**L'EMULSION 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.

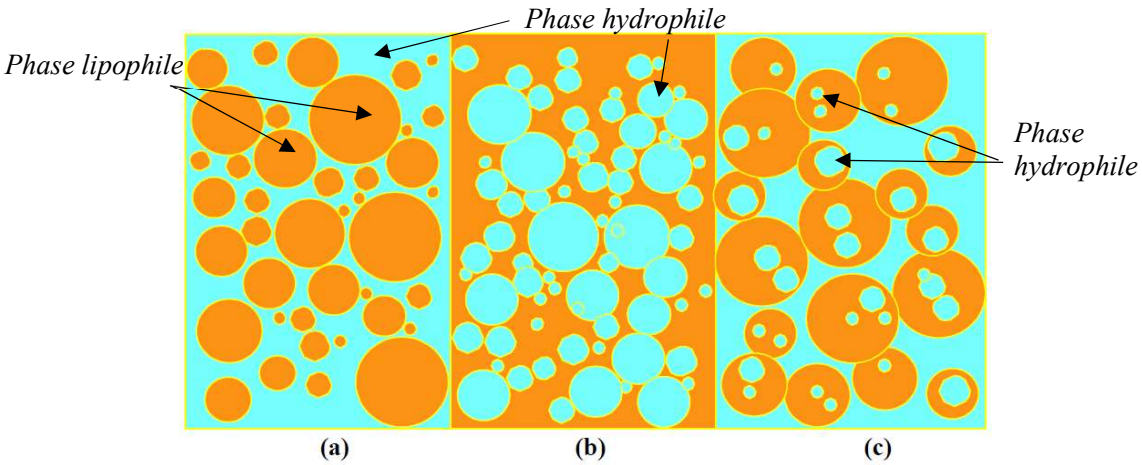



*Figure 10. Schéma d'une émulsion (a) H/E, (b) E/H et H/E/H [70].*

#### 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.

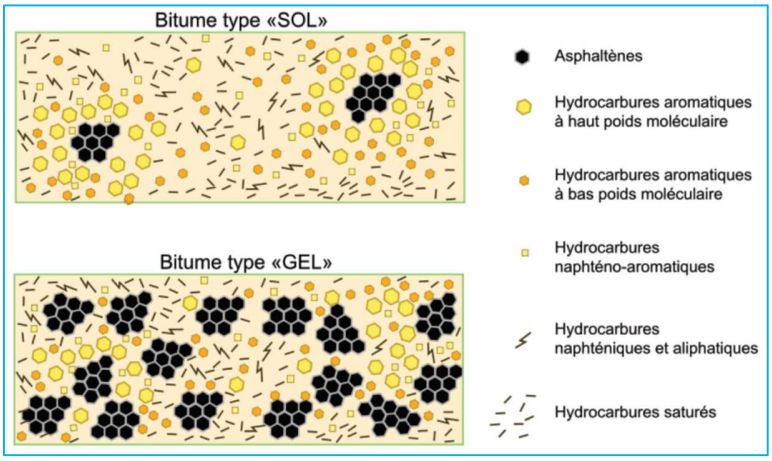



*Figure 11. Représentation schématique d'un bitume de type « sol » et d'un bitume de type « gel » [23].*

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 influer 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 (NaCOO-CnHm 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 amido-amines, les ammoniums quartenaires, les propylènes-polyamines [56].

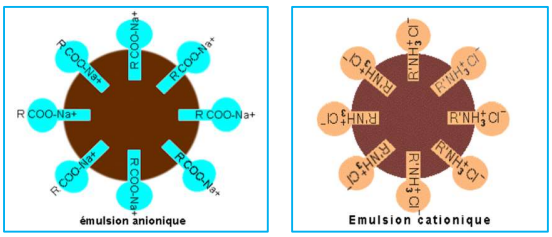



*Figure 12. Représentation schématique de globules de bitume - émulsion anionique à gauche et émulsion cationique à droite [56,78].*

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

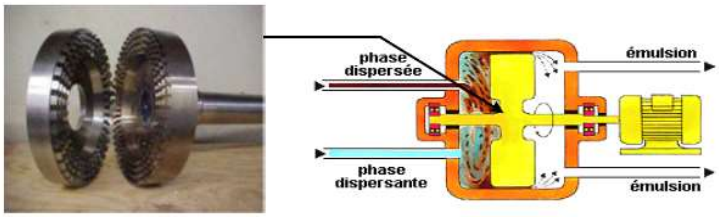
Avant de procéder à sa fabrication, l'émulsion doit faire l'objet d'une formulation adéquate en fonction des finalités de son usage et des dispositifs de fabrication. Dans le cas d'une utilisation en enrobage notamment, cette formulation tient compte de la nature du bitume, des propriétés physico-chimiques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




(a) (b)

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

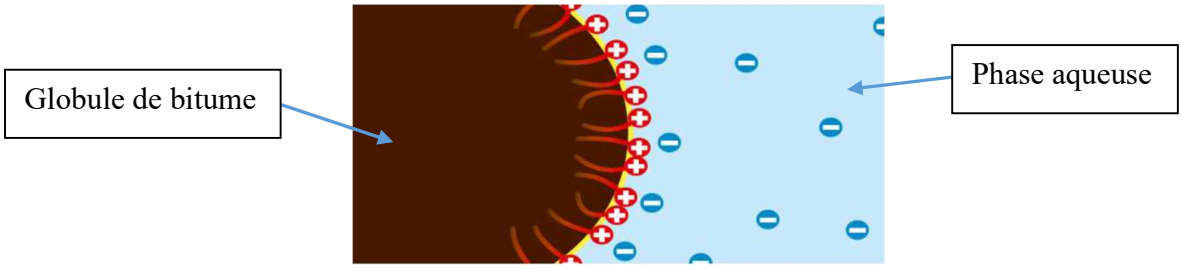



*Figure 14. Schéma de principe d'adsorption de l'émulsifiant à l'interface bitume/eau [56].*

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].

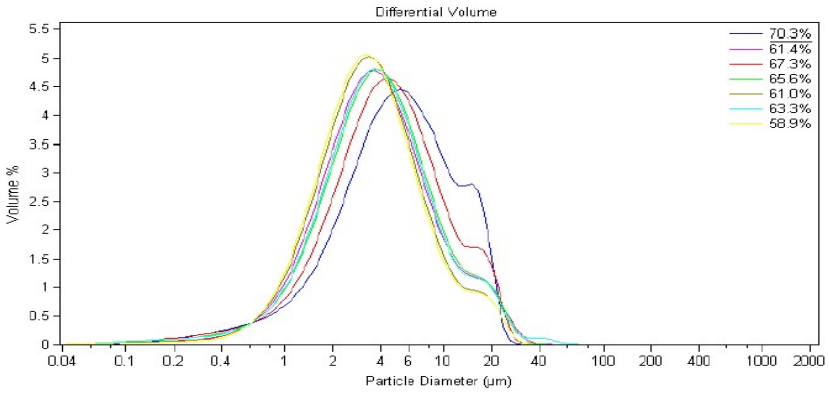



*Figure 15. Distribution typique en taille de gouttelettes d'émulsion de bitume avec différentes teneurs en liant [81].*

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 µm) ou de grosses dimensions (> 20 µm) (voir Figure 16).

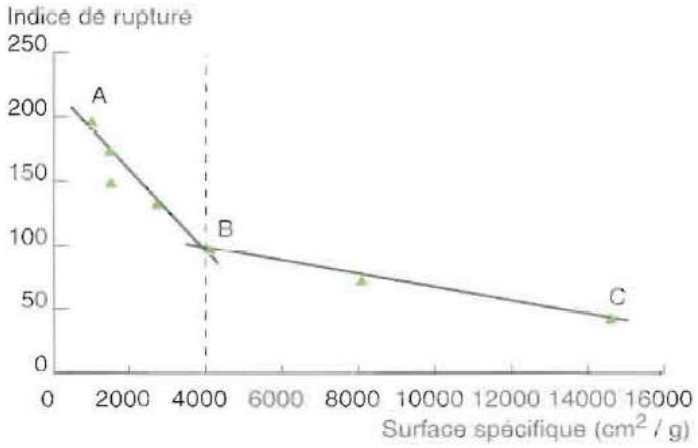



*Figure 16. Evolution de l'indice de rupture en fonction de la surface spécifique [87].*

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 :

$$\text{Emulsion} + \text{Silice} \rightarrow (\text{Silice} + \text{Bitume}) + \text{Eau} \qquad \textit{Équation 14}$$

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 :

$$\text{Emulsion} + \text{Fines} \rightarrow (\text{Silice} + \text{Eau}) + \text{Bitume} \qquad \textit{Équation 15}$$

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.

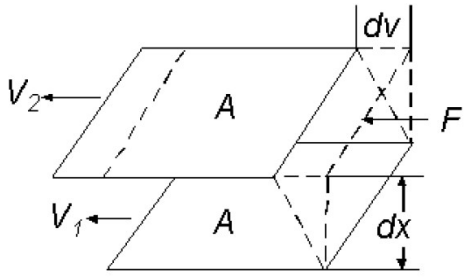



*Figure 17. Modèle de définition de la viscosité [88].*

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 reliée au gradient de vitesse à travers l'expression :

$$\frac{dF}{dA} = \eta \frac{dV}{dx} \qquad \textit{Équation 16}$$

$\eta$ 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 $\tau$, exprimée en Pa. L'équation devient $\tau = \eta.\dot{\gamma}$ et la viscosité peut s'écrire :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \qquad \textit{Équation 17}$$

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

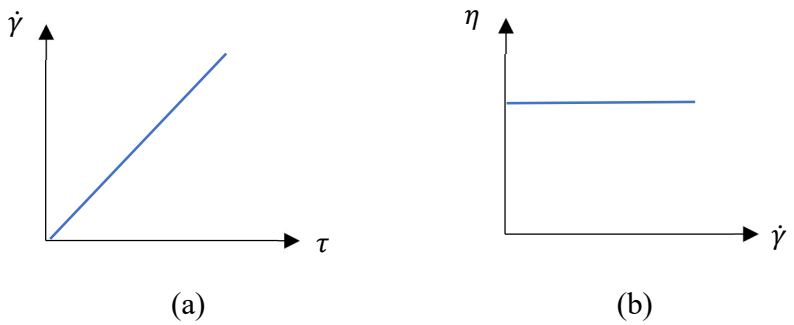



*Figure 18. Représentation graphique du comportement newtonien avec (a) contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement et (b) viscosité en fonction du taux de cisaillement.*

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).

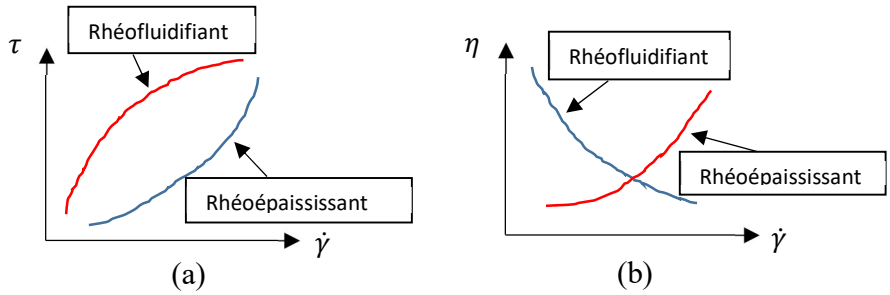



*Figure 19. Représentation graphique du comportement d'un fluide non-newtonien avec (a) contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement et (b) viscosité en fonction du taux de cisaillement.*

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 (naphténique 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.

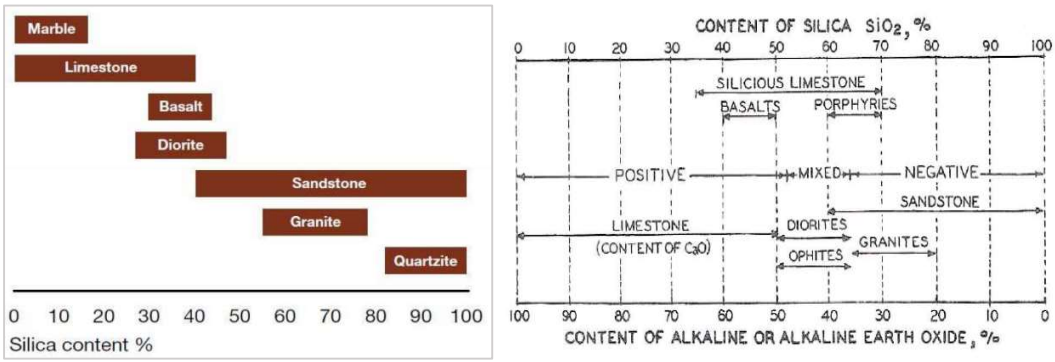



*Figure 20. Composition minéralogique et polarité des surfaces minérales en fonction de la teneur en silice [11,94].*

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.

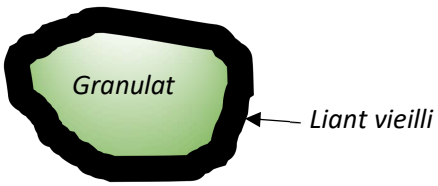



*Figure 21. Schéma d'un agrégat d'enrobé totalement recouvert de liant [Auteur].*

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 (vieillissement) 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).

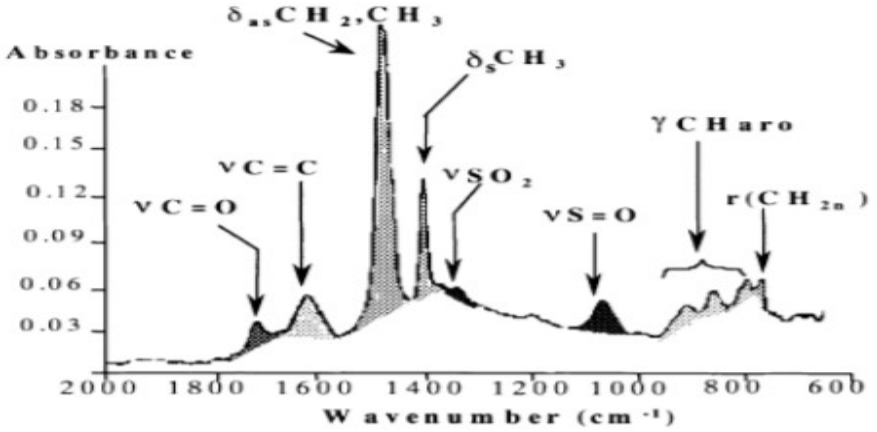



*Figure 22. Spectre infrarouge d'un bitume pur oxydé [97].*

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 recomposition 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.

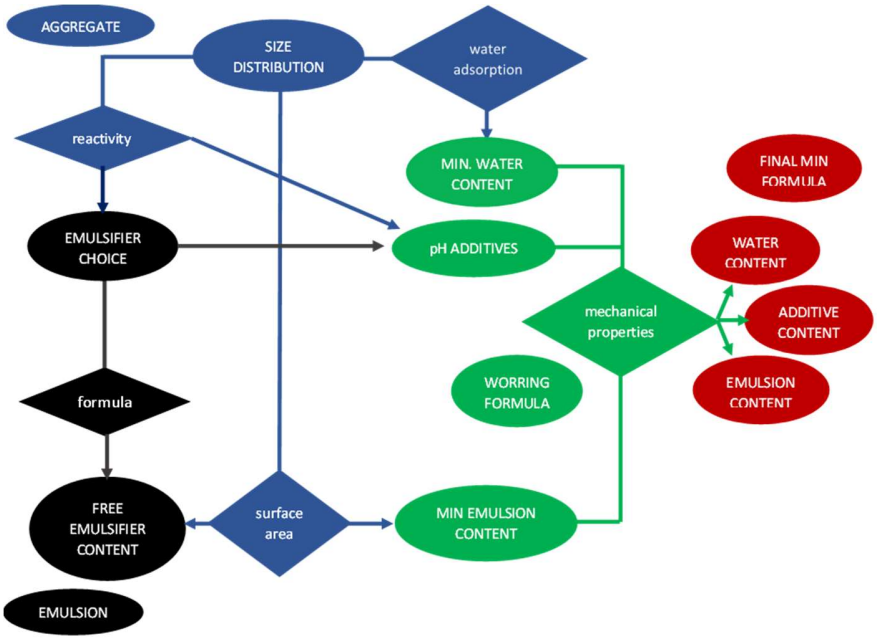



*Figure 23. Approche de formulation d'un enrobé à l'émulsion [103].*

### 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 $SiO_2$,
- Les granulats à tendance acide, plutôt hydrophiles, qui ne provoquent pas de remontée de pH. Ces granulats ont une teneur en $SiO_2$ 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).

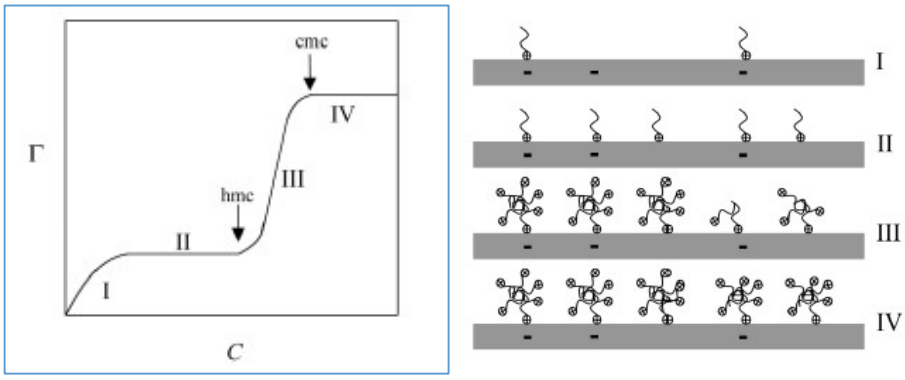



*Figure 24. Isotherme d'adsorption à deux étapes [111], schéma adapté de [112].*

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].

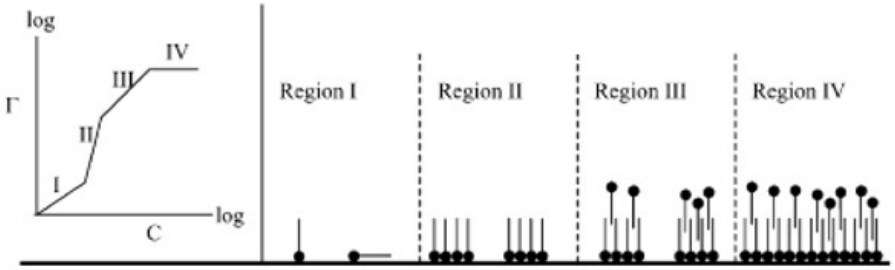



*Figure 25. Isotherme d'adsorption suivant le modèle des quatre régions [111], schéma adapté de [113].*

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.

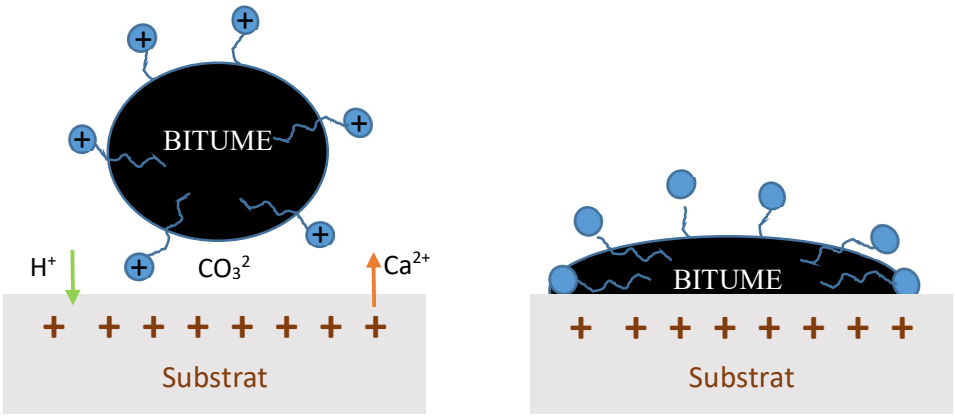



*Figure 26. Schéma de principe d'interaction émulsion-substrat de type calcaire [Auteur].*

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 :

$$CaCO_3 + H^+ \rightarrow Ca^{2+} + HCO_3^- \qquad \textit{Équation 18}$$

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.

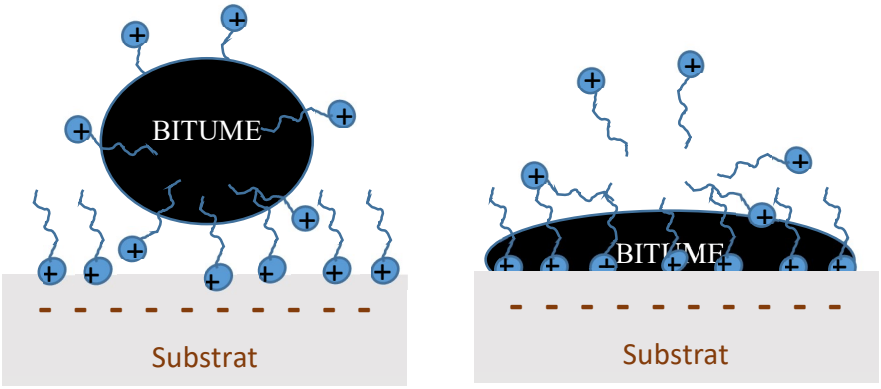



*Figure 27. Schéma d'adsorption d'une gouttelette de bitume sur un substrat siliceux [Auteur].*

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].

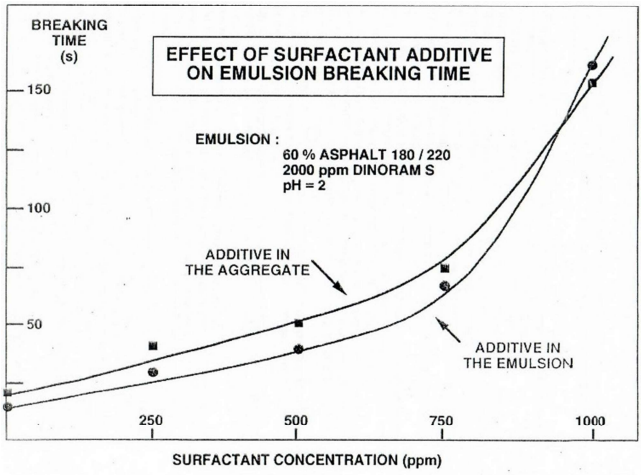



*Figure 28. Effet de la concentration en surfactant sur la vitesse de rupture de l'émulsion [120].*

Khan et *al.* [121] ont montré que pour certains types de bitume en émulsion, un dosage de tensioactifs au-delà d'une certaine concentration compromettait 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 granulat 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.

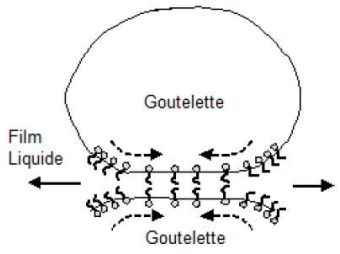



*Figure 29. Représentation schématique de deux gouttelettes rapprochées [58].*

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).

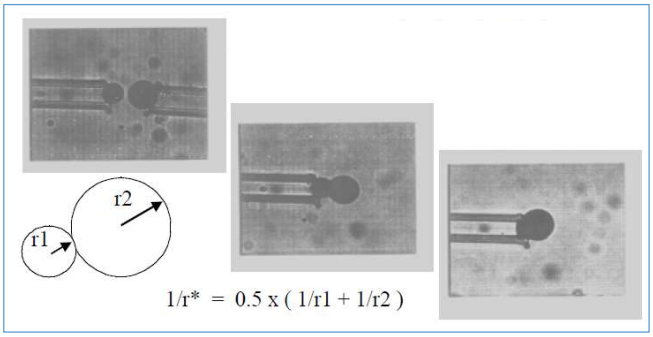



*Figure 30. Mise en évidence de la relaxation de forme par micro-manipulation [127].*

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 :

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

Où $\eta$ est la viscosité du liant, $r^*$ la taille des gouttes et $\gamma$ 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].

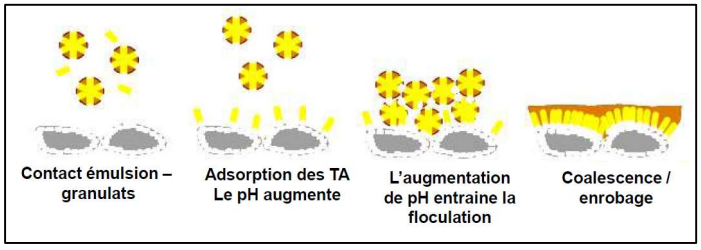



*Figure 31. Processus de rupture de l'émulsion et d'enrobage des granulats [70].*

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.