant à fort taux. A la teneur intermédiaire de 1,2 %, le comportement est rhéofluidifiant à faible taux et rhéoépaississant à taux intermédiaire, puis à nouveau rhéofluidifiant à fort taux. Enfin, à la teneur de 0,9 % le comportement est globalement rhéofluidifiant. Dans le premier cas, le comportement du mélange dépend de l'action qui lui est appliquée en faisant intervenir ou non les forces de liaisons intergranulaires. Dans le second cas,

au-delà d'un taux de cisaillement, il y a rupture de ces forces de liaisons et les granulats se délient. Dans le troisième cas, la déstabilisation de l'émulsion est telle que les liaisons intergranulaires sont fortes au départ et que l'action de cisaillement entraîne une rupture qui décohesionne le mélange à mesure que le taux de cisaillement s'accroît.

Avec les émulsions à base de tensioactif B, le comportement des mélanges est globalement rhéofluidifiant et tend vers un comportement rhéoépaississant aux forts taux de cisaillement à mesure que la teneur en tensioactif est faible et que le ratio filler-émulsion est élevé. Le comportement des mélanges dépend à la fois de la teneur en tensioactif et du ratio. Pour le ratio de 20 %, aux faibles taux de cisaillement, l'ordre du niveau de viscosité des mélanges est celui des émulsions de base, la viscosité étant plus élevée lorsque la teneur en tensioactif est élevée. C'est l'émulsion qui gouverne le comportement du mélange car les forces de liaisons intergranulaires ne sont pas suffisamment mises en jeu. Aux forts taux de cisaillement, il est observé une inversion de l'ordre des viscosités des mélanges par rapport à celles des émulsions. La viscosité est plus élevée lorsque la teneur en émulsifiant est plus faible du fait de la mobilisation des forces de liaisons intergranulaires.

Pour le ratio de 30 %, le comportement rhéoépaississant commence à se manifester aux forts taux de cisaillement à faible teneur en tensioactif car l'émulsion est la plus instable. L'inversion de l'ordre du niveau des viscosités des mélanges par rapport aux émulsions de base s'opère également à partir d'un certain seuil de taux de cisaillement pour les mêmes raisons que celle évoquées précédemment.

3.3.3.2. Cas des mélanges filler de granite-émulsion

Dans le cas du granite, le comportement des mélanges dépend beaucoup plus de la nature de l'émulsifiant. La teneur en tensioactif a un effet marqué plutôt sur le niveau de viscosité que sur le comportement rhéologique (cf. Figure 84).

Avec les émulsions à base d'émulsifiant A, les mélanges présentent un comportement rhéofluidifiant à faible taux et plutôt rhéoépaississant à fort taux de cisaillement. Ce dernier comportement s'accroît avec l'accroissement du ratio filler-émulsion, et le seuil de taux de cisaillement à partir duquel il survient diminue avec l'accroissement du ratio : entre 8,24 et 12,9 s⁻¹ à 20 % et entre 3,39 et 5,29 s⁻¹ à 30 %. L'augmentation de la vitesse de sollicitation amplifie

les interactions entre les particules fines à partir d'un seuil de taux de cisaillement, ce qui tend à faire augmenter la viscosité des mélanges.

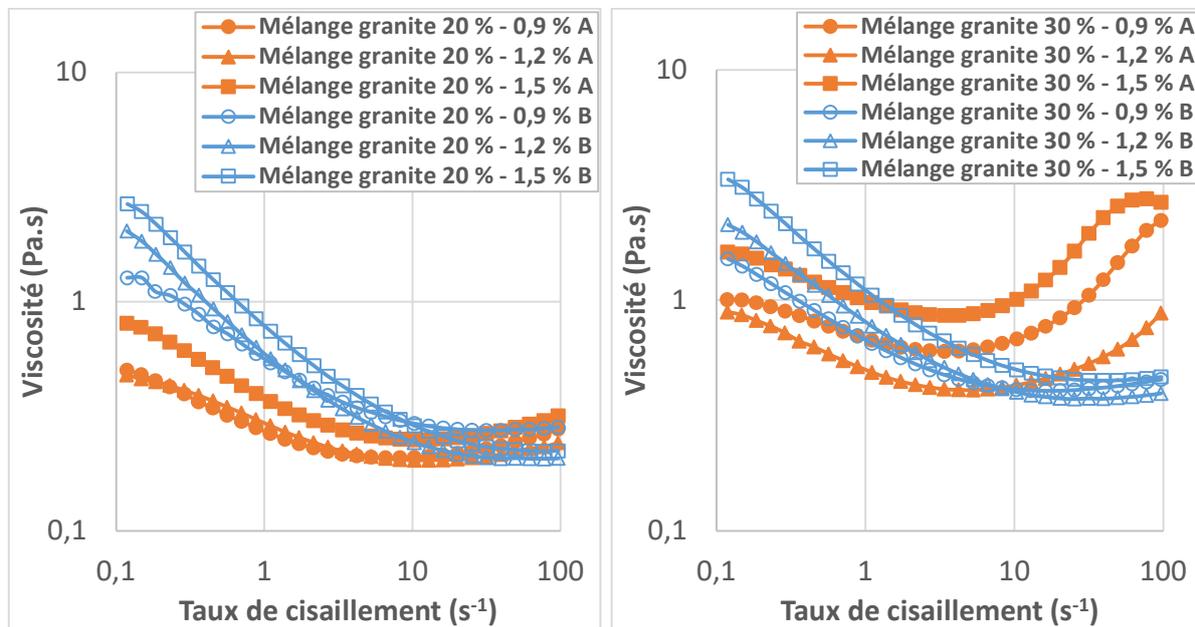


Figure 84. Viscosité de mélanges filler-émulsion au ratio de 20 et 30 % de granite en fonction de la nature et la teneur en émulsifiant.

La viscosité du mélange à la teneur en émulsifiant de 1,2 % est la plus faible à fort taux de cisaillement pour le ratio de 20 %, et sur toute la gamme de taux de cisaillement pour le ratio de 30 %. Cela traduit l'effet de la teneur en tensioactif sur la viscosité. L'adsorption des tensioactifs est telle qu'à 0,9 %, les charges ne sont pas totalement neutralisées et qu'à 1,5 %, il y a présence d'une double couche de tensioactifs à la surface des particules qui les chargent positivement. Dans ces deux cas, les interactions entre les particules chargées elles-mêmes et les gouttelettes de bitume entraînent une viscosité plus grande par rapport au mélange à la teneur en émulsifiant de 1,2 %, pour laquelle l'adsorption des tensioactifs sur les particules serait proche de la neutralisation des charges de surface qui limite ainsi les interactions.

Avec le tensioactif B, le comportement des mélanges granite-émulsion est de type rhéofluidifiant pour des ratios inférieurs ou égaux à 30 % et tend vers un comportement newtonien aux forts taux de cisaillement. Aux faibles taux de cisaillement, le comportement est gouverné par celui de l'émulsion et l'ajout de fillers ne change pas l'ordre de classement des niveaux de viscosité des

mélanges par rapport aux émulsions de base. L'accroissement du taux de cisaillement modifie l'ordre des niveaux de viscosité par rapport aux émulsions de base.

Les deux tensioactifs en émulsion impliquent une différence de viscosité des émulsions et des comportements rhéologiques différents des mélanges filler-émulsion en fonction du ratio filler-émulsion et du niveau de sollicitation. Une comparaison des viscosités des mélanges filler-émulsion suivant la nature du tensioactif montre que pour le ratio de 20 % et aux faibles taux de cisaillement, la viscosité est plus forte avec les mélanges à base de tensioactif B que de tensioactif A. Cela met évidence, comme indiqué plus haut, qu'aux faibles sollicitations, l'écoulement est gouverné par l'émulsion avec un moindre effet des fillers. A contrario, à fort taux de cisaillement, la viscosité est plus forte avec les mélanges à base de tensioactif A que de tensioactif B. Lorsque les sollicitations sont fortes, les forces d'interactions sont plus importantes avec les émulsions à base de tensioactif A qui sont plus instables, ce qui a pour effet d'induire une plus forte viscosité qu'avec les émulsions fabriquées à partir du tensioactif B. Une augmentation du ratio à 30 % fait baisser le seuil de sollicitation au-delà duquel les viscosités des mélanges à base d'émulsifiant A surclassent celles des mélanges à base d'émulsifiant B. L'accroissement du ratio filler-émulsion est plus déstabilisant pour les émulsions et amplifie les interactions dans les mélanges.

4. ETUDE DU MOUILLAGE DES GRANULATS NEUFS ET AGREGATS PAR L'EMULSION DE BITUME

Les angles de contact des émulsions sur les substrats modèles de diorite, granite et d'agrégat ont été évalués pour les six émulsions. Des angles de contact ont également été déterminés lors de la mise en contact de ces émulsions avec le PTFE pour le calcul de leurs composantes polaire et dispersive. Préalablement, les propriétés superficielles des émulsions et des substrats modèles ont été estimées.

En complément de ces mesures, des observations microscopiques de gouttes posées sur des substrats ont été effectuées pour suivre l'évolution des gouttes en fonction du temps afin de mieux appréhender et interpréter l'allure des courbes d'angle de contact.

4.1. Valeurs des tensions de surface des phases aqueuses et des émulsions de bitume

La Figure 85 présente les courbes d'évolution de la tension de surface des phases aqueuses et des émulsions en fonction du temps pour les tensioactifs A et B.

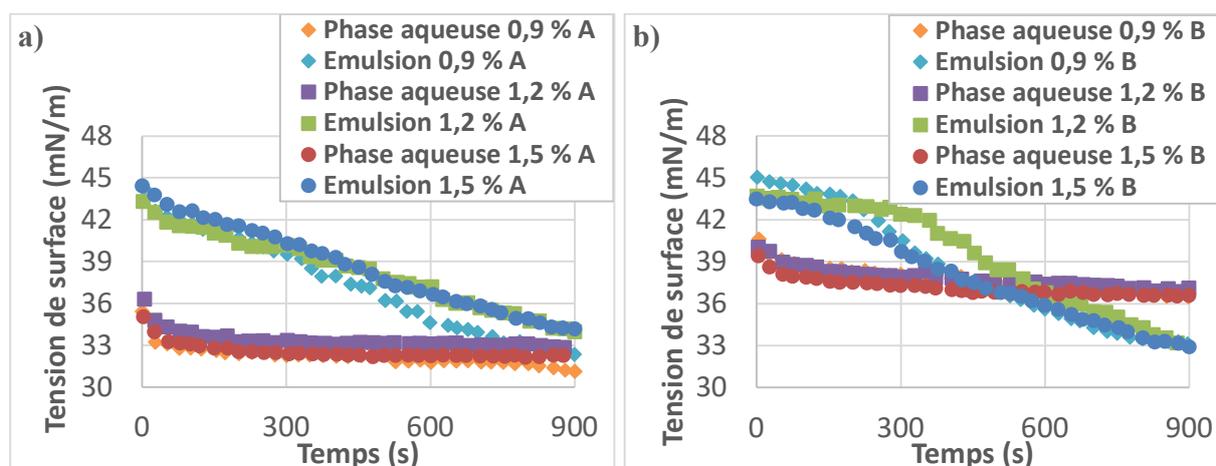


Figure 85. Evolution des tensions de surface des émulsions et des phases aqueuses correspondantes en fonction du temps : tensioactif A (a) et tensioactif B (b).

Sur plusieurs essais effectués, au moins trois pour chaque liquide, les résultats ont présenté les mêmes tendances et à chaque fois les courbes pour un même liquide sont quasi superposables. En termes de cinétique, les émulsions montrent de fortes variations de tensions de surface avec le temps, contrairement aux phases aqueuses. Les courbes indiquent trois zones de variation :

- La première est caractérisée par une forte décroissance qui peut être due à la formation des gouttes et à la migration des espèces tensioactives à l'interface eau-air. Cette décroissance se fait sur les 60 à 70 premières secondes,
- La deuxième phase marque une relative stabilisation de la courbe entre 60 et 300 secondes en fonction de la teneur en émulsifiant. C'est sur ce palier de stabilisation que les valeurs de tension de surface des émulsions sont retenues,
- Enfin, la troisième partie est marquée par une forte décroissance qui converge vers (tensioactif A) ou sous (tensioactif B) la tension de surface de la phase aqueuse.

Les graphiques de la Figure 86 indiquent les valeurs moyennes obtenues dans la zone de stabilisation.

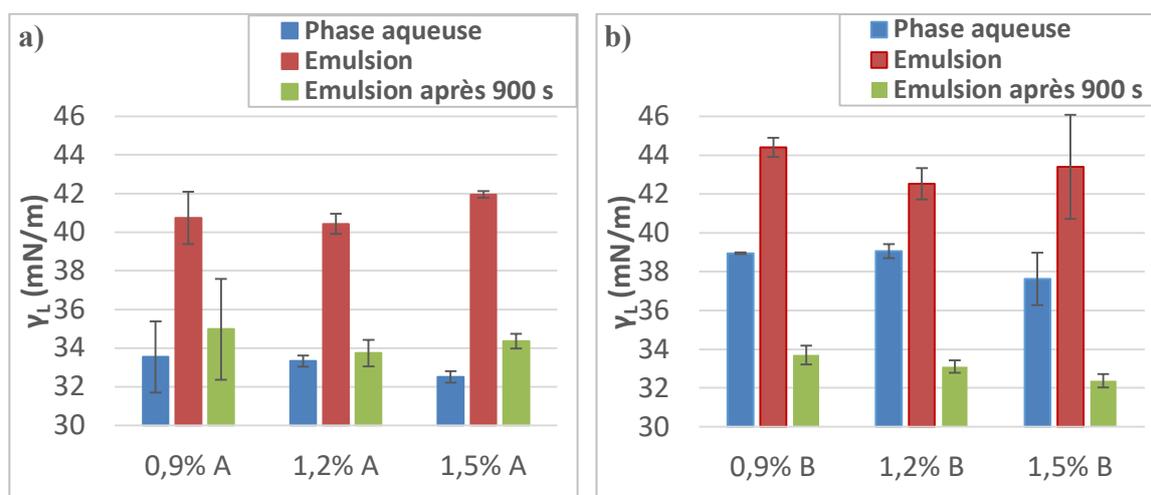


Figure 86. Valeurs moyennes des tensions de surface des phases aqueuses et des émulsions formulées avec les tensioactifs A (a) et B (b).

Une différence de tension de surface est à noter entre les phases aqueuses des deux émulsifiants. Les tensions de surface sont plus élevées avec le tensioactif B en raison de la forte propension de celui-ci à former des micelles plus qu'à se positionner à l'interface eau-air, contrairement au tensioactif A. Cependant, la teneur en émulsifiant a peu d'influence sur la valeur de la tension de surface pour un même tensioactif ; en effet, toutes les phases aqueuses sont à des concentrations en tensioactif situées au-delà de la CMC.

Les tensions de surface des émulsions sont plus élevées que celles des phases aqueuses desquelles elles sont produites. Cela peut s'expliquer par l'ajout du bitume qui occasionne une migration des tensioactifs de l'interface eau-air vers l'interface eau-bitume. Cette migration sera d'autant plus importante que le tensioactif a une plus grande affinité lipophile, comme cela semble être le cas pour le tensioactif B. Ce résultat est en cohérence avec ceux trouvés par Boulangé et Sterczynski [155].

4.2. Détermination des énergies de surface des substrats modèles

4.2.1 Angles de contact des liquides de référence sur PTFE et substrats modèles

Pour déterminer les énergies de surface du PTFE et des substrats modèles, trois liquides de référence ont été sélectionnés : l'eau, le diiodométhane et l'éthylène glycol. Les propriétés de

surface de ces liquides ont été vérifiées au laboratoire avec le tensiomètre à goutte et les valeurs trouvées sont indiquées dans le Tableau 12. La Figure 87 indique les valeurs d'angles de contact des liquides de référence avec les substrats modèles et le PTFE.

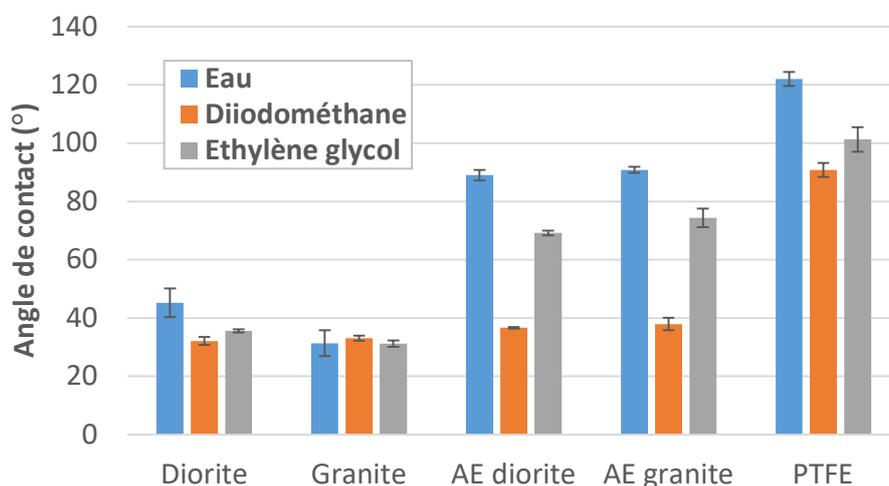


Figure 87. Valeurs d'angles de contact liquide de référence-substrat.

D'après les valeurs d'angles de contact eau-substrat, il est noté que le granite développe un caractère hydrophile plus prononcé que la diorite. Cela est en cohérence avec les compositions chimiques de ces deux granulats, notamment au regard de leur proportion en SiO_2 qui confère le caractère hydrophile. Les AE sont hydrophobes à cause du liant bitumineux qui les recouvre. Les valeurs d'angles liquide de référence-AE sont très peu influencées par la nature du granulat de base. Cela s'explique par le recouvrement total en bitume des AE. L'angle de contact est alors gouverné par ce dernier. Quant au PTFE, sa principale caractéristique étant son caractère hydrophobe, ceci explique la forte valeur d'angle de contact avec l'eau.

4.2.2 Valeurs des énergies de surface des substrats modèles et du PTFE

Les énergies de surface des substrats ont été déterminées par calcul à partir des valeurs d'angles de contact qu'ils développent avec les liquides de référence en appliquant la méthode Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (cf. Annexe 3). Les valeurs moyennes des énergies de surface ainsi que les composantes polaires et dispersives sont présentées dans la Figure 88.

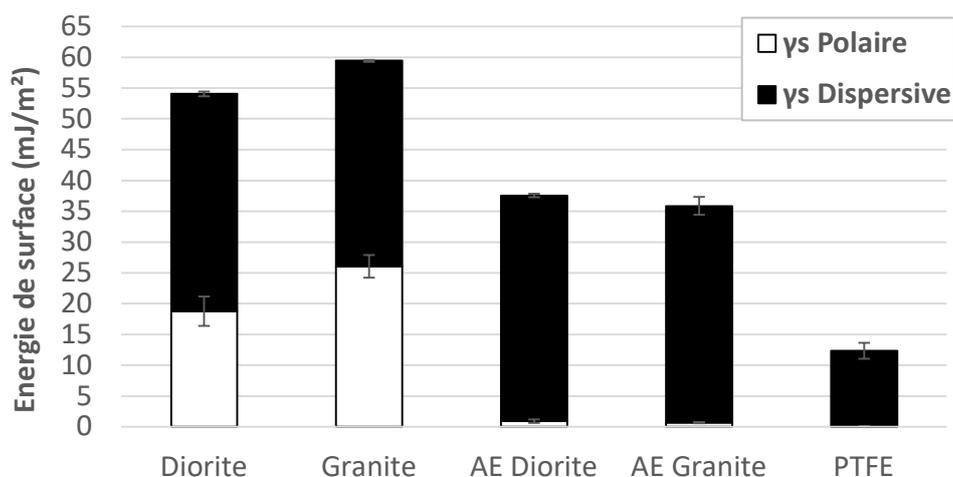


Figure 88. Valeurs des énergies de surface des substrats modèles ainsi que du PTFE avec les composantes polaires et dispersives.

Le granite est le substrat qui a l'énergie de surface la plus élevée, principalement à cause de l'apport de sa composante polaire comparativement à la diorite. Les composantes dispersives de tous les substrats sont du même ordre de grandeur, c'est-à-dire autour de 35 mJ/m². Les AE sont essentiellement dispersifs : les éléments polaires du bitume ont été adsorbés par les substrats pendant le chauffage [99], laissant en surface les éléments non polaires. La nature du substrat de base a très peu d'influence sur la valeur de l'énergie de surface de l'AE. Il est à noter, comme indiqué précédemment, que le recouvrement en liant est total, ce qui n'est pas toujours le cas des agrégats réels. La valeur des énergies de surface des AE est dans la plage de valeurs de tension de surface des bitumes, c'est-à-dire entre 13,6 et 35,2 mN/m [213]. Les résultats montrent bien que le PTFE a une énergie de surface totalement dispersive. Dans la suite, toutes les mesures effectuées concernant les AE est la moyenne de celles obtenues avec l'AE1 (AE diorite) et l'AE2 (AE granite). L'énergie de surface est la moyenne des deux.

4.3. Angles de contact des phases aqueuses et émulsions sur le PTFE

4.3.1. Courbes d'évolution des angles et des diamètres des gouttes sur le PTFE

Que ce soient les phases aqueuses ou les émulsions, toutes les gouttes posées présentent la même allure d'évolution d'angle de contact et de diamètre. Les valeurs caractéristiques diffèrent en fonction de la nature de l'émulsifiant.

Après la pose de la goutte sur le substrat, l'angle de contact diminue rapidement et atteint un palier pour lequel la valeur d'angle reste constante pendant un certain temps. Parallèlement, le diamètre de la goutte augmente du fait de l'étalement et du phénomène d'évaporation, puis stagne également sur la même période de stabilisation de l'angle. Ensuite, l'angle de contact diminue et le diamètre augmente légèrement pour se stabiliser à nouveau tous les deux aux temps longs. La Figure 89 présente le cas des gouttes de la phase aqueuse et de l'émulsion 1,2 % A sur le PTFE.

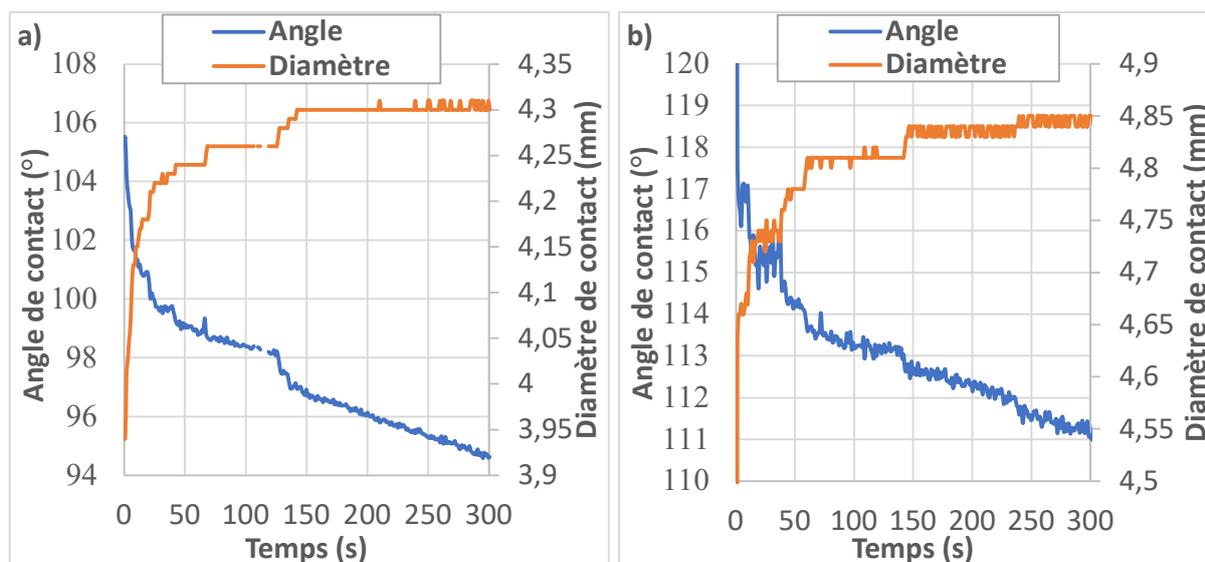


Figure 89. Evolution de l'angle de contact et du diamètre de la goutte de phase aqueuse (a) et d'émulsion (b) 1,2 % A sur le PTFE en fonction du temps.

4.3.2. Valeurs d'angles des contact émulsion-PTFE

Les valeurs moyennes des angles de contact des phases aqueuses et des émulsions sur le PTFE ont été déterminées à partir des différentes courbes dans la zone de stabilisation de l'angle et du diamètre, sur au moins cinq mesures. Le Tableau 18 regroupe les résultats d'angles de contact de ces liquides sur le PTFE.

Tableau 18. Angles de contact des phases aqueuses et des émulsions sur le PTFE.

Nature émulsifiant	Liquide	Teneur en émulsifiant		
		0,9 %	1,2 %	1,5 %
A	Phase aqueuse	100,9 ± 3,9	99,8 ± 1,4	101,4 ± 4,9
	Emulsion	108,9 ± 3,8	107,1 ± 4,9	111,1 ± 0,9
B	Phase aqueuse	108,1 ± 2,6	108,5 ± 5,5	110,9 ± 3,0
	Emulsion	114,0 ± 3,6	113,9 ± 2,0	114,6 ± 8,3

Ce tableau montre que les angles de contact phase aqueuse-PTFE et émulsion-PTFE sont peu influencés par la teneur en émulsifiant sur la gamme testée. Cela provient du fait que les teneurs considérées sont toutes situées au-dessus des CMC des tensioactifs. En revanche, ces angles sont impactés par la nature de l'émulsifiant : ceux des liquides (phases aqueuses et émulsions) avec l'émulsifiant A sont plus faibles que ceux des mêmes liquides produits avec l'émulsifiant B. Cela s'explique par le fait que les tensions de surface des liquides avec l'émulsifiant A sont respectivement plus faibles que celles avec l'émulsifiant B. De ce fait, les liquides avec l'émulsifiant A s'étalent mieux sur le substrat purement dispersif de PTFE que ceux avec l'émulsifiant B.

4.3.3. Composantes polaires et dispersives des phases aqueuses et des émulsions

Les composantes polaires et dispersives des tensions de surface des phases aqueuses et des émulsions de bitume (cf. Figure 90) ont été déterminées à partir de la mesure des angles de contact phase aqueuse-PTFE et émulsion-PTFE et en appliquant la méthode de calcul proposée par Owens-Wendt-Rabel-Kaelble (cf. Annexe 3).

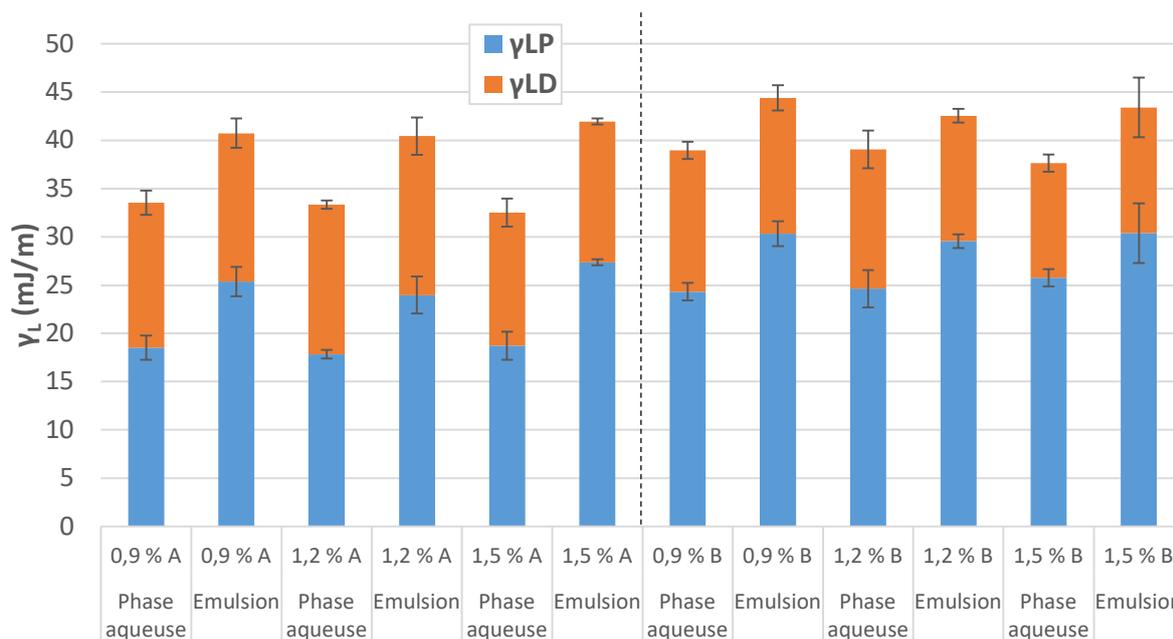


Figure 90. Composantes polaires et dispersives des phases aqueuses et des émulsions.

Comparativement aux phases aqueuses, les émulsions présentent des composantes polaires plus importantes, tandis que les composantes dispersives sont pratiquement du même ordre de grandeur, quelles que soient la nature et la teneur de l'émulsifiant. La migration d'espèces tensioactives de l'interface eau-air à l'interface eau-bitume avec l'ajout de bitume constitue l'une des raisons qui explique cette augmentation de la composante polaire dans les émulsions par rapport aux phases aqueuses.

Les tensions de surface des phases aqueuses et des émulsions produites avec le tensioactif B présentent des composantes polaires plus importantes que celles de leurs homologues fabriquées avec le tensioactif A (cf. Figure 91). Cela provient du fait que le tensioactif A affiche une plus grande propension à se mettre à l'interface eau-air que le tensioactif B, qui tend plutôt à se positionner à l'interface eau-bitume. Ce comportement est lié à la nature des tensioactifs et surtout à la longueur des chaînes hydrocarbonées, telle que mentionnée plus haut.

Toutes les émulsions présentent, par rapport à leurs phases aqueuses respectives, des composantes polaires plus importantes.

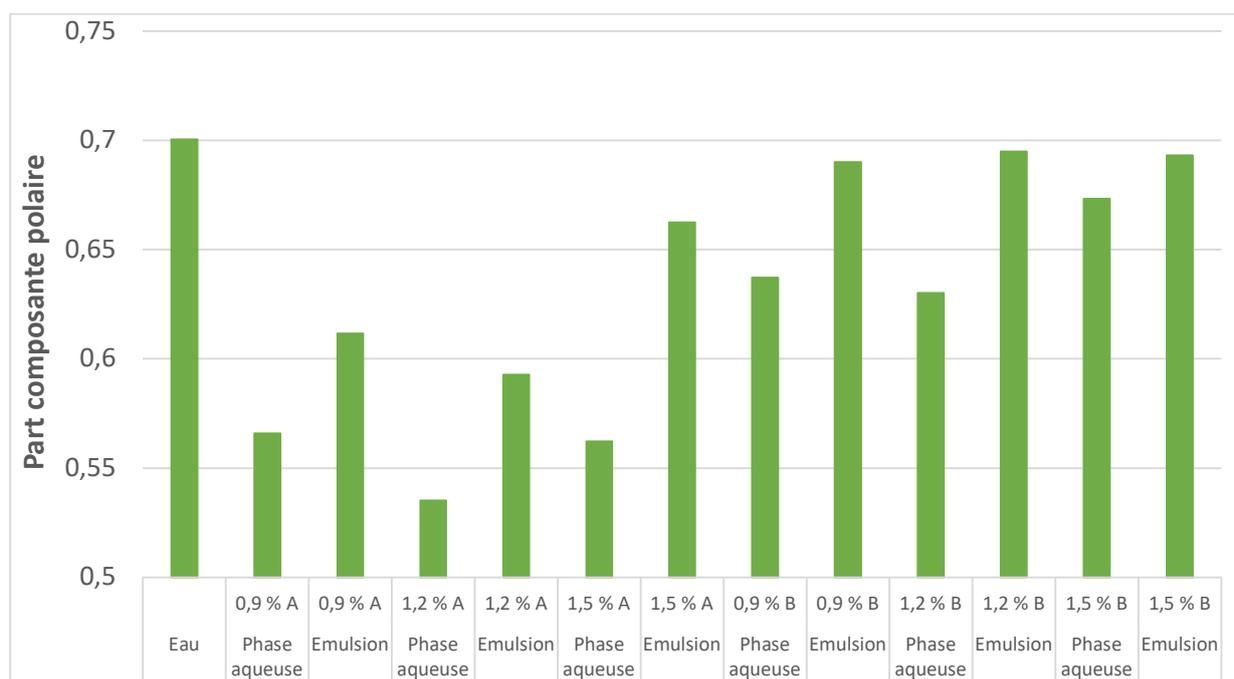


Figure 91. Part de la composante polaire dans les tensions superficielles des phases aqueuses et émulsions comparativement à l'eau.

4.4. Angles de contact émulsion-substrat modèle

4.4.1. Allure des courbes d'évolution des angles de contact et des diamètres des gouttes sur substrats modèles

La Figure 93 montre la forme d'une goutte d'émulsion 1,5 % B sur une lame polie de granite à différents temps. La goutte présente au départ une forme sphérique, puis s'aplatit progressivement à partir de 200 secondes, correspondant au temps du début de la remontée de l'angle de contact. A 400 secondes, le plateau est complètement formé et ce temps correspond pratiquement au début de la seconde baisse de l'angle de contact. Nous pouvons observer une réduction homothétique de la forme de la goutte à partir de 200 secondes, qui se poursuit après 400 secondes malgré le changement de forme.

Les courbes d'évolution du diamètre de la goutte et de l'angle de contact de l'émulsion 1,5 % B sur le granite sont tracées dans la Figure 92. Les courbes d'évolution des angles de contact émulsion-substrat neuf ont présenté les mêmes allures pour tous les couples émulsion-substrat étudiés, seuls les temps caractéristiques et les valeurs numériques sont différents.

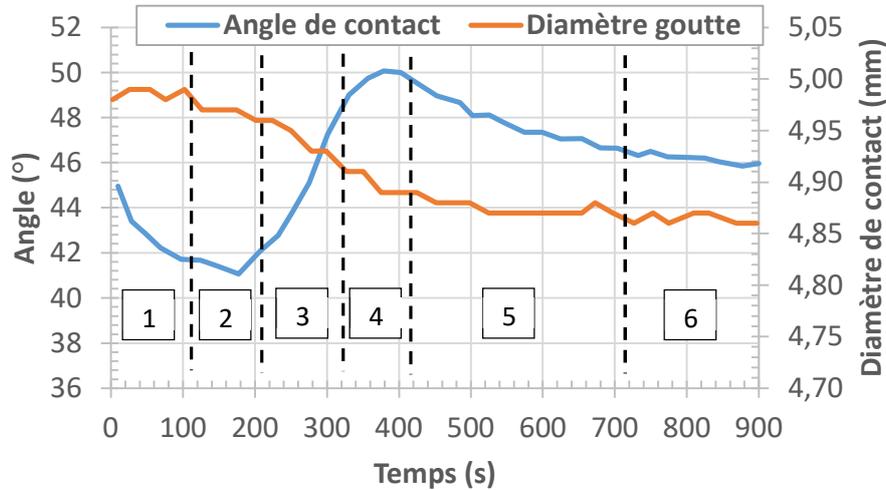


Figure 92. Exemple de courbe d'évolution de l'angle de contact et du diamètre de la goutte posée en fonction du temps (cas de l'émulsion 1,5 % B sur granite poli).

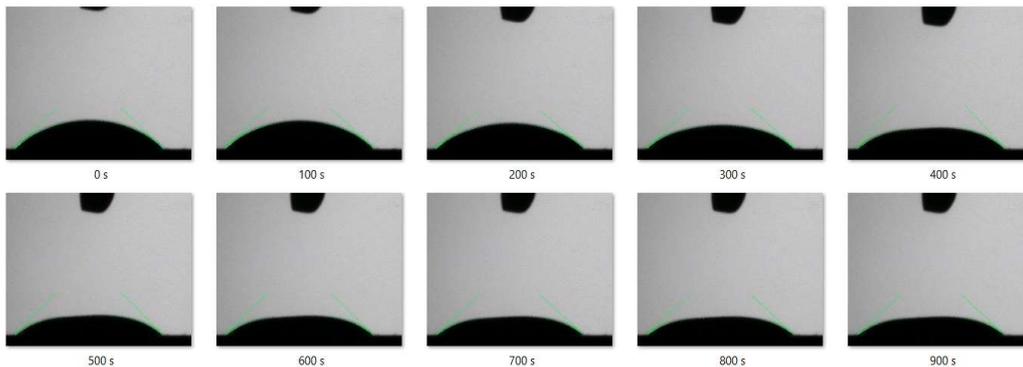


Figure 93. Images de l'évolution de la forme d'une goutte d'émulsion 1.5 % B sur une lame de granite poli en fonction du temps (de 0 à 900 secondes).

De l'analyse de la courbe d'angle de contact, nous pouvons distinguer six parties :

- Une première partie montre la **baisse de l'angle de contact** en fonction du temps. Cela est dû à un effet conjugué du phénomène d'évaporation qui commence instantanément dès que la goutte est formée et de l'étalement de l'émulsion sur le substrat. Il est noté que l'étalement semble rapide et se fait aux temps très courts, généralement au cours des 60 premières secondes. Le phénomène d'évaporation semble donc prépondérant sur la baisse de l'angle de contact,
- Une deuxième partie révèle une **stabilisation de l'angle de contact** sur un temps plus ou moins court (environ 100 secondes) jusqu'à 200 secondes, traduisant la fin de l'étalement

et surtout une réduction de l'évaporation. C'est sur cette partie que les angles de contact émulsion-substrat ont été adoptés comme traduisant le mouillage émulsion-substrat. La valeur de l'angle est la moyenne des valeurs mesurées au cours de cette « quasi » stabilisation,

- La troisième partie est marquée par une **remontée de l'angle de contact** entre 200 et 300 secondes avec des amplitudes variables selon les couples émulsion-substrat. Cette tendance, qui a déjà été mise en évidence lors d'études antérieures sur le mouillage conduites par Ziyani [8], sera discutée plus amplement lors de l'analyse des courbes d'évolution au paragraphe 4.4.2. Elle correspond au temps du début de changement de forme de la goutte qui commence à s'aplatir (cf. Figure 93),
- La quatrième partie montre une **stabilité de l'angle** après la remontée sur un temps plus ou moins court entre 300 et 400 secondes, dénotant la fin du processus à l'origine de cette remontée,
- La cinquième partie met en évidence une **seconde baisse rapide de l'angle de contact** à partir de 400 secondes, suggérant une reprise du phénomène d'évaporation et son accélération sur un certain temps,
- Enfin, la sixième et dernière partie correspond à la **stabilisation de l'angle de contact** aux temps longs. Ce dernier restera « fixe » avec un « durcissement » de la goutte qui sera constituée pour l'essentiel de liant bitumineux résiduel.

Une analyse de l'évolution de la courbe de diamètre dans le cas présenté à la Figure 92 montre une rapide augmentation du diamètre de la goutte (à noter qu'au contact du substrat, le diamètre part en principe d'une valeur nulle). Le diamètre se stabilise rapidement jusqu'à 200 secondes, traduisant la fin du processus d'étalement et la réduction de l'évaporation. Ensuite, une baisse de diamètre est observée entre 200 et 350 secondes. Enfin, une relative stabilisation du diamètre apparaît après 400 secondes.

Il y a une bonne corrélation entre les tendances d'évolution des angles de contact et des diamètres en fonction du temps. Une analyse plus détaillée à travers les différents cas de couples émulsion-substrat permettra d'aboutir à une interprétation de ces résultats.

Une différence d'allure des courbes d'angle de contact est notée en fonction des natures du substrat et du tensioactif. L'exemple de la Figure 92 est généralement celui qui se présente pour tous les substrats (neuf et agrégat d'enrobé) avec les émulsions fabriquées avec l'émulsifiant B. En revanche avec l'émulsifiant A, si la tendance précédemment décrite est valable dans les cas de la diorite et du granite, il a été observé qu'il n'y a pas systématiquement d'augmentation de l'angle de contact dans le cas des agrégats d'enrobé, comme nous pouvons le constater à travers la Figure 94.

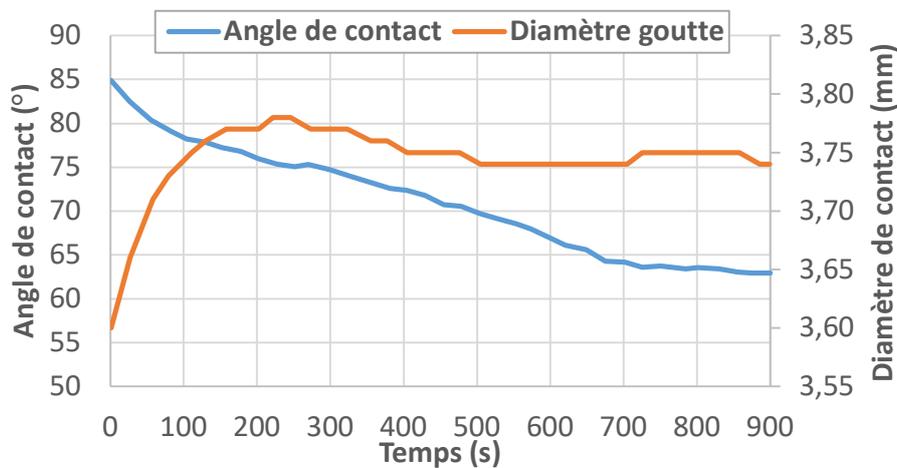


Figure 94. Exemple de courbe d'évolution de l'angle de contact et du diamètre de la goutte posée en fonction du temps (cas de l'émulsion 1,2 % A sur agrégat).

4.4.2. Analyse des courbes d'évolution d'angles de contact émulsion-substrat

L'analyse des courbes d'angles de contact sur substrat a montré qu'il se produit des remontées d'angles avec des écarts de variations d'amplitude différents en fonction de la nature et la teneur de l'émulsifiant ainsi que de la pétrographie du substrat (cf. Figure 95).

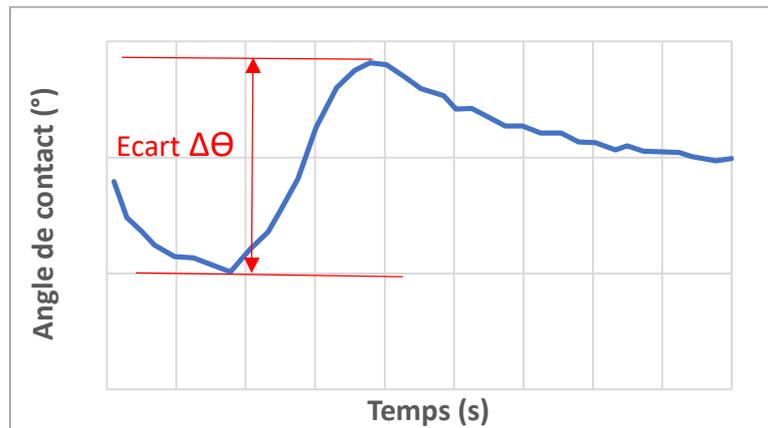


Figure 95. Amplitude de la remontée d'angle de contact.

La Figure 96 présente les valeurs moyennes d'amplitudes d'angles de contact en fonction de la nature et la teneur en émulsifiant pour les différents substrats de l'étude.

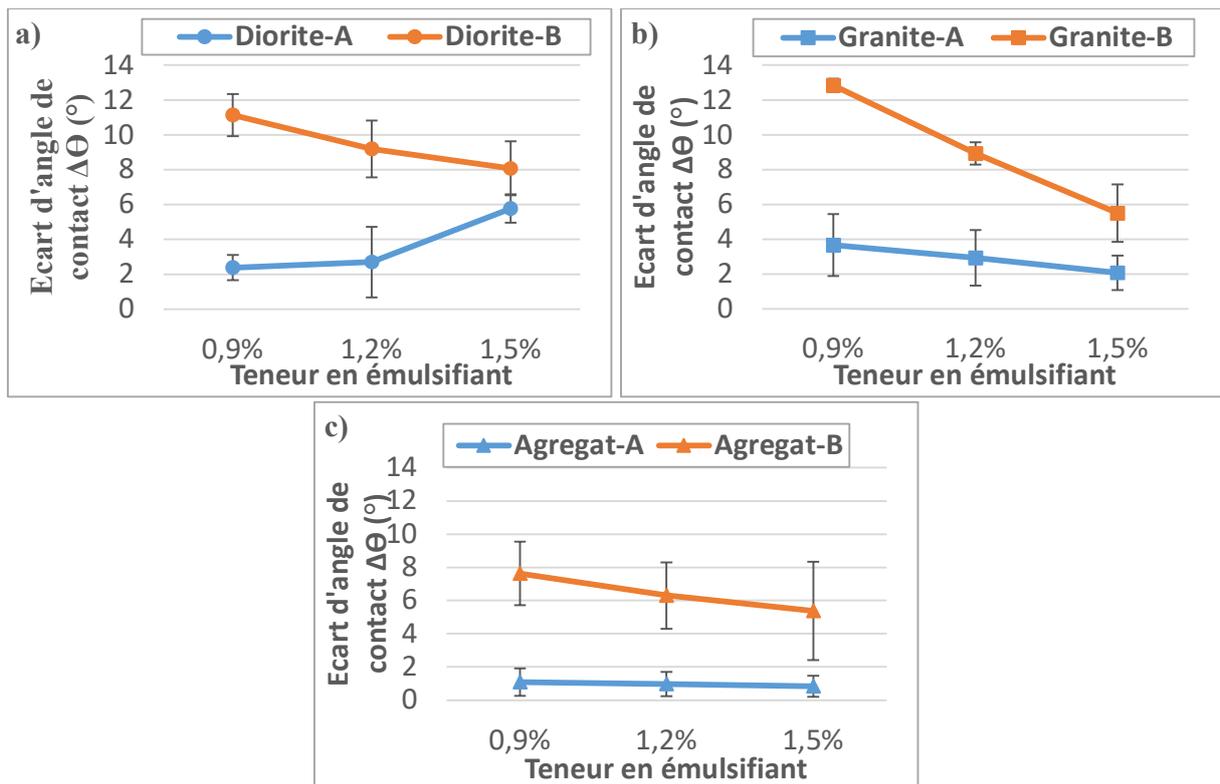


Figure 96. Amplitude de remontée d'angle de contact des émulsions sur les différents substrats : a) diorite, b) granite et c) agrégat d'enrobé.

Il peut être noté que l'amplitude est globalement décroissante avec la teneur en émulsifiant et est plus forte dans le cas des émulsions à base d'émulsifiant B que pour celles fabriquées avec l'émulsifiant A, ce quelle que soit la nature du substrat considéré. Il y aurait donc une plus forte contraction du réseau de gouttelettes de bitume dans le cas de l'émulsifiant B, comparativement à l'émulsifiant A. Dans le processus d'interconnexion, lorsque les gouttelettes se rapprochent suffisamment à la limite de la rupture du film interfacial, le choc inter-gouttelettes est plus accentué avec l'émulsifiant B que l'émulsifiant A. Cela peut être dû à la charge des têtes polaires qui est plus importante dans le cas de l'émulsifiant A. Dans tous les cas, l'amas de gouttelettes tend à réduire son aire interfaciale. La forte contraction avec l'émulsifiant B s'explique par la forte affinité de sa chaîne hydrocarbonée avec le bitume d'émulsion. La baisse de la tension interfaciale entre gouttelettes de bitume accélère leur interconnexion. Couplée à la viscosité du bitume, la contraction de gel est amplifiée car le temps de relaxation devient important.

Aux mêmes teneur et nature en émulsifiant, les amplitudes sont plus importantes pour les granulats neufs que pour l'agrégat d'enrobé. La non-réactivité physico-chimique de l'agrégat et son caractère hydrophobe est défavorable à l'amplification de la contraction de gel qui est un phénomène se produisant brutalement sous l'effet de la déstabilisation de l'émulsion [130]. La persistance des tensioactifs fait perdurer les barrières électrostatiques qui ralentissent l'interconnexion des gouttelettes de bitume en réseau pour former le gel. La contraction se fait alors à la suite de l'évaporation de la phase aqueuse.

4.4.3. Récapitulatifs sur les allures d'évolution des angles de contact émulsion-substrat selon la nature du substrat

La Figure 97 illustre schématiquement l'évolution des angles de contact en fonction du temps après analyse des différentes courbes d'angles de contact des couples émulsion-substrat.

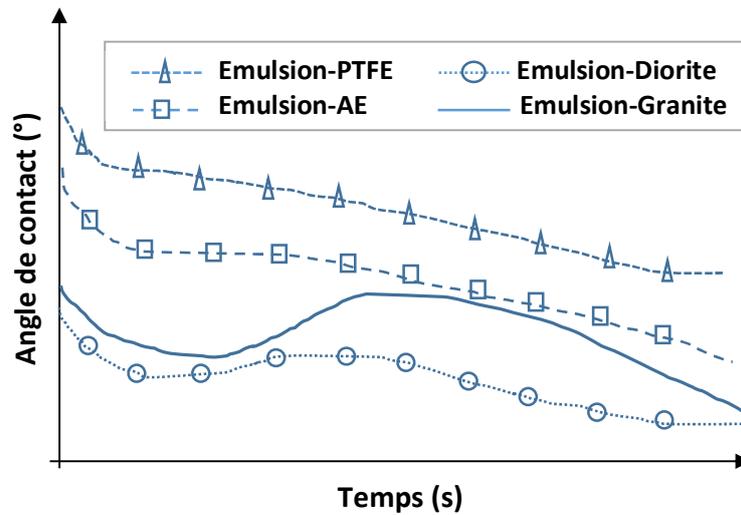


Figure 97. Allures générales des courbes d'évolution des angles de contact émulsion-substrat en fonction du temps selon la nature du substrat.

Pour la diorite et le granite, après la pose de la goutte, l'angle de contact diminue puis se stabilise sur un temps plus court avant d'observer une remontée systématique. Cette remontée est plus prononcée dans le cas de l'émulsifiant B que l'émulsifiant A.

4.4.4. Observation microscopique de la contraction de gouttes posées sur substrats

Pour vérifier l'hypothèse formulée de la contraction à l'origine de la remontée d'angle, une visualisation de différentes gouttes d'émulsions posées sur des substrats de diorite a été faite au microscope optique. L'observation a concerné la partie supérieure de la goutte en vue de mettre en évidence le phénomène d'expulsion d'eau liée à la contraction.

Dans la Figure 98, nous constatons la formation d'une cavité en surface de la goutte, matérialisant ainsi un déplacement de matière au sein de l'émulsion. Cette dépression en surface a été mise en évidence par Ziyani *et al.* [165] qui ont suivi les profils de différentes gouttes d'émulsion sur des substrats de natures pétrographiques différentes. Il se forme un plateau dans les profils des gouttes, dont l'aspect diffère en fonction de la formulation de l'émulsion et de l'état de surface du substrat.

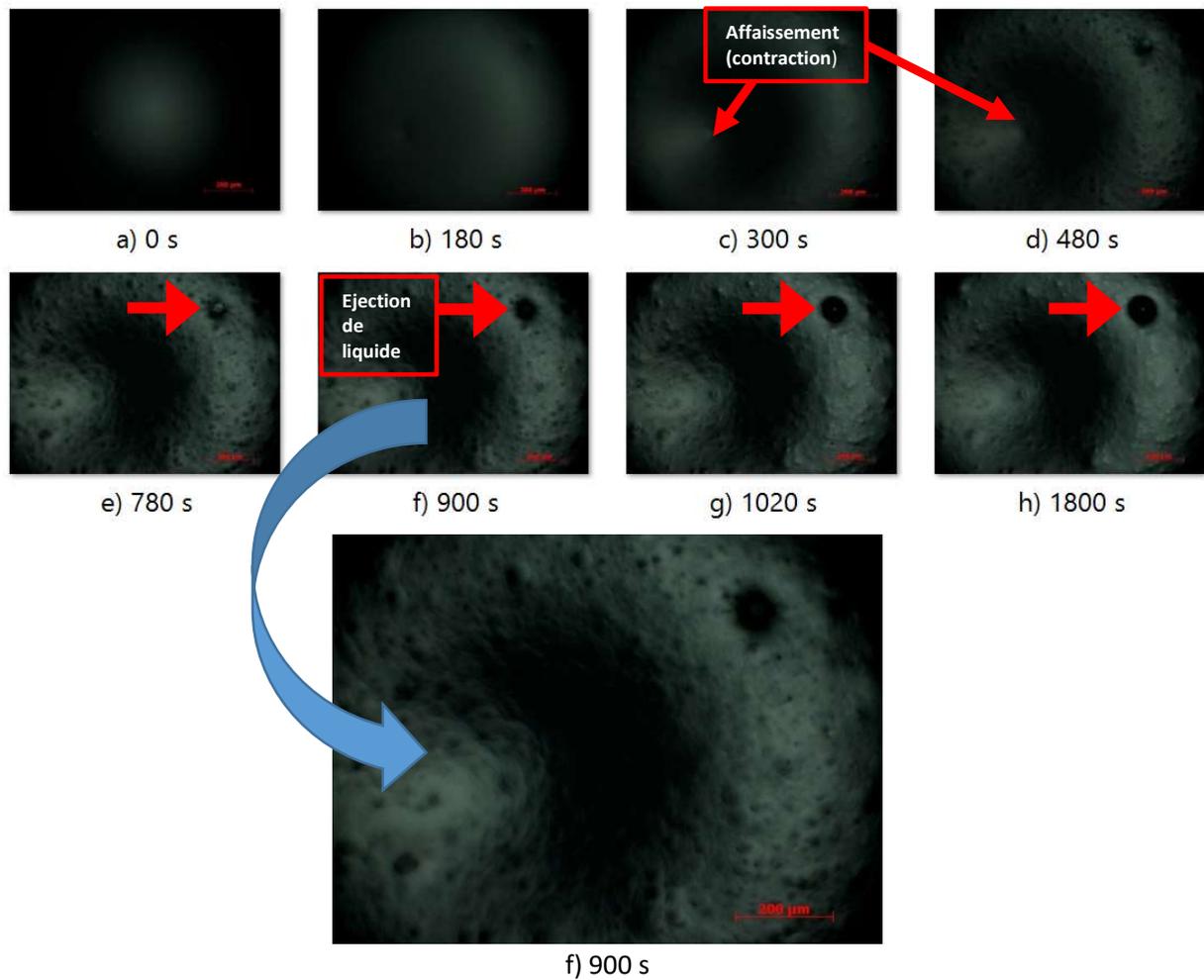


Figure 98. Images extraites du microscope de la surface d'une goutte d'émulsion à 1,5 % B sur une lame de diorite polie.

Après cette dépression qui commence à se mettre en place dans la zone du temps correspondant à la remontée d'angle, il se produit une ouverture qui grossit progressivement, caractérisant l'éjection de la phase aqueuse interstitielle, comme nous pouvons le voir sur les images (Figure 98c à Figure 98h).

La Figure 99 présente l'évolution de la surface de la goutte d'une émulsion à base d'émulsifiant A. Nous observons le même phénomène de contraction et d'expulsion de la phase aqueuse. La dépression précède toujours l'expulsion de la phase aqueuse. Sur la Figure 99, le suivi de la surface a été conduit jusqu'à l'évaporation de l'eau après un temps de plus de 6 heures. Nous notons que la cinétique est progressive et lente.

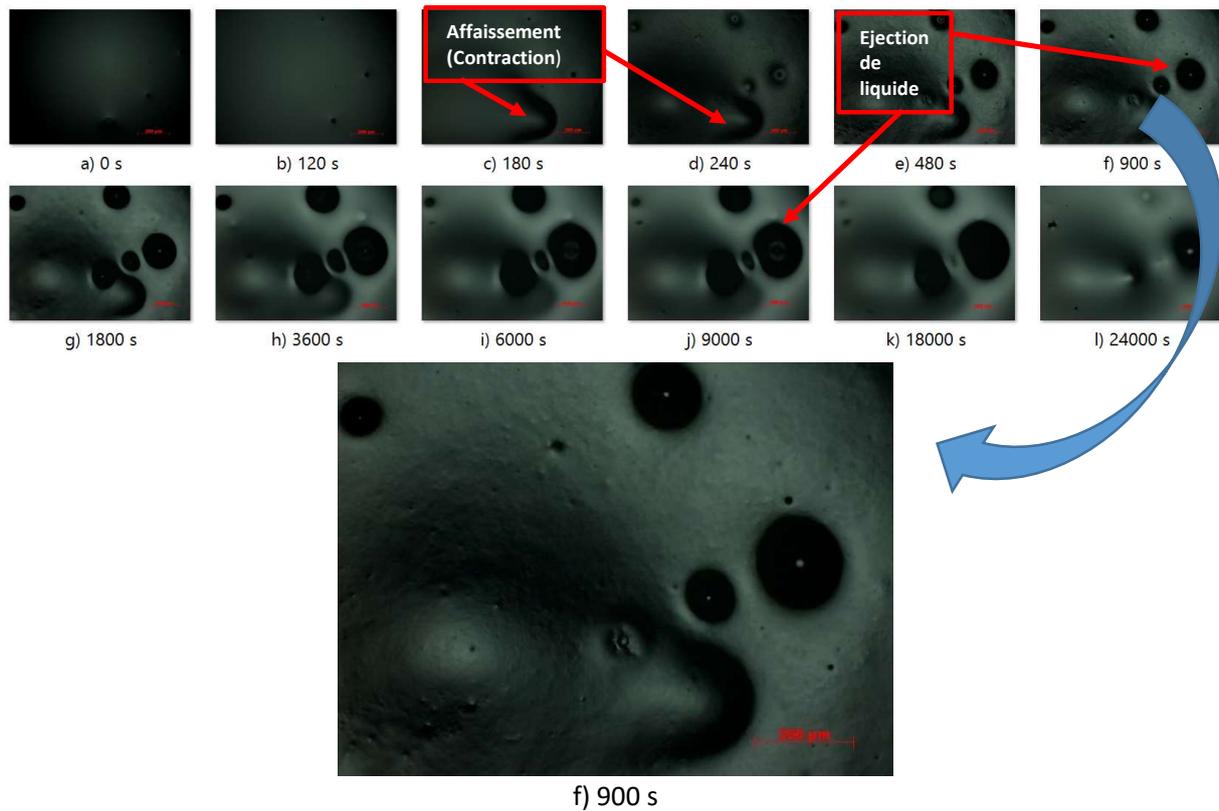


Figure 99. Images issues du microscope de la surface d'une goutte d'émulsion à 1,5% A sur une lame de diorite polie.

4.4.5. Evolution de la masse d'eau d'une goutte d'émulsion en fonction du temps

L'émulsion de bitume est un système instable et évolutif car l'un des constituants, la phase aqueuse, disparaît progressivement. Le processus d'évaporation dans une goutte d'émulsion démarre dès la formation de celle-ci. La perte de masse a pu être mesurée au cours du temps en effectuant la pesée de masse résiduelle de gouttes d'émulsion posées sur un support en matière non réactif chimiquement et non absorbant. La Figure 100 illustre cette évolution pour deux émulsions fabriquées à partir des deux natures d'émulsifiant.

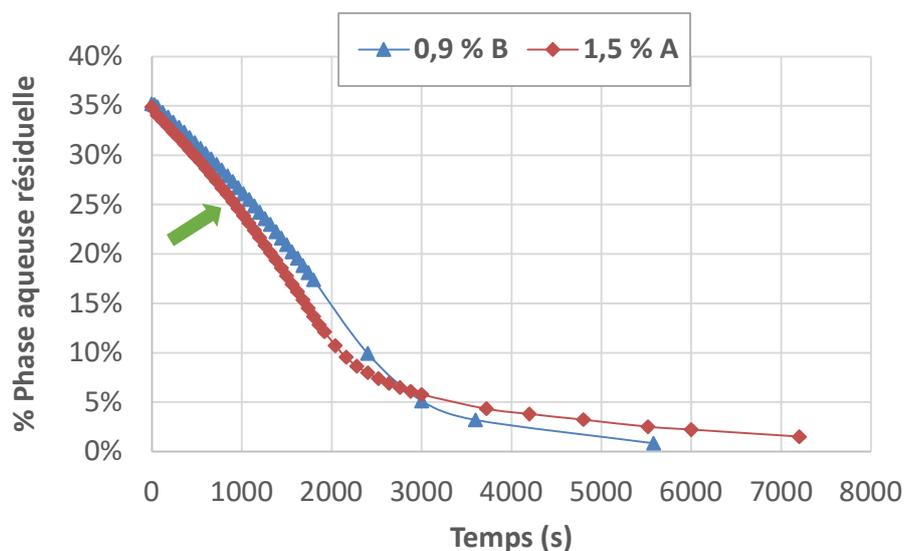


Figure 100. Evolution de la masse résiduelle de phase aqueuse dans une goutte d'émulsion en fonction du temps.

Les courbes laissent apparaître deux grandes parties : une première partie avec une forte diminution de la proportion de phase aqueuse, caractéristique de l'émulsion huile dans eau, de 0 à 2000 ou 3000 s, et une seconde partie avec une faible diminution en fonction du temps au-delà de 3000 s. Dans la première partie, nous pouvons observer une inflexion entraînant une convexité de la courbe autour de 1000 s, qui marque un changement dans l'évolution de la perte de masse. La pente plus forte, observable dans les deux courbes après 1000 s, traduit notamment une accélération de la perte d'eau à cause de la séparation des phases (cf. Figure 98 et Figure 99).

Ces évolutions de courbes, notamment le temps de changement de pente entre la première et la seconde partie, sont en cohérence avec les résultats de Ziyani [8], bien que le support utilisé dans son cas fût une lame de calcaire sciée. Selon la masse de la goutte, la perte d'eau est quasi totale après un temps entre 90 et 120 minutes.

4.4.6. Valeurs moyennes d'angles de contact des émulsions sur substrats modèles

Les angles de contact ont été évalués sur différentes lames de substrat de même nature pétrographique. Les essais ont été répétés au moins trois fois. La valeur d'angle d'une mesure est la moyenne des valeurs des angles sur la zone de stabilisation à la fois de l'angle et du diamètre de

la goutte. La Figure 101 présente les valeurs moyennes des angles de contact émulsion-substrat suivant la nature et la teneur en émulsifiant.

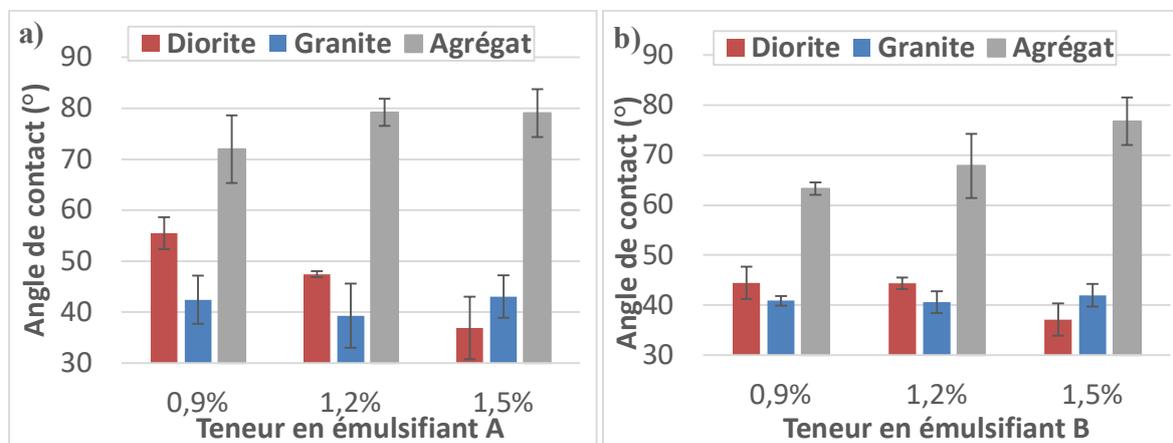


Figure 101. Valeurs moyennes des angles de contact émulsion-substrat modèle : (a) émulsifiant A et (b) émulsifiant B.

Les angles de contact émulsion-substrat de diorite et de granite sont plus faibles que ceux avec les agrégats modèles. Les émulsions de bitume sont donc moins mouillantes sur les agrégats d'enrobé que sur les granulats neufs de diorite et de granite. L'agrégat d'enrobé a une énergie de surface majoritairement dispersive ; son mouillage est donc moins favorable que celui des substrats neufs qui présentent des énergies de surface avec des composantes polaires relativement importantes.

Les angles de contact émulsion-diorite sont plus faibles avec l'émulsifiant B que l'émulsifiant A, excepté à la teneur de 1,5 % où les angles sont du même ordre de grandeur. Pour les deux natures d'émulsifiant, l'angle de contact avec la diorite décroît avec l'augmentation de la teneur et il est plus faible pour la teneur de 1,5 %. La diorite est un matériau chimiquement réactif qui provoque une remontée de pH de l'émulsion (cf. Figure 70), avec pour effet la désactivation des tensioactifs censés s'adsorber à la surface du minéral pour le rendre hydrophobe. A faible teneur, ce processus d'hydrophobisation n'est pas optimal pour permettre l'hétéroflocculation des gouttelettes de bitume sur le substrat et le mouillage de l'émulsion est donc moins favorable.

En revanche, l'angle de contact émulsion-granite est peu influencé par la nature et la teneur en émulsifiant. Les valeurs sont du même ordre pour les deux émulsifiants et il n'y a pas de tendance d'évolution marquée selon la teneur. Le granite est chimiquement non réactif, il contient également

plus de SiO₂ que la diorite. Nous pouvons émettre l'hypothèse qu'à l'échelle de la goutte posée à la surface du substrat, toutes les teneurs en émulsifiant testées assurent une qualité d'hydrophobisation identique qui rend le comportement au mouillage similaire pour toutes les émulsions.

Nous observons que pour les teneurs en émulsifiant de 0,9 et 1,2 %, l'angle de contact émulsion-granite est plus faible que l'angle de contact émulsion-diorite. A la teneur de 1,5 %, l'angle émulsion-diorite est plus faible.

A teneur identique, les angles de contact émulsion-agrégat d'enrobé sont plus faibles avec l'émulsifiant B que l'émulsifiant A. Le tensioactif B a une plus longue chaîne hydrocarbonée qui lui confère un caractère hydrophobe plus prononcé. L'affinité de ce tensioactif pour le bitume vieilli est donc plus élevée que pour le tensioactif A. En outre, le tensioactif A présente une tête hydrophile avec une charge électrique plus élevée. Les tensioactifs s'adsorbent avec leur partie lipophile sur les agrégats d'enrobé, ce qui rend hydrophile la surface de ces derniers dans un premier temps et compatible avec la phase aqueuse de l'émulsion. Par la suite, les interactions électrostatiques répulsives des têtes hydrophiles limiteront l'hétérofloculation des gouttelettes de bitume, ceci en lien avec la charge électrique des têtes polaires. Il peut être constaté une augmentation de l'angle de contact émulsion-agrégat lorsque la teneur en émulsifiant s'accroît.

5. ADHESION LIANT-GRANULAT PAR L'APPROCHE DE LA MOUILLABILITE

5.1. Travaux d'adhésion liant-substrat

Deux approches ont été considérées pour déterminer les travaux d'adhésion des émulsions avec les substrats. La première est celle qui utilise l'équation de Young-Dupré (cf. Equation 21). Dans celle-ci, la nature des interactions entre les émulsions et les substrats n'est pas prise en considération et l'adhésion est surtout caractérisée par la tension superficielle et l'angle de contact de l'émulsion sur le substrat. Ces travaux d'adhésion entre les émulsions et les différentes natures de substrat modèle sont présentés dans la Figure 102.

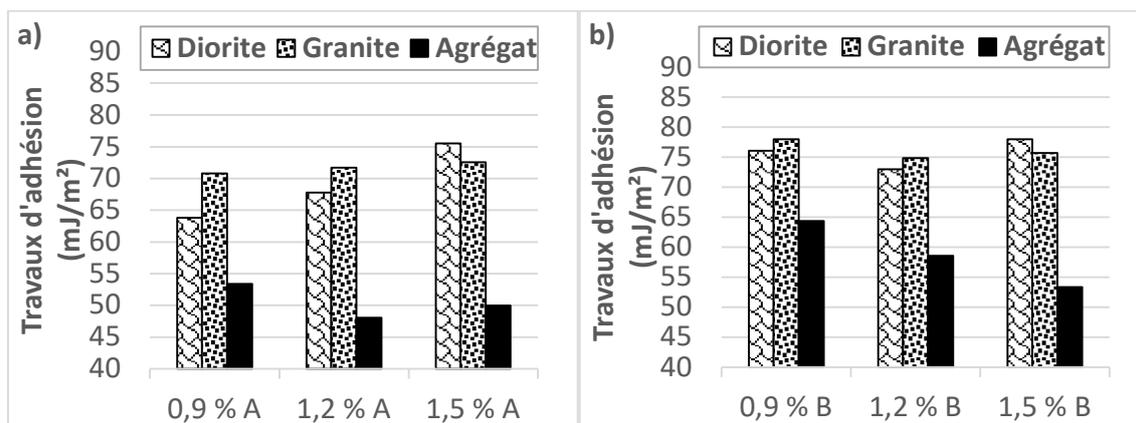


Figure 102. Travaux d'adhésion émulsion-substrat selon l'équation de Young-Dupré. (a) émulsifiant A et (b) émulsifiant B.

Les travaux d'adhésion émulsion-substrat sont plus importants pour les émulsions fabriquées avec l'émulsifiant B que l'émulsifiant A.

Au niveau de la diorite, le travail d'adhésion est le plus important à la teneur de 1,5 % pour les deux natures d'émulsifiant. Une comparaison entre la diorite et le granite montre que pour les faibles teneurs en émulsifiant (0,9 et 1,2 %), les travaux d'adhésion avec le granite sont plus importants que ceux avec la diorite. En revanche, à la teneur de 1,5 %, ce sont plutôt les travaux d'adhésion avec la diorite qui sont les plus élevés. Ce constat est en cohérence avec les valeurs d'angles de contact observées entre les émulsions et ces granulats aux teneurs considérées, et traduit l'ampleur de l'affinité entre émulsion et granulats.

En ce qui concerne les agrégats, les travaux d'adhésion avec les émulsions sont plus faibles à mesure que la teneur en émulsifiant est élevée. La présence des tensioactifs a pour effet de rendre la surface des agrégats hydrophile en s'adsorbant sur le bitume vieilli avec leur queue lipophile, ce qui n'est pas favorable à l'hétérofloculation des gouttelettes de bitume.

La seconde approche utilisée pour déterminer les travaux d'adhésion est celle qui s'appuie sur les composantes polaire et dispersive respectives des tensions de surface des émulsions et des énergies de surface des substrats, telle que développée dans le chapitre 1. Le travail global d'adhésion est donc la somme du travail d'adhésion des interactions polaires et le travail d'adhésion des interactions dispersives. La Figure 103 présente ces travaux selon les natures de l'émulsifiant et du substrat.

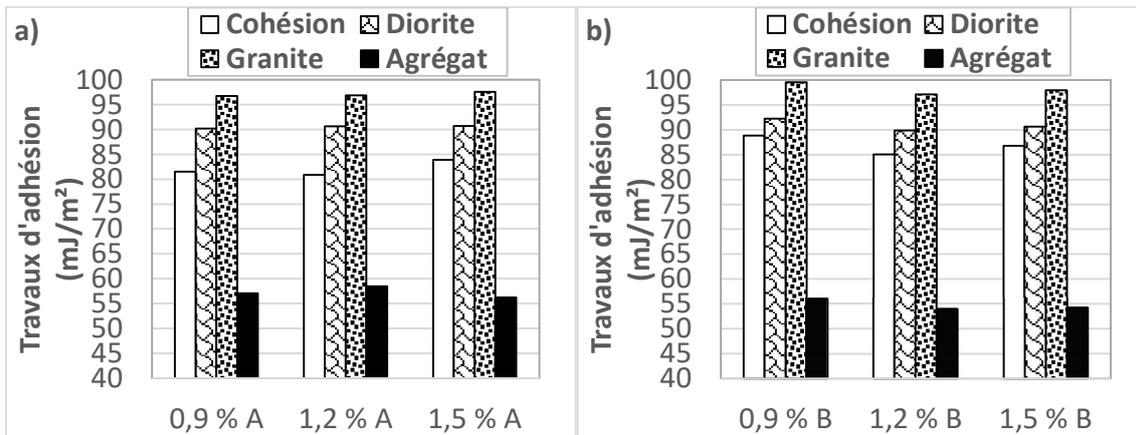


Figure 103. Travail d'adhésion en considérant les interactions polaires et dispersives et en comparaison avec le travail de cohésion des émulsions. (a) émulsifiant A et (b) émulsifiant B.

Comparés aux forces de cohésion des émulsions, les travaux d'adhésion émulsion-substrat neuf sont plus élevés, ce qui n'est pas le cas avec l'agrégat d'enrobé. Les travaux d'adhésion avec l'agrégat d'enrobé sont plus faibles que ceux avec les granulats neufs. Ce résultat est en cohérence avec travaux récents de Latifi et Amini [214] qui ont aussi travaillé sur du granite et des agrégats en appliquant la théorie de l'énergie libre d'adhésion. Cela suggère que dans le recyclage partiel à 50 % d'agrégats tel qu'il est envisagé dans cette thèse, la qualité de l'adhésion et de la cohésion du matériau recyclé sera tributaire en partie du lien entre le liant et les granulats neufs. Les travaux calculés suivant cette seconde approche montrent les mêmes tendances que pour la première approche, à l'exception des émulsions dosées à 1,5 % de tensioactif.

5.2. Indice polaire des travaux d'adhésion émulsion-substrat

La détermination des travaux d'adhésion, suivant la seconde méthode, met en jeu deux composantes du travail d'adhésion : la composante polaire et la composante dispersive. L'adhésion est surtout le fait de la composante polaire car les interactions de ce type sont plus fortes que les interactions de type dispersif. Il est donc souvent nécessaire de déterminer la proportion de la composante polaire, appelé polar index ou indice polaire, dans le travail d'adhésion pour mieux apprécier la qualité de cette adhésion. L'indice polaire se calcule par l'Equation 30 indiquée au chapitre 1.

La Figure 104 montre les indices polaires des différents couples émulsion-substrat. Les indices polaires des travaux d'adhésion sont plus élevés avec l'émulsifiant B que l'émulsifiant A. L'adhésion liant-granulat sera donc plus forte pour les émulsions avec l'émulsifiant B.

Les indices polaires des travaux d'adhésion avec le granite sont plus élevés que ceux de la diorite, ceci parce que le granite a une énergie de surface avec une composante polaire plus importante, comparativement à la diorite et parce que la teneur en SiO₂ du granite est plus élevée. L'énergie de surface des agrégats est à dominance dispersive, d'où la faible valeur de l'indice polaire de leurs travaux d'adhésion avec les émulsions.

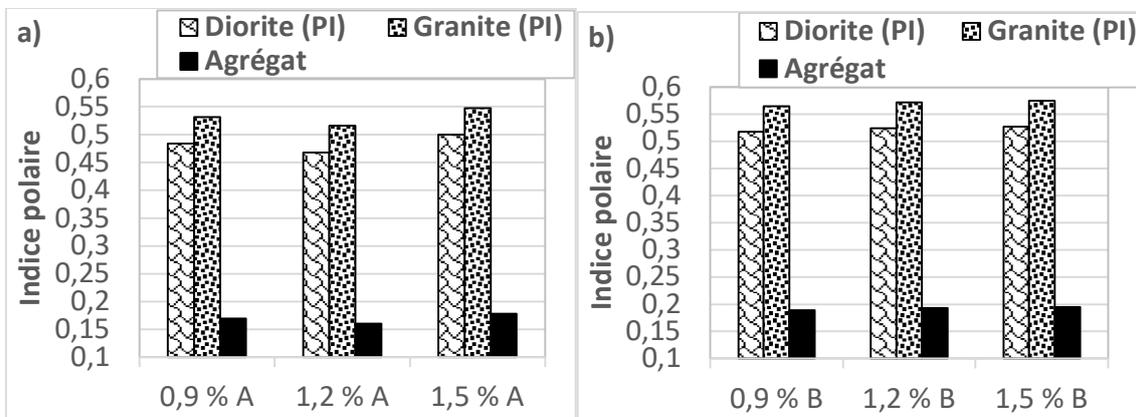


Figure 104. Indice polaire des travaux d'adhésion des couples émulsion-substrat modèle. Avec (a) émulsifiant A et (b) émulsifiant B.

CONCLUSION

Les études réalisées pour appréhender les mécanismes d'interaction émulsion-substrat ont permis d'aborder de nombreux aspects avec la prise en compte de différents paramètres relativement à la nature et la teneur des tensioactifs et la nature pétrographique des granulats, à travers plusieurs techniques expérimentales.

La zétamétrie a servi à mesurer les charges de surface des substrats et celle des tensioactifs en fonction du pH. Les résultats ont montré une grande différence de charge des têtes polaires des tensioactifs A et B, apportant des réponses au niveau des interactions entre tensioactif et substrat. Le tensioactif A aura une affinité plus importante pour l'eau que le tensioactif B à cause de la longueur de sa chaîne hydrocarbonée qui est plus petite et de la charge élevée de sa tête polaire à

pH acide. Il aura donc tendance à se mettre à l'interface eau-air et donc à former moins de micelles en phase aqueuse. Cela explique la valeur élevée de sa CMC par rapport à celle du tensioactif B ainsi que les relatives faibles valeurs des tensions de surface des phases aqueuses et des émulsions à base de ce tensioactif, comparées à celles du tensioactif B.

En même temps que le tensioactif A possède une charge de tête polaire plus importante que le tensioactif B, sa préférence à se mettre à l'interface eau-air a pour effet de rendre les tensions de surface des phases aqueuses et des émulsions produites avec lui moins polaires. Cela entraînera une différence importante sur la nature des interactions entre les phases aqueuses et les émulsions produites avec ces deux tensioactifs et les substrats.

Les essais d'adsorption effectués par spectrophotométrie UV-visible et COT ont mis en évidence à chaque fois une plus grande propension du tensioactif A à s'adsorber sur les substrats que le tensioactif B. Cela provient de la charge des têtes hydrophiles respectives des tensioactifs. L'adsorption est plus forte avec le tensioactif A car sa charge polaire est plus élevée que celle du tensioactif B dans la zone de pH située entre 2 et 7, l'attraction électrostatique surfactant-substrat chargé y étant plus forte pour le tensioactif A que le B.

Des deux techniques d'évaluation de l'adsorption des tensioactifs utilisées, celle du COT liquide a été la plus discriminante au regard de la nature des tensioactifs. Les deux méthodes l'ont été relativement à la nature du substrat et ont abouti à la même conclusion d'une adsorption plus importante selon la surface spécifique du substrat.

L'interaction émulsion-substrat a été étudiée à travers le phénomène de rupture, la rhéologie des mélanges filler-émulsion et le mouillage des émulsions sur des substrats modèles. Les résultats sur la rupture des émulsions au contact de différentes natures de filler ont confirmé ceux trouvés dans la littérature, notamment sur la corrélation entre la surface spécifique et l'indice de rupture. De plus, nos études ont mis en lumière l'effet de la température et celui du composé chimique SiO₂ des granulats dans le mécanisme de rupture. L'augmentation de la température accélère la rupture de l'émulsion et cette dernière est plus rapide lorsque la quantité surfacique en SiO₂ du matériau est importante.

L'étude de la viscosité des mélanges filler-émulsion a montré l'influence de la nature et la teneur en émulsifiant sur le comportement rhéologique des mélanges. La viscosité du mélange filler-

émulsion est surtout le résultat d'interactions qui sont fonction de la nature physico-chimique des fillers, de la teneur en émulsifiant, du ratio filler-émulsion et du niveau de la sollicitation.

En ce qui concerne l'affinité émulsion-substrat étudiée sur la base de la théorie du mouillage et en utilisant la tensiométrie, les résultats ont relevé une plus grande influence de la teneur en émulsifiant pour les granulats de diorite et d'agrégat, qui ont une composante polaire de l'énergie de surface plus faible que pour le granulat de granite, qui a une composante polaire plus importante. Cette propriété du granite est favorable à l'adhésivité à travers un indice polaire du travail d'adhésion plus important, comparativement aux autres natures de granulats étudiés.

Le chapitre suivant abordera les études macroscopiques des enrobés neufs et recyclés pour analyser et expliquer les conséquences à cette échelle des interactions émulsion-substrat sur la formulation et les propriétés mécaniques à court et long terme des matériaux.

CHAPITRE 4 : ETUDES A L'ECHELLE MACROSCOPIQUE DES ENROBES NEUFS ET RECYCLES

INTRODUCTION

Les diverses interactions physico-chimiques ayant lieu au niveau microscopique entre l'émulsion et les granulats se manifesteront à l'échelle macroscopique de l'enrobé en termes de compatibilité émulsion-granat, de cohésion des mélanges et d'adhésion du liant résiduel sur les granulats. L'efficacité de l'adhésion liant-granat est déterminante pour la tenue à l'eau des enrobés neufs et recyclés. La contribution des tensioactifs à toutes ces manifestations reste encore à élucider au regard des divers phénomènes aux interfaces dont ils sont les principaux agents. La littérature est plus ou moins claire sur l'impact du type d'émulsion et donc de la nature du tensioactif, sur l'adhésivité du liant avec le granulat. En revanche, du point de vue de la teneur en émulsifiant et de la différenciation moléculaire des tensioactifs de même nature, la littérature reste encore très imprécise quant à leur effet sur l'adhésivité et les conséquences sur les propriétés finales de l'enrobé.

Ce chapitre a pour objectif de présenter les résultats obtenus à l'échelle macroscopique sur la formulation des enrobés neufs et recyclés, sur leurs propriétés de cohésion à court et long terme, sur leur résistance mécanique et de tenue à l'eau, en mettant en lumière l'impact de la nature et la teneur en émulsifiant sur ces aspects.

1. COMPATIBILITE EMULSION-GRANULAT NEUF : IMPACT SUR LA FORMULATION DES ENROBES NEUFS ET RECYCLES

1.1. Adhésivité émulsion-granat

La compatibilité entre les émulsions et les granulats neufs de diorite et de granite a été déterminée avec le test d'adhésivité, tel que décrit au paragraphe 6.1. du chapitre 2. La Figure 105 présente les niveaux de recouvrement des granulats par le liant résiduel des différentes émulsions. Une analyse de ce résultat peut être faite aussi bien à l'échelle de la nature moléculaire des tensioactifs que de leur teneur dans les émulsions.

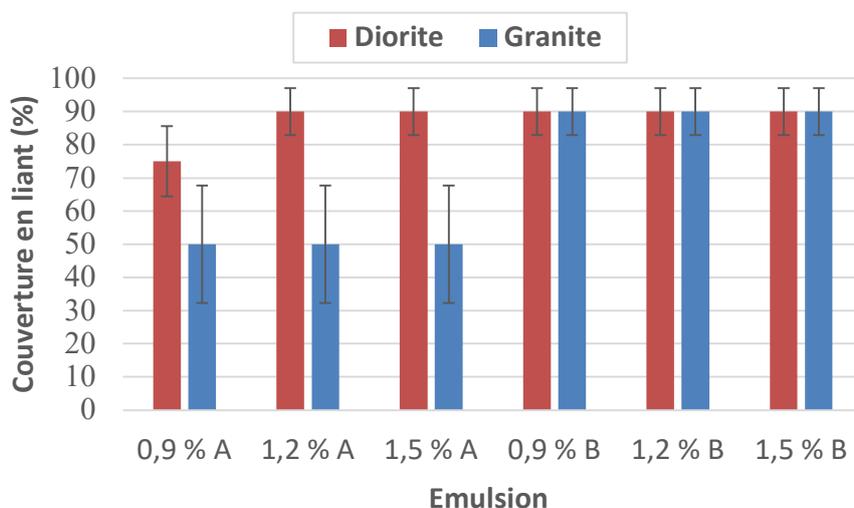


Figure 105. Aptitude des émulsions à assurer l'adhésion liant résiduel-granulat.

Le recouvrement du granulat de diorite par le liant résiduel est à un niveau supérieur à 70 % avec l'ensemble des émulsions. La nature en émulsifiant semble exercer une faible influence sur cette propriété pour ce type de granulat. En revanche, la teneur en tensioactif selon le type d'émulsifiant impacte la qualité de l'adhésion. Pour l'émulsifiant A, par exemple, la teneur de 0,9 % offre une qualité d'adhésion liant-granulat moins bonne ($\approx 75\%$) que les teneurs de 1,2 et 1,5 % ($\approx 90\%$). Cela pourrait être lié à la réactivité de la diorite en milieu acide qui a pour effet de déprotoner une partie des tensioactifs avec la remontée de pH, empêchant ainsi l'adsorption d'une quantité optimale à la surface du granulat pour assurer une adhésion efficace du liant bitumineux.

Dans le cas du granite, la qualité de l'adhésion liant-granulat est nettement meilleure avec les émulsions à base d'émulsifiant B ($\approx 90\%$) que l'émulsifiant A ($\approx 50\%$). La nature du tensioactif est donc un paramètre important pour ce granulat. Cela peut être dû à la nature plus hydrophile du granite qui aura tendance à présenter une bonne adhésion selon que le tensioactif à l'interface liant-granulat a un caractère hydrophobe plus marqué, comme c'est le cas pour le tensioactif B comparativement au tensioactif A, qu'hydrophile. D'un autre côté, pour une même nature de tensioactif, la teneur semble ne pas avoir un effet significatif sur la qualité de l'adhésion liant-granulat.

Il est à souligner que les résultats du test d'adhésivité liant-granulat permettent de faire une appréciation sur une échelle de valeurs et à partir d'un essai visuel. Ils ne se basent pas sur des

essais mécaniques, qui sont les plus importants à l'échelle de l'enrobé en termes de durabilité et seront traités au point 3 de ce chapitre.

1.2. Teneur en eau optimale des enrobés neufs et recyclés

L'analyse des états de consistance, d'enrobage et de cohésion des mélanges réalisés à petite échelle en faisant varier la teneur en eau totale a permis de déterminer des teneurs en eau totale dites optimales pour les formulations. Pour les six émulsions de base, la Figure 106 indique les évolutions des teneurs en eau totale optimales pour les enrobés neufs de diorite et de granite en fonction de la teneur en émulsifiant selon la teneur en liant résiduel considérée.

Les évolutions de teneurs en eau totale des mélanges des recyclés sont identiques à celles des enrobés neufs de granulats desquels ils sont fabriqués à la teneur en liant résiduel de 5 ppc.

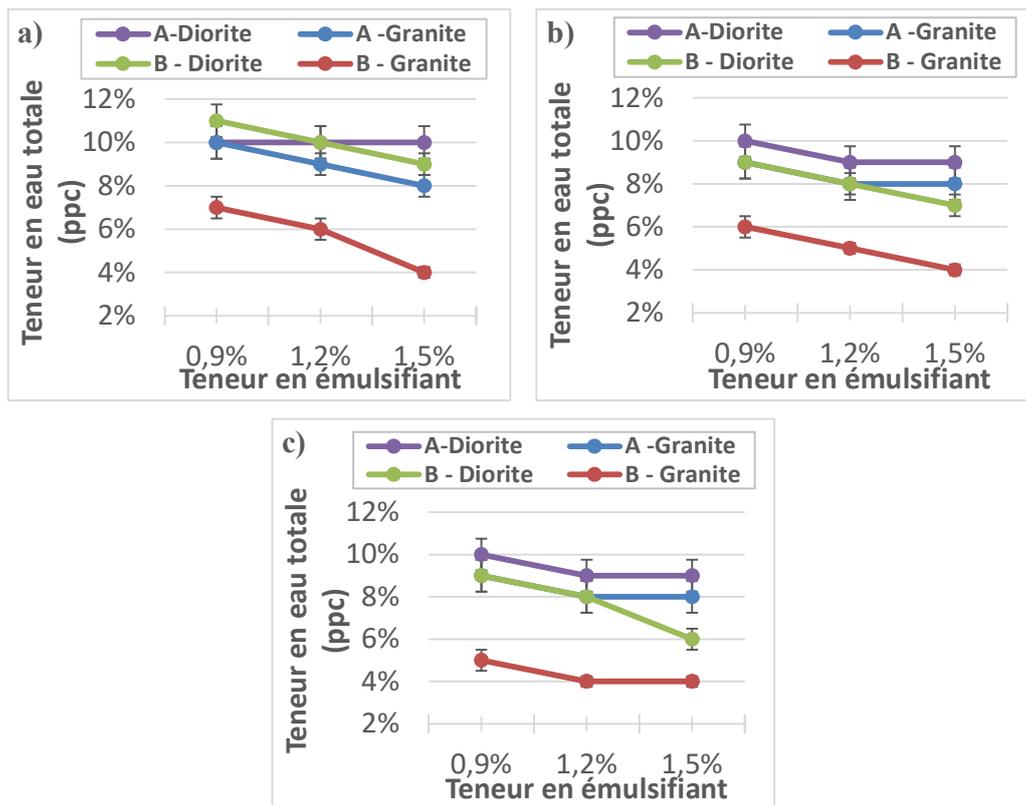


Figure 106. Teneurs en eau totale optimale des mélanges d'enrobés neufs de diorite et de granite aux teneurs en liant résiduel respectives de : a) 5 ppc, b) 5,5 ppc et c) 6 ppc.

De façon globale, les teneurs en eau totale optimale des mélanges pour une même nature de granulat sont plus faibles avec le tensioactif B que le tensioactif A. Deux facteurs peuvent expliquer ce constat : le premier est la nature moléculaire des tensioactifs, notamment l'importance du caractère hydrophobe. A « fort » caractère hydrophobe, la sensibilité du mélange à passer d'une consistance normale à humide ou très humide est plus élevée. En effet, l'adsorption du tensioactif à caractère hydrophobe plus prononcé sur le granulat aura une tendance plus forte à « chasser » l'eau de la surface des granulats pour la remettre dans la masse. Le second facteur est l'effet de la viscosité de l'émulsion qui offre une qualité d'enrobage et de cohésion d'autant meilleure qu'elle est élevée car l'émulsion est mieux mobilisée et donc nécessite une faible quantité d'eau. A contrario, une faible viscosité entraîne l'écoulement de l'émulsion dans l'espace intergranulaire, ce qui demande plus d'eau pour lubrifier le mélange et obtenir une qualité d'enrobage satisfaisante. Cet apport en eau n'est pas problématique pour la consistance d'un mélange avec un tensioactif à « fort » caractère hydrophile comme le tensioactif A.

Les teneurs en eau totale optimale sont plus faibles avec le granite que la diorite et sont globalement décroissantes avec la teneur en émulsifiant pour les deux natures de granulat. Cette diminution de la teneur en eau totale optimale avec l'augmentation de la teneur en émulsifiant est liée à l'activité des tensioactifs à l'interface eau-granulat tendant à expulser l'eau de la surface du granulat, donnant ainsi au mélange l'apparence d'une exsudation lorsque la teneur en émulsifiant est élevée. Cela conduit à un abaissement de la teneur en eau totale.

Le Tableau 19 récapitule les valeurs de teneurs en eau totale optimale retenues pour la fabrication des mélanges des enrobés avec les teneurs en liant résiduel respectives de 5,5 ppc pour les enrobés neufs et 5 ppc pour les enrobés recyclés.

Tableau 19. Teneurs en eau totale optimale (ppc) des enrobés neufs et recyclés.

Nature granulat	Teneur en liant résiduel (ppc)	Teneur et nature en émulsifiant					
		0,9 %		1,2 %		1,5 %	
		A	B	A	B	A	B
Diorite	5,0	10	11	10	10	10	9
	5,5	10	9	9	8	9	7
Granite	5,0	10	7	9	6	8	4
	5,5	9	6	8	5	8	4

2. COHESION DES ENROBES NEUFS ET RECYCLES

Les résultats de cohésion présentés ici sont relatifs, d'une part, aux enrobés neufs de diorite et, d'autre part, aux enrobés neufs et recyclés de granite. La quantité insuffisance des agrégats AE1 n'a pas permis d'effectuer des essais de maniabilité pour les enrobés recyclés de diorite. Dans la prospection d'une corrélation entre maniabilité et tenue à l'eau, il n'aurait pas été judicieux d'utiliser un autre type d'AE que ceux utilisés pour la tenue à l'eau. Le cas du granite pour le recyclage est intéressant, car les agrégats d'enrobé AE2 sont à la base de nature granitique et de même origine pétrographique que les granulats neufs.

2.1. Cohésion des squelettes granulaires neufs et recyclés

2.1.1. Allure des courbes de force de poussée sur squelettes granulaires secs et humides

Avant de mesurer la cohésion sur les enrobés neufs et recyclés, des essais de maniabilité ont été réalisés sur les squelettes granulaires (toutes fractions comprises) neufs et recyclés à l'état sec puis après humidification aux teneurs en eau d'ajout respectives correspondant à celles des teneurs en eau totale optimales des formules avec l'émulsifiant B dosé à 1,2 % pour les mélanges neufs et 0,9 % pour le mélange recyclé. Ces teneurs ont été choisies car elles présentent les meilleures performances sur la gamme des teneurs en émulsifiant testées pour les enrobés neufs et recyclés, comme nous le montrerons dans le paragraphe 3.

Les essais ont été effectués à deux reprises pour la répétabilité et les résultats sont illustrés dans la Figure 107.

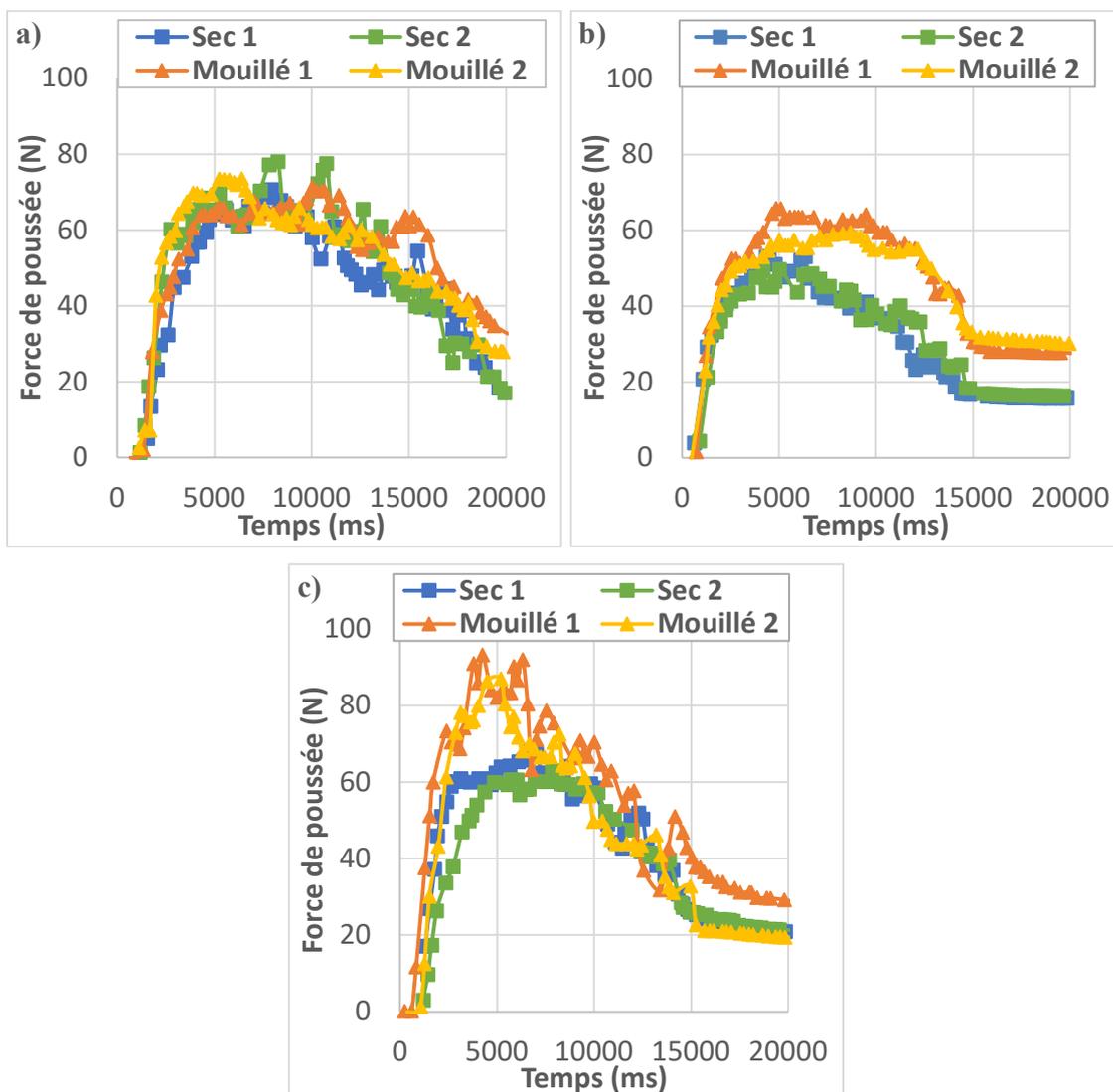


Figure 107. Evolution de la force de poussée au maniabilimètre des squelettes granulaires secs et humides de diorite (a), de granite (b) et de granite avec agrégats (c).

Dans le cas de la diorite, la cohésion des granulats est très peu influencée par l'état hydrique. Les courbes dans les deux états ont une forme en « parabole » et sont pratiquement superposables.

Concernant le granite, la cohésion du squelette granulaire (neuf et recyclé) est différente selon l'état hydrique du matériau. Les mélanges secs présentent des valeurs de cohésion plus faibles que celles des mélanges humidifiés. L'apport d'eau permet une meilleure mobilisation de la fraction fine siliceuse dans le matériau, jouant ainsi le double rôle de « lubrifiant » qui améliore le resserrement granulaire et de « liant » cohésif. Cela a pour conséquence de faire monter la cohésion

du mélange mouillé. Il est à noter que l'analyse des courbes de poussée montre l'apparition d'un « pic » pour le squelette granulaire recyclé mouillé et une forme de « plateau » pour le squelette sec. Pour le squelette granulaire neuf, l'allure des courbes est plutôt en forme de « parabole » pour le sec et de « plateau » pour le mouillé.

2.1.2. Force maximale de poussée sur squelettes granulaires secs et humides

Les valeurs moyennes des forces maximales de poussée sur les squelettes granulaires neufs et recyclés secs et mouillés sont présentées dans la Figure 108.

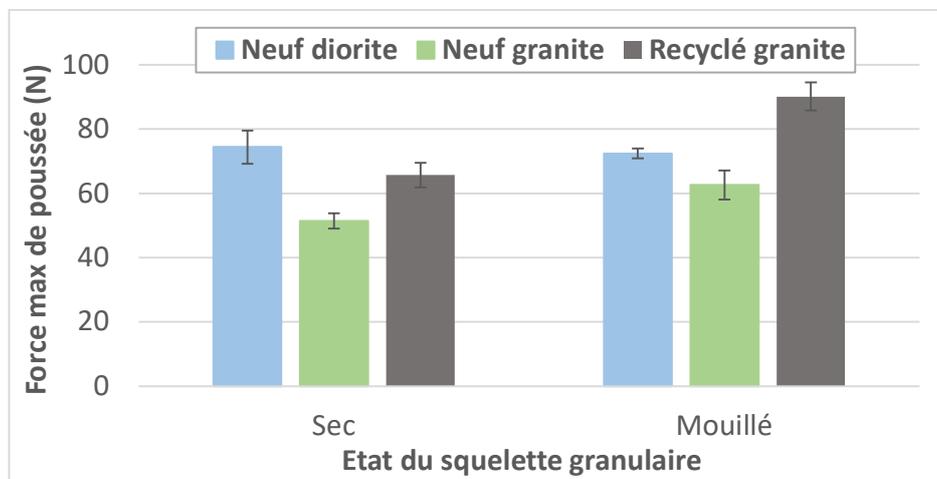


Figure 108. Cohésion des squelettes granulaires neufs et recyclés selon l'état hydrique.

La diorite présente une force maximale de poussée plus élevée que le granite. Cela peut être attribué à l'effet de la masse volumique qui est plus élevée pour la diorite que pour le granite. Les forces maximales de poussée des squelettes granulaires recyclés de granite sont plus élevées que celles des squelettes neufs correspondants, quel que soit leur état hydrique. La cohésion est donc plus forte avec la formule de squelette granulaire recyclée que celle à neuf. Cela pourrait s'expliquer par la configuration des granulats : les agrégats ont une forme plus arrondie à cause de l'enrobage avec du bitume vieilli, contrairement aux granulats neufs qui sont plus anguleux (cf. Figure 109). L'introduction de la fraction fine induit une surface de contact intergranulaire qui est donc beaucoup plus importante, avec moins de vides dans le squelette recyclé que dans le neuf ; cela augmente ainsi les frictions et donc la cohésion.



Figure 109. Forme des granulats neufs de granite (à gauche) et d'agrégats d'enrobé (à droite).

2.2. Cohésion des enrobés neufs et recyclés à la fabrication

2.2.1. Allure des courbes de poussée en fonction de la nature du tensioactif

L'influence de la nature et de la teneur en émulsifiant sur la cohésion des enrobés après fabrication a été évaluée et est illustrée dans la Figure 110 avec des exemples représentatifs de courbes d'évolution de la force de poussée. Les essais ont été répétés trois à quatre fois et les tendances sont les mêmes à chaque fois.

Globalement, les courbes de poussée présentent une allure en forme de « pic-plateau », avec un aspect plus accentué du décalage entre « pic » et « plateau », et des valeurs de force de poussée plus élevées avec l'émulsifiant B qu'avec l'émulsifiant A, plus perceptible au niveau des enrobés neufs.

A l'échelle des enrobés neufs (Figure 110a à Figure 110d), les constats ci-après peuvent être faits. Pour l'émulsifiant A, les courbes sont presque superposables et ont toutes une forme de « pic-plateau » modéré. Les intensités des forces de poussée des mélanges sont pratiquement identiques, quelle que soit la teneur, avec des maximales très proches. En revanche, pour l'émulsifiant B, les courbes ont plus l'allure de « pic » avec des forces de poussée des mélanges plus variables selon la teneur en émulsifiant. A la teneur de 1,2 %, nous observons une forme de « pic » franc et accentué, tandis qu'aux teneurs de 0,9 et 1,5 %, les courbes des forces de poussée présentent plutôt un « pic » modéré suivi d'une forme de « plateau » avant la chute finale.

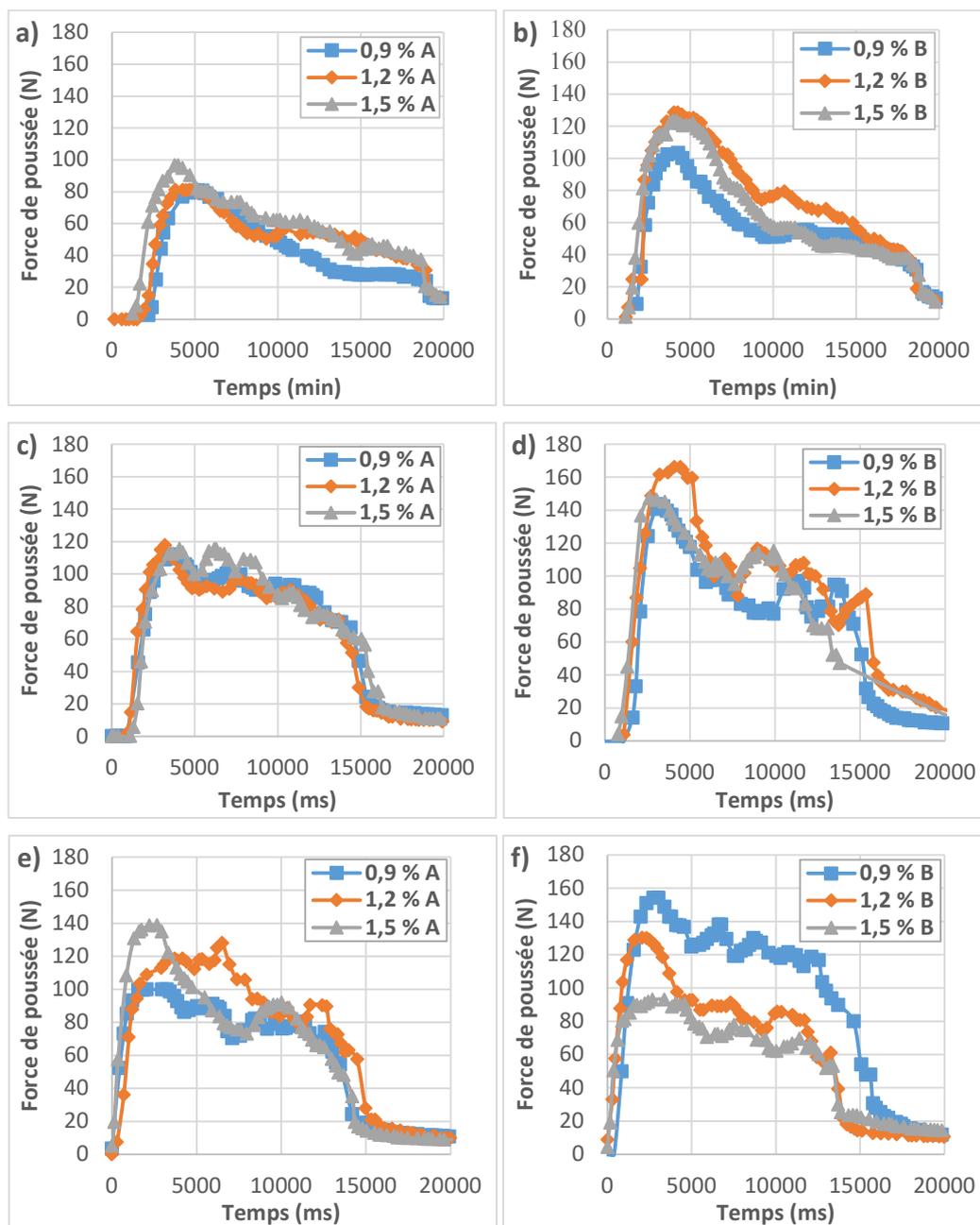


Figure 110. Influence de la nature et la teneur en émulsifiant sur la cohésion des enrobés neufs de diorite (a, b) et de granite (c, d), et recyclés (e, f) de granite à la fabrication.

Au niveau des enrobés recyclés (Figure 110e et Figure 110f), les courbes d'évolution sont davantage marquées par la teneur que par la nature. On retrouve les mêmes allures de courbes chez chacun des émulsifiants à des teneurs différentes. La forme de « pic » accentué est observée avec les émulsions 1,5 % A et 1,2 % B, celle de « pic modéré » avec les émulsions 1,2 % A et 0,9 % B et enfin, les émulsions 0,9 % A et 1,5 % B montrent des formes tendant vers le « plateau ». En

outre, la distinction est plus nette entre les valeurs de force maximale de poussée en fonction de la teneur en émulsifiant que ce qui a été observé avec les enrobés neufs.

2.2.2. Force maximale de poussée à la fabrication des enrobés neufs en fonction de la nature de l'émulsifiant

Les valeurs moyennes des forces maximales de poussée des enrobés neufs et recyclés à la fabrication, collectées après trois ou quatre essais, sont représentées dans la Figure 111.

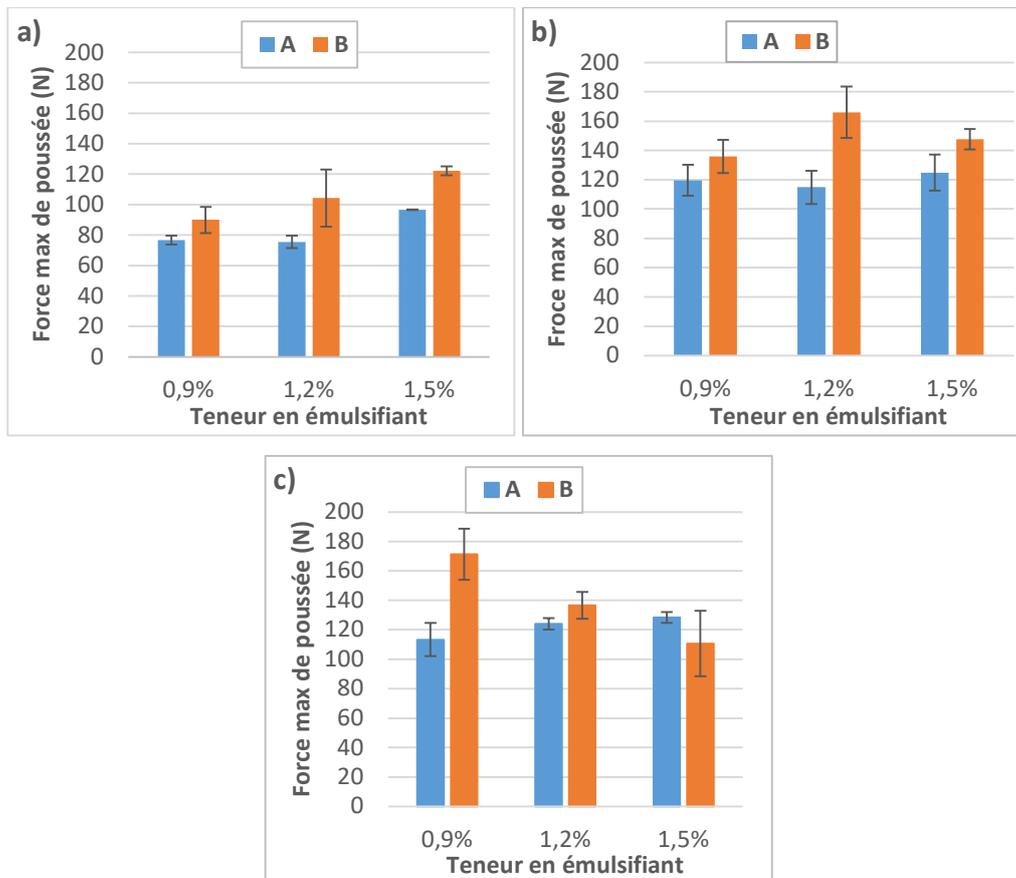


Figure 111. Forces maximales de poussée à t_{0h} des enrobés neufs de diorite (a), de granite (b) et recyclés de granite (c) en fonction de la nature et la teneur en émulsifiant.

Une analyse du graphique de la Figure 111 peut être faite à trois niveaux : par rapport à la nature pétrographique des granulats, à l'échelle de la nature de l'émulsifiant et celle de la teneur.

De prime abord, il est remarqué que pour les deux natures d'émulsifiant et sur toute la gamme de teneurs considérées, les forces maximales de poussée dans les enrobés neufs sont plus élevées avec le granite qu'avec la diorite. Le granite bénéficie de sa non-réactivité en milieu acide et de sa forte

teneur en SiO₂, qui sont pour lui deux atouts dans les mélanges frais en présence d'eau. Nous notons, par ailleurs, que les cohésions des enrobés neufs de diorite fabriqués avec les émulsions 0,9 % A et 1,2 % A sont très proches de celles de fractions granulaires (cf. Figure 108). Aux teneurs en émulsifiant de 0,9 et 1,2 %, l'émulsion semble ne pas jouer pleinement son rôle de liant immédiatement. La réactivité chimique de la diorite a un effet d'accélération de la rupture de l'émulsion à ces teneurs qui ne permet pas une bonne dispersion du liant bitumineux. En revanche, une comparaison entre enrobés (neufs et recyclés) et squelettes granulaires au niveau du granite fait ressortir que les forces de poussée des premiers sont systématiquement supérieures à celles des seconds sur toute la gamme de teneur en émulsifiant. L'émulsion joue un rôle de liant plus important grâce une meilleure dispersion des gouttelettes de bitume dans la matrice granulaire, assurant ainsi un « pontage » entre les grains du matériau granitique.

Relativement à la nature de l'émulsifiant, à teneur identique, les forces maximales de poussée des enrobés neufs (diorite et granite) sont plus importantes avec l'émulsifiant B que l'émulsifiant A. Ce même constat peut être fait au niveau des enrobés recyclés de granite, excepté la formule à la teneur de 1,5 %, où les deux forces maximales entre les deux natures d'émulsifiant semblent équivalentes.

Du point de vue de la teneur, l'enrobé neuf de diorite a la plus forte cohésion à la teneur de 1,5 % avec l'émulsifiant A, tandis qu'avec l'émulsifiant B, la force maximale de poussée la plus élevée est observée à la teneur de 1,2 %. Les valeurs moyennes des forces maximales de poussée des enrobés neufs de granite avec l'émulsifiant A sont du même ordre de grandeur, en tenant compte des marges d'erreur sur les essais. Ce même constat peut être fait, à un degré moindre, avec les enrobés recyclés de granite, où il apparaît une légère augmentation de la cohésion avec la teneur en émulsifiant. Avec l'émulsifiant B, les forces maximales de poussée sont plus différenciées avec la teneur. Au niveau des enrobés neufs, la plus forte valeur est enregistrée à la teneur de 1,2 % et la plus faible à 0,9 %, tandis que pour les enrobés recyclés, une diminution de la force maximale est observée avec l'augmentation de la teneur en émulsifiant.

Quelle sera l'évolution de cette cohésion affichée à 0 h après différents temps de mûrissement ? Quel sera son niveau à 4 h, puis à 24 h ? Quelle est l'influence des conditions de mûrissement sur cette cinétique ? Ces questions seront abordées dans les paragraphes suivants.

2.2.3. Forces maximales de poussée des enrobés neufs et recyclés en fonction du temps de mûrissement

Les cohésions sur les enrobés ont été mesurées après 4 h et 24 h de conservation dans les moules dès la fabrication à 35 °C et 20 % d'humidité relative. La Figure 112 et la Figure 113 illustrent respectivement l'évolution des forces maximales de poussée des mélanges neufs (diorite et granite) et recyclé de granite en fonction du temps.

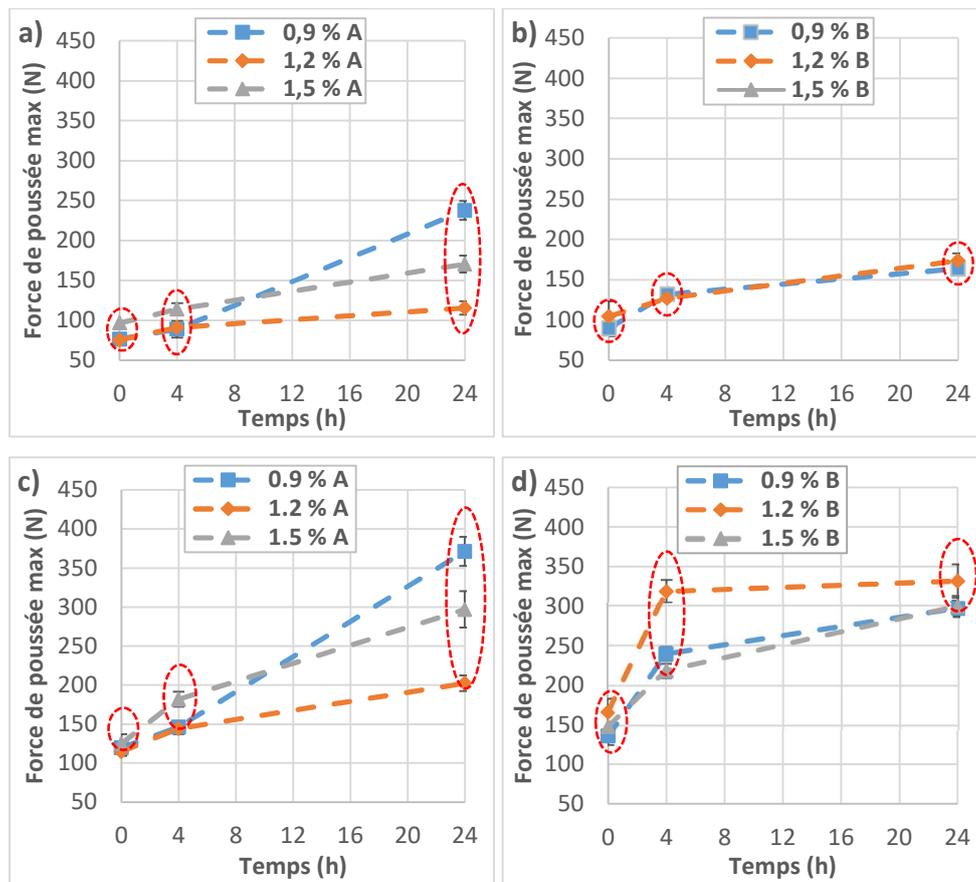


Figure 112. Cinétique de montée en cohésion des enrobés neufs de diorite (a, b) et de granite (c, d) selon la nature et la teneur en émulsifiant.

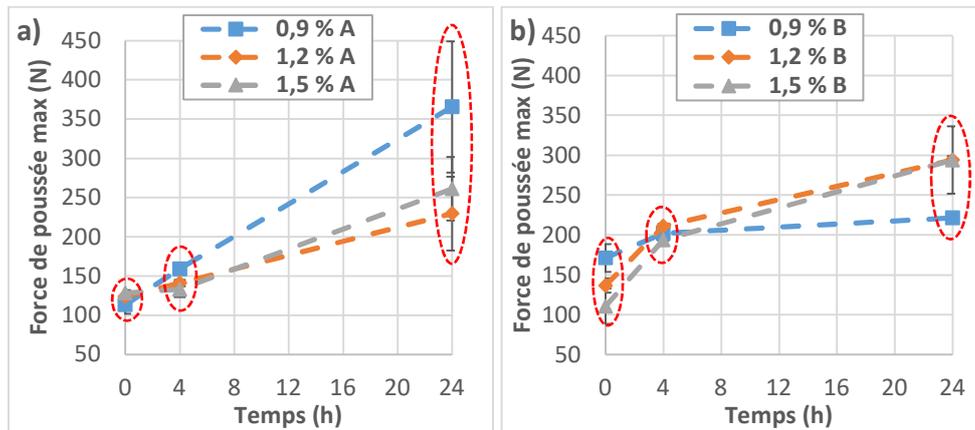


Figure 113. Cinétique de montée en cohésion des enrobés recyclés de granite selon la nature et la teneur en émulsifiant.

A l'analyse des courbes d'évolution, il apparaît que le temps de mûrissement entraîne une augmentation des forces maximales de poussée des enrobés neufs et recyclés. Ceci est principalement dû au processus de rupture de l'émulsion qui est plus accéléré, notamment avec le phénomène d'évaporation de l'eau et la reconstitution progressive du liant bitumineux.

Avec l'émulsifiant A, qui présente un caractère hydrophile plus prononcé, la montée en cohésion est plus lente, avec pratiquement la même pente d'évolution pour les enrobés neufs et recyclés, car l'eau n'est pas éliminée rapidement de l'interface liant-granulat et la plus forte cinétique ne s'opère qu'à 24 h, là où l'évaporation a eu le temps de se produire. Le processus de montée en cohésion est plus rapide avec l'émulsifiant B, étant donné qu'il a lieu principalement entre 0 h et 4 h. Ce phénomène de montée brusque de la cohésion mesurée au maniabilimètre avait déjà été observé empiriquement lors des mélanges à petite échelle au cours de l'étude de formulation. Il provient de la nature du tensioactif, notamment de son caractère hydrophobe plus prononcé qui est favorable à l'élimination rapide de l'eau de l'interface liant-granulat et qui induit une plus faible demande en eau totale dans les mélanges par rapport à l'émulsifiant A.

Il est intéressant de constater que, contrairement à t_{0h} , les cohésions à t_{24h} sont plutôt proches avec l'émulsifiant B, tandis qu'un écart important est observé avec l'émulsifiant A. Ces tendances ne reflètent pas du tout ce qui s'est passé juste après la fabrication. Avec ces résultats, il n'est pas simple d'émettre une quelconque hypothèse d'évolution des cohésions selon la teneur. En revanche, nous pouvons émettre l'hypothèse que la cohésion à t_{0h} sera d'autant importante, à une

teneur en émulsifiant donnée, que l'émulsion favorise une plus grande affinité du liant bitumineux en reconstitution avec le granulat.

Après 24 h de mûrissement, les enrobés neufs et recyclés avec l'émulsifiant A (Figure 113a, Figure 112c et Figure 113a) affichent tous des cohésions croissantes dans l'ordre suivant des teneurs : 1,2 %, 1,5 % et 0,9 % ; tandis qu'avec l'émulsifiant B (Figure 112b, Figure 112d et Figure 113b) les cohésions sont croissantes dans l'ordre des teneurs de 0,9 %, 1,5 % et 1,2 %. Cependant, les niveaux de cohésion à ces différentes teneurs ne sont pas toujours identiques et, bien que ceux de la diorite soient toujours inférieurs à ceux du granite, il n'existe pas un ordre de classement des cohésions entre enrobés neufs et recyclés de granite sur toute la gamme de teneurs pour les deux émulsifiants.

2.2.4. Force maximale de poussée des enrobés neufs de granite en fonction des conditions de mûrissement

Des enrobés de granite fabriqués avec l'émulsifiant B puis conservés à une autre condition de mûrissement, notamment à la température de 20 °C sans contrôle du taux d'humidité, ont été soumis au même essai suivant le même protocole. Les forces maximales de poussée en fonction du temps de mûrissement sont présentées dans la Figure 114 en comparaison avec celles obtenues avec les mêmes formules à la première condition de mûrissement, c'est-à-dire 35 °C et 20 % d'humidité relative.

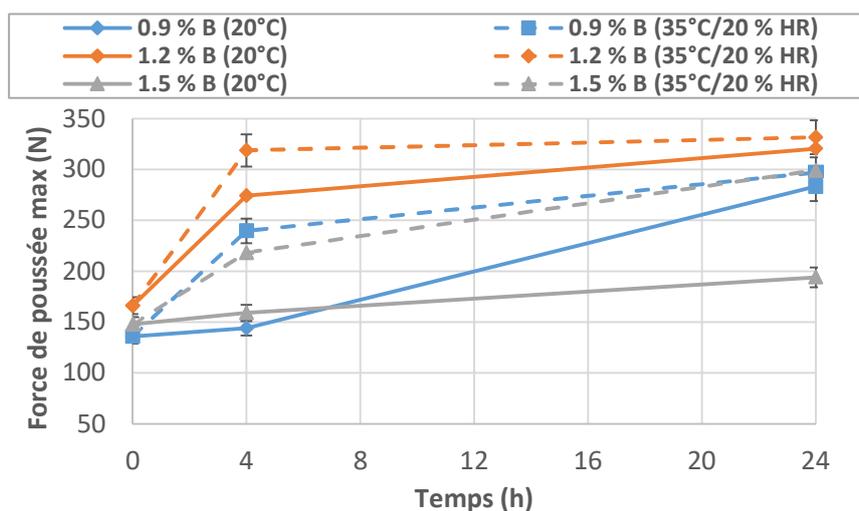


Figure 114. Influence des conditions de mûrissement sur la cohésion, cas des enrobés neufs de granite avec émulsifiant B.

Les forces maximales de poussée des échantillons conservées à 35 °C/20 % HR sont supérieures à celles à 20 °C après 4 h. L'écart de cohésion est plus significatif pour les teneurs en émulsifiant de 0,9 et 1,5 %. Exceptée la formule à base de 1,5 % B à la température de 20 °C, les forces de poussée maximales des enrobés convergent vers des valeurs proches après 24 h pour les deux conditions de mûrissement.

L'augmentation de la température a pour effet de favoriser l'évaporation de l'eau et d'accélérer la rupture de l'émulsion. C'est ce qui explique l'augmentation de la force de poussée des enrobés conservés à 35 °C par rapport à ceux conditionnés à 20 °C après 4 h. Mais après 24 h de mûrissement, les niveaux de teneur en eau au sein des mélanges se rapprochent, cela se traduit par la convergence des forces de poussée.

2.2.5. Conclusions sur les essais de maniabilité

Les essais réalisés au maniabilimètre sur les enrobés neufs (diorite et granite) et recyclés de granite juste après fabrication ont montré que les cohésions immédiates sont fortement influencées par la nature du tensioactif utilisé dans l'émulsion. La cinétique est également fonction de cette nature et les niveaux de cohésion dépendent de la teneur en émulsifiant, des conditions de mûrissement et du temps de maturation. Ces résultats sont en concordance avec la littérature [107,133].

Le rôle de « liant » apporté par l'eau dans les squelettes granulaires est plus marqué avec le granite que la diorite à cause de la teneur en SiO₂ du premier. Ajouté à la non-réactivité du granite, cela contribue à offrir aux enrobés neufs de ce granulats des niveaux de cohésion plus importants que ses homologues de diorite.

Au niveau de la cohésion des enrobés neufs et recyclés, l'analyse des courbes d'évolution a mis en évidence une autre forme de courbe en plus de celles indiquées par Fabre des Essarts : la forme « pic-plateau » (cf. Figure 115). Elle semble propre aux enrobés à l'émulsion en phase de prise. Plusieurs hypothèses sont possibles. En effet, le liant bitumineux encore en reconstitution est également mis en mouvement lors de la poussée : celle-ci peut engendrer avec l'eau des pressions interstitielles qui constituent une résistance à la force de poussée (à l'origine du plateau de force), retardant sa chute. Par ailleurs, l'utilisation de fillers calcaires en hydratation et formant le mastic avec l'émulsion de bitume peut induire dans certains cas une prise qui se traduit par une force de poussée très élevée au début de l'essai (à l'origine du pic de force).

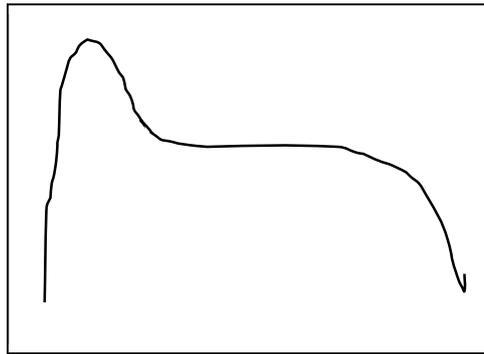


Figure 115. Courbe d'évolution de la force de poussée en forme "pic-plateau".

Quel sera l'impact de ce comportement des enrobés neufs et recyclés lié à l'action des tensioactifs sur la mise en œuvre, les performances mécaniques et la durabilité en termes de tenue à l'eau ? Ces questions seront abordées dans le point suivant de ce chapitre.

3. ETUDE DE L'ADHESION LIANT-GRANULAT DANS LES ENROBES NEUFS ET RECYCLES

La formation du liant bitumineux consécutive au processus de rupture de l'émulsion au contact des substrats minéraux est supposée offrir aux matériaux à l'émulsion les performances mécaniques attendues. L'un des facteurs qui déterminera l'atteinte de cet objectif est la qualité de l'adhésion du liant résiduel sur le granulat.

La qualité d'adhésion du liant sur les granulats neufs et les agrégats d'enrobé a été évaluée dans cette thèse au moyen d'un essai normalisé bien connu, à savoir l'essai de sensibilité à l'eau souvent baptisé « Duriez ». Les résultats de ce test ont été analysés selon la pétrographie des granulats, à la lumière de la nature et la teneur des tensioactifs par rapport aux compacités atteintes lors de la fabrication des éprouvettes, aux résistances mécaniques en compression des mélanges et leur tenue à l'eau. Selon [32], les performances suivantes ont été rapportées d'après les études conduites sur le recyclage :

- Compacité sur éprouvettes Duriez : 86 à 93 %,
- Résistance en compression simple après 14 jours à 18 °C : 5,0 à 8,0 MPa,
- Rapport immersion-compression à 18 °C (après 7 jours de conservation à l'air et dans l'eau) : 0,70 à 0,75.

3.1. Compacités des éprouvettes Duriez

Les pesées hydrostatiques des éprouvettes Duriez des enrobés neufs et recyclés après mûrissement ont permis de déterminer les compacités des différents échantillons. La Figure 116 indique l'évolution de ces compacités selon la nature et la teneur en émulsifiant et la nature des granulats. Toutes les éprouvettes satisfont aux spécifications de compacité Duriez, telles qu'indiquées ci-dessus.

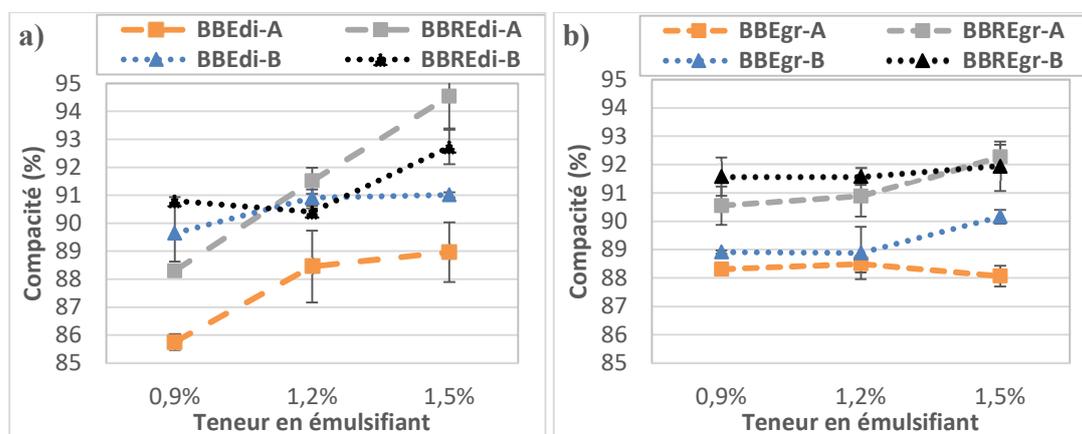


Figure 116. Compacité des éprouvettes Duriez d'enrobés neufs et recyclés

A travers ce graphique, nous notons que les éprouvettes d'enrobés fabriquées avec l'émulsifiant B présentent des compacités supérieures ou égales à celles produites avec l'émulsifiant A, à l'exception de la formule de diorite recyclée à 1,2 et 1,5 %. Il apparaît également que les formules recyclées ont des compacités supérieures ou égales à celles des formules neuves à une exception près, celle de la diorite recyclée à 1,2 % d'émulsifiant B. Ce résultat est en cohérence avec la littérature [215,216]. La forme des agrégats et la couverture du liant vieilli ont pour effet de faciliter le compactage et de réduire les vides. Cela expliquerait, entre autres, cette meilleure compacité des enrobés recyclés par rapport aux enrobés neufs.

Les mélanges de diorite semblent plus sensibles que ceux du granite à la teneur en émulsifiant. Comme précédemment mentionné, la forte réactivité de la diorite et de l'AEI favorise la rupture précoce de l'émulsion par l'effet de remontée de pH, entraînant ainsi une moins bonne dispersion du liant dans la matrice granulaire, ce qui est à l'origine de l'augmentation des vides dans les mélanges fabriqués à faible teneur en émulsifiant.

3.2. Résistance en compression des enrobés neufs et recyclés

Les résistances en compression simple des éprouvettes Duriez des enrobés neufs de diorite (BBEdi) et de granite (BBEgr) et des enrobés recyclés de diorite (BBREdi) et de granite (BBREgr) conservées à sec et après immersion sont présentées dans la Figure 117.

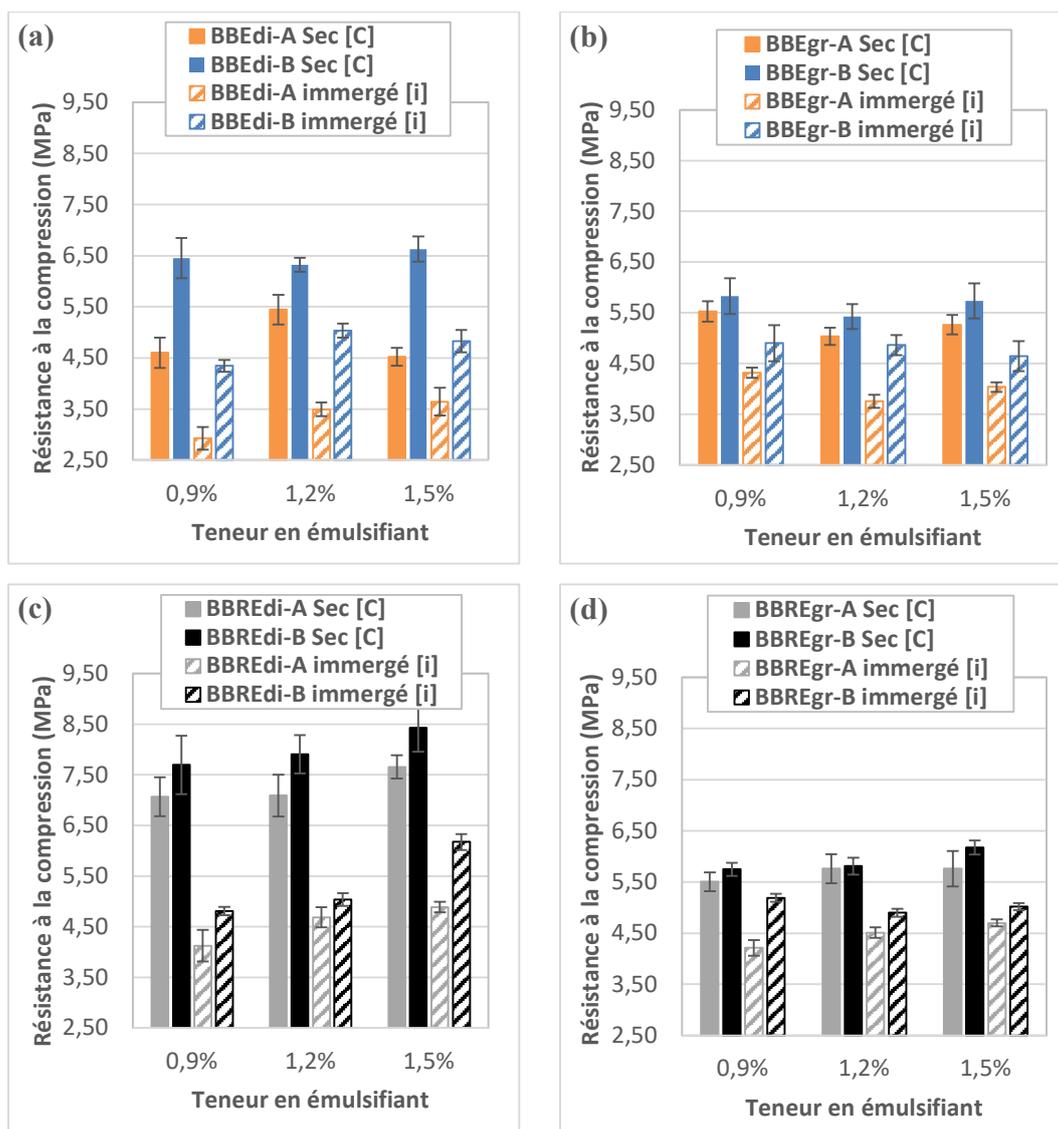


Figure 117. Résistances en compression simple des éprouvettes d'enrobés neufs (a, b) et recyclés (c, d) de diorite (a, c) et de granite (b, d).

Une comparaison par nature de tensioactif montre que les résistances mécaniques en compression des éprouvettes sèches et immergées sont supérieures pour les enrobés fabriqués à base

d'émulsifiant B que ceux produit avec l'émulsifiant A. L'écart de résistance en compression entre les formules avec l'émulsifiant A et les formules avec l'émulsifiant B est plus accentué au niveau des éprouvettes immergées pour les deux natures de granulats (diorite et granite). Ceci met en évidence l'influence du type d'affinité qu'entretiennent les tensioactifs avec l'eau ou l'huile sur l'adhésion. Le tensioactif A ayant une affinité plus forte pour l'eau que le tensioactif B, cela explique qu'en présence d'eau (pour les éprouvettes immergées) la qualité de l'adhésion liant-granat est médiocre aussi bien pour la diorite que pour le granite avec ce tensioactif.

L'influence de la teneur en émulsifiant est également mise en évidence à travers les résistances en compression des éprouvettes immergées pour les deux natures d'émulsifiant. Au niveau des enrobés neufs et recyclés de diorite, la résistance en compression est d'autant meilleure que la teneur en émulsifiant A est élevée. Ce constat a été vérifié au laboratoire par la réalisation d'une formulation à la teneur de 1,8 % dont le résultat n'est pas présenté ici pour une question d'uniformité des graphiques. Avec l'émulsifiant B, la résistance en compression des éprouvettes immergées d'enrobés neufs de diorite formulés avec 0,9 % de teneur en émulsifiant est plus faible que celles des formules de 1,2 et 1,5 %, tandis que pour les enrobés recyclés un accroissement des résistances est observé avec l'augmentation de la teneur en émulsifiant.

Pour le granite, les résistances en compression des éprouvettes immergées d'enrobés neufs ne laissent pas transparaître une tendance particulière par rapport à la teneur en émulsifiant A. Il est simplement noté que les résistances sont plus faibles à la teneur de 1,2 % comparativement aux teneurs de 0,9 et 1,5 %. Au niveau des enrobés recyclés, il est remarqué une augmentation des résistances en compression avec l'accroissement de la teneur en émulsifiant A. Avec l'émulsifiant B, la résistance en compression des éprouvettes immergées d'enrobés neufs est en légère baisse lorsque la teneur en émulsifiant B augmente, quand il est constaté, au niveau des enrobés recyclés, une plus faible résistance aux teneurs de 1,2 et 1,5 % par rapport à celle de 0,9 %.

Relativement à la nature de granulat, les résistances en compression des enrobés neufs de diorite sont inférieures à celles des enrobés neufs de granite avec l'émulsifiant A, sauf dans le cas du mélange à 1,2 %, conservés à sec. Pour les enrobés recyclés, les résistances en compression des formules avec diorite surpassent celles des formules avec le granite sur toute la gamme de teneur en émulsifiant A, aussi bien pour les éprouvettes conservées à sec que les immergées. Avec l'émulsifiant B, les résistances en compression des éprouvettes d'enrobés neufs et recyclés de

diorite conservées à sec sont supérieures à celles de leurs homologues de granite, et celles des éprouvettes immergées sont inférieures à la teneur en émulsifiant de 0,9 %, et supérieures aux teneurs de 1,2 et 1,5 %.

Une analyse comparative peut être effectuée entre les propriétés mécaniques des enrobés neufs et recyclés. Les deux systèmes (enrobé neuf et recyclé) sont différents. Dans le système granulaire des enrobés recyclés, il y a la fois la présence de granulats neufs et d'agrégats d'enrobé. Les phénomènes aux interfaces dans un tel système ne se déroulent pas suivant les mêmes mécanismes que pour un système granulaire essentiellement neuf. La question légitime est de s'interroger sur l'apport qualitatif des agrégats dans les enrobés recyclés par rapport aux enrobés neufs. Un regard croisé des histogrammes de résistances en compression des éprouvettes de la Figure 117, en juxtaposant enrobés neufs et enrobés recyclés, peut être réalisé pour traiter la question.

L'examen des histogrammes (a) et (c) de la Figure 117 pour la diorite montre clairement une supériorité des résistances en compression des éprouvettes d'enrobés recyclés par rapport aux enrobés neufs pour les deux natures d'émulsifiant sur toute la gamme de teneur. L'écart de résistance est plus fort avec les éprouvettes conservées à sec que les éprouvettes immergées et il s'amplifie avec l'augmentation de la teneur en émulsifiant. L'inspection des histogrammes (b) et (c) sur la même figure indique que pour le granite, les résistances en compression des enrobés neufs et recyclés sont presque équivalentes pour la teneur en émulsifiant de 0,9 %, avec parfois une légère supériorité des neufs sur les recyclés. En revanche aux teneurs de 1,2 et 1,5 %, les résistances des enrobés recyclés dépassent légèrement celles des enrobés neufs.

L'augmentation de la résistance mécanique des enrobés recyclés s'observe surtout avec l'accroissement de la teneur en émulsifiant, quelle que soit la nature. Cela est lié à la contribution des agrégats à travers le liant vieilli. Le gain remarquable en résistance mécanique des enrobés recyclés de diorite par rapport à ceux de granite provient de la composition chimique des AE1. En effet, ces derniers sont très riches en SiO₂, comme on peut le voir dans le Tableau 6 présenté au chapitre 2, qui apporte une plus grande polarité (électronégativité) au mélange granulaire de diorite recyclé. Cette polarité est favorable au mécanisme d'adsorption, d'hétérofloculation et d'adhésion dans le cas des émulsions cationiques.

3.3. Tenue à l'eau des enrobés neufs et recyclés

L'évaluation de la tenue à l'eau a consisté à déterminer les rapports i/C des résistances en compression des éprouvettes immergées (i) par rapport aux résistances en compression des éprouvettes conservées à sec (C). La perte de résistance est attribuée à l'effet de l'eau sur l'adhésion à l'interface liant-granulat dans le matériau.

Les rapports i/C des éprouvettes d'enrobés neufs et recyclés de diorite et de granite en fonction de la nature et la teneur de l'émulsifiant sont illustrés dans la Figure 118.

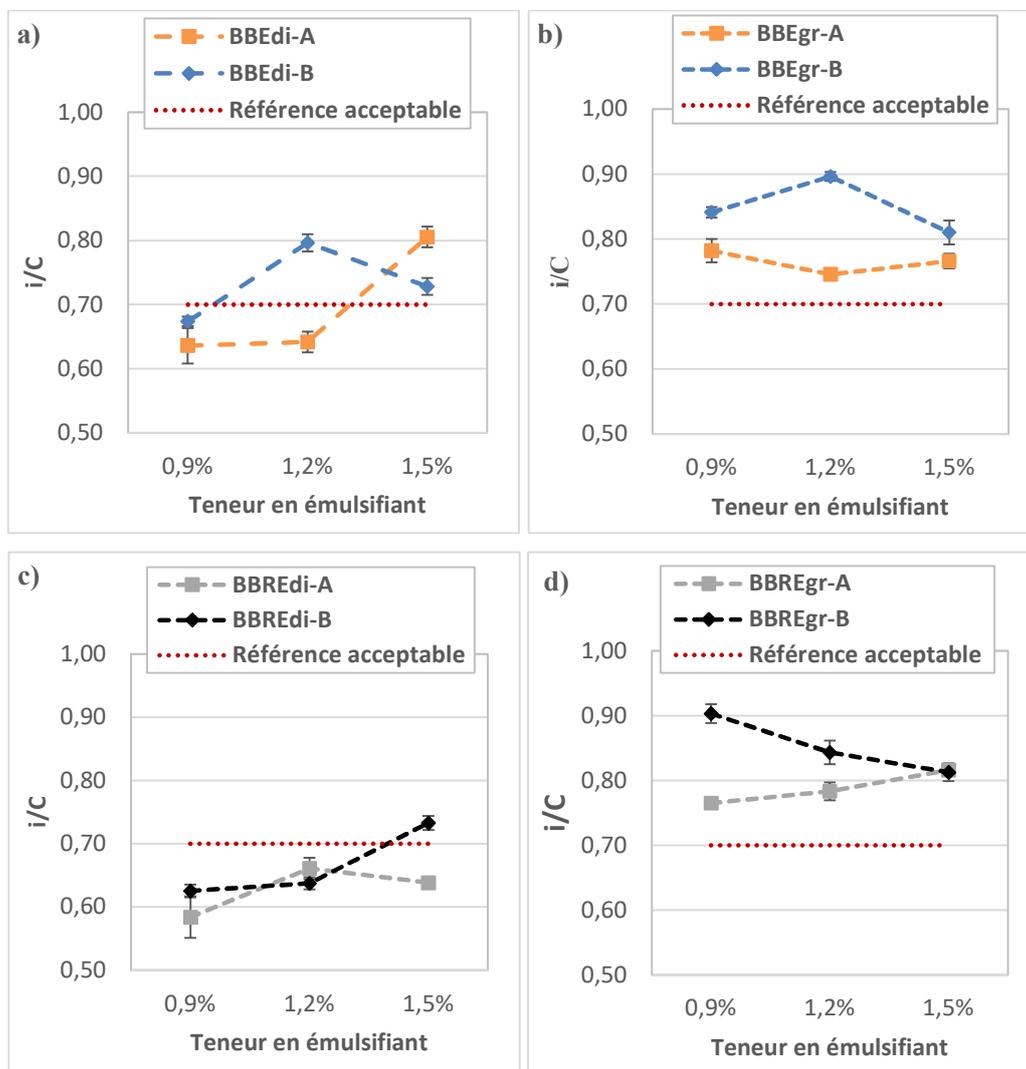


Figure 118. Tenue à l'eau des enrobés neufs et recyclés selon la nature de l'émulsifiant et la nature du granulat. Cas diorite (a, c) et cas granite (b, d).

Les enrobés neufs de diorite présentent une tenue à l'eau en dessous de la valeur de référence pour les teneurs de 0,9 et 1,2 % avec l'émulsifiant A et celle de 0,9 % avec l'émulsifiant B. Quant aux enrobés recyclés de diorite, leurs rapports i/C , excepté celui de la teneur de 1,5 % en émulsifiant B, se situent tous en dessous du seuil acceptable. Ce constat suggère que la tenue à l'eau des enrobés neufs et recyclés de diorite est moins bonne pour les faibles teneurs en émulsifiant, en particulier pour l'émulsifiant A. Cela peut s'expliquer par la réactivité tant de la diorite que de la partie fine des AEI en milieu acide qui désactive une partie des émulsifiants tensioactifs. Ainsi, le mécanisme « d'hydrophobisation » des surfaces minérales n'est pas efficiente à l'interface liant-granulat, d'où une faible adhésivité passive en présence d'eau pour ces granulats dont les surfaces restent hydrophiles.

Les enrobés neufs et recyclés de granite présentent, quant à eux, des rapports immersion-compression supérieurs à la valeur de référence sur toute la gamme de teneurs pour les deux émulsifiants.

Une analyse par nature d'émulsifiant indique, à quelques exceptions liées à la teneur (en particulier dans le cas de la diorite), une meilleure tenue à l'eau des enrobés neufs et recyclés des deux granulats produits à partir de l'émulsifiant B qu'avec l'émulsifiant A. Pour les enrobés neufs et recyclés de granite, nous notons qu'à teneur identique, les rapports i/C sont systématiquement supérieurs avec les enrobés fabriqués avec l'émulsifiant B que l'émulsifiant A. Cela provient de la grande affinité de ce dernier vis-à-vis de l'eau comparativement à son homologue B. Ce résultat est d'ailleurs en concordance avec l'essai d'adhésivité réalisé pour la vérification de la compatibilité des émulsions vis-à-vis du granite (cf. Figure 105).

Une comparaison de la tenue à l'eau des enrobés neufs et recyclés par nature de granulat montre qu'aux faibles teneurs (0,9 et 1,2 %) en émulsifiant A, les enrobés neufs de granite présentent de meilleures résistances à l'eau que les enrobés de diorite contrairement à la teneur de 1,5 %. Pour les enrobés recyclés, ceux à base de granite offrent une meilleure tenue à l'eau sur toute la gamme de teneurs en émulsifiant. Pour le tensioactif B, la tenue à l'eau est meilleure avec les enrobés neufs et recyclés de granite que leurs homologues de diorite, quelle que soit la teneur en émulsifiant. Le granite est plus polaire que la diorite, une partie de la bonne tenue à l'eau pourrait provenir des interactions polaires entre le bitume et le granite en présence d'un tensioactif à fort

caractère hydrophobe. En outre, la diorite présente une proportion importante d'oxyde de fer (cf. Tableau 6), dont l'effet négatif sur l'adhésion est rapporté dans la littérature [118].

Enfin, des teneurs optimales en émulsifiant apparaissent selon la nature et en fonction du type de granulat. Avec l'émulsifiant A, la teneur optimale pour la tenue à l'eau des enrobés neufs de diorite est 1,5 %, tandis qu'elle est de 0,9 % pour les enrobés neufs de granite. Celle-ci est plus faible pour les enrobés de granite car ces granulats sont moins réactifs. L'hydrophobisation de la surface est donc atteinte plus rapidement et un excès de tensioactif entraîne la formation d'une double couche qui rend la surface à nouveau hydrophile. C'est ce qui explique, entre autres, la tendance baissière de la tenue à l'eau des enrobés de granite lorsque la teneur en émulsifiant augmente.

Avec l'émulsifiant B, une teneur en émulsifiant optimale est observée pour les enrobés avec les deux natures de granulats à 1,2 %. En dessous de cette teneur, l'hydrophobisation des surfaces minérales n'est pas optimale et au-dessus de cette teneur, il y a formation de double couche de tensioactifs qui tend à rendre à nouveau hydrophile la surface minérale. Les deux cas sont défavorables à l'adhésivité liant-granulat.

Au niveau des enrobés recyclés, les teneurs optimales pour la diorite sont de 1,2 % pour l'émulsifiant A et de 1,5 % pour l'émulsifiant B. Elles sont respectivement de 1,5 et 0,9 % avec l'émulsifiant A et B pour le granite.

3.4. Conclusions sur les essais d'adhésion liant-granulat

Les résultats d'essais Duriez pour étudier l'adhésion liant-granulat ont montré une forte influence de la nature et de la teneur en émulsifiant sur les propriétés mécaniques et de tenue à l'eau des enrobés neufs et recyclés. La nature du granulat neuf et des agrégats d'enrobé (réactivité et composition en SiO_2) joue également un rôle important dans les mécanismes aux interfaces avec l'émulsion et impactera les propriétés finales dans le cadre du recyclage.

L'introduction des AE dans les granulats neufs a entraîné un déplacement des teneurs optimales en émulsifiant des enrobés recyclés par rapport aux enrobés neufs.

Au niveau des enrobés recyclés, les mécanismes d'adsorption des tensioactifs sont plus complexes que ceux des enrobés neufs. En effet, les résultats de mesure d'angles de contact, présentés au chapitre précédent, ont suggéré qu'il y a une absorption de tensioactifs sur la surface des agrégats.

Cette adsorption se ferait par l'intermédiaire de la chaîne hydrocarbonée du tensioactif qui a une affinité pour le liant. En présence d'un mélange granulaire de granulats neufs et d'agrégats, une partie des tensioactifs libres s'adsorbera sur les granulats neufs et une autre partie sur les agrégats d'enrobé. La cinétique de ces deux mécanismes et la préférence des tensioactifs à s'adsorber sur les granulats neufs ou les agrégats n'a pas été entièrement traité dans le cadre de la thèse et pourrait faire l'objet de recherches ultérieures.

Il a été montré que les résistances en compression des éprouvettes sèches et immergées des enrobés recyclés sont supérieures ou égales à celles des enrobés neufs sur la gamme de teneurs en émulsifiant testées. L'écart de résistance entre les formules d'enrobés recyclés et celles des enrobés neufs s'amplifie avec l'augmentation de la teneur en émulsifiant. Cette amélioration de la résistance en compression peut s'expliquer par la compacité des éprouvettes mais aussi, à l'échelle interfaciale, par la contribution du bitume vieilli des agrégats d'enrobés à travers des tensioactifs libres qui s'y adsorbent par leur queue lipophile (cf. Figure 119). Leur présence conjuguée avec l'augmentation de la compacité améliore la cohésion interne de l'enrobé recyclé, d'où l'augmentation de la résistance en compression.

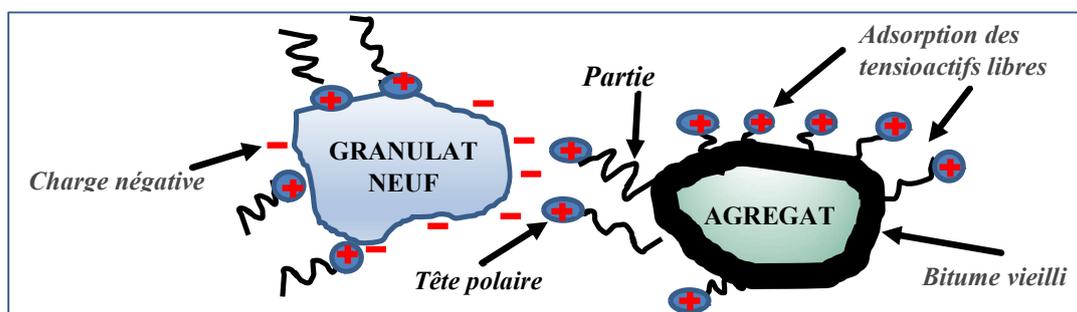


Figure 119. Mécanisme d'adsorption des tensioactifs sur les granulats neufs et les agrégats d'enrobé dans le recyclage à l'émulsion [Auteur].

Au regard de la tenue à l'eau, les phénomènes deviennent plus complexes à expliquer lorsqu'intervient la réactivité des matériaux. A ce stade, nous ne pouvons émettre des hypothèses qu'en se basant uniquement sur le cas du granite pour lequel cette réactivité n'intervient pas. Avec le tensioactif A, à faible teneur (0,9 %), la tenue à l'eau des enrobés neufs est relativement meilleure que celle des enrobés recyclés. Mais aux teneurs élevées (1,2 et 1,5 %) les enrobés recyclés résistent mieux à l'effet de l'eau que les enrobés neufs. Ces deux tendances sont liées à la

présence des émulsifiants tensioactifs en nombre plus élevé qui contribue à améliorer l'adhésivité. Le tensioactif A ayant un faible caractère hydrophobe et un caractère hydrophile plus accentué, il s'adsorbe de préférence sur le granite hydrophile. La formation de la double couche avec l'augmentation de la teneur empêche une bonne adhésivité liant-granulat dans les enrobés neufs. Dans le cas des enrobés recyclés, le surplus de tensioactif peut s'adsorber sur les agrégats, améliorant ainsi l'adhésivité dans le mélange recyclé comparativement au neuf.

4. CORRELATION ENTRE LE TEST D'ADHESIVITE ET LA TENUE A L'EAU DES ENROBES NEUFS

Le test d'adhésivité (cf. paragraphe 6.1, chapitre 2) est un essai réalisé à une échelle réduite au granulat de granulométrie 6/10 pour apprécier la capacité du liant résiduel à résister à l'effet de l'eau. Une comparaison des résultats de ce test avec ceux de la tenue à l'eau est effectuée pour juger s'il y a un lien entre les deux essais. A partir de la Figure 120, représentant la tenue à l'eau et l'adhésivité en fonction de la nature et la teneur en émulsifiant, nous pouvons faire deux constats. Premièrement, la corrélation entre adhésivité et tenue à l'eau est moins pertinente au niveau de la diorite que du granite. Les émulsions 1,2 % A et 0,9 % B, présentant chacune une bonne adhésivité, ont des tenues à l'eau qui sont inférieures au seuil de référence de 0,7.

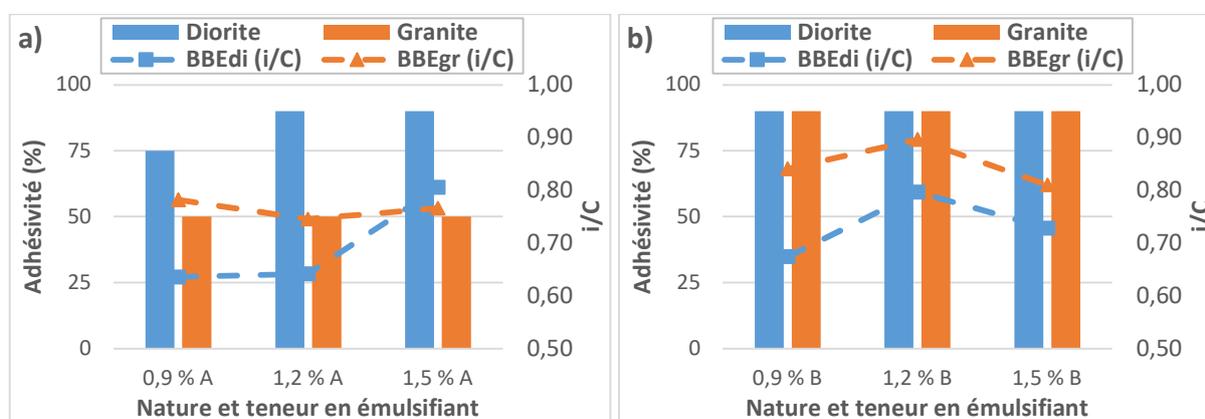


Figure 120. Lien entre adhésivité émulsion-granulat et tenue à l'eau des enrobés neufs.

Deuxièmement, en comparant les résultats de diorite et du granite à l'échelle d'une même émulsion, nous notons qu'à niveau d'adhésivité identique ou inférieure pour le granite par rapport à la diorite (à l'exception de l'émulsion 1,5 % A), la tenue à l'eau est quand même meilleure avec le granite qu'avec la diorite.

A travers la Figure 121, représentant la tenue à l'eau en fonction de l'adhésivité, nous constatons une bonne cohérence entre l'adhésivité et la tenue à l'eau au niveau du granite, avec une corrélation linéaire positive plus forte qu'au niveau de la diorite. La tenue à l'eau serait meilleure lorsque le test d'adhésivité indique un pourcentage de recouvrement en liant résiduel plus important. Cela conforte la pertinence de l'essai d'adhésivité, même si les coefficients de détermination ne sont pas assez élevés, notamment dans le cas de la diorite.

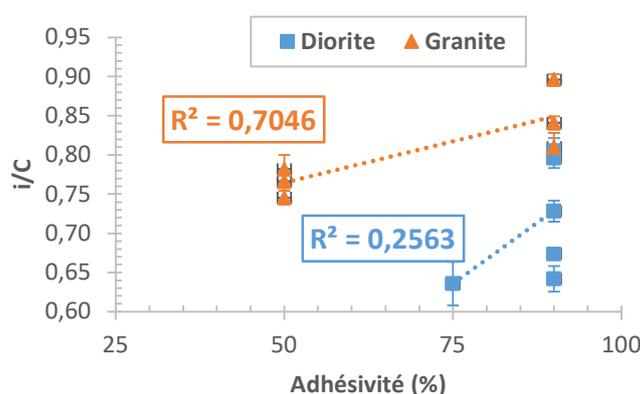


Figure 121. Corrélation entre adhésivité passive et tenue à l'eau des enrobés neufs de diorite et de granite.

La faiblesse du coefficient de détermination avec la diorite pourrait provenir de l'effet de changement d'échelle entre le test d'adhésivité et celui de la tenue à l'eau. La surface spécifique des granulats 6/10 et le ratio granulat/émulsion plus important à l'essai d'adhésivité peut réduire le phénomène de réactivité (remontée de pH), qui peut créer le biais entre les résultats de ces deux échelles. Par ailleurs, l'essai de tenue à l'eau s'effectue sur des mélanges compactés, tandis que l'essai d'adhésivité se pratique sur des fractions granulaires foisonnées.

5. CORRELATION ENTRE LA MONTEE EN COHESION ET LA TENUE A L'EAU DES ENROBES NEUFS ET RECYCLES

Les propriétés finales des enrobés neufs et recyclés s'acquièrent après maturation et à la fin d'un processus impliquant des phénomènes physico-chimiques aux interfaces au contact de l'émulsion avec les granulats, qui commence au cours de la fabrication.

Peut-on établir un lien entre les propriétés cohésives des enrobés, à un stade de mûrissement, avec leurs propriétés finales en termes de résistance mécanique et tenue à l'eau ? En plus de l'état hydrique et de la qualité d'enrobage, l'une des propriétés immédiates des enrobés à l'émulsion est leur cohésion.

A partir des résultats des essais de maniabilité réalisés pour évaluer la montée en cohésion des enrobés et des résultats de compression simple sur les éprouvettes mûries, nous disposons de dix-huit échantillons de matériaux (douze pour le granite et six pour la diorite) pour lesquelles les forces maximales de poussée à des temps de maturation et la tenue à l'eau après mûrissement sont connues. Sur la base de cet échantillonnage, nous tenterons d'apprécier s'il y a oui ou non un lien entre la cohésion des enrobés à un stade donné de maturation et leur capacité finale à résister à l'action de l'eau. Les conclusions pourront s'inscrire dans une démarche prospective visant à estimer la qualité des enrobés à l'émulsion par la connaissance de leur comportement aux premières heures de fabrication.

Une représentation de toutes les valeurs du rapport i/c des éprouvettes d'enrobés neufs et recyclés en fonction des valeurs moyennes brutes des forces maximales de poussée au maniabilimètre est indiquée à la Figure 122.

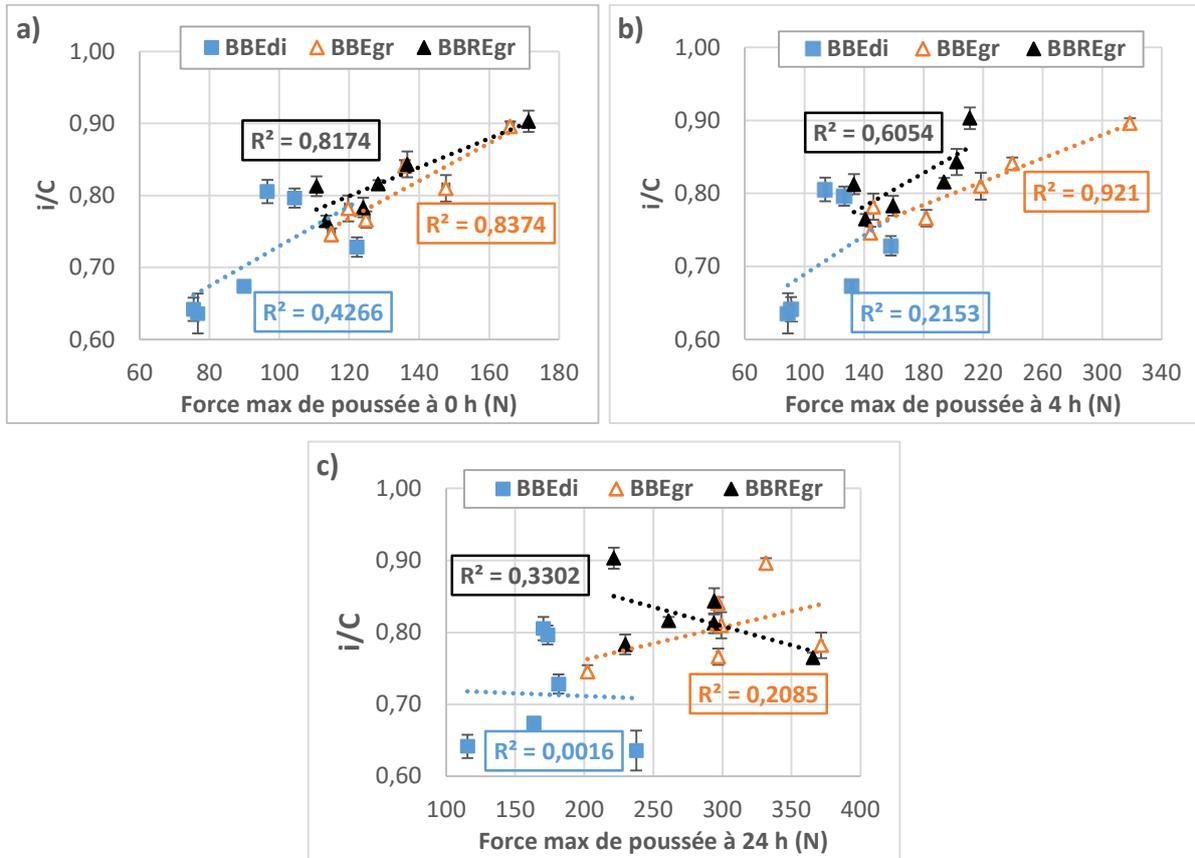


Figure 122. Corrélation entre forces maximales de poussée à t_{0h} (a), t_{4h} (b), t_{24h} (c) et tenue à l'eau des enrobés neufs de diorite et des enrobés neufs et recyclés de granite.

Les coefficients de détermination entre les forces maximales de poussée et les rapports immersion-compression des enrobés neufs et recyclés sont variables selon le temps de maturation du mélange. Les valeurs sont plus élevées aux temps courts, après fabrication (0h) et 4 h de maturation qu'après 24 h.

Il semble donc y avoir une corrélation positive linéaire forte entre les forces maximales de poussée mesurées au maniabilimètre juste après fabrication des enrobés et leur capacité à résister à l'eau après mûrissement. En d'autres termes, la tenue à l'eau de l'enrobé est d'autant meilleure que sa cohésion à la fabrication est forte. Ce constat est concevable car à la fabrication, l'enrobé à l'émulsion se trouve pratiquement dans la même configuration que les éprouvettes immergées et soumises à l'action de l'eau. En effet, après fabrication, il y a une sorte de compétition entre le liant bitumineux (sous forme de gouttelettes de bitume flocculées) et l'eau (provenant de l'émulsion et l'eau d'apport) à l'interface avec le granulat. La cohésion sera d'autant meilleure que le bitume

sortira « vainqueur » de cette compétition en adhérant au granulat, indiquant ainsi une affinité plus marquée du granulat pour les gouttelettes de bitume au détriment de l'eau. Cela se traduira par une montée en cohésion dont le niveau sera fonction du degré d'affinité liant-granulat en présence d'eau. Pour « concourir » contre l'eau à la surface des granulats, les gouttelettes de bitume bénéficient de la contribution des agents tensioactifs libres de l'émulsion et de ceux adsorbés à leur surface. Plus ceux-ci développeront une grande capacité à ôter l'eau de la surface du granulat (caractère hydrophobe plus grand et faible affinité pour l'eau), plus fort sera le lien entre le bitume et le granulat en présence d'eau, améliorant ainsi la cohésion du matériau.

A l'échelle des éprouvettes d'enrobé mûries et soumises à l'action de l'eau dans le protocole Duriez, on observera la même compétition entre le liant bitumineux reconstitué et l'eau qui cherche à s'insérer à l'interface liant-granulat et à chasser le bitume. A ce niveau, la grande affinité ou non du tensioactif, toujours présent à l'interface bitume-granulat, pour l'eau ou le bitume sera également déterminante pour le maintien et l'efficacité de l'adhésion passive entre le bitume et le granulat, donc de la résistance à l'eau.

Cette corrélation entre la force de poussée maximale et le rapport i/C montre que pour avoir un niveau souhaité de tenue à l'eau de l'enrobé après mûrissement, il faudrait que le mélange atteigne une cohésion minimale à la fabrication. On peut ainsi définir au laboratoire un seuil de cohésion en dessous duquel cet objectif risque de ne pas être atteint pour un enrobé à l'émulsion donné.

A l'échelle des données agrégées pour les temps de mûrissement de 4h et 24h, la dispersion des points montre une corrélation linéaire de plus en plus faible pour certains matériaux (diorite et granite recyclé) avec le temps de maturation. Seul le cas des enrobés neufs de granite à 4h présente une corrélation plus forte qu'à 0h. Il est globalement donc plus difficile de prédire par une régression linéaire liant la force de poussée maximale du mélange et le rapport i/C , la capacité de l'enrobé à résister ou non à l'action de l'eau à l'interface bitume granulat à partir de la mesure de sa cohésion à 24h.

Pour comprendre cette situation, nous avons analysé les pesées des moules contenant les enrobés effectuées systématiquement avant l'exécution de chaque essai de maniabilité. Cela nous a permis d'évaluer les pourcentages maximaux de pertes en eau aux différents stades de maturation. Ainsi

à 4h, il a été noté une perte maximum de 5 % de l'eau totale, pendant qu'à 24h cette perte s'élève à un maximum de 30 %.

Après 24h, la constitution du matériau est de moins en moins assimilable à la situation des éprouvettes d'enrobés immergées. Une partie de l'eau du mélange s'est évaporée, probablement en surface et dans le plan de cisaillement de l'échantillon. La compétition eau-bitume existe de moins en moins et la cohésion est surtout l'effet du lien direct entre le liant bitumineux reconstitué seul et les granulats, sans possibilité d'apprécier la qualité de ce lien en présence d'eau.

CONCLUSION

Les études à l'échelle macroscopique des enrobés neufs et recyclés ont mis en lumière le rôle important des tensioactifs dans la technique à l'émulsion pour le domaine routier. Ces derniers font partie intégrante de la méthode de formulation des enrobés à l'émulsion, surtout dans la démarche de définition des mélanges au premier stade de formulation.

La compatibilité émulsion-granat tient compte tant de la nature que de la teneur en émulsifiant. Les résultats ont montré que le fait de se baser sur les plages de teneurs fixées par les fournisseurs pour confectionner les émulsions, si cela assure leur stabilité, ne garantit pas toujours cette compatibilité émulsion-granat. Certains granulats sont très sensibles à la teneur (notamment les granulats réactifs) et nécessitent une plus grande précision dans la fixation de ce paramètre.

La question de la montée en cohésion est très souvent perçue en technique routière en termes de minimisation de cette propriété. Dans ce sens, des valeurs maximales à ne pas dépasser sont souvent définies. Il ressort de notre étude que la cohésion des mélanges et sa cinétique de montée sont fonction de la nature et la teneur du tensioactif, de la nature des granulats et des conditions de mûrissement. La température induit une cinétique plus rapide à court terme sans que nous ayons pu déterminer si elle conduit à des propriétés adhésives et cohésives différentes à long terme.

Les résistances mécaniques des enrobés neufs et recyclés dépendent de la nature et la teneur de l'émulsifiant. Ce dernier paramètre a une plus grande influence en présence d'eau. Il se retrouve être le paramètre clé de la tenue à l'eau des enrobés neufs et recyclés. Il existe des teneurs optimales

en émulsifiant vis-à-vis de la tenue à l'eau selon la nature du tensioactif et la nature du granulat. D'ailleurs, la cohésion des mélanges s'est avérée être la plus élevée pour ces teneurs optimales.

Enfin, du point de vue de la mise en œuvre, il a été noté une influence de la nature, voire de la teneur de l'émulsifiant sur les compacités Duriez des enrobés neufs et recyclés. La nature du granulat est aussi un paramètre d'influence. Globalement, les compacités ont été meilleures aux teneurs élevées en émulsifiant et avec les enrobés recyclés que les enrobés neufs.

La cohésion des mélanges à la fabrication se trouve être liée à la propriété de tenue à l'eau des enrobés neufs et recyclés. La tenue à l'eau est d'autant meilleure que la cohésion du mélange à la fabrication est forte. Cela trouve son origine dans les phénomènes physico-chimiques qui ont lieu à l'interface liant-granulat en présence d'eau et de tensioactifs. La fixation d'une cohésion minimale susceptible de garantir la durabilité peut donc être envisagée.

CHAPITRE 5 : CORRELATION ENTRE LES ETUDES MICROSCOPIQUE ET MACROSCOPIQUE

INTRODUCTION

Les deux chapitres précédents ont abordé différents aspects de notre sujet sous l'angle des deux échelles microscopique et macroscopique. A l'échelle microscopique, les études ont révélé que nous sommes effectivement en présence de deux tensioactifs (A et B) différents avec des cinétiques d'adsorption bien distinctes, occasionnant ainsi des interactions propres à chaque couple émulsion-substrat. Au niveau macroscopique, des comportements différents ont été notés, relativement à la cohésion et à la tenue à l'eau des enrobés neufs et recyclés par rapport à la nature et la teneur en émulsifiant.

Le présent chapitre a pour objectif de prospecter la corrélation qu'il pourrait y avoir entre les résultats obtenus à ces deux échelles en répondant à certaines questions. En effet, les interrogations que soulèvent la juxtaposition des résultats sont entre autres :

- Les conclusions tirées de l'étude des enrobés peuvent-elles trouver leur explication ou interprétation à la lumière de celles des interactions émulsion-granulat ?
- En d'autres termes, les propriétés macroscopiques de résistance mécanique, de durabilité et de montée en cohésion sont-elles prédictibles à partir des études menées à l'échelle microscopique ?

Les réponses à ces questions s'inscrivent dans la perspective d'une contribution à l'élaboration d'une démarche rationnelle de formulation des enrobés neufs et recyclés à l'émulsion.

1. ADSORPTION DES TENSIOACTIFS, COMPATIBILITE EMULSION-SUBSTRAT ET FORMULATION DES ENROBES

Les résultats des essais de compatibilité émulsion-granulat ont mis en évidence une affinité particulière de chacune des émulsions vis-à-vis des granulats neufs (diorite, granite) en fonction de la nature du tensioactif. L'objectif ici est de considérer cette question de la compatibilité ainsi que celle de la formulation des enrobés à partir des conclusions des résultats d'adsorption.

Rappelons que lors du test d'adhésivité, qui a consisté à soumettre des granulats enrobés du liant issu de l'émulsion à l'effet de l'eau, il a été noté une couverture plutôt médiocre des granulats de granite avec l'émulsifiant A qu'avec l'émulsifiant B. Pour les granulats de diorite, le recouvrement était moins bon à faible teneur avec l'émulsifiant A qu'avec B. Les essais de zétamétrie effectués sur les tensioactifs ont montré une charge de la tête polaire plus forte avec l'émulsifiant A, suggérant que son affinité à l'eau est plus importante. En outre, l'étude d'adsorption des tensioactifs sur les substrats, notamment par la méthode du COT liquide, ont mis en lumière une forte propension du tensioactif A à s'adsorber sur les granulats, comparativement au tensioactif B.

A cause de sa grande affinité avec l'eau, le tensioactif A, en s'adsorbant, retiendra une quantité d'eau plus importante à l'interface bitume-granat à cause du phénomène d'hydratation (cf. Figure 123) ; cela a pour conséquence d'affecter l'adhésivité du liant. C'est tout le contraire avec le tensioactif B, dont le caractère hydrophile peu prononcé réduit la quantité d'eau aux interfaces tensioactif-granat et bitume-granat.

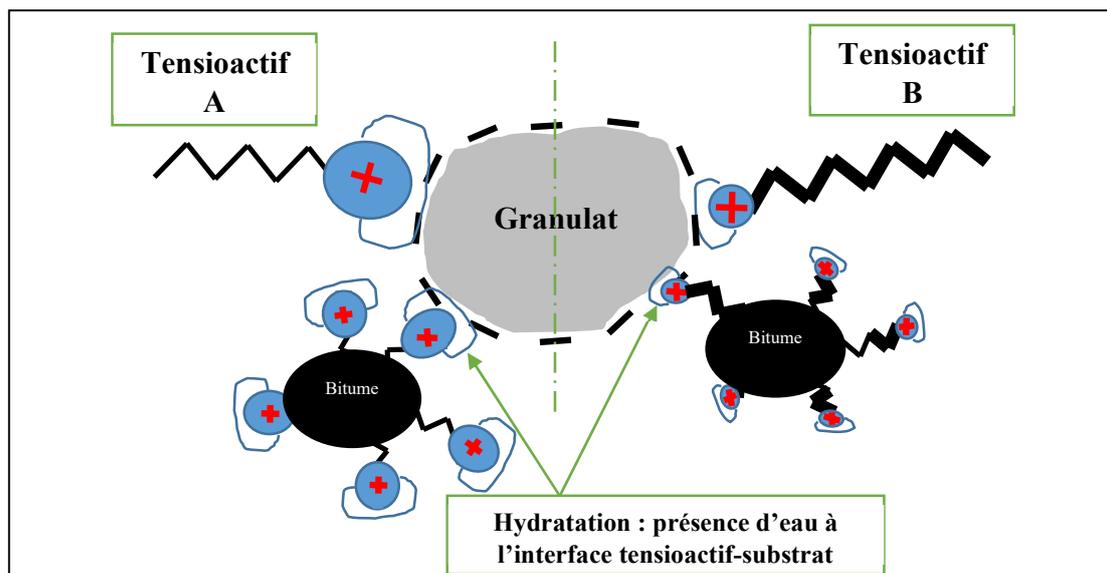


Figure 123. Phénomènes à l'interface tensioactif-substrat et gouttelettes de bitume-substrat dans le cas de granulates neufs [Auteur].

Ces mécanismes des tensioactifs et leur capacité à retenir l'eau ou à l'éjecter ont été mis en évidence par Gueit *et al.* [217] dans l'application des coffrages de béton de ciment. Ainsi, le caractère hydrophile prononcé du tensioactif affectera l'adhésivité du liant résiduel. Cela explique le fait que les deux types de granulat présentent un meilleur recouvrement de liant avec les

émulsions produites à partir du tensioactif B plutôt qu'avec celles fabriquées en utilisant le tensioactif A.

Ce facteur explique également la tolérance à l'eau des mélanges à base d'émulsifiant A pendant la fabrication : les faibles montées en cohésion observées à court terme ainsi que les valeurs de résistance en compression des éprouvettes de ces enrobés sont relativement toujours plus faibles que celles des enrobés avec l'émulsifiant B. Ce constat suppose donc que dans le processus de formation du liant résiduel, les tensioactifs libres adsorbés et ceux sur les gouttelettes de bitume demeurent à l'interface bitume-granulat, comme suggéré dans la Figure 124.

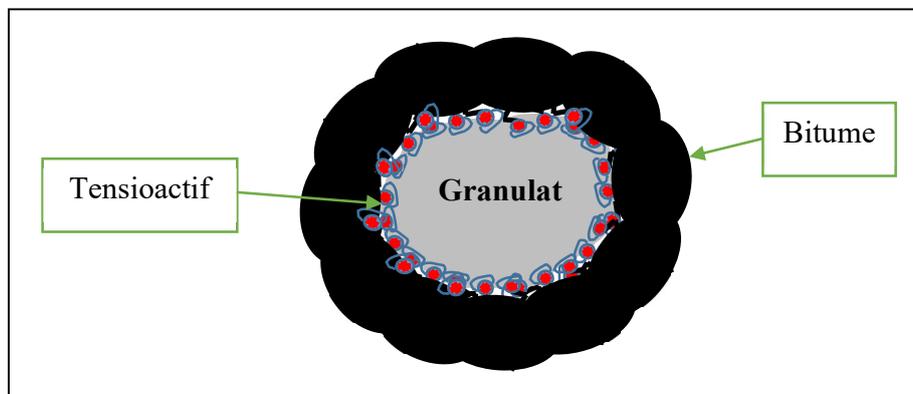


Figure 124. Phénomène à l'interface tensioactif-substrat et gouttelettes de bitume-substrat dans le cas de granulats neufs [Auteur].

Selon le degré d'hydrophilie du tensioactif ainsi que son caractère hydrophobe, il subsistera un film d'eau à l'interface bitume-granulat qui déterminera les performances de l'enrobé à court et long terme. L'introduction d'eau à l'interface bitume-substrat affectera également l'enrobé ainsi constitué selon le degré d'affinité du tensioactif pour l'eau.

Dans le contexte du recyclage, les tensioactifs A et B développeront des interactions différentes avec les granulats neufs et les agrégats d'enrobé, en fonction du niveau de leur hydrophilie respective, qui se traduira par une caractéristique particulière des enrobés fabriqués avec chacun des émulsifiants, illustré dans la Figure 125. Le tensioactif A aura tendance à s'adsorber préférentiellement sur les granulats hydrophiles en présence d'agrégat. Une fois les surfaces minérales totalement hydrophobisées, l'adsorption se fera sur le liant vieilli des agrégats par la chaîne hydrocarbonée. La formation d'une double couche de tensioactif sur le granulat neuf sera fonction de la capacité d'adsorption des agrégats d'enrobés. Dans le cas du tensioactif B,

l'adsorption des molécules libres se produira préférentiellement sur le liant vieilli des agrégats d'enrobé par la chaîne hydrocarbonée pendant que les gouttelettes des bitume hétérofloclent sur les granulats neufs. Une fois les agrégats devenus totalement hydrophiles, l'adsorption aura lieu sur les granulats neufs par la tête polaire, conduisant à l'hydrophobisation des surfaces minérales. Un surplus de tensioactifs est susceptible d'entraîner la formation d'une double couche sur les surfaces minérales, les rendant à nouveau hydrophiles.

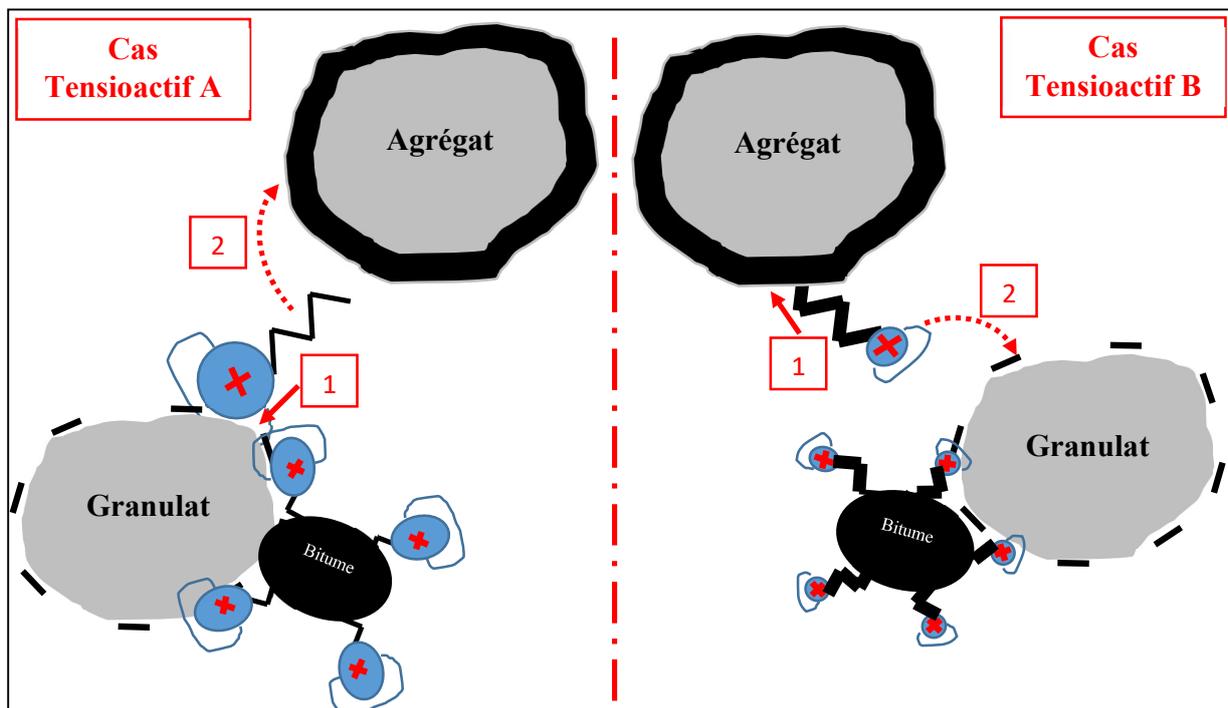


Figure 125. Préférence d'adsorption des tensioactifs libres sur granulats neufs et agrégats d'enrobé dans le recyclage [Auteur].

Les mécanismes d'adsorption des tensioactifs seront différents sur les granulats neufs et les agrégats d'enrobés dans une configuration de recyclage partiel (50 % d'AE). Une fois amorcés, nous proposons schématiquement les mécanismes suivant la Figure 126, selon qu'il s'agisse d'enrobés neufs ou recyclés.

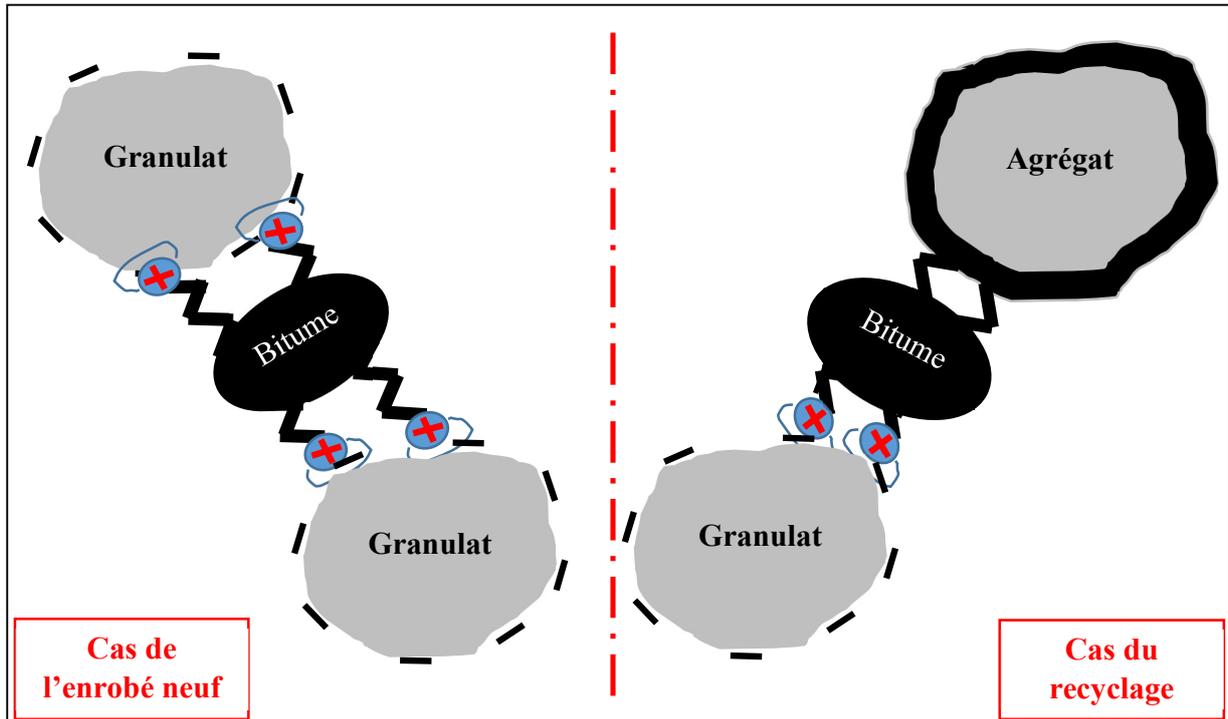


Figure 126. Configuration des mécanismes d'adsorption des tensioactifs sur substrats dans les enrobés neufs et dans le recyclage [Auteur].

2. VISCOSITES DES MELANGES FILLER-EMULSION ET FORMULATION DES ENROBES

La formulation des enrobés a mis en exergue, d'une part, l'influence de la nature et la teneur en émulsifiant et, d'autre part, la nature pétrographique du granulat sur la teneur en eau totale des mélanges neufs et recyclés. De façon globale, il a été observé une hausse de la teneur en eau totale optimale avec une baisse de la teneur en émulsifiant, phénomène plus accentué avec l'émulsifiant B qu'avec l'émulsifiant A à teneur identique, et plus accentué avec le granite qu'avec la diorite à nature et teneur en émulsifiant identiques. Les écarts entre les teneurs en eau totale optimales sont davantage marqués par l'effet de la nature pétrographique.

Les essais de viscosité sur les mélanges filler-émulsion permettent de mieux appréhender l'effet des interactions émulsion-substrat dans le processus d'écoulement des mélanges, pouvant ainsi expliquer les écarts observés entre les teneurs en eau totale pour les mélanges de diorite et de granite. Les graphiques (Figure 127a et Figure 127b) ci-après indiquent les viscosités des mélanges filler-émulsion à différents taux de cisaillement fixés, obtenues à partir des courbes moyennes.

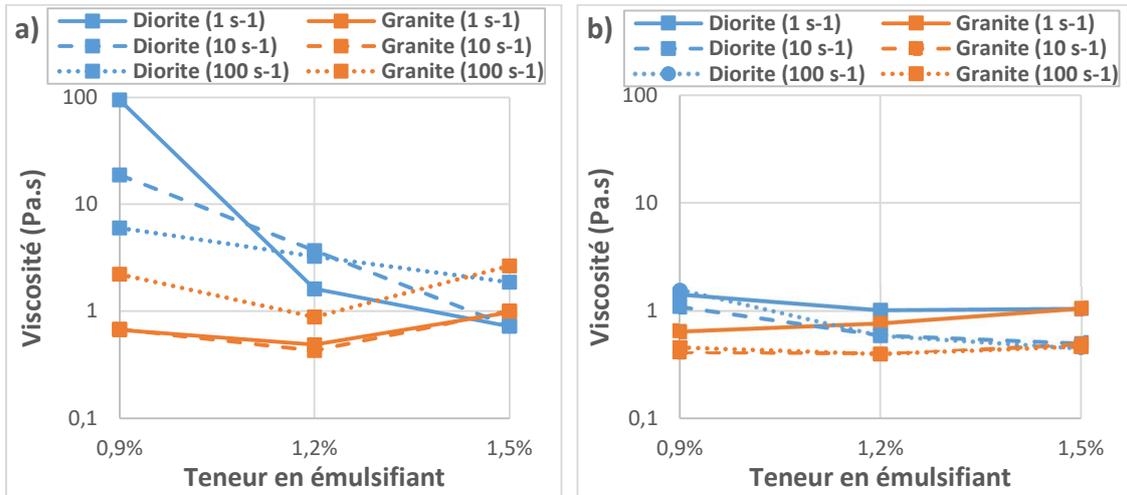


Figure 127. Viscosité des mélanges filler-émulsion de diorite et de granite pour un ratio de 30 % aux taux de cisaillement de 1, 10 et 100 s^{-1} . Emulsifiant A (a) et émulsifiant B (b).

Nous avons considéré les mélanges filler-émulsion avec le ratio de 30 % car celui-ci correspond au ratio limite pour lequel une répétabilité des mesures est observée pour les deux natures de granulats. Au-delà de ce ratio, la rigidité des mélanges avec la diorite est telle que des distorsions apparaissent dans les mesures de viscosité.

A l'échelle de l'enrobé, le ratio filler-émulsion est compris entre 90 et 100 % pour les enrobés neufs. Ces différents graphiques montrent que l'écoulement du mélange filler-émulsion est moins visqueux avec le granite qu'avec la diorite à cause des fortes interactions que développe cette dernière avec les émulsions. Ce manque de fluidité se traduira par une moins bonne mobilisation du mastic autour des plus gros grains à l'échelle de l'enrobé et nécessitera un apport d'eau plus important pour suppléer ce manque de fluidité. Cela se traduit par une teneur en eau totale optimale plus élevée dans les formulations avec la diorite comparativement à celles avec le granite.

3. PHENOMENE DE RUPTURE DES EMULSIONS, COHESION ET TENUE A L'EAU DES ENROBES

Plusieurs études se sont déjà intéressées à l'effet du mécanisme de rupture sur la cohésion [120,126,127]. Très peu d'entre elles ont abordé la question de la résistance à l'eau et le lien qu'elle aurait avec la cinétique de rupture de l'émulsion. Dans notre travail, nous souhaitons analyser ces deux propriétés que sont la cohésion immédiate de l'enrobé et sa capacité à résister à l'effet de

l'eau à long terme en relation avec la cinétique de rupture de l'émulsion traduite par la valeur de l'indice de rupture des émulsions cationiques (IREC).

Ce faisant, nous ramenons toutes les émulsions à une échelle commune de valeurs qui dépend fondamentalement de la nature et de la teneur en tensioactif.

3.1. Rupture et cohésion des enrobés neufs (diorite et granite) et recyclés de granite

La Figure 128 présente les différents niveaux de cohésion des enrobés neufs (diorite et granite) et recyclés de granite sur l'échelle de l'IREC des émulsions. Elle laisse transparaître une augmentation du niveau de cohésion des mélanges à mesure que la valeur de l'IREC est élevée. Au-delà d'une certaine valeur de l'IREC, la cohésion du mélange chute pour le granite.

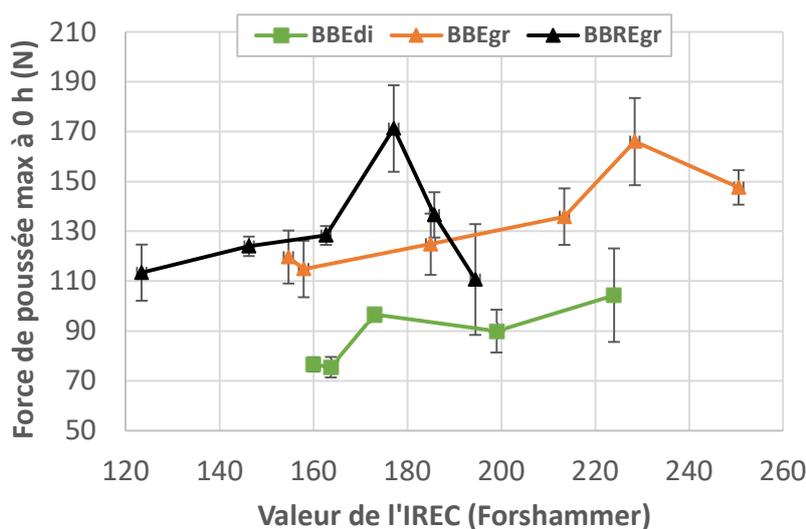


Figure 128. Cohésion immédiate des enrobés neufs (diorite et granite) et recyclés de granite en fonction de l'IREC de l'émulsion.

Sur le cas des enrobés neufs et recyclés de granite, l'évolution des niveaux de cohésion montre l'existence d'une valeur optimale vis-à-vis de la vitesse de rupture qui conduit à une cohésion maximale. Les teneurs testées n'ont peut-être pas permis d'atteindre cet optimum dans le cas de l'enrobé neuf de diorite à cause justement de la réactivité de ce matériau. Cette valeur optimale de l'IREC pour la cohésion maximale est fonction de la nature des granulats en présence. Elle est plus faible pour les enrobés recyclés que pour les neufs de granite. Ce résultat met en lumière,

confirmant ainsi les résultats de la littérature, l'importance de l'adéquation de la formulation de l'émulsion avec les granulats utilisés selon les propriétés attendues de l'enrobé. Une rupture plus rapide ou plus lente, sur l'échelle des émulsions à rupture lente, est susceptible d'affecter les propriétés finales de cohésion immédiate. Cela indique toute la complexité de la technologie à l'émulsion.

3.2. Rupture et tenue à l'eau des enrobés neufs et recyclés de diorite et granite

La conséquence de la rupture de l'émulsion est la formation d'un liant continu de bitume qui doit conférer aux matériaux des performances de cohésion par adhésion et surtout de tenue à l'eau. Il est donc intéressant de connaître l'effet de la vitesse de rupture sur cette propriété fondamentale pour la durabilité des matériaux à l'émulsion.

Les résultats d'essai Duriez réalisés sur les enrobés neufs et recyclés de diorite et de granite permettent de disposer de données sur la tenue à l'eau que nous pouvons rapporter à la vitesse de rupture des émulsions à travers l'IREC. Sur la Figure 129a et la Figure 129b, la tenue à l'eau des enrobés neufs et recyclés a été représentée sur l'échelle de l'IREC pour la diorite et le granite. Dans le cas de la diorite, il n'apparaît pas de tendance d'évolution de la tenue à l'eau selon la valeur de l'IREC pour les enrobés neufs. Cela peut s'expliquer par la nature du mécanisme de rupture avec ce matériau. En effet, la diorite étant réactive chimiquement en milieu acide, une partie de la rupture de l'émulsion à son contact s'opère par remontée de pH, ce qui ne correspond pas exactement au mécanisme de rupture par hétérofloculation avec les fines siliceuses. Le lien entre IREC et tenue à l'eau des enrobés neufs de diorite est donc faible.

Au niveau des enrobés recyclés de diorite, on note une amélioration de la tenue à l'eau pour la plus forte valeur de l'IREC et une plus mauvaise tenue pour la plus faible valeur de l'IREC. La présence des agrégats d'enrobés favorise une rupture par hétérofloculation, se traduisant par un IREC plus élevé puisque celui-ci est lié à une forte concentration en tensioactif.

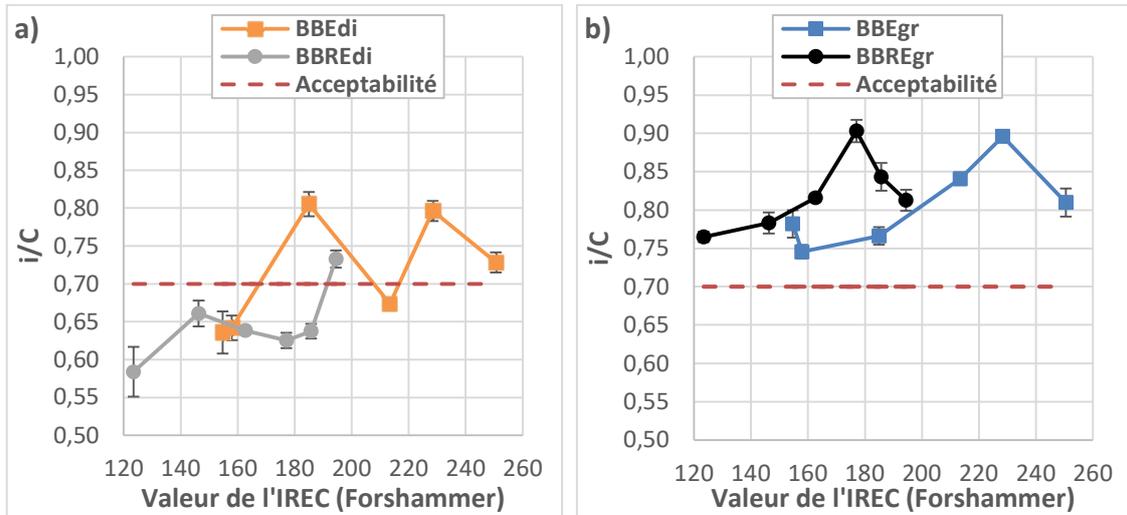


Figure 129. Tenue à l'eau des enrobés neufs et recyclés de diorite (a) et de granite (b) selon l'indice IREC des émulsions.

Pour le granite, il est constaté sur la Figure 129b une amélioration de la tenue à l'eau des enrobés neufs et recyclés avec l'augmentation de l'IREC jusqu'à une valeur au-delà de laquelle la tenue à l'eau s'altère. Le granite est un granulat peu réactif chimiquement avec l'émulsion. Le mécanisme de rupture est donc majoritairement celui de l'hétérofloculation. Cela peut expliquer le lien plus net entre la valeur de l'IREC et la tenue à l'eau.

3.3. Conclusion sur la corrélation IREC, cohésion et tenue à l'eau

Nous pouvons interpréter ces liens entre cohésion immédiate et tenue à l'eau avec l'indice de rupture conventionnel comme suit :

- Pour les granulats réactifs chimiquement, le contact entre l'émulsion et les granulats forme immédiatement un mélange en phase de rupture par déprotonation des tensioactifs et coagulation des globules de bitume par effet de remontée de pH. La cinétique est fonction de la teneur en émulsifiant. La montée en cohésion sera d'autant plus faible que la teneur en émulsifiant est faible. Dans ce cas, le phénomène d'hétérofloculation peut être non optimal à cause de la déprotonation des tensioactifs, conduisant à une mauvaise tenue à l'eau à mesure que la cohésion immédiate est faible.
- Pour les granulats non réactifs chimiquement et électronégatifs, le contact émulsion-granulats conduit à un mélange avec un liant toujours en état de dispersion. La rupture

s'opère par adsorption des tensioactifs et hétérofloculation des gouttelettes de bitume. La montée en cohésion est d'autant plus forte que le processus d'hétérofloculation est optimale. L'hétérofloculation étant le principal mécanisme de rupture au cours du test conventionnel des émulsions cationiques, la cohésion et la tenue à l'eau seront fonction de la cinétique de rupture. Un IREC trop élevé signifie une quantité plus importante de tensioactif qui sera nuisible à la fois à la cohésion et la tenue à l'eau à cause de la formation de la double couche de tensioactifs.

L'indice de rupture (IREC) traduit la vitesse à laquelle l'émulsion rompt par hétérofloculation des gouttelettes de bitume sur le substrat. C'est ce mécanisme de rupture qui opère dans le cas des granulats non réactifs tels que le granite et l'AE2. Il est lié à une surface spécifique en SiO₂ contenu dans le granulat. A une surface spécifique de SiO₂ correspond une vitesse de rupture pour assurer de façon optimale l'hétérofloculation. En dessous de cette vitesse, le mécanisme n'est pas atteint efficacement à cause du mauvais recouvrement des granulats par les tensioactifs en nature ou en quantité (mauvaise hydrophobisation), et au-dessus, le mécanisme d'hétérofloculation est retardé (re-hydrophilisation). Dans ces deux cas, c'est au détriment de l'adhésion liant-granulat.

4. MOUILLAGE EMULSION-SUBSTRAT ET ADHESION LIANT-SUBSTRAT DANS LES ENROBES

4.1 Valeurs d'angle de contact émulsion-substrat et test d'adhésivité émulsion-granulat

La Figure 130 reprend dans un graphique combiné les valeurs d'angles de contact émulsion-substrat avec les valeurs d'adhésivité des émulsions sur les granulats de même nature pétrographique que les lames minérales utilisées pour les mesures d'angle de contact. L'angle de contact émulsion-substrat traduit, outre l'affinité de l'émulsion pour le granulat, la qualité d'enrobage en termes d'adhésivité active (cf. chapitre 1, p. 87). Le test d'adhésivité a pour objectif de quantifier l'adhésivité passive. Un angle de contact élevé correspond à une faible affinité émulsion-granulat au contraire d'un angle plus faible.

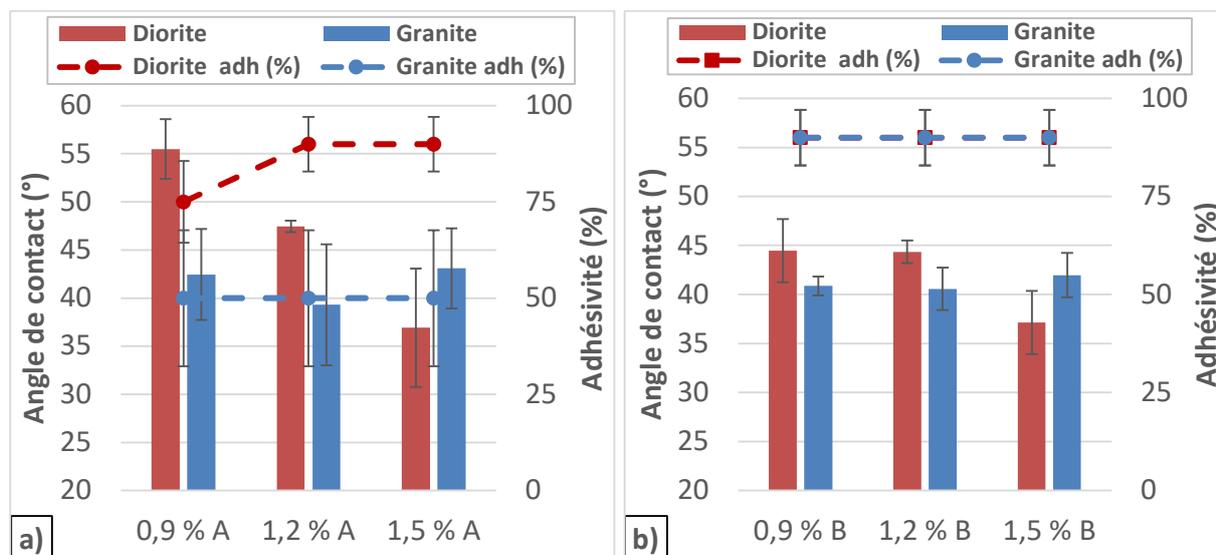


Figure 130. Lien entre angle de contact émulsion-substrat et adhésivité émulsion-granulat. Avec émulsifiant A (a) et émulsifiant B (b).

Comme indiqué dans le chapitre 3 (cf. paragraphe 4.4.6), en tenant compte des barres d'erreur sur les angles de contact, nous pouvons noter qu'à teneur identique, les angles de contact avec l'émulsifiant B semblent inférieurs à ceux avec l'émulsifiant A, avec quelques exceptions. Cette tendance est plus marquée pour la diorite. Les tests d'adhésivité ont montré une plus faible couverture en bitume résiduel pour le granite que pour la diorite avec l'émulsifiant A, quelle que soit la teneur, alors que les angles de contact émulsion-granite sont plus faibles aux teneurs de 0,9 et 1,2 %. Par ailleurs, avec l'émulsifiant B, les tests d'adhésivité passive ont révélé des qualités de recouvrement identique pour le granite et la diorite, tandis que les angles de contact sont différents en fonction de la teneur en émulsifiant. Les deux résultats sur l'angle de contact et l'adhésivité paraissent donc contradictoires.

Cela conduit à deux hypothèses : soit le test d'adhésivité suivant la norme n'est pas suffisamment pertinent pour une approche comparative entre granulats de nature pétrographique différente, soit cela montre qu'il n'y a pas de corrélation directe entre l'affinité de l'émulsion pour un granulat, traduit par l'angle de contact, et l'adhésivité du liant résiduel de l'émulsion sur ce granulat. Ainsi, mouillage et adhésivité passive sont donc deux phénomènes qu'il conviendrait de considérer différemment. Cette dernière hypothèse est en accord avec les résultats de Ziyani [8]. L'affinité de l'émulsion peut conduire à un bon enrobage du granulat, mais pas nécessairement à une bonne adhésivité.

En mettant en parallèle les résultats de mouillage avec ceux de tenue à l'eau (cf. Figure 131), à l'exception de la teneur de 1,5 % des émulsifiants A et B, les valeurs d'angles de contact émulsion-substrat sont en cohérence avec les valeurs de rapport i/C des enrobés fabriqués avec les deux natures de granulat. La tenue à l'eau est bonne là où l'affinité de l'émulsion pour le granulat est meilleure.

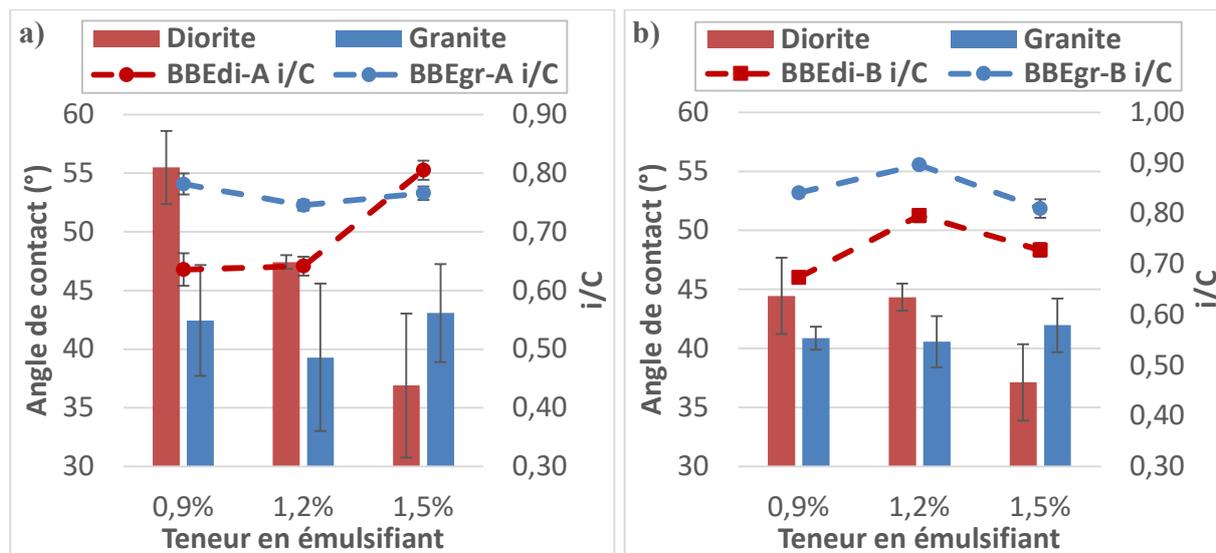


Figure 131. Lien entre angles de contact émulsion-substrat et tenue à l'eau des enrobés neufs. Avec émulsifiant A (a) et émulsifiant B (b).

4.2 Travaux d'adhésion et tenue à l'eau des enrobés neufs et recyclés

Une étude antérieure réalisée sur l'interface bulle/minéral a montré que l'équilibre des forces de surface hydrophile/hydrophobe peut expliquer les phénomènes interfaciaux sur des surfaces minérales complexes [218]. Certains auteurs estiment que la composante polaire des travaux d'adhésion est majoritairement déterminante pour l'adhésivité liant-granulat [155]. Cette hypothèse n'est pas partagée par d'autres auteurs qui considèrent plutôt les composantes de type Van der Waals comme les plus importantes [219]. Ces divergences proviennent surtout de la méthode de calcul utilisée pour déterminer les énergies de surfaces des substrats. Pour les derniers auteurs cités, c'est la méthode acido-basique qui a été utilisée (cf. chapitre 1, paragraphe 4.1.4).

La méthode de calcul que nous avons adoptée dans le chapitre 2 nous suggère de considérer la prééminence des composantes polaires sur les composantes dispersives dans l'adhésion. Une

analyse du lien indice polaire et rapport i/C est illustrée dans la Figure 132. Le calcul des indices polaires pour les enrobés recyclés a été effectué en considérant la composante polaire du travail d'adhésion émulsion-substrat neuf et la composante dispersive du travail d'adhésion émulsion-agrégat.

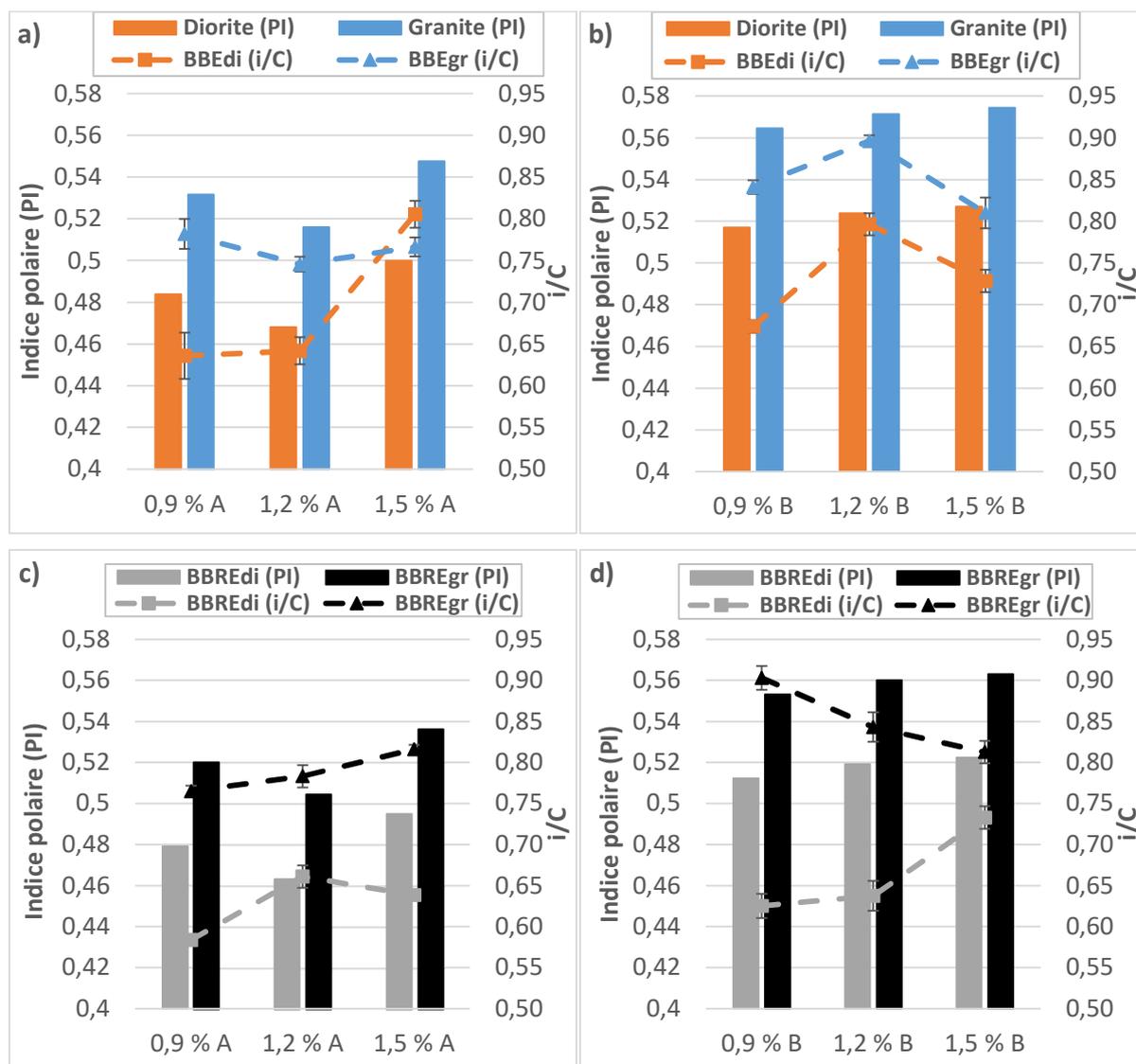


Figure 132. Indice polaire et rapport i/C des enrobés neufs (a, b) et recyclés (c, d) avec les émulsions contenant les émulsifiants A (a, c) et B (b, d).

A l'exception de la teneur de 1,5 % pour l'émulsifiant A, il est constaté que les valeurs des rapports i/C sont en cohérence avec les valeurs d'indice polaire en comparant les enrobés neufs de diorite

et ceux de granite. En effet, les rapports i/C des enrobés de diorite sont plus faibles que ceux du granite là où les indices polaires sont également les plus faibles. La forte polarité du granite provenant de sa composition plus élevée en SiO_2 , comparativement à la diorite, pourrait expliquer ce constat.

Au niveau des enrobés recyclés, la tendance des rapports i/C est totalement en cohérence avec celle des indices polaires, quelles que soient la nature et la teneur en émulsifiant.

Ces observations faites par comparaison des natures pétrographiques de granulat ne semblent pas se manifester au sein d'un même granulat. Certaines formulations présentent des rapports i/C plus élevés que d'autres, alors que l'ordre des indices polaires indique une tendance contraire. Les propriétés superficielles ont été déterminées sur la base d'hypothèses (homogénéité chimique de surface, surface plane et lisse...) qui ne sont pas totalement conformes à la réalité. L'hétérogénéité chimique des surfaces de granulat et leur texture sont des facteurs qui sont mis en jeu dans l'essai de tenue à l'eau, conduisant à des écarts de tendances.

La corrélation entre rapport i/C et indice polaire à l'échelle d'un même granulat est indiquée dans la Figure 133, dans laquelle sont reportées en fonction de l'indice polaire, d'une part, les valeurs du test d'adhésivité sur les granulats de diorite et de granite (Figure 133a), et d'autre part, les rapports i/C des enrobés neufs et recyclés (Figure 133b).

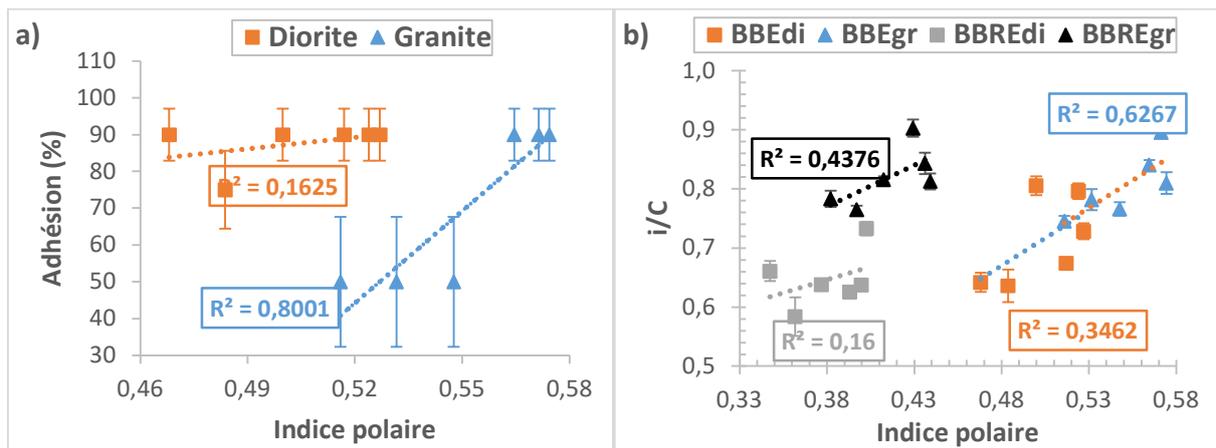


Figure 133. Adhésion liant-granulat neuf (a) et tenue à l'eau des enrobés neufs et recyclés (b) en fonction de l'indice polaire.

Les corrélations linéaires entre l'adhésion du liant, d'une part, la tenue à l'eau, d'autre part, et l'indice polaire sont plus faibles pour la diorite que pour le granite. Cela peut s'expliquer par la réactivité de la diorite. En effet à cause de cette réactivité, au contact avec l'émulsion par le phénomène de remontée de pH, il peut y avoir une modification du niveau des interactions, du fait du ratio émulsion/substrat entre l'échelle de la goutte posée d'émulsion et celle macroscopique des enrobés.

Les graphiques expriment également le fait que selon la nature du granulat, l'adhésion n'est pas uniquement liée aux seules composantes polaires. Les composantes dispersives y contribuent également. De même, certains facteurs tels que la texture et la composition chimique du granulat, conduisant à un lien particulier avec le bitume résiduel, peuvent aussi impacter la qualité de l'adhésion et créer un biais avec les résultats découlant de la théorie du mouillage.

CONCLUSION

Ce chapitre nous a permis de confronter les résultats des études menées aux deux échelles microscopique et macroscopique. De cette confrontation, il a été possible d'apporter des explications aux propriétés observées à l'échelle macroscopique à partir des résultats des études microscopiques et de contribuer ainsi à une meilleure compréhension de la formulation des enrobés neufs et recyclés.

La différence de nature des tensioactifs utilisés s'est traduite par des phénomènes interfaciaux différents en termes d'adsorption sur granulats et agrégats, conduisant à une interaction émulsion-substrat qui impacte la cohésion immédiate des mélanges et leur cinétique de montée en cohésion. Ces différences de propriétés observées avec les deux émulsifiants permettent de conclure qu'au cours du mélange émulsion-granulat/agrégat et après rupture de l'émulsion et formation du liant résiduel, les tensioactifs demeurent à l'interface bitume-granulat/agrégat et déterminent ainsi les caractéristiques à court et long terme ainsi que la durabilité des enrobés neufs et recyclés.

En effet, les résultats montrent que le caractère hydrophile du tensioactif A « fragilise » le contact avec le bitume de l'émulsion, rendu tolérant à l'humidité par l'effet de l'hydratation de la tête polaire. Cela entraîne une cohésion plus faible à la fabrication et une résistance médiocre à l'eau à long terme avec l'utilisation de granulats neufs généralement hydrophiles. Cependant, l'utilisation d'agrégats d'enrobé recouverts de liant vieilli adsorbe une partie des tensioactifs par leur queue

lipophile, ce qui favorise une réduction de la sensibilité à l'eau des enrobés recyclés par rapport aux enrobés neufs. Cela passe par un choix judicieux de la teneur en émulsifiant pour atteindre les meilleures performances.

A l'inverse, un tensioactif avec un « fort » caractère hydrophobe (B) est moins tolérant à l'humidité, ce qui confère au mélange une plus forte cohésion à la fabrication et par la suite une meilleure résistance à l'eau. Cependant, une attention doit être accordée à la teneur afin d'éviter la formation de double couche de tensioactifs sur les granulats neufs en cas de recyclage partiel, à cause des interactions hydrophobes qui sont plus probables dans le cas de tels tensioactifs.

Le rapprochement des résultats des études aux deux échelles a également mis en évidence, confirmant ainsi des résultats d'études antérieures, que l'enrobage du granulat par l'émulsion (se traduisant par une adhésivité active) et l'adhésion du liant résiduel sur le granulat sont deux mécanismes à considérer différemment. Si le premier peut être précurseur du second, il ne garantit pas l'effectivité du second car dépendant d'autres facteurs physico-chimiques liés au bitume et au granulat.

Toutefois, les études ont montré une bonne concordance entre les résultats de tensiométrie trouvés à l'échelle microscopique (valeurs d'indice polaire) et ceux de tenue à l'eau de l'échelle macroscopique selon la nature du granulat neuf considéré, tant pour les enrobés neufs que pour les enrobés recyclés.

CONCLUSION GENERALE

La technique d'enrobage à chaud et l'utilisation systématique des granulats neufs pour fabriquer les enrobés bitumineux destinés aux couches de chaussée n'est plus éco-environnementalement rentable dans un contexte de changement climatique et d'économie d'énergie. Les avancées techniques obtenues sur les enrobés tièdes et à froid méritent qu'il soit accordé à ces derniers une plus grande part dans les constructions routières.

Le couplage technique à froid et recyclage est encore plus avantageux sur les plans économiques et environnementaux comme choix pour l'avenir. Mais pour cela, les questions de constructibilité portant sur les conditions de mise en œuvre et surtout de durabilité nécessitent d'être clarifiées pour assurer la compétitivité. Et pour assurer la promotion et la vulgarisation de la technique à froid et du recyclage dans les projets routiers, notamment dans les pays en développement comme la Côte d'Ivoire, la compréhension des propriétés des enrobés neufs et recyclés à l'émulsion doit aller au-delà du savoir-faire des industriels et s'appuyer sur une démarche rationnelle de conception de choix constructifs.

Cette thèse s'est voulue une contribution à l'élucidation des problématiques liées à cette question. Pour mener nos recherches, nous avons appliqué une démarche d'approche multi-échelles portant sur les aspects microscopiques des phénomènes aux interfaces émulsion-substrat et sur les aspects macroscopiques des propriétés mécaniques au jeune âge et après mûrissement des enrobés neufs et recyclés.

Une étape préalable a consisté en la caractérisation des matériaux constitutifs des enrobés neufs et recyclés. Plusieurs natures principales de granulat ont été considérées : deux granulats neufs de types diorite et granite et deux types d'agrégats d'enrobé provenant de couches de roulement de chaussées anciennes : un agrégat (AE1) d'origine française non connu dont le granulat de base est siliceux mais contenant des composés basiques, et un autre de nature initiale granitique (AE2), provenant de la Côte d'Ivoire. En parallèle à ces matériaux granulaires, des substrats modèles de granulats neufs et d'agrégats ont été confectionnés suivant un protocole bien précis. Les propriétés superficielles (énergie de surface) de ces substrats modèles ont pu être déterminées suivant la méthode d'Owens-Wendt-Rabel-Kaelble.

Six émulsions de bitume ont été fabriquées, toutes à la teneur en bitume de 65 % par rapport à la masse d'émulsion, en utilisant un liant bitumineux français de grade 70/100, de l'eau de réseau et deux natures de tensioactifs A et B de type amine différente, en variant les teneurs de 0,9 à 1,5 % par pas de 0,3 %. Le tensioactif A est une polyamine et le B est une amine tertiaire avec des groupements éthoxylés. Les propriétés superficielles (tensions de surface) des émulsions ont été déterminées par la méthode de la goutte pendante.

Les essais de caractérisation physico-chimique ont mis en évidence que la diorite est un silico-calcaire basique (avec $[\text{SiO}_2] < 45 \%$) ayant une forte réactivité et que le granite est plutôt silico-calcaire acide (avec $[\text{SiO}_2 > 64 \%$) peu réactif. Concernant les agrégats d'enrobé, celui d'origine française contient des composés basiques le rendant plus ou moins réactif, tandis que l'autre (AE2) est non réactif.

Les propriétés superficielles des substrats modèles ont indiqué des composantes dispersives du même ordre de grandeur pour tous les substrats (neufs et agrégat). Les agrégats modèles ont des énergies de surface totalement dispersives et indépendantes de la nature originelle du substrat car essentiellement liées au bitume les recouvrant. Les granulats neufs de diorite et de granite comportent une composante polaire plus ou moins importante dans leurs énergies de surface, avec un ratio polaire/dispersif plus important pour le granite que la diorite à cause de la forte proportion de SiO_2 dans sa composition chimique.

En ce qui concerne les émulsions de bitume, leurs tensions de surface sont du même ordre de grandeurs pour une même nature d'émulsifiant, indépendamment de la teneur, car cette dernière est située au-dessus de la CMC pour toute la gamme testée. Les valeurs sont plus faibles avec l'émulsifiant A que l'émulsifiant B, tant pour les émulsions que pour les phases aqueuses respectives, à cause de la différence d'hydrophilie entre les émulsifiants. Le tensioactif A ayant un caractère hydrophile plus prononcé est plus enclin à se mettre à l'interface eau/air que le tensioactif B, plus hydrophobe, qui a tendance à se mettre en micelles. Les tensions superficielles des émulsions se sont avérées être plus élevées que celles de leurs phases aqueuses respectives. Nous expliquons cela par un phénomène de migration des tensioactifs de l'interface eau/air vers l'interface bitume/eau en raison de l'ajout du bitume lors de l'émulsification. Ce phénomène de migration des tensioactifs est aussi la cause de l'augmentation des composantes polaires des tensions superficielles des émulsions par rapport aux phases aqueuses respectives.

Les études conduites à l'échelle microscopique se sont intéressées au phénomène d'adsorption des tensioactifs sur les granulats de l'étude, à l'interaction des émulsions avec les substrats à travers des tests de rhéologie de mélanges émulsion-filler. Elles ont concerné également la rupture des émulsions au contact des minéraux et le mouillage des émulsions sur les substrats modèles neufs et d'agrégats. Ces différents travaux ont mis en évidence les interactions avec les émulsifiants, selon la nature et la teneur de ces derniers en rapport avec la nature pétrographique des minéraux, et leur incidence sur les comportements rhéologiques des mélanges et les travaux d'adhésion émulsion-granat dans les enrobés neufs et recyclés.

En particulier, à cette échelle, les résultats suivants ont été notés :

- L'adsorption des tensioactifs étudiés est différente selon la nature du granulat. Elle est plus importante avec la diorite que le granite ou la silice. Les quantités adsorbées semblent liées à la surface spécifique en SiO_2 du granulat, traduisant ainsi un mécanisme qui s'opère principalement par l'attraction électrostatique,
- La rupture de l'émulsion au contact du minéral est fonction de la teneur en SiO_2 du granulat. Plus la surface spécifique en SiO_2 est élevée, plus la rupture est rapide. L'effet de la réactivité chimique du minéral est aussi à considérer car la rupture s'est avérée plus rapide avec le calcaire que le granite, tout en restant plus lente avec la diorite, bien qu'étant de même niveau de réactivité. Le composé SiO_2 s'est également montré très impactant sur les travaux d'adhésion liant-granat à travers sa contribution dans les interactions polaires avec l'émulsion,
- Les caractéristiques physiques (distribution granulométrique et diamètre médian) ainsi que la viscosité des émulsions varient avec la nature et la teneur en émulsifiant. Les comportements rhéologiques des mélanges émulsion-filler sont gouvernés aussi bien par la nature et la teneur de l'émulsifiant que la nature des granulats et du ratio filler-émulsion,
- Au niveau du mouillage émulsion-substrat, globalement les émulsions avec l'émulsifiant B ont développé une meilleure qualité de mouillage sur la diorite que celles fabriquées avec l'émulsifiant A. Pour ce granulat, la teneur en émulsifiant est un facteur fortement impactant sur les phénomènes interfaciaux. Le mouillage est plus efficace lorsque la teneur est élevée. Cela s'explique par la forte réactivité de ce granulat en milieu acide qui

neutralise une partie des tensioactifs, affectant ainsi le mouillage. En revanche pour le granite, qui est un granulat non réactif, les émulsions ont présenté pratiquement les mêmes qualités de mouillage, quelles que soient la nature et la teneur. Quelques variations légères ont été observées selon la nature et la teneur mais elles restent dans les marges d'erreur des mesures.

L'émulsion de bitume a une plus faible mouillabilité sur les agrégats d'enrobé que sur les granulats neufs. Cela s'est traduit par des angles de contact plus élevés en goutte d'émulsion posée. La mouillabilité des agrégats d'enrobé par l'émulsion est contrôlable en jouant sur la teneur en émulsifiant car elle s'améliore lorsque la teneur en émulsifiant baisse. Et pour des agrégats totalement recouverts de liant bitumineux, elle est indépendante de la nature pétrographique du granulat de base,

- L'évaluation de l'adhésion liant-granulat à travers le calcul des travaux d'adhésion émulsion-substrat a indiqué des valeurs plus élevées pour les émulsions produites avec l'émulsifiant B que celle avec l'émulsifiant A, quel que soit le substrat considéré. L'explication est à trouver dans la nature chimique des émulsifiants, notamment la longueur de leur chaîne hydrocarbonée. L'émulsifiant B ayant une chaîne hydrocarbonée plus longue, il a été montré dans la littérature que cela est favorable à une meilleure adhésion, contrairement aux chaînes plus courtes.

La prise en compte des composantes polaire et dispersive des tensions et énergies de surface a fait ressortir des niveaux de travaux d'adhésion plus élevés avec le granite que la diorite et les agrégats. Cela provient de la forte composante polaire de l'énergie de surface du granite liée à sa teneur en SiO_2 . Les valeurs des indices polaires des travaux d'adhésion ont été plus élevées pour les émulsions à base d'émulsifiant B que A à cause de l'effet de la longueur de la chaîne hydrocarbonée qui impacte la distribution des molécules à l'interface eau/air. Cela induit une plus grande polarité des émulsions avec l'émulsifiant B qu'avec A.

Au niveau macroscopique, les compatibilités des émulsions avec les granulats de diorite et de granite ont été évaluées et une étude de formulation des enrobés neufs et recyclés a été conduite afin de déterminer les paramètres optimaux des choix constructifs (teneur en liant résiduel, teneur en eau totale, nature et teneur en émulsifiant). Par la suite, des essais sur la cohésion des choix

constructifs adoptés et leur tenue à l'eau ont été entrepris. Les principaux résultats à cette échelle, sont les suivants :

- Les granulats de l'étude ont présenté une compatibilité (mesurée par le pourcentage de recouvrement en liant résiduel des émulsions sur des granulats de taille 6/10) variable avec les émulsions produites. Pour la diorite, la teneur en émulsifiant exerce une forte influence sur la compatibilité à cause de sa réactivité, tandis que toutes les émulsions à base d'émulsifiant B ont montré un fort taux de recouvrement en liant résiduel (90 à 100 %). Celles fabriquées avec l'émulsifiant A n'ont atteint ce niveau qu'à des teneurs élevées. En ce qui concerne le granite, l'effet de la nature de l'émulsifiant est celui qui a déterminé le taux de couverture en liant résiduel sur la fraction granulaire. Ainsi, les émulsions produites avec l'émulsifiant B ont toutes développé une plus forte compatibilité (90 à 100 %) avec ce granulat quelle que soit la teneur en émulsifiant, tandis que celles avec l'émulsifiant A ont manifesté un faible recouvrement (moins de 75 %) en liant résiduel avec quasiment le même niveau, quelle que soit la teneur en émulsifiant,
- Les molécules tensioactives utilisées pour l'émulsification conditionnent la formulation des enrobés neufs et recyclés, notamment en termes de teneur en eau totale optimale des mélanges selon la nature du granulat. La quantité d'eau d'apport est plus importante pour les émulsions à base d'émulsifiant A que B et généralement décroissante avec la teneur en émulsifiant, à cause des interactions plus fortes entre l'émulsion et les fillers aux faibles teneurs, ce qui sera traduit par une viscosité plus importante du mélange,
- Il est apparu des teneurs optimales en émulsifiant selon la nature des substrats pour une forte cohésion à la fabrication et pour une meilleure tenue à l'eau des choix constructifs après mûrissement. Les cohésions des mélanges à la fabrication sont plus faibles avec les enrobés neufs de diorite que ceux du granite ou des enrobés recyclés de granite. La forte demande en eau d'apport dans les mélanges de diorite et la réactivité de ce matériau en milieu acide, peu favorable à l'optimisation de l'hétérofloculation des gouttelettes de bitume, inhibent sa montée en cohésion à très court terme. La tenue à l'eau des enrobés de diorite a été également moins bonne que celle des enrobés neufs et recyclés de granite à cause de l'effet de réactivité et la contenance en SiO₂.

Une corrélation a pu être mise en évidence entre ces deux propriétés (cohésion et tenue à l'eau). Elle suggère que la résistance à l'eau des enrobés neufs et recyclés dépend de la cohésion du mélange à la fabrication quelle que soit la nature du granulat, et de la formulation de l'émulsion,

- L'utilisation des agrégats permet une réduction de la teneur en émulsion de bitume dans le recyclage comparativement à la fabrication de l'enrobé neuf, sans compromettre les performances mécaniques et de tenue à l'eau à cause de la présence du liant vieilli. Cependant, la réactivité des granulats neufs et celle des agrégats dans la formule recyclée peut entraver la résistance à l'eau si le choix de la teneur en émulsifiant n'est pas correctement opéré.
- Le liant ancien des agrégats est mis en jeu dans les propriétés mécaniques des enrobés recyclés au jeune âge et après mûrissement par l'intermédiaire des tensioactifs contenus dans l'émulsion. Il a été noté une amélioration des résistances mécaniques et des compacités des enrobés recyclés comparativement aux neufs avec l'augmentation de la teneur en émulsifiant.

La mise en parallèle des résultats obtenus aux deux échelles microscopique et macroscopique a permis de proposer des modèles d'interaction émulsifiant-substrat au niveau adsorption pour les deux natures de tensioactifs de l'étude en fonction de la nature du substrat (granulat neuf ou agrégat d'enrobé entièrement recouvert de liant).

La compréhension de paramètres de formulation, notamment la teneur en eau totale, pour avoir des états hydriques, une qualité d'enrobage optimale et de consistance adéquate, des enrobés neufs et recyclés a pu être approfondie grâce aux essais rhéologiques des mélanges émulsion-filler. Les teneurs en eau totale des mélanges avec diorite sont plus importantes que celles du granite car les interactions émulsion-diorite sont plus fortes et entraînent une plus forte viscosité qui compromet la mobilisation du mélange émulsion-filler en enrobage pour des teneurs en eau faibles.

La structure moléculaire des tensioactifs en rapport avec la composition minéralogique des granulats influence la cinétique de montée en cohésion des mélanges et la résistance à l'eau après mûrissement. Le rôle des têtes polaires des tensioactifs dans les mécanismes de rupture et

d'adsorption en lien avec le phénomène d'hydratation selon leur degré d'hydrophilie a été mis en évidence.

Apports de la thèse pour le milieu industriel et la Côte d'Ivoire

La thèse a permis de montrer la pertinence du recyclage à froid comme technique réalisable avec des performances tout aussi valables, sinon meilleures que les enrobés neufs à froid. Elle a aussi révélé le rôle fondamental des émulsifiants dans cette technique pour assurer des conditions de mise en œuvre adéquates et une durabilité des enrobés neufs et recyclés destinés aux couches de roulement.

L'établissement de la corrélation entre l'indice de rupture des émulsions cationiques et, d'une part, la cohésion des mélanges à la fabrication et, d'autre part la résistance à l'eau, contribue à rendre plus pratique et pertinent cet essai de caractérisation des émulsions et à étendre son utilité, au-delà de la formulation de l'émulsion seule, à celui des enrobés à l'émulsion. Il pourrait servir comme un outil pour la formulation et le contrôle qualité des matériaux à l'émulsion.

Nos travaux ont permis de proposer sur nos matériaux une corrélation entre cinétique de montée en cohésion des enrobés neufs et recyclés, et la résistance à l'eau après mûrissement : plus la cinétique de montée est rapide, plus importante est la résistance à l'eau du matériau. Plus qu'un simple essai de vérification des conditions de mise en œuvre et d'ouvrabilité, l'essai de maniabilité peut aussi servir pleinement comme outil de formulation, de vérification de conformité et de contrôle de la qualité des enrobés à l'émulsion lors des travaux (à l'image de ce qu'est le cône d'Abrams pour les bétons de ciment).

Pour la Côte d'Ivoire, les résultats obtenus sur le granite sont prometteurs pour l'application du recyclage et plus globalement de la technique à froid. Le matériau se présente comme un très bon candidat à la technique et il sera intéressant que des planches d'essais expérimentaux soient conduites en grandeur nature pour évaluer les performances comparativement aux essais de laboratoire. Cela passe par un choix judicieux de l'émulsifiant au regard des résultats de la thèse.

Perspectives

En termes de perspectives, de nombreux questionnements restent encore non résolus à l'issu de cette thèse, tant à l'échelle microscopique que macroscopique.

Au niveau microscopique, nous avons conduit les études d'adsorption sur des substrats différents de ceux qui sont rencontrés dans la littérature. Cependant, nous nous sommes limités au champ d'application qui nous concernait : celui des émulsions cationiques, si bien que nous avons travaillé avec une valeur de pH fixé à 2. Il est nécessaire de faire varier ce paramètre pour évaluer les mécanismes d'adsorption sur les granulats étudiés. Le paramétrage peut s'étendre également à la force ionique que nous avons aussi maintenue constante.

Du point de vue de la rhéologie, nous avons travaillé avec les mélanges émulsion-filler qui sont évolutifs et non stables. Cette instabilité est encore plus importante que le ratio filler-émulsion a été choisi faible pour avoir des systèmes qui n'évoluent pas très rapidement. Ce mode opératoire ne nous a pas permis d'établir une corrélation entre ces résultats et celui des propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique. Une extension de l'étude sur des mastics avec la détermination des modules complexes pourrait être envisagée dans une perspective de prédiction du comportement des matériaux sous sollicitations.

Sur la mouillabilité, les conditions opératoires nous ont conduits à travailler dans les conditions hygrométriques du laboratoire. Or, la température a un effet sur la rupture et les phénomènes aux interfaces. Nos résultats méritent d'être confrontés à d'autres conditions environnementales. Ainsi, la variation du paramètre environnemental apporterait des informations supplémentaires sur cette problématique.

Enfin, la question du devenir des deux liants neuf et vieilli dans le cas du recyclage reste encore entière. Si nous avons montré que le liant vieilli n'est pas inactif dans le recyclage et qu'il est, d'une certaine façon, mobilisé à travers l'activité des tensioactifs, il reste à savoir s'il y a vraiment miscibilité entre ces deux liants dans le cas des enrobés à froid et qu'elle est sa cinétique, les conditions de sa réalisation, l'influence sur les propriétés des enrobés recyclés, etc.

A l'échelle macroscopique, il serait intéressant d'étendre nos études sur d'autres types de granulats utilisés en technique routière, notamment dans le contexte français où il existe une diversité en la matière. En Côte d'Ivoire, il n'existe pas de filler calcaire. Ce dernier a été utilisé en raison de sa

réactivité vis-à-vis de l'émulsion. L'emploi d'un autre filler non réactif tel que celui issu du granite doit être envisagé dans le contexte ivoirien.

Nous n'avons pas pu tester l'influence de la teneur en eau totale sur les essais à l'échelle macroscopique. Nous avons travaillé aux teneurs optimales. Il serait judicieux d'étudier l'impact de ce paramètre sur les propriétés de cohésion et les répercussions éventuelles sur la résistance à l'eau après mûrissement. Ceci permettra, si l'influence se trouve importante, de fixer la plage de tolérance afin de maintenir, ou de rester le plus proche possible des performances recherchées. Enfin, la réalisation des essais de durabilité tels que l'orniérage, le module complexe et la fatigue en complément à la tenue à l'eau permettra d'étudier l'influence des tensioactifs sur la résistance des matériaux neufs à ces différents niveaux.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Laboratoire Central des Ponts et Chaussées et Service d'études sur les transports, les routes et leurs aménagements, Conception et dimensionnement des structures de chaussée : guide technique, Editions LCPC, 1994.
- [2] J. Barillot, H. Cabanes, P. Carillo, La route et ses chaussées : manuel de travaux publics, Editions Eyrolles, 2020.
- [3] Y. Brosseaud, M. Saint-Jacques, Le recyclage des enrobés : bilan de 30 ans d'expériences, les spécificités du milieu urbain, in: 20ème Édition du Congrès INFRA, Montréal, 2014.
- [4] Fonds monétaire international, Côte d'Ivoire : Plan National de Développement 2012-2015. Tome 1 : Résumé analytique, 2013.
- [5] J.T.-L. Assoko, La Côte d'Ivoire approuve un plan de développement routier de 5,7 milliards d'euros, Jeuneafrique.Com. (2016). <https://www.jeuneafrique.com/347291/economie/cote-divoire-approuve-plan-de-developpement-routier-de-57-milliards-deuros/> (consulté le 21 novembre 2017).
- [6] Comité National AIPCR/AGEPAR - Côte d'Ivoire, Communication du Ministre de L'Équipement et de l'Entretien Routier, in: Séminaire International sur le retraitement des chaussées et le recyclage des enrobés, Abidjan, 2020.
- [7] Etat de Côte d'Ivoire, Loi N°2014-394 d'orientation sur le développement durable, 2014.
- [8] L. 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), Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Nantes, 2013.
- [9] L. Ziyani, V. Gaudefroy, V. Ferber, F. Hammoum, Impact of the introduction of reclaimed asphalt (RA) on the properties of cold mixes, in: 2nd International Symposium on Asphalt Pavement and Environment, Fortaleza, 2012.
- [10] J.E. Poirier, X. Carbonneau, J.P. Henrat, Les enrobés à froid : des matériaux évolutifs - Etude du mûrissement et de son impact sur les caractéristiques du liant résiduel, Revue Générale des Routes et des Aérodrômes. 805 (2002) 49–55.
- [11] J.P. Serfass, X. Carbonneau, F. Delfosse, J.P. Triquigneaux, Vers une méthode complète de formulation. Comportement et évaluation de graves-émulsion, Revue Générale des Routes et des Aérodrômes. 887–889 (2010) 9–16.

- [12] C. Deneuvillers, J.E. Poirier, Enrobés à froid : caractérisation et maîtrise de la qualité de l'enrobage, *Revue Générale des Routes et des Aérodrômes*. 803 (2002) 77–84.
- [13] B. Eckmann, J.J. Potti, M. Bourrel, P. Verlhac, C. Such, Technologies à froid. Les enseignements du projet OPTTEL, *Revue Générale des Routes et des Aérodrômes*. 792 (2001) 68–77.
- [14] D. Lesueur, F. Delfosse, S. Le Bec, B. Duchesne, C. Such, Etude des interactions émulsion/granulats à l'aide du diason et du cohésimètre Benedict, *Revue Générale des Routes et des Aérodrômes*. 799 (2001) 43–50.
- [15] J.J. Potti, D. Lesueur, B. Eckmann, Vers une méthode rationnelle de formulation des enrobés à froid : les apports du projet OPTTEL, *Revue Générale des Routes et des Aérodrômes*. 805 (2002) 39–48.
- [16] J.J. Potti, B. Eckmann, B. Brûlé, J.C. Fabre, C. Such, F. Leal-Calderon, Slow setting cationic bituminous emulsions for construction and maintenance of roads (Optel), in: 2nd Eurasphalt and Eurobitume Congress, Barcelone, 2000.
- [17] K. Van Nieuwenhuyze, T. Tanghe, P. Verlhac, B. Eckmann, Compréhension des propriétés de l'émulsion à partir des caractéristiques du liant et de l'émulsifiant, *Revue Générale des Routes et des Aérodrômes*. 793 (2001) 41–47.
- [18] B. Eckmann, Emulsion de bitume pour enrobés à froid : Les réflexions issues du Projet Européen OPTTEL, in: 3rd World Congress on Emulsions, Lyon, 2002.
- [19] LCPC, Notice d'utilisation Alizé-Lcpc Recherche version 2.3.0, 2005.
- [20] J. Berthier, Les routes - Matériaux de chaussées souples et semi-rigides, *Techniques de l'ingénieur*. TIP254WEB (2012). <https://doi.org/10.51257/a-v1-c4314>.
- [21] H. Goacolou, J.-M. Piau, J.-M. Balay, H. Odéon, J.-C. Petitgrand, R. Kobisch, M. Paillard, E. Frénéat, P. Lerat, La méthode française de dimensionnement, *Revue Générale des Routes et des Aérodrômes*. 823 (2003) 48–62.
- [22] Bitume Québec, Guide de bonnes pratiques. La mise en œuvre des enrobés, Bibliothèque et Archives Nationales du Québec, 2008.
- [23] J.-F. Corté, H. Di Benedetto, Matériaux routiers bitumineux 1 : description et propriétés des constituants, Editions Lavoisier, 2004.
- [24] Comité français pour les techniques routières (CFTR), Fabrication des enrobés à chaud en continu. L'expérience française. Guide technique, Editions SETRA, 2006.

- [25] IDRRIM, Abaissement de la température des mélanges bitumineux, Etat de l'art et recommandations, Collection Références, SETRA, 2015.
- [26] Comité français pour les techniques routières (CFTR), Retraitement des chaussées et recyclage des matériaux bitumineux de chaussées - Guide technique, Editions SETRA, 2004.
- [27] Techno-Bitume, Le recyclage des enrobés bitumineux, Bitume Québec, 2010.
- [28] Comité technique AIPCR C4.3 Chaussées routières, Review of the growth and development of recycling in pavement construction, 2008.
- [29] F. Lahjiri, S. Gazeau, F. Delfosse, A. Dony, L. Ziyani, V. Mouillet, F. Henn, Towards a Better Assessment of Recycling Agents Effects on Bitumen During Hot Recycling, in: Proceedings of the 5th International Symposium on Asphalt Pavements & Environment (APE), Springer International Publishing, Cham, 2020: pp. 33–43.
- [30] J.K. Davidson, J.-M. Croteau, Best practices in cold-in-place recycling, in: Annual Meeting - Asphalt Emulsion Manufacturers Association, Nashville, 2003.
- [31] Comité français pour les techniques routières (CFTR), Retraitement en place à froid des anciennes chaussées - Guide technique, Editions SETRA, 2003.
- [32] J.-P. Serfass, Recyclage en centrale des matériaux de chaussée, Techniques de l'ingénieur. TIB551DUO (2008). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/construction-et-travaux-publics-th3/les-travaux-souterrains-et-les-depollutions-42551210/recyclage-en-centrale-des-materiaux-de-chaussee-c5620/>.
- [33] J. Briant, Phénomènes d'interface. Agents de surface : principes et modes d'action, Editions Technip, 1989.
- [34] F. London, On centers of Van der Waals attraction, Journal of Physical Chemistry. 46 (1942) 305–316.
- [35] P.-G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, Gouttes, bulles, perles et ondes, Editions Belin Education, 2015.
- [36] V. Lévy, P. Regnier, Mesure des énergies de surface, Journal de Physique - Colloque C1. 31 (1970) 159–173.
- [37] J.-M. Georges, Frottement, usure et lubrification : tribologie ou science des surfaces, CNRS Editions, 2000.

- [38] V. Antzoulatos, *Formulation - Physique - Chimie.*, Portail national de ressources-Eduscol, 2017.
- [39] A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical chemistry of surfaces*, Wiley-India Edition, 1997.
- [40] T. Young, III. An essay on the cohesion of fluids, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. 95 (1805) 65–87.
- [41] R.J. Good, On the definition of adhesion, *The Journal of Adhesion*. 8 (1976) 1–9.
- [42] M.E.R. Shanahan, A variational approach to sessile drops, in: *Adhesion 6*, Applied Science Publishers London, 1982: pp. 75–82.
- [43] J. Fattaccioli, Mouillage spécifique d'émulsions sur substrats biomimétiques, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2006.
- [44] J. Diawara, Mouillabilité de surfaces hétérogènes (fer/oxyde) par un alliage de zinc liquide, Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale Paris, 2011.
- [45] D. Chatain, Le mouillage et les interfaces dans les matériaux inorganiques, *L'Actualité Chimique*. 359 (2012) 3–11.
- [46] N. Eustathopoulos, M.G. Nicholas, B. Drevet, *Wettability at high temperatures*, Elsevier Science Ltd, 1999.
- [47] R.N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Industrial & Engineering Chemistry*. 28 (1936) 988–994.
- [48] D. Quéré, Lois du mouillage et de l'imprégnation, *Techniques de l'ingénieur*. TIP453WEB (2003). <https://doi.org/10.51257/a-v1-j2140>.
- [49] R.H. Dettre, R.E. Johnson Jr, Contact angle hysteresis: II. Contact angle measurements on rough surfaces, in: *Advances in Chemistry Series - Chap. 8: Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, ACS Publications, 1964: pp. 136–144.
- [50] V. De Jonghe, D. Chatain, I. Rivollet, N. Eustathopoulos, Contact angle hysteresis due to roughness in four metal/sapphire systems, *Journal de Chimie Physique*. 87 (1990) 1623–1645.
- [51] J. Bico, U. Thiele, D. Quéré, Wetting of textured surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 206 (2002) 41–46.
- [52] A.T. Kittu, R. Bulut, J. Puckette, Effects of surface roughness on contact angle measurements on a limestone aggregate, in: *International Conference on Sustainable Civil Infrastructure*, Hubei, 2014: pp. 1–8.

- [53] A.B.D. Cassie, S. Baxter, Wettability of porous surfaces, *Transactions of the Faraday Society*. 40 (1944) 546–551.
- [54] C. Larpent, Tensioactifs, *Techniques de l'ingénieur*. TIP510WEB (1995). <https://doi.org/10.51257/a-v1-k342>.
- [55] N. Noiret, T. Benvegno, D. Plusquellec, Surfactants From Renewable Resources, *L'Actualité Chimique*. 70 (2002) 70–75.
- [56] SFERB, USIRF, Les émulsions de bitume, Editions RGRA, 2006.
- [57] J.W. Gibbs, *The collected works of J. Willard Gibbs.*, Yale Univ. Press, New Haven, 1948.
- [58] R.A. Mercado Ojeda, Alternatives de rupture d'une émulsion cationique par hétérofloculation ou par changement de pH, Thèse de doctorat de l'Université de Lorraine, 2012.
- [59] J.L. Salager, Surfactifs en solution aqueuse, Cahier FIRP n°F201A, 1993.
- [60] E.A.G. Aniansson, S.N. Wall, M. Almgren, H. Hoffmann, I. Kielmann, W. Ulbricht, R. Zana, J. Lang, C. Tondre, Theory of the kinetics of micellar equilibria and quantitative interpretation of chemical relaxation studies of micellar solutions of ionic surfactants, *The Journal of Physical Chemistry*. 80 (1976) 905–922.
- [61] E.A.G. Aniansson, S.N. Wall, Kinetics of step-wise micelle association, *The Journal of Physical Chemistry*. 78 (1974) 1024–1030.
- [62] P. Mukerjee, K.J. Mysels, Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems, National Standard reference data system, 1971.
- [63] K.L. Mittal, *Micellization, solubilization, and microemulsions: Volume 2*, Springer Science&Business Media, 2012.
- [64] M.J. Rosen, J.T. Kunjappu, *Surfactants and interfacial phenomena*, John Wiley&Sons, 2012.
- [65] M.J. Schick, *Nonionic surfactants: physical chemistry*, CRC Press, 1987.
- [66] W.C. Griffin, Classification of surface-active agents by "HLB", *Journal Society of Cosmetic Chemists*. 1 (1949) 311–326.
- [67] J.-L. Salager, R. Anton, J.M. Andérez, J.-M. Aubry, Formulation des microémulsions par la méthode du HLD, *Techniques de l'ingénieur*. TIP453WEB (2001). <https://doi.org/10.51257/a-v1-j2157>.

- [68] P. Becher, *Emulsions: theory and practice*. 2nd edition, Reinhold Publ. Corp. Chapman&Hall, New York London, 1965.
- [69] W.D. Bancroft, The theory of emulsification, V, *The Journal of Physical Chemistry*. 17 (2002) 501–519.
- [70] A. James, Overview of asphalt emulsion, *Transportation Research Circular E-C102: Asphalt Emulsion Technology*. (2006) 1–15.
- [71] NF EN 1426, Bitumes et liants bitumineux - Détermination de la pénétrabilité à l'aiguille, Collection AFNOR, 2018.
- [72] J.B. Boussingault, Mémoire sur la composition des bitumes, in: *Annales de Chimie et de Physique*, 1837: pp. 141–151.
- [73] NF T60-115, Produits pétroliers - Détermination de la teneur en asphaltènes (insolubles heptane), Collection AFNOR, 2000.
- [74] C. Such, L. Francken, J. Lesage, *Les matériaux de chaussées traités aux liants hydrocarbonés*, Hermes Science (2002).
- [75] T.F. Yen, Structural differences between asphaltenes isolated from petroleum and from coal liquid, in: *Advances in Chemistry Series - Chap. 4: Chemistry of Asphaltenes*, ACS Publications, 1982: pp. 39–51.
- [76] 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*. 235 (2001) 3–18.
- [77] D. Lesueur, The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification, *Advances in Colloid and Interface Science*. 145 (2009) 42–82.
- [78] S. Le Bec, *Utilisation des liants bitumineux en centrale et chantier - Les émulsions de bitume - Formulation et fabrication selon leur usage*, Formation technique - Bitume Québec (2012).
- [79] F. Durrieu, Contribution à l'étude de la tensio-activité cationique des bitumes routiers, Rapport de recherche LPC n°66, 1977.
- [80] J.-P. Gingras, P.A. Tanguy, S. Mariotti, P. Chaverot, Effect of process parameters on bitumen emulsions, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 44 (2005) 979–986.

- [81] M. Engman, A. James, D. Needham, T. Ng, Specifying slurry surfacing emulsion quality: particle size and size distribution, in: ISSA 28th Annual Conference, 2000: pp. 1062–1067.
- [82] G. Holleran, R. Hicks, J. Reed, Emulsion particle size and particle size distribution effects in microsurfacing emulsion performance, in: Paper 4F-044, 3rd World Congress on Emulsions, Lyon, 2002.
- [83] C. Deneuvillers, J. Samanos, Relations between characteristics and properties of cationic bitumen emulsions, *Revue Générale des Routes et des Aérodrômes*. 780 (2000) 60–63.
- [84] NF EN 12846-1, Bitumes et liants bitumineux - Détermination du temps d'écoulement à l'aide d'un viscosimètre à écoulement - Partie 1 : émulsions de bitume, Collection AFNOR, 2011.
- [85] 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, 2013.
- [86] 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, 2016.
- [87] Z. Zizi, D. Oulahna, A. Benhassaine, A. Sainton, M. Pelon, Le système "émulsion - solides divisés siliceux" - La rupture physique de l'émulsion, *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*. 207 (1997) 5–12.
- [88] S. Gillet, La viscosité, (n.d.). <http://perso.latribu.com/shagar/steve/pdf/sa3.pdf>. (consulté le 7 novembre 2019).
- [89] D. Lesueur, The rheological properties of bitumen emulsions: Part I - Theoretical relationships between efflux time and rheological behaviour, *Road Materials and Pavement Design*. 4 (2003) 151–168.
- [90] D. Lesueur, M. Ezzarougui, G. Hervé, L. Odie, The rheological properties of bitumen emulsions Part II - Experimental characterization, *Road Materials and Pavement Design*. 4 (2003) 169–184.
- [91] Direction du laboratoire des chaussées, Caractéristiques et usages des émulsions bitumineuses (liant d'accrochage), *Bulletin d'information Technique*. 7 (2002).
- [92] Y. Maurice, I. Talbi, D. Quemada, P. Flaud, J.-E. Poirier, Etude des caractéristiques rhéologiques des émulsions de bitume, *Les Cahiers de Rhéologie*. (1994) 71–80.

- [93] P. Guiraud, Caractéristiques et types de granulats, Infociments. (2018). <https://www.infociments.fr/betons/caracteristiques-et-types-de-granulats> (consulté le 29 avril 2019).
- [94] R. Balba, T. Kucharek, Affinité bitume-granulat - Additifs et techniques d'amélioration, in: Formation Technique Annuelle, Québec, 2018. <http://www.bitumequebec.ca/wp-content/uploads/2018/09/01-affinite-bitume-granulat-additifs-et-techniques-d-amelioration-roxana-balba-06-12-2018.pdf> (consulté le 29 avril 2019).
- [95] NF EN 12697-1, Mélanges bitumineux - Méthodes d'essai pour mélange hydrocarboné à chaud - Partie 1 : teneur en liant soluble, Collection AFNOR, 2020.
- [96] NF EN 12697-3, Mélanges bitumineux - Méthodes d'essai pour mélange hydrocarboné à chaud - Partie 3 : extraction des bitumes à l'évaporateur rotatif, Collection AFNOR, 2018.
- [97] J. Lamontagne, P. Dumas, V. Mouillet, J. Kister, Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens, *Fuel*. 80 (2001) 483–488.
- [98] D. Lesueur, La rhéologie des bitumes : principes et modification, *Rhéologie*. 2 (2002) 1–30.
- [99] J.C. Petersen, H. Plancher, E.K. Ensley, R.L. Venable, G. Miyake, Chemistry of asphalt-aggregate interaction: relationship with pavement moisture-damage prediction test, *Transportation Research Record*. 843 (1982) 95–104.
- [100] S. Vassaux, Mouillabilité et miscibilité des bitumes : application au recyclage, Thèse de doctorat de l'Université de Montpellier, 2017.
- [101] J.-P. Serfass, Enrobés à l'émulsion - Particularités et nouvelle méthode d'étude, *Revue Générale des Routes et des Aérodrômes*. 808 (2002) 66–67.
- [102] C. Deneuvillers, Surfactants, Minerals and Bitumen Interactions: Understanding the Breaking Mechanism of Bitumen Emulsions. Paper 3C-267, in: 3rd World Congress on Emulsions, Lyon, France, 2002.
- [103] D. Lesueur, J.J. Potti, Cold mix design: a rational approach based on the current understanding of the breaking of bituminous emulsions, *Road Materials and Pavement Design*. 5 (2004) 65–87.
- [104] A.-G. Dumont, Composants minéraux, Hermes Science Publications (Lavoisier) 2005.
- [105] 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, *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*. 246–247 (2003) 19–34.
- [106] 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*. 49 (2014) 2465–2476.
- [107] 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, in: 4th World Congress on Emulsions, Lyon, 2006.
- [108] P. Somasundaran, L. Zhang, Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes, *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 52 (2006) 198–212.
- [109] P. Somasundaran, S. Krishnakumar, Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 123 (1997) 491–513.
- [110] S. Paria, K.C. Khilar, A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface, *Advances in Colloid and Interface Science*. 110 (2004) 75–95. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.03.001>.
- [111] R. Atkin, V.S.J. Craig, E.J. Wanless, S. Biggs, Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface, *Advances in Colloid and Interface Science*. 103 (2003) 219–304. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(03\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(03)00002-2).
- [112] Y. Gao, J. Du, T. Gu, Hemimicelle formation of cationic surfactants at the silica gel–water interface, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 83 (1987) 2671–2679.
- [113] A. Fan, P. Somasundaran, N.J. Turro, Adsorption of alkyltrimethylammonium bromides on negatively charged alumina, *Langmuir*. 13 (1997) 506–510.
- [114] T.P. Goloub, L.K. Koopal, Adsorption of Cationic Surfactants on Silica. Comparison of Experiment and Theory, *Langmuir*. 13 (1997) 673–681. <https://doi.org/10.1021/la960690d>.
- [115] L.K. Koopal, E.M. Lee, M.R. Böhmer, Adsorption of cationic and anionic surfactants on charged metal oxide surfaces, *Journal of Colloid and Interface Science*. 170 (1995) 85–97.
- [116] J.-M. Cases, Adsorption des tensio-actifs à l'interface solide-liquide : thermodynamique et influence de l'hétérogénéité des adsorbants, *Bulletin de Minéralogie*. 102 (1979) 684–707.

- [117] R.A. Mercado, V. Sadtler, P. Marchal, L. Choplin, J.L. Salager, Heteroflocculation of a cationic oil-in-water emulsion resulting from Fontainebleau's sandstone powder addition as a model for asphalt emulsion breakup, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 51 (2012) 11688–11694.
- [118] A. Al-Mohammedawi, K. Mollenhauer, A study on the influence of the chemical nature of fillers on rheological and fatigue behavior of bitumen emulsion mastic, *Materials*. 13 (2020) 4627.
- [119] M. Bourrel, F. Verzaro, Mécanismes de rupture des émulsions de bitume routier : Les agents de surface, *L'Actualité Chimique* (Paris. 1973). 2–3 (1996) 42–48.
- [120] M. Bourrel, Effects of the surfactant distribution and bitumen viscosity on the breaking of the bitumen emulsions, in: 1st World Congress on Emulsions, Bordeaux, 1993.
- [121] A. Khan, P. Redelius, N. Kringos, Effects of surfactants and adhesion promoters on the bitumen-minerals interfacial bond during breaking of bitumen emulsions (2018).
- [122] M.Á. Rodríguez-Valverde, M.Á. Cabrerizo-Vílchez, A. Páez-Dueñas, R. Hidalgo-Álvarez, Kinetic model of bitumen emulsion breaking, in: 3rd World Congress on Emulsions, Lyon, 2002.
- [123] J.M. Cases, F. Villieras, L. Michot, Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide–solution aqueuse. 1. Connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides, *Comptes Rendus de l'Académie Des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*. 331 (2000) 763–773.
- [124] J.E. Poirier, Les émulsions de bitume et la matière molle. Que reste-il à comprendre ?, in: 3rd World Congress on Emulsions, Lyon, 2002.
- [125] F. Leal Calderon, Rupture des émulsions de bitume : quel mécanisme ?, *Revue Générale des Routes et des Aérodrômes*. 800 (2001) 66–72.
- [126] F. Leal Calderon, J.J. Potti, Study of breaking mechanisms and cohesion built-up on bituminous emulsions: first results from OPTTEL Task 7, in: 2nd Eurasphalt and Eurobitume Congress, Barcelone, 2000.
- [127] 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*. 176 (2001) 185–194.

- [128] J. Philip, J.E. Poirier, J. Bibette, F. Leal-Calderon, Gelation and coarsening in dispersions of highly viscous droplets, *Langmuir*. 17 (2001) 3545–3552.
- [129] J. Philip, L. Bonakdar, P. Poulin, J. Bibette, F. Leal-Calderon, Viscous sintering phenomena in liquid-liquid dispersions, *Physical Review Letters*. 84 (2000) 2018–2021.
- [130] L. Boucard, Déstabilisation des émulsions de bitume et évaluation du comportement à l’interface huile/eau, Thèse de doctorat de l’Université de Nantes, 2016.
- [131] L. Odie, F. Delfosse, A. Beghin, C. Naudat, F. Le Cunff, N. Brau, Comportement et étude des graves-émulsion : Coopération public-privé - Caractérisation de la montée en cohésion des enrobés à froid, *Revue Générale des Routes et des Aérodrômes*. 900 (2012) 95–101.
- [132] A. Dony, Maniabilité des enrobés : retour d’expérience des chantiers MURE, in: Journée d’information “Recyclage à Fort Taux : Du Laboratoire Au Chantier”, Villeurbanne, 2017. https://www.pnmure.fr/wp-content/uploads/2017/11/07_JSTMURE_2017-11-21_Maniabilit%C3%A9Dony.pdf (consulté le 29 avril 2019).
- [133] B. Eckmann, S. Le Bec, D. Lesueur, C. Le Roux, Y. Brion, Caractérisation des enrobés à froid vis-à-vis de la mise en oeuvre et de la montée en cohésion, *Revue Générale des Routes et des Aérodrômes*. 802 (2002) 1–8.
- [134] C. Jolicoeur, N. Otis, Étude du mécanisme d’adhésion entre un liant bitumineux et un granulat, Ministère des transports du Québec, 2006.
- [135] D.J. Gardner, Theories and mechanisms of adhesion, in: *Handbook of Adhesive Technology*, CRC Press, 2017: pp. 3–18.
- [136] S. Ebnesajjad, Introduction and adhesion theories, in: *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*, Elsevier, 2011: pp. 3–13.
- [137] A.W. Hefer, D.N. Little, R.L. Lytton, A synthesis of theories and mechanisms of bitumen-aggregate adhesion including recent advances in quantifying the effects of water, *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*. 74 (2005) 139–196.
- [138] J.W. McBain, D.G. Hopkins, On adhesives and adhesive action, *The Journal of Physical Chemistry*. 29 (2002) 188–204.
- [139] R.G. Hicks, Moisture damage in asphalt concrete, *Transportation Research Board*. 175 (1991).

- [140] A.R. Tarrer, V. Wagh, The effect of the physical and chemical characteristics of the aggregate on bonding, Strategic Highway Research Program-A/UIR-91-507, National Research Council Washington, DC, 1991.
- [141] B.M. Kiggundu, F.L. Roberts, Stripping in HMA mixtures: State-of-the-art and critical review of test methods, National Center for Asphalt Technology (US), NCAT report n°88-2, 1988.
- [142] H.H. Yoon, A.R. Tarrer, Effect of aggregate properties on stripping, Transportation Research Record. 1171 (1988) 37–43.
- [143] L.-H. Lee, Fundamentals of adhesion, Springer Science&Business Media, 2013.
- [144] A.V. Pocius, Adhesion and adhesives technology: an introduction, Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2021.
- [145] J. Schultz, M. Nardin, Theories and mechanisms of adhesion, in: In: Adhesion Promotion Techniques - Technical Applications, Marcel Dekker Inc., 1999: pp. 1–26.
- [146] A.D. Roberts, Surface charge contribution in rubber adhesion and friction, Journal of Physics D: Applied Physics. 10 (1977) 1801–1819.
- [147] Nano SD-Tech, La mesure du potentiel zêta pour comprendre, stabiliser et contrôler, (2017). https://www.sd-tech.com/wp-content/uploads/2021/05/Publi_potentiel_Zeta.pdf (consulté le 22 août 2020).
- [148] R.E. Robertson, Chemical properties of asphalts and their effects on pavement performance, Transportation Research Board, National Research Council, 2000.
- [149] J. McMurry, Organic Chemistry, 5th ed. Brooks/Cole, 2000.
- [150] I.L. Jamieson, J.S. Moulthrop, D.R. Jones, SHRP results on binder-aggregate adhesion and resistance to stripping, The Asphalt Yearbook. (1995) 17–21.
- [151] R.J. Good, C.J. van Oss, The modern theory of contact angles and the hydrogen bond components of surface energies, in: Modern Approaches to Wettability, Springer, 1992: pp. 1–27.
- [152] F.M. Fowkes, Attractive forces at interfaces, Industrial & Engineering Chemistry. 56 (1964) 40–52.
- [153] R.J. Good, M.K. Chaudhury, Chapter 3: Theory of adhesive forces across interfaces: 1. The Lifshitz-van der Waals component of interaction and adhesion, in: In: Fundamentals of Adhesion, 1991: pp. 137–150.

- [154] C.J. Van Oss, M.K. Chaudhury, R.J. Good, Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems, *Chemical Reviews*. 88 (1988) 927–941.
- [155] L. Boulangé, F. Sterczynski, Study of interfacial interactions between bitumen and various aggregates used in road construction, *Journal of Adhesion Science and Technology*. 26 (2012) 163–173.
- [156] A. Hanz, H. Bahia, K. Kanitpong, H. Wen, Test Method to Determine Aggregate/Asphalt Adhesion Properties and Potential Moisture Damage, Wisconsin Highway Research Program report n°07-02, 2007.
- [157] H.J. Fromm, The mechanisms of asphalt stripping from aggregate surfaces, *Proceedings of Association of Asphalt Paving Technologists*. 43 (1997) 191–223.
- [158] J.-M. Létoffé, P. Claudy, J.-P. Planche, L. Germanaud, Caractérisation de l'interaction bitume-agrégat par microcalorimétrie isotherme, *Thermochimica Acta*. 210 (1992) 27–40.
- [159] 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, 2014.
- [160] NF EN 12697-12, Mélanges bitumineux - Méthodes d'essai pour mélange hydrocarboné à chaud - Partie 12 : détermination de la sensibilité à l'eau des éprouvettes bitumineuses, Collection AFNOR, 2008.
- [161] NF P 98-257-4, 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.
- [162] F. Cardone, A. Virgili, A. Graziani, Evaluation of bonding between reclaimed asphalt aggregate and bitumen emulsion composites, *Construction and Building Materials*. 184 (2018) 565–574.
- [163] M.P. Aronson, H.M. Princen, Contact angles associated with thin liquid films in emulsions, *Nature*. 286 (1980) 370–372.
- [164] P. Poulin, J. Bibette, Adhesion between pure and mixed surfactant layers, *Langmuir*. 15 (1999) 4731–4739.
- [165] L. Ziyani, V. Gaudefroy, V. Ferber, F. Hammoum, A predictive and experimental method to assess bitumen emulsion wetting on mineral substrates, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 489 (2016) 322–335.

- [166] J. Zhang, A.K. Apeageyi, G.D. Airey, J.R.A. Grenfell, Influence of aggregate mineralogical composition on water resistance of aggregate-bitumen adhesion, *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 62 (2015) 45–54.
- [167] F. Zhang, Y. Muhammad, Y. Liu, M. Han, Y. Yin, D. Hou, J. Li, Measurement of water resistance of asphalt based on surface free energy analysis using stripping work between asphalt-aggregate system, *Construction and Building Materials*. 176 (2018) 422–431.
- [168] M. Miljković, Effect of bitumen emulsion on mechanical performance of cold asphalt mixtures, *Facta Universitatis-Series: Architecture and Civil Engineering*. 12 (2014) 195–205.
- [169] C. Ling, R. Moraes, D. Swiertz, H. Bahia, Measuring the influence of aggregate coating on the workability and moisture susceptibility of cold-mix asphalt, *Transportation Research Record*. 2372 (2013) 46–52.
- [170] K. Chelelgo, Z. C Abiero Gariy, S. Muse Shitote, Laboratory Mix Design of Cold Bitumen Emulsion Mixtures Incorporating Reclaimed Asphalt and Virgin Aggregates, *Buildings*. 8 (2018) 177.
- [171] I.N.A. Thanaya, Evaluating and improving the performance of cold asphalt emulsion mixes, *Civil Engineering Dimension*. 9 (2007) 64–69.
- [172] A. Hasnaoui, Etude de la cinétique de mûrissement des bétons bitumineux à l'émulsion pour couche de roulement, Rapport de stage Master, ESTP Paris, 2016.
- [173] B. Piergallini, Study of the curing kinetics of new and recycled cold mix asphalt, Rapport de stage Master, ESTP Paris, 2017.
- [174] NF EN 933-1, Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats - Partie 1 : détermination de la granularité - Analyse granulométrique par tamisage, Collection AFNOR, 2012.
- [175] Beckman Coulter, Théories de la diffraction de Mie et de Fraunhofer, (n.d.). <https://www.beckman.fr/resources/technologies/laser-diffraction/mie-fraunhofer-theories> (consulté le 29 avril 2019).
- [176] 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, 2014.

- [177] S.C. Choi, W.K. Lee, Effect of Fe₂O₃ on the physical property of geopolymer paste, in: *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publications, 2012: pp. 126–129.
- [178] 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, Paris, 2011.
- [179] L. Kheddouma, Etude de la mouillabilité des émulsions de bitume sur des matériaux granulaires neufs et recyclés et de l'adsorption de tensioactifs à la surface minérale, *Rapport de stage Master*, ESTP Paris, 2020.
- [180] A. Araminthe, Etude de l'adsorption de tensioactifs cationiques à la surface minérale : compréhension du phénomène de rupture des émulsions de bitume, *Rapport de stage Master*, ESTP Paris, 2021.
- [181] NF EN 1427, Bitumes et liants bitumineux - Détermination du point de ramollissement - Méthode Bille et Anneau, *Collection AFNOR*, 2018.
- [182] NF T66-066, Liants hydrocarbonés - Détermination de l'indice d'acide d'un bitume - Méthode potentiométrique, *Collection AFNOR*, 2004.
- [183] L. Ziyani, A. Dony, Analyse du vieillissement des liants bitumineux par spectroscopie infrarouge - Protocole expérimental de préparation des échantillons et calcul des indices de vieillissement, *rapport n° R/16/MURE/015*, projet national MURE, 2016.
- [184] NF EN 16849, Bitumes et liants bitumineux - Détermination de la teneur en eau des émulsions de bitume - Méthode par évaporation à la balance dessiccatrice, *Collection AFNOR*, 2016.
- [185] NF EN 12850, Bitumes et liants bitumineux - Détermination du pH des émulsions de bitume, *Collection AFNOR*, 2009.
- [186] F. Guimberteau, F. Leal Calderon, Granulométrie des émulsions de bitume, *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*. 222 (1999) 13–22.
- [187] P.-M. Gassin, Mesure de la tension superficielle par la technique de la goutte pendante, *Bulletin Union Physique*. 963 (2014) 567–574.
- [188] P.-M. Gassin, Interfaces liquides/liquides actives : apport de l'optique non linéaire et de la tensiométrie, *Thèse de doctorat de l'Université Claude Bernard-Lyon I*, 2013.

- [189] S. Alila, S. Boufi, M.N. Belgacem, D. Beneventi, Adsorption of a Cationic Surfactant onto Cellulosic Fibers I. Surface Charge Effects, *Langmuir*. 21 (2005) 8106–8113. <https://doi.org/10.1021/la050367n>.
- [190] D. Benedetto, P. Breuil, Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible, *Techniques de l'Ingénieur*. 2595 (2007) doc 1-2.
- [191] H. Zazou, Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA), Thèse de doctorat de l'Université Paris-Est et de l'Université Ibn Zohr (Agadir), 2015.
- [192] NF EN 13639, Détermination du carbone organique total dans le calcaire, Collection AFNOR, 2017.
- [193] NF P 98-139, Enrobés hydrocarbonés - Couches de roulement : béton bitumineux à l'émulsion - Définition - Classification - Caractéristiques - Fabrication - Mise en œuvre, Collection AFNOR, 2016.
- [194] NF P 98-257-1, Essais relatifs aux chaussées - Homogénéité des mélanges - Partie 1 : méthode d'essai de détermination de la qualité d'enrobage manuel de matériaux hydrocarbonés à froid, Collection AFNOR, 2004.
- [195] NF EN 12697-53, Mélanges bitumineux - Méthodes d'essai pour mélange hydrocarboné à chaud - Partie 53 : montée en cohésion par la méthode du maniabilimètre, Collection AFNOR, 2019.
- [196] A. Fabre des Essarts, Etude du comportement des enrobés bitumineux aux températures de mise en œuvre, Thèse de doctorat de l'Université Paris-Est, 2016.
- [197] S. Vansteenkiste, Sensibilité à l'eau des enrobés bitumineux, in: Journée d'échange Projet National MURE : Sensibilité à l'eau & Adhésivité, Lyon, 2015. https://www.pnmure.fr/wp-content/uploads/2015/10/13_MURE_journee_sensibilite_eau_adhesivite_enrobes_Atelier_4_Presentation1_2015-10-12.pdf (consulté le 29 avril 2019).
- [198] A.W. Hefer, Adhesion in bitumen-aggregate systems and quantification of the effect of water on the adhesive bond, Thèse de doctorat de Texas A&M University, 2005.
- [199] A. Mehrara, A. Khodaii, A review of state of the art on stripping phenomenon in asphalt concrete, *Construction and Building Materials*. 38 (2013) 423–442.
- [200] R. Dron, F. Brivot, T. Chaussadent, Mécanisme de la réaction alcali-silice, *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*. 214 (1998) 61–68.

- [201] B. Siffert, Quelques réactions de la silice en solution : la formation des argiles, Persée-Portail des revues scientifiques en SHS, 1962.
- [202] Propriétés chimiques de la silice ; cinétique d'ordre 1 _ loi d'Arrhénius concours Mines 04, (2007). <http://www.chimix.com/an8/sup/min43.htm> (consulté le 13 avril 2021).
- [203] Université Alioune Diop de Bambey, Spectroscopie ultraviolette et visible, (n.d.). <http://www.foad.uadb.edu.sn/mod/book/tool/print/index.php?id=1679> (consulté le 15 juin 2021).
- [204] T. Koumbi Mounanga, Tensioactifs antioxydants originaux pour la formulation de produits de préservation du bois, Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré-Nancy 1, 2008.
- [205] G.B. Alexander, W.M. Heston, R.K. Iler, The solubility of amorphous silica in water, *The Journal of Physical Chemistry*. 58 (1954) 453–455.
- [206] K.B. Krauskopf, Dissolution and precipitation of silica at low temperatures, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 10 (1956) 1–26.
- [207] G. Okamoto, T. Okura, K. Goto, Properties of silica in water, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 12 (1957) 123–132.
- [208] W.L. Marshall, Amorphous silica solubilities - I. Behavior in aqueous sodium nitrate solutions; 25–300 C, 0–6 molal, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 44 (1980) 907–913.
- [209] K. Shinoda, *Solvent properties of surfactant solutions*, Marcel Dekker, LWW, 1967.
- [210] R.A. Mercado, L. Fuentes Pumarejo, Asphalt emulsions formulation: State-of-the-art and dependency of formulation on emulsions properties, *Construction and Building Materials*. 123 (2016) 162–173.
- [211] R. Mercado, L. Fuentes, Measure of asphalt emulsions stability by oscillatory rheology, *Construction and Building Materials*. 155 (2017) 838–845.
- [212] M.W. Sulek, T. Wasilewski, Tribological properties of aqueous solutions of alkyl polyglucosides, *Wear*. 260 (2006) 193–204.
- [213] D.N. Little, A. Bhasin, Using surface energy measurements to select materials for asphalt pavement, NCHRP RDD 316, 2006.
- [214] H. Latifi, N. Amini, Effect of aggregate type on moisture susceptibility of modified cold recycled mix asphalt: evaluation by mechanical tests and Surface Free Energy method, *Frattura Ed Integrità Strutturale*. 14 (2020) 211–229.

- [215] O.M. Ogundipe, Investigation into the Use of Reclaimed Asphalt Pavement in Asphalt Concrete, in: Proceedings of the 5th International Symposium on Asphalt Pavements & Environment (APE), Springer International Publishing, Cham, 2019: pp. 77–87.
- [216] M. Pasetto, N. Baldo, Cold Recycling with Bitumen Emulsion of Marginal Aggregates for Road Pavements, in: International Symposium on Asphalt Pavement & Environment, Springer International Publishing, Cham, 2019: pp. 155–163.
- [217] E. Gueit, E. Darque-Ceretti, P. Tintillier, M. Horgnies, Influence de tensioactifs sur l'hydratation du ciment à l'interface béton/coffrage, in: Matériaux, 2010:ISBN 978-2-9528-1403-4.
- [218] J. Škvarla, What is the role of hydrophilic/hydrophobic surface forces and/or polar interfacial interactions in the interaction between bubbles and minerals?, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 79 (1993) 89–95.
- [219] A. Jäger, R. Lackner, C. Eisenmenger-Sittner, R. Blab, Identification of four material phases in bitumen by atomic force microscopy, Road Materials and Pavement Design. 5 (2004) 9–24.

ANNEXES

ANNEXE 1 : STRUCTURE MINÉRALOGIQUE DES GRANULATS DE L'ÉTUDE

La DRX est une technique permettant de déterminer la structure de différentes phases de matières et matériaux cristallins. Elle conduit notamment à identifier le ou les composés cristallisés présents dans un matériau ainsi que leurs formes cristallographiques. L'appareil employé est un D2 Phaser de chez Bruker®, disposant d'une anticathode de cuivre de longueur d'onde égale à 1,54056 Å. Les fractions 0/2 de diorite et 0/4 de granite ont été tamisées, puis déposées sur les supports de DRX pour l'analyse en mode θ - 2θ . Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 5 et 70° avec un pas de 0,02° en utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha 1$ et interprétés via le logiciel Diffrac.EVA™. Les résultats sont présentés dans la Figure 134 et la Figure 135.

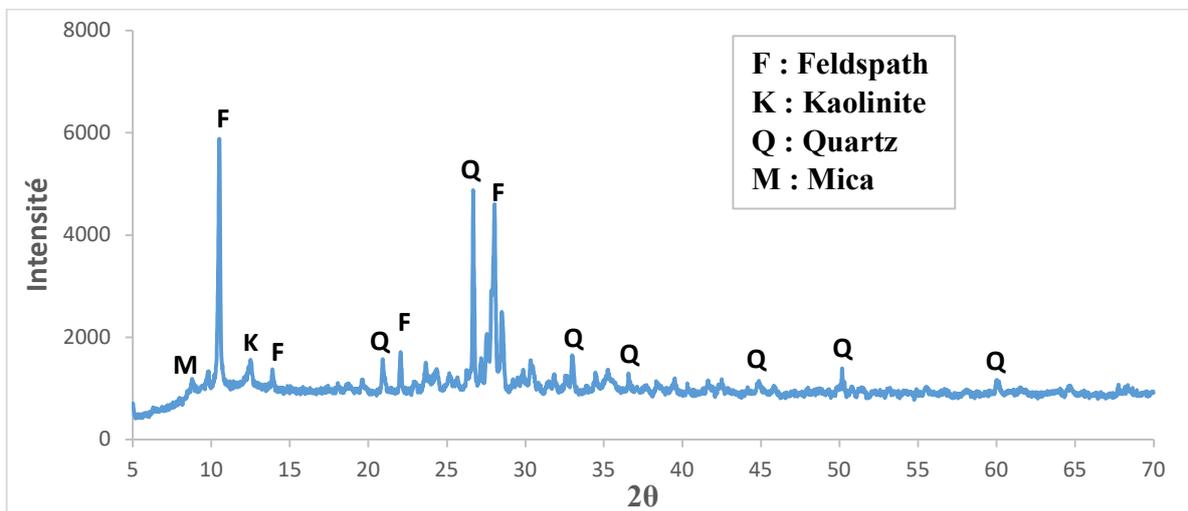


Figure 134. Diffractogramme de la diorite. Légende : F : feldspath, K : kaolinite, Q : quartz, M : mica.

Le diffractogramme de la diorite montre qu'elle est constituée de feldspath et de quartz, avec des traces de mica et de kaolinite.

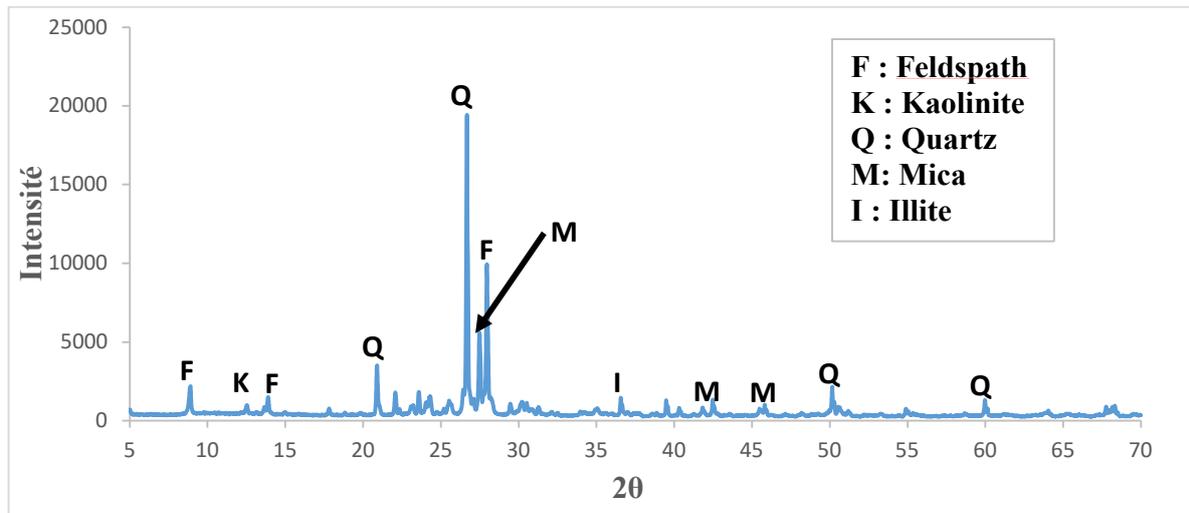


Figure 135. Diffractogramme du granite. Légende : F : feldspath, K : kaolinite, Q : quartz, M : mica, I : illite.

Le diffractogramme du granite indique une composition majoritaire en quartz, avec une teneur en feldspath plus faible et des traces de kaolinite, de mica et d'illite.

ANNEXE 2 : METHODE DE CONFECTION DES SUBSTRATS MODELES

1. Substrats modèles de granulats neufs de diorite et granite

Pour fabriquer les lames de substrats neufs, deux types de matériel ont été utilisés : une machine de découpage des blocs de roche et un appareil de polissage des lames de substrat.

1.1 Matériel de sciage

Le matériel de découpe est une scie ajusteuse disponible au sein de l'ENS Cachan. Les substrats ont été obtenus à l'aide de cette scie (voir Figure 136) en essayant de leur donner une forme parallélépipédique de dimensions variables d'un morceau à l'autre.



Figure 136. Scie ajusteuse du laboratoire de l'ENS Cachan.

Très souvent après sciage, les morceaux présentent des défauts de planéité ou des restes difficiles à enlever avec l'outil (cf. Figure 137). Ces défauts ont été corrigés par pré-polissage afin d'obtenir des surfaces planes de substrats permettant un polissage uniforme sur toute la face.



Figure 137. Lames sciées de granite.

1.2 Matériel de polissage

Quant au matériel de polissage Il s'agit d'un appareil de type LAM PLAN (voir Figure 138). Il comprend un plateau mobile qui peut être mis en mouvement rotatif permettant l'utilisation de divers disques de polissage par adhérence magnétique pour effectuer les différentes procédures de pré-polissage et de polissage.

Les disques de pré-polissage utilisés sont des CAMEO DISK PLATINIUM de LAM PLAN (cf. Figure 138.). Il s'agit de disques diamantés avec abrasif fixe. Pour ces disques, l'eau de robinet a été utilisée comme fluide lubrifiant, en accord avec les recommandations du fournisseur.

Le disque de polissage utilisé est de type CAMEO DISK SILVER&GOLD de LAM PLAN non diamanté et nécessitant l'emploi d'un liquide diamanté comme fluide lubrifiant (abrasif libre). L'abrasif diamant choisi pour ce disque est, dans notre mode opératoire, celui de 6 μm .

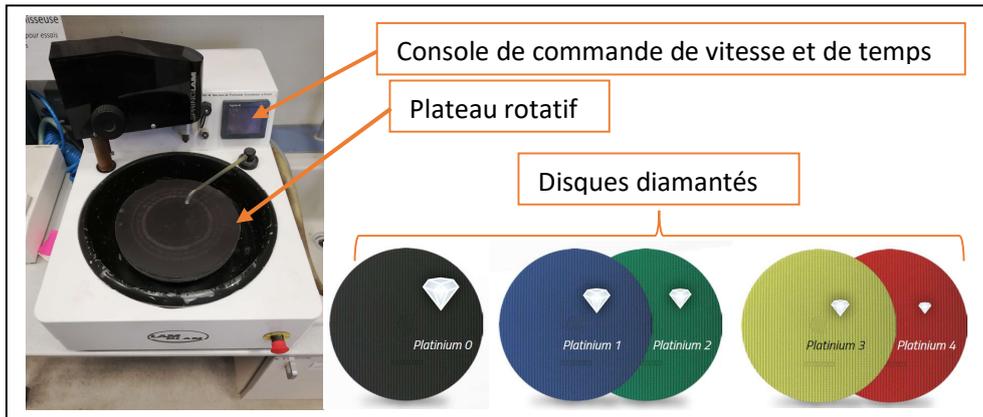


Figure 138. Polisseuse LAM PLAN (Laboratoire IRC - ESTP Paris).

1.3 Protocole de polissage - démarche

Le protocole est normalement défini par trois paramètres : un temps de soumission de la lame minérale au polissage, une vitesse de rotation du disque utilisé et la pression de contact substrat-disque.

Dans notre cas, le dernier paramètre n'a pas été considéré, car toutes les opérations ont été effectuées manuellement. Il est à signaler que le présent protocole n'intègre pas les actions de pré-polissage préalables entreprises pour la rectification des défauts superficiels post-sciage, tel qu'indiqué plus haut. Ces rectifications ont généralement été effectuées avec le disque PLATINIUM 1, dont le temps et la vitesse de rotation ont varié d'une lame à une autre en fonction de l'ampleur des défauts à corriger. Nous ne pouvons donc pas standardiser une démarche pour ces corrections, le résultat recherché étant d'avoir une surface plane permettant un contact total entre les disques de polissage et le substrat.

En vue de définir le protocole de traitement de surface, des lames de substrats témoins de chaque nature pétrographique ont été soumises à une procédure itérative de polissages prospectifs (variation du temps de polissage et de la vitesse de rotation), suivie d'observations des surfaces traitées au microscope optique (cf. Figure 139) afin d'apprécier l'évolution de l'aspect superficiel en fonction des deux paramètres considérés. Au terme de cette procédure, les vitesses de 300 et 450 tr/min et une période de 20 min ont été retenues pour tous les disques de type PLATINIUM utilisés pour les pré-polissages, respectivement pour la diorite et le granite, et la vitesse de

150 tr/min pendant 2,5 min pour le disque de polissage de type SILVER&GOLD pour les deux natures de granulat.

La différence de vitesse de pré-polissage dans le traitement des surfaces des deux types de substrat est due au fait que le granite développe une résistance à l'abrasion beaucoup plus importante que la diorite. Ce fait a aussi été constaté lors de la confection des lames, et s'est traduit par l'application d'une plus grande vitesse de sciage pour le granite que pour la diorite.

Le protocole de polissage est arrêté et résumé dans le Tableau 20.

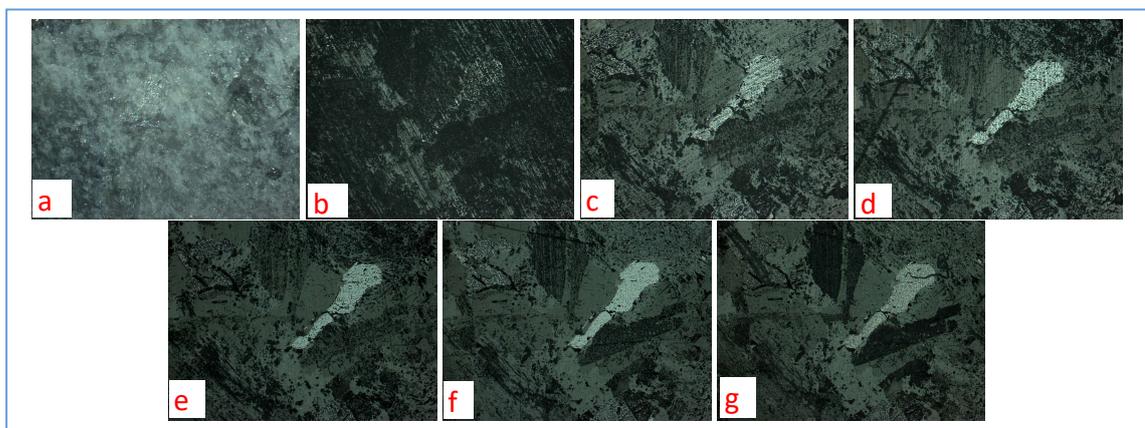


Figure 139. Vue microscopique de l'état de surface de substrat de diorite après sciage avant polissage (a), après 20 min de polissage au disque PLATINIUM 1 (b), après 10 min de polissage au disque PLATINIUM 2 (c), après 20 min de polissage du disque PLATINIUM 2 (d), après 10 min de polissage au disque PLATINIUM 3 (e), après 20 min de polissage au disque PLATINIUM 3 (f) et après 2,5 min au disque SILVER & GOLD (g).

Tableau 20. Protocole de polissage des lames sciées de diorite et granite

Disque	Diorite		Granite	
	Vitesse (tr/min)	Temps (minutes)	Vitesse (tr/min)	Temps (minutes)
PLATINIUM 1	300	20	450	20
PLATINIUM 2	300	20	450	20
PLATINIUM 3	300	20	450	20
SILVER&GOLD	150	2,5	150	2,5

2. Substrats modèles d'agrégat d'enrobé

De façon pratique, la démarche a consisté à laisser sécher le substrat après sciage, à la température du laboratoire, puis à déterminer les dimensions moyennes (L , l et h) telles qu'indiquées dans la Figure 140 ($L = \frac{\sum_{i=1}^4 L_i}{4}$, $l = \frac{\sum_{i=1}^4 l_i}{4}$, $h = \frac{\sum_{i=1}^4 h_i}{4}$, où L_i , l_i et h_i sont les mesures élémentaires des différentes arêtes relatives à la longueur, la largeur et la hauteur du substrat). Le substrat sec est pesé, soit M_I la masse sèche. L'épaisseur du film de liant sur chacune des faces du substrat dépendra de la teneur en liant résiduel visé τ_b .

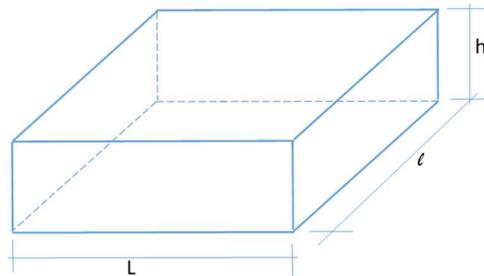


Figure 140. Dimensions d'un substrat.

L'épaisseur théorique e_{th} de film de liant est donnée, en première approximation², par la formule suivante :

$$e_{th} = \frac{\tau_b \times M_I}{2\rho_b(L \times l + l \times h + h \times L)} \quad \text{Équation 40}$$

Avec τ_b la teneur en liant résiduel (en pourcentage massique de granulats secs)

M_I la masse du granulats secs (en gramme)

ρ_b la masse volumique du bitume (en gramme par centimètre cube)

L , l et h les dimensions moyennes du substrat (en centimètre).

Etant donné que les angles de contact sont mesurés sur une des faces du substrat (nous supposons de préférence, dans ce cas, la face de plus grande surface), nous pouvons déterminer la masse de bitume vieilli pour avoir l'épaisseur théorique e_{th} .

² Hypothèse faite d'un parallélépipède rectangle, de la discontinuité du liant au niveau des arêtes du parallélépipède au passage d'un côté à un autre et de la non-absorption de l'émulsion dans le substrat.

En considérant que $h < l < L$, la masse de bitume vieilli m_b à appliquer à la surface la plus grande $L \times l$ est donnée par :

$$m_b = L \times l \times e_{th} \times \rho_b \quad \text{Équation 41}$$

En combinant les deux équations précédentes, nous obtenons la formule reliant la masse de bitume vieillie m_b à appliquer sur la plus grande surface en fonction de la teneur en liant résiduel à la masse du substrat et aux dimensions de ce dernier pour avoir l'épaisseur théorique e_{th} :

$$m_b = \frac{\tau_b \times M_1 \times L \times l}{2(L \times l + l \times h + h \times L)} \quad \text{Équation 42}$$

Pour la confection de l'agrégat d'enrobé, la masse m_b de bitume vieilli a été positionnée sur le substrat à température ambiante et l'ensemble a été mis à l'étuve ventilée à 105 ± 5 °C afin de laisser s'étaler le bitume. Ce processus dure environ 15 ± 5 min (N.B. : pour que l'étalement soit uniforme, le bitume doit être placé au centre du substrat et être positionné le plus horizontalement possible³). En vue d'assurer une répartition homogène du bitume sur toute la surface rectangulaire, un étalement est réalisé à l'aide d'une spatule ; cela occasionne des pertes d'échantillon (collage du bitume sur la spatule) par rapport à l'épaisseur théorique visée. A la fin de l'opération, l'épaisseur effective e_f du film de liant peut être déterminée en procédant à une nouvelle pesée M_2 du substrat enrobé, après refroidissement. L'épaisseur effective est alors calculée via la formule :

$$e_f = \frac{M_2 - M_1}{2\rho_b(L \times l + l \times h + h \times L)} \quad \text{Équation 43}$$

Avec M_2 la masse du granulat couvert de bitume (en grammes).

³ Il convient au préalable de s'assurer de la planéité de la surface du substrat et du parallélisme des faces opposées. Au besoin, il peut être envisagé de faire un pré-polissage pour corriger les défauts.

ANNEXE 3 : METHODES DE CALCUL DES ENERGIES DE SURFACE

Toutes les méthodes qui seront décrites ci-après sont basées sur la théorie du mouillage détaillée précédemment. Les modèles les plus utilisés sont ceux de de Zisman, Fowkes, Wu, Owens-Wendt-Rabel-Kaelble et Good-Van Oss-Chaudhury. Ils supposent tous que les surfaces sont planes, indéformables, lisses, homogènes chimiquement et non réactives.

1. Méthode de Zisman

La méthode de Zisman propose une détermination empirique de l'énergie de surface du solide en utilisant le concept de tension de surface critique du liquide. Elle s'appuie sur le principe selon lequel un liquide mouille complètement un solide à condition que le travail de cohésion pour former une unité de surface dans le liquide soit inférieur au travail de cohésion nécessaire à la formation d'une unité de surface d'interface entre le liquide et le solide.

Elle utilise le concept de coefficient d'étalement et la relation de Young-Dupré entre le travail d'adhésion liquide-solide, l'angle de contact et la tension de surface du liquide.

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos \theta) \quad \text{Équation 44}$$

L'angle de contact de plusieurs liquides de référence de tension de surface connue est mesuré sur le substrat. La tension de surface critique correspondrait à un étalement complet d'un liquide formant un angle de contact nul sur le substrat.

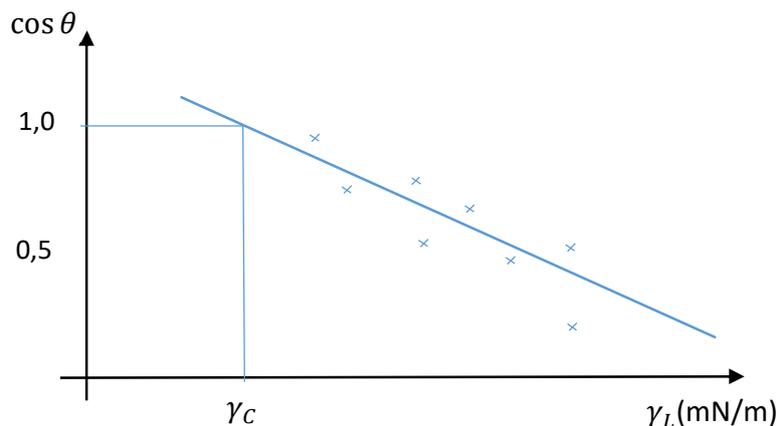


Figure 141. Régression linéaire pour déterminer la tension de surface critique.

La méthode consiste à utiliser l'approximation donnant la relation linéaire entre $\cos \theta$ et la tension de surface γ_L afin de déterminer par extrapolation grâce à une régression linéaire (voir Figure 141) la tension superficielle correspondant à un angle de contact de 0° , appelée tension de surface critique. L'énergie de surface du solide est considérée comme équivalente à la tension de surface critique.

L'approche de Zisman n'est valable qu'en négligeant les interactions polaires entre le solide et le liquide et en ne tenant compte que des interactions purement dispersives. Cela limite l'application de cette approche pour la détermination des énergies de surface.

2. Méthode de Fowkes

L'approche de Fowkes, contrairement à celle de Zisman, tient compte des interactions polaires et dispersives susceptibles d'avoir lieu entre le liquide et le solide. Ce modèle décompose la tension superficielle du liquide et l'énergie de surface du solide en composantes polaires et dispersives : $\gamma_S = \gamma_S^P + \gamma_S^D$ et $\gamma_L = \gamma_L^P + \gamma_L^D$.

Les composantes polaires mettent en jeu des interactions de type électrostatique dipôle-dipôle, liaison hydrogène ou de type acide-base de Lewis. Quant aux composantes dispersives, elles favorisent les interactions Van der Waals de type London.

La méthode s'appuie sur l'équation de Young-Dupré définissant le travail d'adhésion liquide-solide :

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos \theta) \quad \text{Équation 45}$$

et l'expression donnant le travail d'adhésion liquide-solide comme la moyenne géométrique des composantes polaires et dispersives des deux phases solide et liquide :

$$W_{SL} = 2[(\gamma_S^P \gamma_L^P)^{1/2} + (\gamma_S^D \gamma_L^D)^{1/2}] \quad \text{Équation 46}$$

Où $W_{SL}^P = 2[(\gamma_S^P \gamma_L^P)^{1/2}]$ est la composante polaire du travail d'adhésion et $W_{SL}^D = 2[(\gamma_S^D \gamma_L^D)^{1/2}]$ en est la composante dispersive.

En égalisant les Equations 45 et 46, on obtient l'expression liant l'angle de contact liquide-solide et les composantes polaires et dispersives des phases :

$$\frac{\gamma_L(1+\cos \theta)}{2} = (\gamma_S^P \gamma_L^P)^{1/2} + (\gamma_S^D \gamma_L^D)^{1/2} \quad \text{Équation 47}$$

3. Méthode de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble

Le modèle de Owens-Wendt-Rabel-Kaelble, plus connu sous l'appellation de Owens-Wendt, est proche de celui de Fowkes car aussi basé sur la moyenne géométrique des composantes polaires et dispersives des tensions de surface. L'équation permettant de déterminer l'énergie de surface du solide s'obtient en divisant l'équation de Fowkes par la racine carrée de la composante dispersive du liquide, ce qui donne :

$$\frac{\gamma_L(1+\cos \theta)}{2(\gamma_L^D)^{1/2}} = (\gamma_S^D)^{1/2} + (\gamma_S^P)^{1/2} \frac{(\gamma_L^P)^{1/2}}{(\gamma_L^D)^{1/2}} \quad \text{Équation 48}$$

Pour déterminer l'énergie de surface d'un solide, on procède à la mesure de l'angle de contact de différents liquides de référence dont les tensions superficielles et leurs composantes polaires et dispersives sont connues. Il est souhaitable d'utiliser au moins deux liquides car la précision est d'autant meilleure que le nombre de liquides est grand. Quelques liquides usuellement employés sont indiqués dans le Tableau 21 ci-après.

Tableau 21. Valeurs des tensions superficielles de quelques liquides de référence ainsi que leur composantes polaires et dispersives

Liquide de référence	Tension de surface γ_L (mN/m)	Composante polaire γ_L^P (mN/m)	Composante dispersive γ_L^D (mN/m)
Décane	23,4	0,0	23,4
Hexadécane	27,1	0,0	27,1
Ethylène glycol	48,3	19,0	29,3
Diiodométhane	50,8	0,0	50,8
Glycérol	63,4	26,4	37,0
Eau	72,8	51,0	21,8

On procède par régression linéaire sous la forme $y = ax + b$. Après détermination des angles de contact liquide-solide, à partir des composantes polaires et dispersives de chaque liquide, on calcule les points en abscisse et en ordonnée par les formules suivantes :

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_L^P}{\gamma_L^D}} \quad \text{et} \quad y = \frac{\gamma_L(1+\cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^D}}$$

Cette régression permet de déterminer les composantes de l'énergie de surface du solide qui ne sont autre que $\gamma_S^P = a^2$ et $\gamma_S^D = b^2$.

4. Méthode de Wu

Le modèle de Wu est proche de celui de Owens-Wendt, à la différence qu'il considère une moyenne harmonique et non géométrique. L'équation qui lie les paramètres s'écrit :

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 4 \left[\frac{\gamma_L^P \gamma_S^P}{\gamma_L^P + \gamma_S^P} + \frac{\gamma_L^D \gamma_S^D}{\gamma_L^D + \gamma_S^D} \right] \quad \text{Équation 49}$$

L'approche a permis à Wu d'obtenir de meilleurs résultats, particulièrement pour les systèmes de basse énergie. La méthode est préconisée pour la détermination des énergies de surface des polymères.

5. Méthode de Good-Van Oss-Chaudhury

La théorie de Good-Van Oss reprend celle de Owens-Wendt en décomposant la composante polaire en deux selon la théorie acide-base de Lewis [1]. Elle est séparée en une composante dite acide de Lewis γ^+ , par laquelle la surface solide est supposée réagir en récepteur d'électron avec le liquide, et une autre composante qualifiée de base de Lewis γ^- par laquelle le liquide interagit avec le solide comme accepteur d'électron :

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2 \left[(\gamma_S^P \gamma_L^P)^{1/2} + (\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{1/2} + (\gamma_S^- \gamma_L^+)^{1/2} \right] \quad \text{Équation 50}$$

L'utilisation de cette approche nécessite l'utilisation d'au moins trois liquides dont un avec une composante de tension superficielle purement dispersive et deux autres dont les composantes acide et base sont connues.