

Caractérisation de l'interface bitume/eau par la mesure de la tension interfaciale

Bruno SIMAILLAUD
Michel MAZÉ
Bernard BRÛLÉ
Eurovia Management

Juan José POTTI
SA Poligono Industrial
Madrid (Espagne)

RÉSUMÉ

La tension interfaciale entre un bitume et une phase aqueuse est un élément déterminant pour la compréhension des mécanismes gouvernant le comportement des émulsions de bitume. La méthode de l'anneau de Du Noüy a été appliquée à la mesure de la tension interfaciale entre une phase aqueuse à différents pH et deux bitumes en solution dans du toluène constituant la phase organique. On montre qu'il est possible de conserver la présence d'un ménisque dans le temps et donc d'effectuer correctement la mesure en passant de la phase organique supérieure à la phase aqueuse inférieure.

L'application de plans d'expériences de type réseaux de Doelhart permet alors de modéliser la tension interfaciale en fonction du pH de la phase aqueuse et de la concentration de la solution de bitume ainsi que de son évolution au cours du temps.

Cette étude a notamment permis de montrer des cinétiques de tensions interfaciales très différentes pour les deux bitumes analysés. La mesure de la tension interfaciale, selon la méthodologie décrite ici, permet donc de différencier les bitumes en axant le raisonnement non plus sur la seule influence du pH mais aussi sur les cinétiques d'adsorption.

DOMAINE : Routes.

ABSTRACT

Knowledge of the interfacial tension between bitumen and an aqueous phase is fundamental for an understanding of the mechanisms that determine the behaviour of bitumen emulsions. The Du Noüy ring method was applied in order to measure the interfacial tension between an aqueous phase with a variety of pHs and an organic phase consisting of two bitumens dissolved in toluene. We show that it is possible to conserve a meniscus over a period of time and therefore perform the measurement correctly with a movement between the organic phase above and the aqueous phase below.

Doelhart network experimental plans were used to model temporal changes in interfacial tension and interfacial tension as a function of the pH of the aqueous phase and the concentration of the bitumen solution.

In particular the study showed that the two studied bitumens have very different interfacial tension kinetics. This interfacial tension measurement method can therefore be used to differentiate between bitumens not solely on the basis of the pH but also on the basis of adsorption kinetics.

Introduction

Cet article relate une étude particulière réalisée dans le cadre d'un projet européen intitulé OPTEL : « Émulsions cationiques lentes pour la construction et la maintenance des chaussées » [1]. OPTEL avait comme objectif principal l'amélioration et la généralisation de la technologie des enrobés à froid. Une tâche particulière consistait à essayer d'établir un modèle capable de prévoir l'émulsionnabilité de liants bitumineux à partir de propriétés physiques et chimiques mesurables. La tension interfaciale était l'une de ces propriétés, d'autant plus que des études antérieures réalisées par J.J. Potti avaient montré l'intérêt de caractériser l'interface eau/bitume par la mesure de la tension interfaciale selon le pH de la phase aqueuse [2]. Il restait néanmoins à comprendre la nature et l'importance des divers paramètres pouvant affecter la précision et la sensibilité de cette mesure.

Mesure de la tension interfaciale

Principes

La méthode de l'anneau de Du Noüy consiste à mesurer la force nécessaire à une déformation contrôlée de l'interface. Cette méthode est considérée comme une bonne méthode pour les tra-

vaux courants de par sa bonne reproductibilité et sa sensibilité limitée à la mouillabilité [3]. Les mesures sont faites avec un anneau de platine en position horizontale placé dans le liquide participant à la formation de l'interface et tiré à travers celle-ci. La géométrie de l'anneau est définie par son rayon moyen (R_a) et le rayon du fil le constituant. Cela détermine la longueur mouillée (fig. 1).

La tension interfaciale « γ » est dérivée de la force maximale « F_{max} » nécessaire pour tirer l'anneau à travers l'interface selon l'équation présentée dans la figure 2. Le facteur « f » a été déterminé expérimentalement par Harkins et Jordan en 1930 [4].

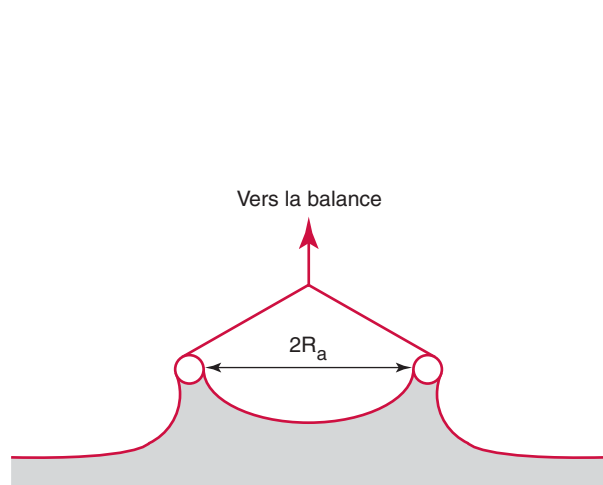


Fig. 1 - Méthode de l'anneau [4].

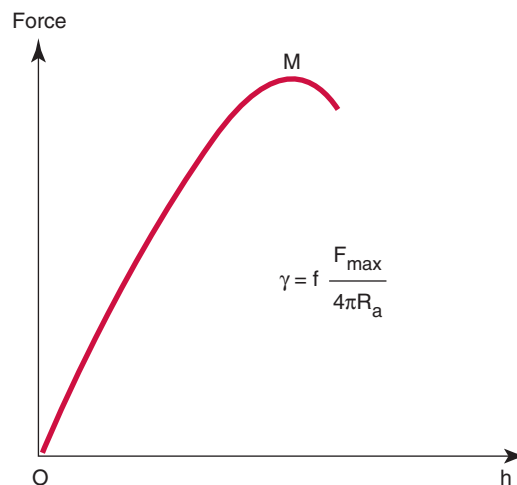


Fig. 2 - Courbe de traction d'un anneau [4].

Matériel et méthode de mesure

Description du matériel utilisé

Le tensiomètre utilisé est constitué d'une unité de mesure et d'une unité de contrôle qui, à elles deux, permettent de mesurer la tension superficielle ou interfaciale. L'unité de mesure comprend un système de mesure de force, une sonde de température, une double enveloppe thermostatée avec un agitateur magnétique incorporé et une plate-forme à entraînement pour élever et abaisser automatiquement l'échantillon et déterminer sa position. Deux portes transparentes ferment l'enceinte de mesure, afin de l'isoler des mouvements d'air. L'appareil de base peut effectuer des mesures répétées de tension superficielle ou interfaciale en utilisant la méthode de la lame ou de l'anneau. L'unité de contrôle permet de piloter un système de dosage externe pour programmer les changements de concentration de la solution dont la tension superficielle est mesurée.

Préparation des phases aqueuse et organique

La phase aqueuse est préparée par dilution d'acide chlorhydrique dans de l'eau distillée.

La phase organique est obtenue par solubilisation du bitume à analyser dans du toluène à température ambiante pendant un minimum de 12 heures à l'abri de la lumière.

Les deux phases sont conditionnées à la température de l'essai.

Lors de l'emploi de la méthode dite « Pull », l'anneau de Du Noüy est immergé dans la phase aqueuse préalablement au dépôt de la phase organique sur la phase aqueuse.

Lors de l'emploi de la méthode dite « Push », l'anneau de Du Noüy est placé dans la phase organique une fois celle-ci déposée sur la phase aqueuse.

Méthode de l'anneau (« Pull »)

La méthode classique de Du Noüy consisterait à tirer l'anneau de la phase aqueuse vers la phase bitume. Cette mesure ne s'avère cependant pas stable dans le temps car, le platine devenant hydro-

phobe par adsorption, il se forme un ménisque de bitume en solution stable lorsque l'anneau est dans la phase aqueuse. Cette observation conduit à utiliser la méthode de Du Noüy dite « Push ».

Méthode de l'anneau (« Push »)

Dans ce cas, au lieu d'être tiré de la phase aqueuse vers la phase organique, l'anneau est poussé de la phase organique vers la phase aqueuse.

Il est en effet possible d'inverser le sens de passage de l'anneau à travers l'interface. Ceci est utilisé dans le cas particulier où la tension superficielle de la phase la plus dense est plus faible que celle de la phase la moins dense, ce qui n'est pas notre cas *a priori*. Cependant, une fois l'anneau devenu hydrophobe, il est mouillé préférentiellement par la phase organique et tout se passe comme si la tension superficielle de la phase aqueuse était inférieure à celle de la phase organique (bitume + toluène).

Les résultats d'essais préalables avec la méthode de l'anneau de Du Noüy « Push » ont permis de conclure positivement quant à la faisabilité de la mesure recherchée. Il est rappelé qu'il s'agit de la tension interfaciale d'un bitume en solution dans du toluène en contact avec de l'eau distillée à différents pH. La difficulté est de maintenir dans le temps le ménisque créé pour la mesure. Les premiers résultats ont également montré une dérive dans le temps ayant vraisemblablement pour origine une cinétique d'équilibre de l'interface. L'incertitude de justesse de la mesure de la tension interfaciale avec le tensiomètre a été estimée inférieure à 1,2 %. Cette incertitude dépend des caractéristiques technologiques du matériel.

La maîtrise complète de la mesure et son évaluation en tant que méthode de différenciation des bitumes exigeait cependant une étude approfondie des paramètres influençant le résultat ainsi que de sa répétabilité. Cette étude a été organisée autour de plans d'expériences pour bénéficier de l'efficacité et de la rigueur de cette démarche.

Méthodologie d'étude – Problèmes posés par la mesure de la tension interfaciale dans le cas des bitumes

Paramètres affectant la tension interfaciale bitume/eau

Du point de vue de sa tension superficielle, le bitume peut être considéré comme un mélange d'hydrocarbures peu polaires. Cependant, il existe des bitumes plus facilement émulsionnables que d'autres, bien qu'ayant des caractéristiques physiques et rhéologiques identiques, ce que l'on peut rapprocher du fait que les bitumes montrent vis-à-vis de phases aqueuses une tensioactivité qui dépend de leur pH (fig. 3) [2]. Les composés polaires des bitumes se comportent ainsi comme des tensioactifs anioniques et/ou cationiques. On peut attribuer l'essentiel de l'effet anionique à des acides carboxyliques et l'essentiel de l'effet cationique à des bases aminées [5]. La migration des composés polaires vers l'interface est également supposée être responsable de la dérive de la mesure dans le temps mentionnée plus haut. On peut aussi s'interroger sur l'incidence de la concentration en bitume dans la phase organique sur la mesure et son évolution dans le temps. Enfin, cette étude a porté sur deux bitumes d'origines différentes : « B1 » (paraffinique) et « B2 » (naphténique) car ces deux bitumes conduisent à des émulsions de comportements différents.

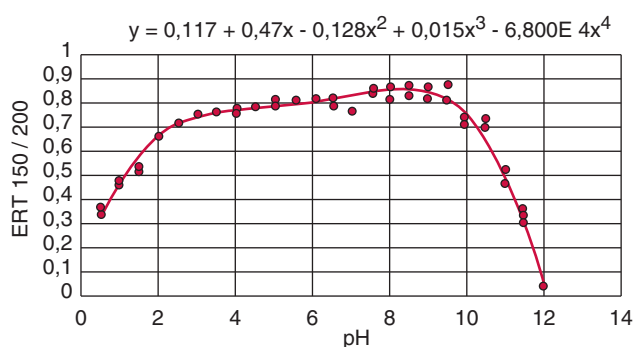


Fig. 3 - Rapport des tensions interfaciales bitume/eau sur benzène/eau en fonction du pH de la phase aqueuse. Le bitume étudié est ici en solution dans du benzène [2].

Choix des effets et matrice expérimentale

La forme des courbes obtenues par différents auteurs [2, 4, 5] montre que la tension interfaciale peut être modélisée par un polynôme de degré 2 sur un domaine restreint de pH et de concentration de bitume. Un plan d'expérience de type réseaux de Doehlert [7] a été choisi. Les effets sont définis selon le tableau I.

TABLEAU I
Définition des effets considérés

Effet	Libellé
LogCgg	Logarithme décimal de la concentration du bitume exprimée en grammes de bitume par grammes de solution
pH	pH de la phase aqueuse

Ces considérations permettent de définir le domaine expérimental et la matrice d'expériences en onze points présentés dans la figure 4.

Choix des réponses

Définitions et rappel du protocole

Le protocole de mesure utilisé est celui de l'anneau de Du Noüy en mode « push ». Les mesures ont été faites par séries, c'est-à-dire une succession rapprochée d'une vingtaine de mesures. Afin d'effectuer une série de mesures, il suffit d'inverser le mouvement lorsque le maximum de force est dépassé et avant que le ménisque formé par l'anneau ne soit rompu. Cette série de mesures peut être réalisée dès la mise en contact des phases mais aussi après un temps appelé « âge de l'interface ». Un ensemble de séries de mesures est appelée un enchaînement de séries de mesures. La figure 5 montre ainsi un enchaînement de cinq séries de mesures. On constate que la tension interfaciale décroît en fonction du temps.

L'échelle des temps est importante pour la compréhension des phénomènes observés. Le temps nécessaire à la réalisation d'une mesure est de l'ordre de la minute. Par conséquent, une variation de la tension interfaciale est observable au cours d'une série de vingt mesures uniquement lorsque cette variation est significative dans une fenêtre temporelle allant de quelques minutes à quelques dizaines de minutes. De manière similaire, un enchaînement de séries de mesures peut mettre en évidence des phénomènes dont les effets sont significatifs sur des plages de temps allant de quelques heures à quelques jours.

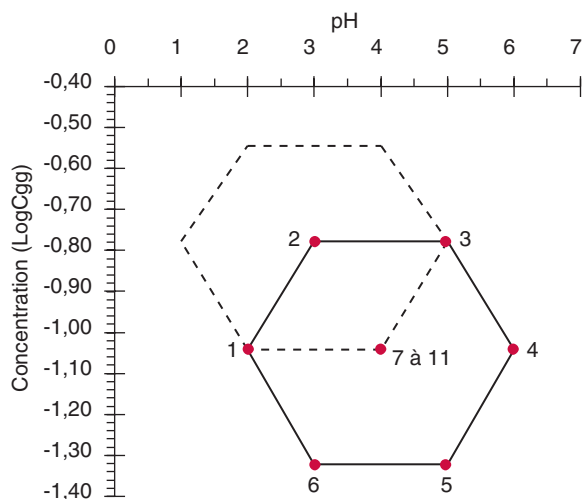


Fig. 4 - Représentation du domaine expérimental choisi et exemple de possibilité de déplacement du domaine.

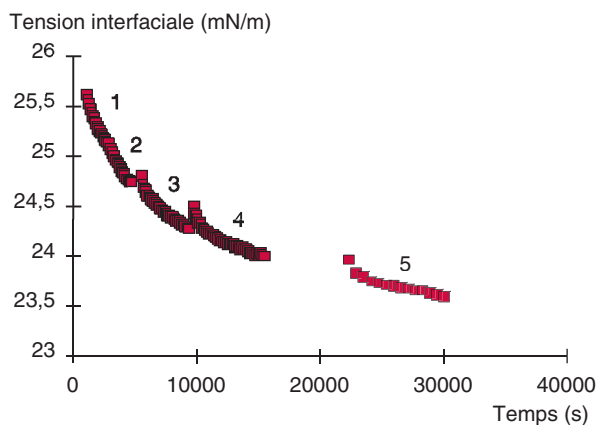


Fig. 5 - Enchaînement de cinq séries de mesures montrant l'évolution dans le temps de la tension interfaciale d'une phase organique (2,5 g du bitume « B1 » dans 25 g de toluène) dès la mise en contact avec une phase aqueuse de pH = 4.

Modélisation : diffusion et relaxation

Certains auteurs [8] ont déjà observé que l'adsorption à l'interface bitume/eau est contrôlée par la diffusion des molécules de la masse à l'interface. Ceci conduit à une évolution de la tension interfaciale en fonction de la racine carrée du temps. La brusque création du ménisque crée également un « déficit » d'espèces tensioactives à l'interface, compensé par une migration rapide des molécules tensioactives proches de l'interface. Ce phénomène peut être représenté par le modèle proposé par certains auteurs [9], qui décrit la relaxation consécutive à une faible perturbation d'une interface initialement à l'équilibre dans le cas des tensioactifs ioniques. En combinant ce modèle avec le modèle en racine carrée du temps représentant la diffusion, il devient alors possible de lisser parfaitement les résultats expérimentaux.

Le modèle regroupant ces deux phénomènes, diffusion et relaxation, est décrit par l'équation 1 (Éq. 1 : modèle de lissage de la tension interfaciale mesurée en fonction du temps t à l'interface d'une phase organique (bitume en solution dans du toluène) en contact avec une phase aqueuse. Mesure effectuée par la méthode de l'anneau de Du Nouy en mode « Push »).

$$\sigma(t) = \sigma_e - \sqrt{\frac{tr}{\pi \times t}} \times (\sigma_e - \sigma(0)) - b \times \sqrt{t}$$

Avec

➤ $\sigma(t)$: tension interfaciale à l'instant t (mN/m) ;

Paramètres d'ajustement du modèle :

- σ_e : tension interfaciale à l'équilibre (mN/m) ;
- $\sigma(0)$: tension interfaciale à l'instant 0 (mN/m) ;
- tr : temps de relaxation (s) ;
- b : coefficient de l'évolution en racine carrée du temps (mN/ms^{1/2}).

Les figures 6 et 7 montrent le lissage ainsi obtenu pour la première et la quatrième série de mesures présentées précédemment (fig. 5).

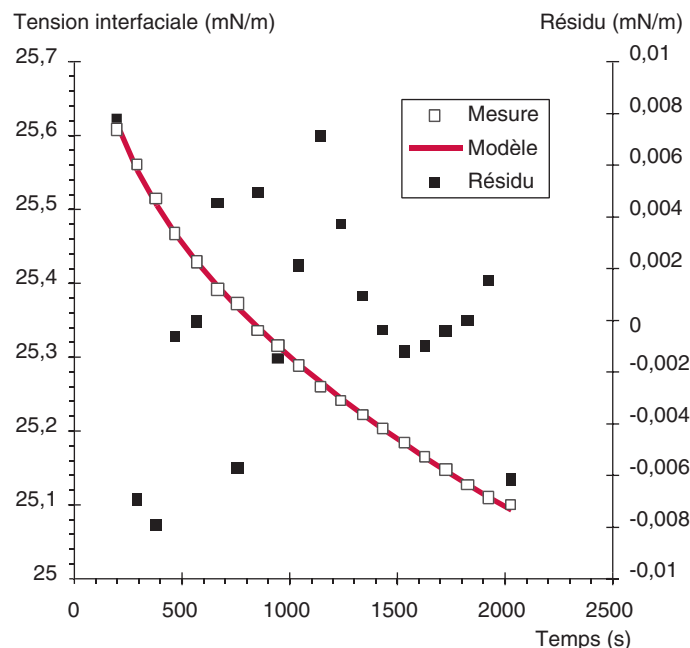


Fig. 6 - Lissage dans le temps de la première série de mesures de la tension interfaciale d'une phase organique (2,5 g du bitume « B1 » dans 25 g de toluène) à la mise en contact avec une phase aqueuse de pH = 4. Paramètres du modèle : $\sigma_e = 25,71$ mN/m, $\sigma(0) = 35$ mN/m, $tr = 0,12$ s et $b = 1,4E-2$ mN/m^{1/2}.

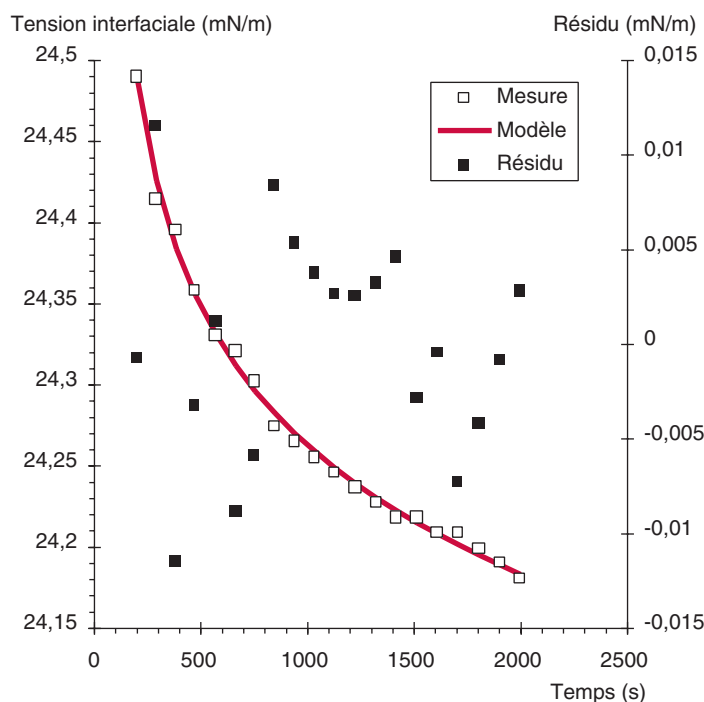


Fig. 7 - Lissage dans le temps de la quatrième série de mesures de la tension interfaciale d'une phase organique (2,5 g du bitume « B1 » dans 25 g de toluène) en contact avec une phase aqueuse de pH = 4 depuis 3 heures. Paramètres du modèle : $\sigma_e = 24,21$ mN/m, $\sigma(0) = 35$ mN/m, $t_r = 0,55$ s et $b = 2,9 \text{ E-}3$ mN/m^{1/2}.

Interprétation

La figure 5 montre qu'à la cinétique même de l'équilibre de l'interface se superpose un phénomène spécifique à la méthode de mesure. En effet, les premiers points de chaque série de mesures sont décalés par rapport à l'allure générale. On constate que les valeurs de « $\sigma(0)$ » restent plus ou moins constantes d'une série à l'autre alors que l'on s'attendrait plutôt à ce qu'elles diminuent au fur et à mesure de l'enchaînement des séries de mesures.

Tentative d'explication du phénomène spécifique à la mesure

Le paramètre « $\sigma(0)$ » est déterminé par le modèle pour un âge donné de l'interface. Il représente la tension interfaciale au temps de mesure $t = 0$, c'est-à-dire celle que l'on obtiendrait si la mesure était instantanée. Dans le cas présent, les valeurs expérimentales de « $\sigma(0)$ » sont proches de 35 mN/m. Ces résultats conduisent à supposer que, dans ce cas, la création du ménisque étant instantanée, la tension interfaciale est alors celle des phases en contact dépourvues d'espèce tensioactive soit celle de l'eau et du toluène qui est théoriquement de 36,1 mN/m.

En effet, la méthode de Du Noüy consiste à créer une nouvelle surface sous la forme d'un ménisque et à étirer ce ménisque jusqu'à ce que la force maximale soit atteinte. À ce moment, l'angle de contact du liquide formant le ménisque avec l'anneau est considéré comme nul, et il est possible de calculer la tension interfaciale correspondante. Mais lorsque l'on crée cette nouvelle surface, l'interface étudiée n'est plus à l'équilibre et il y a un défaut d'espèces tensioactives adsorbées spécifiquement au niveau du ménisque. Si la création de ce ménisque est suffisamment rapide par rapport aux cinétiques des équilibres en jeux, on peut penser que la tension interfaciale mesurée est alors celle des phases présentes en absence d'espèces tensioactives.

La tension interfaciale mesurée décroît par la suite dans le temps en raison de la diffusion puis de l'adsorption d'espèces tensioactives à l'interface.

Exploitation des phénomènes observés

Les figures 6 et 7 montrent que les deux phénomènes, diffusion de la masse vers l'interface et relaxation de l'interface, sont présents dans chaque série de mesures.

Mais il est nécessaire de préciser que les échelles de temps des phénomènes sont différentes. L'origine du temps pour la diffusion est la mise en contact des deux phases et le temps représente l'âge de l'interface. L'origine du temps de la relaxation est celle de la perturbation de l'interface, autrement dit de la création du ménisque préalable à une série de mesures.

À la mise en contact des deux phases, la diffusion des espèces tensioactives de la masse vers l'interface est prépondérante par rapport à la relaxation, ce qui conduit à une évolution en fonction de la racine carrée du temps. Par la suite, au fur et à mesure que les espèces arrivent près de l'interface et que le système tend vers un équilibre, l'effet sur la mesure de la relaxation de l'interface devient prépondérant. Ce terme de relaxation caractérise alors les espèces tensioactives présentes à l'interface, ou proches de celle-ci, et leur capacité à s'adsorber à la nouvelle interface créée par le ménisque. Ce phénomène se traduit par une courbure de l'allure de l'évolution de la tension interfaciale en début de chaque série de mesures. Il s'amplifie dans le temps au fur et à mesure que les espèces arrivent à l'interface et que celle-ci se stabilise dans le temps.

Par conséquent, au phénomène de diffusion intrinsèque à l'interface vient se superposer un phénomène de relaxation consécutif à la perturbation de l'interface lors de la mesure. Mais ce terme de relaxation donne des informations sur l'état de l'interface à un âge donné de celle-ci.

Conclusion

Compte-tenu de ces observations, les réponses ont été choisies comme indiqué dans le tableau II.

TABLEAU II

Définition des réponses considérées. La mesure est la tension interfaciale exprimée en mN/m

Réponse	Libellé
MesDeb	Première mesure d'une série
MesFin	Dernière mesure d'une série

Une série de mesures permet de définir les réponses « MesDeb » et « MesFin ».

Les réponses sont enregistrées en fonction de l'âge de l'interface, paramètre nommé « AgeInt ». L'âge de l'interface est le temps écoulé entre la mise en contact des deux phases et la mesure de la tension interfaciale.

L'écart entre les premières et les dernières mesures est un paramètre directement lié à la cinétique d'adsorption des espèces tensioactives, toujours au moment de la mesure. Un faible écart entre les deux réponses signifie que l'interface est relativement stable et que la diffusion des espèces tensioactives présentes à l'interface du ménisque créé est soit trop rapide soit trop lente pour être observée lors de la mesure. À l'inverse, un écart important entre les premières et les dernières mesures peut indiquer une évolution de l'interface au cours de la mesure suffisamment lente pour être observée.

Commentaires

Vis-à-vis d'une méthodologie de caractérisation de l'interface eau/bitume, il est clair que des paramètres tels que le pH et la concentration en bitume de la phase organique sont bien identifiables. Par contre, l'évolution dans le temps de la tension interfaciale liée à la cinétique d'adsorption à l'interface, tant en mesure qu'au repos, pose le problème du choix de la réponse considérée. À un âge donné de l'interface, une série de vingt mesures successives s'est révélée suffisante pour montrer à la fois l'évolution dans le temps de l'interface et la cinétique d'adsorption à un instant donné. Pour cela, il suffit de considérer comme réponses la première et la dernière mesures nommées respectivement « MesDeb » et « MesFin ».

On peut alors établir des modèles expérimentaux décrivant les phénomènes observés pour les réponses choisies dès la mise en contact des deux phases et en fonction de la stabilisation de l'interface.

Par conséquent, il a été décidé de réaliser, pour chaque analyse, un plan d'expériences de la forme des réseaux de Doehlert à deux effets (concentration, pH) en onze points. Ces plans s'appliquent aux surfaces de réponse de degré 2. Ils ont par ailleurs la particularité de pouvoir évoluer dans le domaine expérimental avec un nombre restreint de points complémentaires. L'analyse est effectuée pour un âge défini de l'interface, paramètre appelé « AgeInt », c'est-à-dire pour un temps donné de contact de la phase organique et de la phase aqueuse. Cette méthodologie est garante de la maîtrise des résultats dans le domaine expérimental choisi ainsi que de leur exploitation.

Exemple d'application à deux bitumes particuliers

Caractéristiques des bitumes

Cette étude a porté sur deux bitumes qui conduisent à des émulsions de comportements différents. Le tableau III résume leurs caractéristiques.

TABLEAU III
Principales caractéristiques des bitumes étudiés

Codification	B1	B2
Nature	Paraffinique	Naphténique
Origine	Moyen-Orient	Vénézuéla
Pénétrabilité (1/10 mm)	205	192
Fractions cristallisables par ACD (%)	4,2	Non mesurable
Indice d'acide (mgKOH/g)	< 0,15	3,70

Résultats

Les essais ont été réalisés selon la matrice d'expériences définie précédemment et répétée dans le temps. Une analyse statistique nous a permis de déterminer les effets significatifs et d'établir des modèles descriptifs des phénomènes observés à une probabilité de 0,95.

Les calculs sont effectués avec les valeurs mesurées de pH et de concentration afin de tenir compte de la dispersion générée par l'impossibilité de les régler exactement aux valeurs souhaitées.

Interprétation en fonction du pH et de la concentration

À l'aide des modèles établis, il devient possible de calculer en chaque point du domaine une estimation de la réponse et de son incertitude. La surface de réponse dans le domaine considéré peut aussi être tracée.

Deux âges de l'interface ont été retenus pour l'interprétation : l'état initial ainsi que l'état stable ou quasiment stable. Pour le bitume « B2 », l'interface est stable au bout de deux jours. C'est cet âge qui est donc sélectionné pour ce bitume. En ce qui concerne le bitume « B1 », aucune stabilisation n'est véritablement observée et l'analyse est faite sur la dernière série de mesures soit un âge de l'interface de 13 jours.

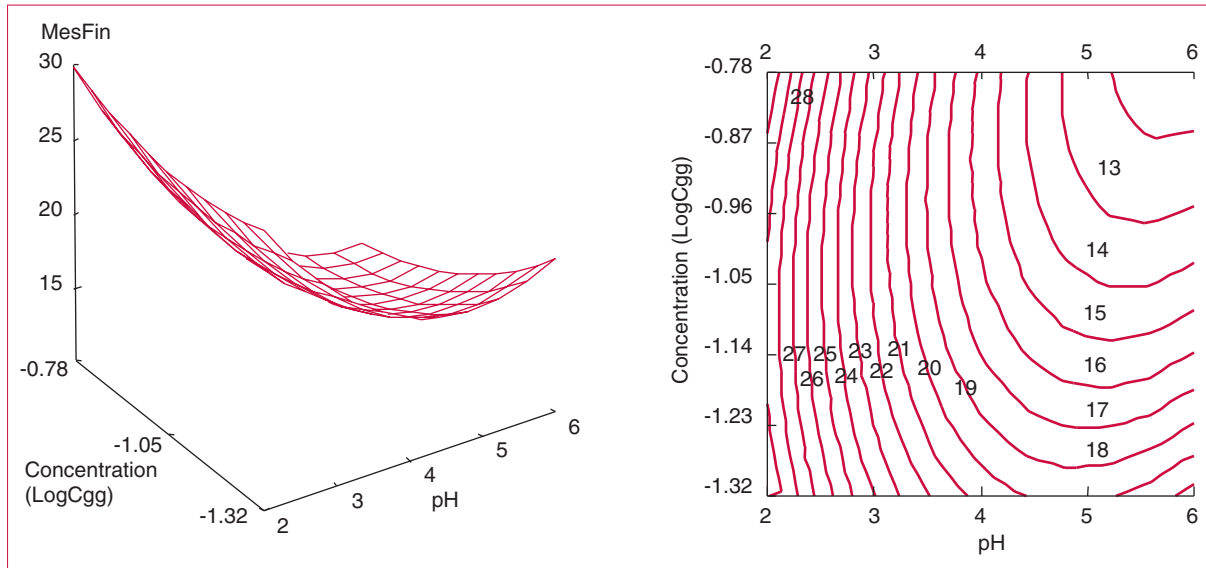
La figure 8 illustre les résultats obtenus avec le bitume référencé « B2 ».

Sur les surfaces iso-réponses, on observe un minimum se situant à un pH voisin de 5, ce qui est cohérent avec les observations faites par d'autres auteurs [5].

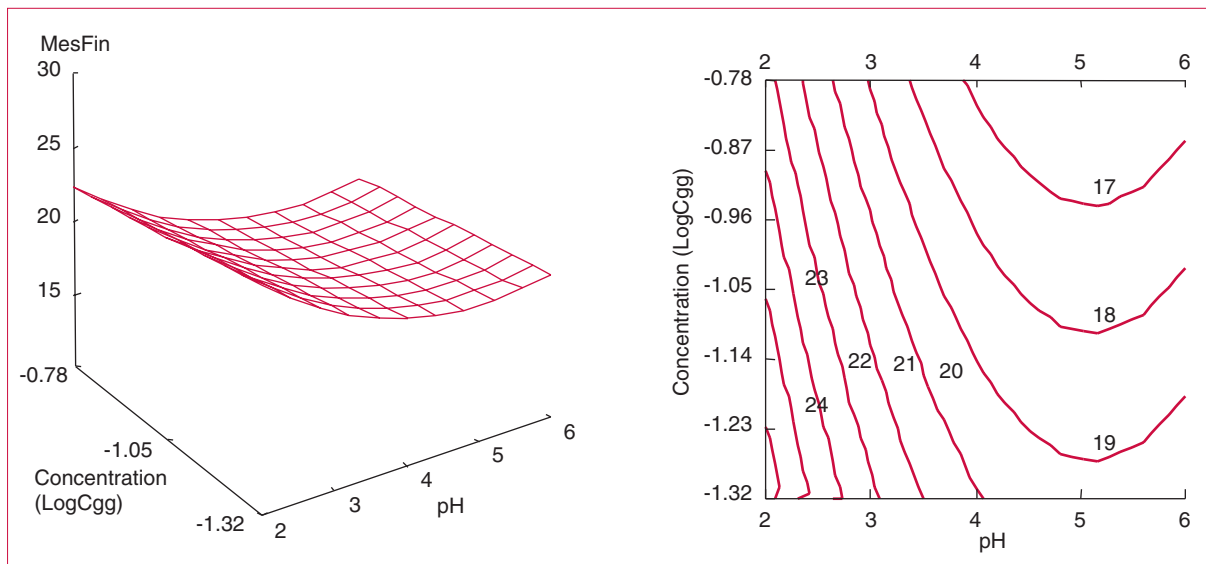
La figure 9 illustre les résultats obtenus avec le bitume référencé « B1 ».

Sur les surfaces iso-réponses, il n'y a pas de minimum de tension interfaciale comme pour le bitume « B2 ». La tension interfaciale décroît régulièrement avec le pH et dans le temps, ce qui est un comportement fondamentalement différent de celui du bitume « B2 ».

Fig. 8 - Surface de réponse et surface d'iso-réponse selon les modèles établis pour le bitume « B2 ».



a. Âge de l'interface : état initial.



b. Âge de l'interface : 2 jours.

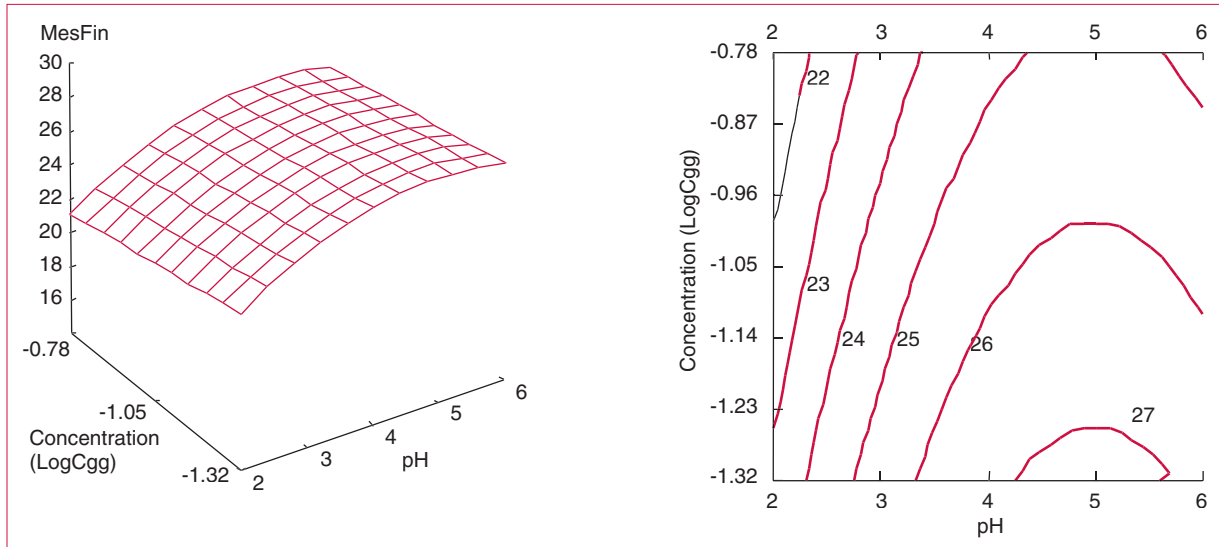
Par ailleurs, la tension interfaciale est une fonction linéaire ou quasiment linéaire du logarithme de la concentration. La pente de cette droite peut être reliée à l'activité interfaciale des espèces tensioactives naturellement présentes au sein du bitume en solution dans la phase organique. Le bitume « B2 » est, de ce point de vue, plus actif.

Évolution dans le temps de l'interface pour le bitume « B1 »

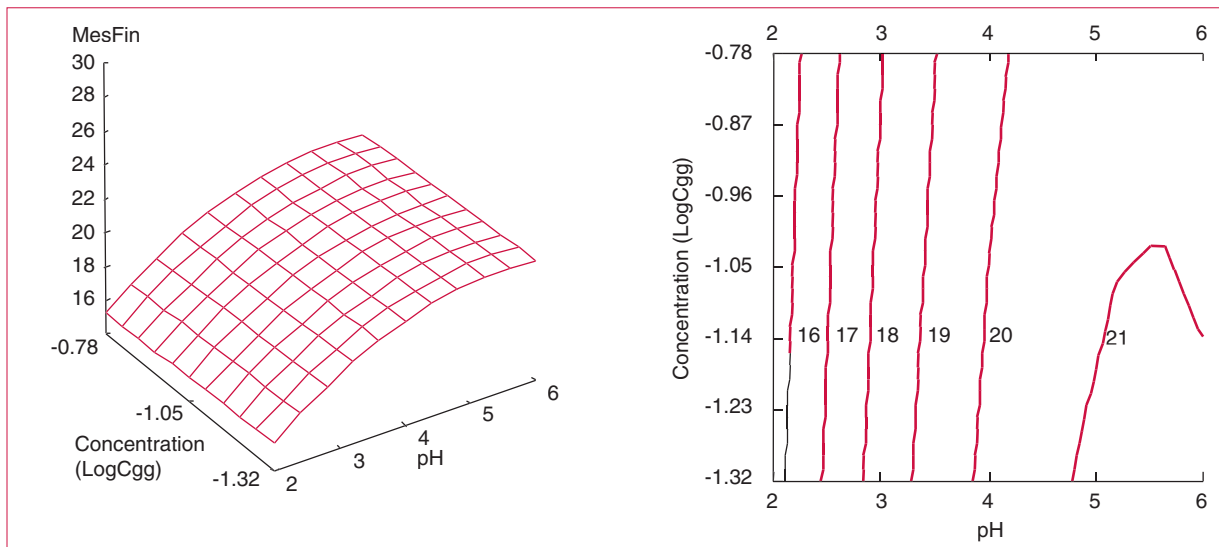
L'évolution dans le temps de la tension interfaciale du bitume « B1 » peut être modélisée en fonction de la racine carrée du temps. En considérant comme réponse la tension interfaciale « MesFin » obtenue à la fin d'une série de vingt mesures, on s'affranchit de la cinétique d'adsorption au niveau du ménisque. « MesFin » représente la tension de l'interface en fonction de son âge et donc de la cinétique qui lui est propre. Une nouvelle analyse par la méthode des moindres carrés permet d'établir un modèle en considérant les mesures obtenues aux âges de l'interface de 0, 2, 5 et 13 jours.

En fonction de l'âge de l'interface, l'effet de la concentration en bitume de la phase organique diminue. L'effet de la concentration en bitume n'est pas significatif pour un âge de l'interface de treize jours. La tension interfaciale semble gouvernée par la cinétique d'adsorption à l'interface des espè-

Fig. 9 - Surface de réponse et surface d'iso-réponse selon les modèles établis pour le bitume « B1 ».



a. Âge de l'interface : état initial.



b. Âge de l'interface : 13 jours.

ces tensioactives, plus lente pour ce bitume que la cinétique de diffusion de ces espèces de la solution à l'interface. Les espèces tensioactives présentes semblent diffuser de la solution à l'interface relativement rapidement mais semblent s'y adsorber très lentement. La tension interfaciale diminue alors lentement tout en étant peu sensible à la concentration.

La figure 10 illustre l'évolution de la tension interfaciale du bitume « B1 » dans le temps et en fonction du pH selon le modèle établi pour une concentration moyenne.

Il est notable que le bitume « B1 » a une tension interfaciale (MesFin) avec la phase aqueuse qui décroît dans le temps de façon monotone et ne semble pas se stabiliser, et cela pour toutes les valeurs de pH de 2 à 6. Cette décroissance est d'autant plus rapide que le pH est faible. Il est possible d'interpréter ce phénomène par une diffusion lente à l'interface des espèces tensioactives naturelles du bitume « B1 ». La concentration de ces espèces tensioactives près de l'interface augmente alors au cours du temps, ce qui explique la baisse globale de la tension interfaciale. Par ailleurs, la variation de la tension interfaciale, lors d'une série de mesures (différence entre MesDeb et MesFin), augmente en fonction de l'âge de l'interface. La lenteur de la relaxation (migration des espèces tensioactives proches de l'interface) permet à celle-ci d'être observée au cours d'une série de mesures.

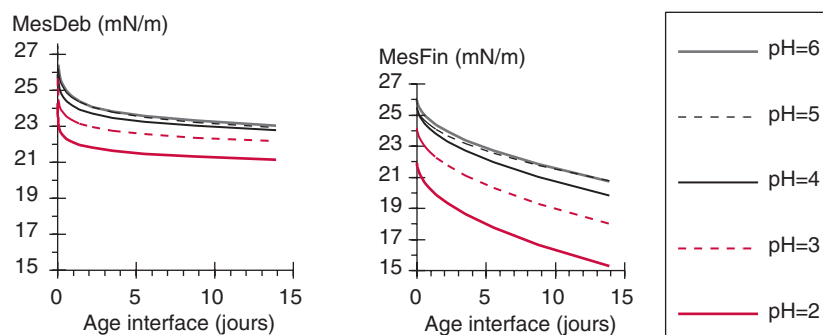


Fig. 10 - Tension interfaciale du bitume « B1 » en fonction de l'âge de l'interface et du pH de la phase aqueuse modélisée avec pour MesFin un écart-type de régression $Sr = 0,53$ pour un degré de liberté « $ddl = 37$ ».

$$\text{MesDeb ou MesFin} = 1 + \text{pH} + \text{LogCgg} + \text{pH}^2 + \sqrt{\text{AgeInt}} + \sqrt{\text{AgeInt}} \times \text{LogCgg} + \sqrt{\text{AgeInt}} \times \text{pH}$$

Évolution dans le temps de l'interface pour le bitume « B2 »

Après une chute brutale de la tension interfaciale du bitume « B2 » dès l'instant de la mise en contact des deux phases pour les pH supérieurs à 3, celle-ci remonte au bout de quelques heures. Une stabilisation de l'interface semble atteinte après un jour de contact entre les deux phases. Enfin, une fois cette étape atteinte, l'évolution de la tension interfaciale est faible (fig. 11).

Par ailleurs, comme le montre la figure 12, l'évolution de la tension interfaciale au cours d'une série de mesures est toujours faible. Il est possible de conclure que les espèces tensioactives naturelles du bitume « B2 » proches de l'interface migrent très rapidement vers cette interface lors d'une perturbation de celle-ci.

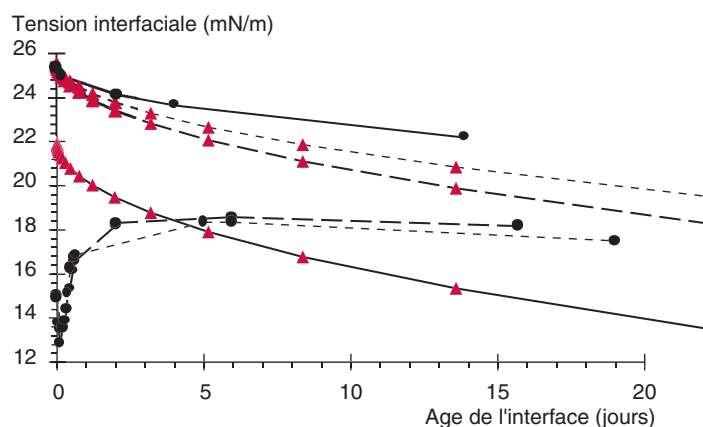


Fig. 11 - Tension interfaciale « MesFin » des bitumes « B1 » (Δ) et « B2 » (\circ) en fonction de l'âge de l'interface pour une phase aqueuse de pH = 2 (-), pH = 4 (- -) et pH = 6 (- . -).

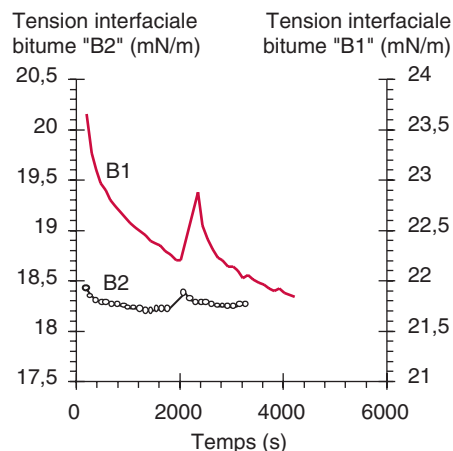


Fig. 12 - Évolution de la tension interfaciale des bitumes « B1 » et « B2 » au cours de séries de mesures pour un pH de 4 et un âge de l'interface de 5 jours.

La concentration en bitume « B2 » de la phase organique garde un effet significatif dans le temps sur la tension interfaciale. L'interface n'est pas saturée et les espèces tensioactives présentes diffusent et s'adsorbent très rapidement à l'interface. Pour une phase aqueuse de pH égal à 2, la tension interfaciale est plus élevée et décroît lentement dans le temps (fig. 11). À cette valeur de pH de la phase aqueuse, il y a peu d'espèces tensioactives mobilisées à l'interface mais l'équilibre de l'interface au niveau du ménisque est toujours atteint rapidement.

Exploitation

Un tel comportement dynamique de la tension interfaciale présentant un minimum dans le temps a déjà été observé dans le cas de pétroles mais aussi de bitumes en contact avec des solutions aqueu-

ses alcalines [10]. Ce phénomène est attribué par les auteurs de ces observations aux cinétiques d'adsorption et de désorption des espèces tensioactives à l'interface. Plus précisément, le minimum de tension interfaciale est expliqué par une diffusion et une adsorption très rapides des espèces à l'interface, qui se trouvent alors un moment en excès, et une désorption dans la phase aqueuse impossible. D'après ces mêmes auteurs, cette tension interfaciale dynamique pourrait être à l'origine de l'émulsification spontanée de pétroles bruts acides en milieu alcalin.

De manière similaire, on peut penser qu'il y a un lien entre la dynamique des espèces tensioactives du bitume « B2 » et les propriétés d'usage que procure ce bitume aux produits routiers.

Les résultats obtenus sur l'effet de la concentration en bitume tendent à confirmer les interprétations précédentes. En effet, la tension interfaciale dépend linéairement du logarithme de la concentration des espèces tensioactives présentes. La pente de la droite représente l'activité de ces espèces. De ce point de vue, les espèces tensioactives du bitume naphthénique « B2 » se montrent nettement actives contrairement à celles du bitume paraffinique « B1 ».

La méthodologie appliquée dans cette étude a donc permis de mettre en évidence la présence d'espèces tensioactives du bitume « B2 » mais surtout leur forte capacité à se mobiliser aux interfaces avec un milieu polaire.

Étude de la répétabilité et de l'influence des paramètres opératoires

Les diverses mesures effectuées ont permis d'estimer la répétabilité de la mesure par un écart-type inférieur à 0,18 pour un degré de liberté de 30.

Pour cela, il est nécessaire d'assurer le caractère hydrophobe de l'anneau de platine en conservant l'anneau en milieu organique (méthode « push »).

Les modèles établis permettent de quantifier l'effet de l'augmentation de la concentration de la phase organique dans le temps par évaporation du solvant aussi bien lors des mesures que du stockage. L'étanchéité de l'occultation des béchers lors du stockage des échantillons a été améliorée afin de limiter cet effet.

Par ailleurs, l'analyse des données expérimentales nous a permis de montrer l'influence de la température à proximité de la cellule de mesure et d'y remédier en isolant le tensiomètre dans une enceinte.

Enfin, nous avons pu vérifier que l'évolution dans le temps de la tension interfaciale n'est due ni à l'évaporation du solvant, ni à un effet de paroi, mais a bien pour origine la cinétique d'adsorption à l'interface.

Conclusion

Certains auteurs [2, 4] ont caractérisé la tension interfaciale du bitume avec une phase aqueuse en fonction du pH de celle-ci. D'autres, plus récemment [8], se sont attachés à étudier la cinétique de l'interface bitume/eau à un pH donné. La méthodologie proposée ici met en œuvre un plan d'expériences de type Doehlert pour l'étude des effets du pH, de la phase aqueuse, et de la concentration du bitume en solution sur la tension interfaciale. Une modélisation à l'aide d'un polynôme de degré 2 peut être alors tentée avec, en cas de réussite, la possibilité d'établir la surface de réponse et des courbes iso-réponses. Une telle modélisation assure la maîtrise de la détermination de la tension interfaciale dans le domaine expérimental choisi avec une incertitude associée connue. L'analyse étant non destructive, ceci peut être réalisé à différents âges de l'interface. Il peut alors être envisagé, suivant la forme de l'évolution de la tension interfaciale, d'intégrer le temps comme paramètre du modèle comme dans le cas du bitume « B1 ». Par ailleurs, les réseaux de Doehlert offrent la possibilité de déplacer le domaine expérimental à partir d'un nombre limité de mesures complémentaires, ce qui permet d'ajuster facilement ce domaine en fonction des phénomènes observés.

Il a ainsi pu être montré que les deux bitumes « B1 » et « B2 » ont des tensions interfaciales avec une phase aqueuse acidifiée qui varient non seulement en fonction du pH mais qui sont aussi fortement influencées par les cinétiques de diffusion à l'interface des espèces tensio-actives présentes

dans ces bitumes. La méthodologie appliquée dans cette étude a donc permis de mettre en évidence la présence d'espèces tensioactives du bitume B2 mais surtout leur forte capacité à se mobiliser aux interfaces avec un milieu polaire. Les observations réalisées lors de cette étude avec les bitumes de nature paraffinique « B1 » et naphthénique « B2 » tendent à les opposer. Tant les espèces tensioactives présentes dans le bitume paraffinique semblent s'adsorber très lentement à l'interface avec un milieu polaire, tant celles du bitume naphthénique diffusent et s'adsorbent très rapidement pour une même interface pour peu que le pH du milieu polaire soit supérieur à 2.

Au-delà de ces résultats, cette étude montre le rôle important des cinétiques d'adsorption aux interfaces et le danger d'interpréter des valeurs de tensions interfaciales sans en tenir compte.

Enfin, un travail reste à mener sur la compréhension des phénomènes observés et de leurs liens avec le comportement des émulsions en contact avec des matériaux minéraux, telles qu'elles sont utilisées dans le domaine de la route. On peut penser qu'il y a un lien entre la dynamique des espèces tensioactives du bitume « B2 » et les propriétés d'usage que procure ce bitume aux produits routiers.

Remerciements. Cette étude a été réalisée dans le cadre du programme européen de recherche BRITE-EURAM "OPTEL BE-1516 : Slow-setting cationic bituminous emulsions for construction and maintenance of roads" avec la participation de Pro-bisa, l'Entreprise Jean Lefebvre, Nynas, CECA, le Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, le Centre de recherche Paul Pascal (CNRS), l'université de Las Palmas (Iles Canaries). Les auteurs tiennent à remercier la Commission Européenne (DG XII) pour son soutien financier ainsi que leurs partenaires M. Bourrel, L.Y. Brion, B. Eckmann, M. El Mamoune, J.-C. Fabre, J. Fuente Castilla, C. Le Roux, J. Sanchez Polo, C. Such, F. Verzaro pour leur aimable collaboration dans la préparation de cet article.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] ECKMANN B., POTTI J.J., BOURREL M., VERLHAC P., SUCH Ch., LEAL CALDERON F., SANCHEZ POLO J., Technologies à froid : les enseignements du projet OPTEL, *Revue Générale des Routes et Aérodromes*, **781**, **2001**.
- [2] POTTI J.J., *Development of a method to determine bitumen emulsionability*, Premier congrès mondial de l'émulsion, 1-11-192, **1993**.
- [3] BRIANT J., Phénomènes d'interface, agents de surface, Principe et modes d'action, *Technip*, **1989**, pp. 58-64.
- [4] LE NEINDRE, Tensions superficielles et interfaciales, *Les Techniques de l'Ingénieur*, **K475**, **1993**, pp. 1-7.
- [5] DURRIEU F., *Contribution à l'étude de la tensio-activité cationique des bitumes routiers*, Rapport de recherche LPC, **66**, LCPC, **1977**.
- [6] LASKOWSKI J.S., Oil assisted fine particle processing, *Developments in mineral processing*, **12**, **1992**, pp. 361-394.
- [7] DOEHLERT D.H., Uniform Shell Designs, *Applied Statistics*, **19**, **1970**, pp. 231-239.
- [8] LENDRESSE Y., MORIZUR M.F., *Le comportement des bitumes émulsionnables – Propriétés interfaciales*, Deuxième congrès mondial de l'émulsion, **2**, 2-2-252/1-12, **1997**.
- [9] DANOV K.D., VLAHOVSKA P.M., KRALCHEVSKY P.A., *Effet des micelles et de l'électrolyte sur la cinétique de l'adsorption*, Deuxième congrès mondial de l'émulsion, **2**, 2-2-153/1-6, **1997**.
- [10] ISAACS E.E., SMOLEK K.F., Interfacial tension behavior of Athabasca bitumen/aqueous surfactant systems, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **61**, **1983**, pp. 233-240.