

Mesures de la tension interfaciale des bitumes à haute température avec un tensiomètre à goutte

Patrick VERLHAC
Kathleen VAN NIEUWENHUYZE
Laboratoire émulsion
Nynas NV

Francis VERZARO
Groupement de recherches de Lacq
CECA SA

Alain CAGNA
Christian BOINON
IT Concept

RÉSUMÉ

La tension interfaciale entre du bitume et de l'eau savonneuse est un paramètre déterminant pour l'interprétation de phénomènes physico-chimiques se produisant à l'interface bitume/eau, notamment pendant le processus d'émulsification. La compréhension et la prédiction du comportement de l'émulsion à partir des propriétés interfaciales ont été l'un des objectifs du projet européen OPTEL. La tension interfaciale a été mesurée avec un tensiomètre à goutte par analyse de la forme de la goutte de bitume. Nous présentons la précision de cette méthode (en goutte pendante ou posée) et montrons plus particulièrement l'importance de la densité du bitume et du facteur de forme. Afin d'améliorer la précision de cette mesure, un certain nombre de recommandations pratiques sont données. La tension interfaciale mesurée pour différentes concentrations en émulsifiant permet d'obtenir une isotherme d'adsorption dont l'interprétation (au moyen du modèle de Szyskowski-Langmuir) montre l'importance du choix du point correspondant à la Concentration Micellaire Critique (CMC).

DOMAINE : Routes.

ABSTRACT

The interfacial tension between bitumen and soapy water is a decisive parameter for interpreting physico-chemical phenomena at the bitumen/water interface, during the emulsification process in particular. Understanding and predicting the behaviour of the emulsion on the basis of interfacial properties were among the objectives of the European OPTEL project. The interfacial tension was measured using a drop tensiometer by analyzing the shape of the bitumen drop. This paper describes the accuracy of this method (both pendant drop and rising drop) and in particular shows the importance of the density of the bitumen and the shape factor. A number of practical suggestions are made with a view to improving measurement accuracy. Interfacial tension measurements for different emulsifier concentrations have provided an adsorption isotherm. Interpreting this (using the Szyskowski-Langmuir model) shows the importance of selecting the point that corresponds to the Critical Micelle Concentration (CMC).

Introduction

Le bitume est utilisé comme liant dans le domaine routier et comme revêtement protecteur et adhésif dans l'industrie de la construction. Pour éviter sa manipulation et son application à chaud, le monde industriel a progressivement développé les émulsions de bitume, une approche alternative dans laquelle le bitume est dispersé dans l'eau. La performance de ces émulsions peut être évaluée par plusieurs propriétés conventionnelles telles que la viscosité, l'indice de rupture ou bien encore la stabilité au stockage. Toutes ces propriétés dépendent des conditions d'émulsification et de la formulation de l'émulsion (nature et quantité respectives du bitume et de l'émulsifiant). En ce qui concerne les caractéristiques des constituants, il nous a paru particulièrement intéressant de considérer les propriétés interfaciales du système bitume/phase aqueuse.

La compréhension et la prédiction de l'aptitude à la mise en émulsion d'une combinaison bitume/émulsifiant donnée, en relation avec les propriétés interfaciales, ont été un des objectifs du projet européen OPTEL (BE-1516) intitulé « Optimisation des émulsions cationiques de bitume à rupture lente pour la construction et la maintenance des chaussées ». Ce projet OPTEL [1] s'inscrivait dans le quatrième programme-cadre BRITE-EURAM III et a été conduit sur une période de plus de trois ans (de juin 1996 à décembre 1999).

La détermination de la tension interfaciale en fonction de la concentration en émulsifiant permet la détermination de ce que l'on appelle communément une « isotherme d'adsorption ». Cette isotherme caractérise et quantifie la capacité d'un émulsifiant à abaisser la tension interfaciale. À l'aide de modèles théoriques, nous pouvons déduire de ces isothermes d'adsorption la concentration maximale de surface ou la surface minimale par tête polaire occupée par une molécule tensioactive sur une goutte de bitume dispersée. En combinant ces paramètres avec la surface volumique spécifique de l'émulsion, nous pouvons alors évaluer la quantité totale d'émulsifiant adsorbée à la surface des gouttes de bitume pendant le processus d'émulsification. Cela explique pourquoi, dans le cadre du projet OPTTEL, nous nous sommes particulièrement intéressés à la mesure de la tension interfaciale.

Il existe dans la littérature plusieurs méthodes d'étude des propriétés interfaciales d'une interface liquide-liquide [2]. Généralement, la tension interfaciale est mesurée soit par la méthode de Wilhelmy [3], soit, plus récemment, par la méthode de l'anneau de Du Noüy [4]. Cependant, ces deux méthodes sont pratiquées la plupart du temps à température ambiante et nécessitent la dilution du bitume dans un solvant. Cela a bien sûr pour conséquence de modifier l'équilibre colloïdal du bitume.

La méthode de la goutte tournante [5] est aussi difficilement adaptable pour des gouttes de bitume à haute température. Finalement, dans le cadre du projet OPTTEL, nous avons préféré utiliser une autre approche qui consiste à analyser la forme d'une goutte de bitume pure placée dans une solution aqueuse. Cette méthode est certainement l'une des plus souples pour la détermination des tensions interfaciales et de surface de systèmes liquide-liquide. De plus, c'est sans doute la seule méthode appropriée pour des liquides très visqueux tels que le bitume car elle peut être appliquée à haute température (par exemple, à 90 °C). Dans le cas du bitume, il devient alors possible de travailler à des températures proches de celles obtenues lors de la mise en émulsion et de ne plus avoir recours à un solvant, ce qui permet d'éliminer de possibles artefacts. L'instrument qui a servi pour l'étude est le tensiomètre à goutte DTA 300 de IT Concept.

Nous présentons les fondements théoriques de la méthode et en évaluons la précision. L'objectif de cette étude est de formuler des recommandations pratiques et de mettre en lumière certaines particularités propres aux combinaisons bitume/émulsifiant utilisées dans l'industrie routière. Enfin, l'impact de la précision de la mesure sur l'interprétation des isothermes d'adsorption est évalué au moyen du modèle de Szyszkowski-Langmuir.

Théorie

Détermination de la tension interfaciale à partir de l'analyse de la forme de la goutte

Bien que le calcul théorique de la tension interfaciale à partir d'un profil de goutte symétrique soit connu [6, 7], nous allons présenter les grandes lignes de cette théorie pour une goutte pendante.

La forme de la goutte résulte des interactions entre la tension interfaciale et les forces de gravité. En effet, la tension interfaciale tend à donner une forme sphérique à la goutte, alors que la gravité tend plutôt à l'allonger. La goutte prend alors la forme d'une poire (cas de la goutte pendante) ou une forme aplatie (cas de la goutte posée). La figure 1 montre un profil de goutte typique ainsi que le système de coordonnées qui sera repris dans les calculs ci-dessous. L'équation de Laplace-Young (1a) exprime la relation de proportionnalité entre la différence de pression ΔP , entre une phase 1 et une phase 2, résultant de la courbure de surface et la courbure moyenne, le coefficient de proportionnalité étant égal à la tension interfaciale γ .

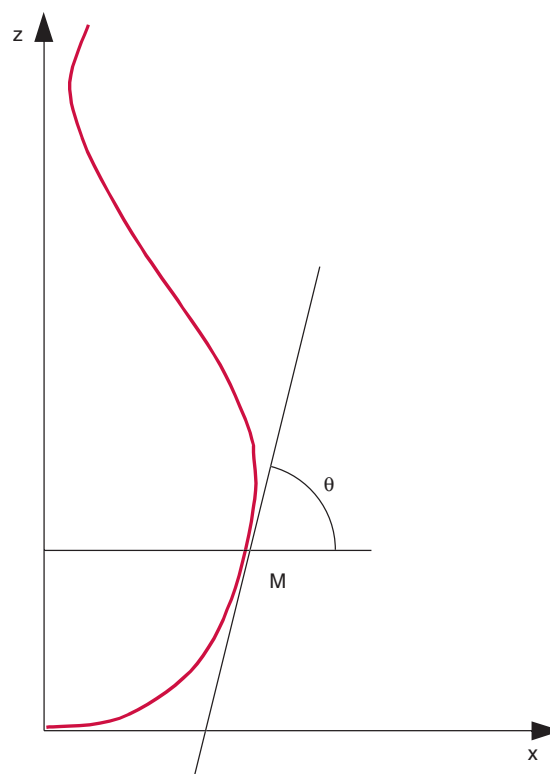


Fig. 1 - Représentation d'un profil de goutte où x est la distance à l'axe de la goutte et z la verticale.

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1a)$$

où R_1 et R_2 représentent les deux rayons de courbure de la surface. Au sommet de la goutte (l'apex), les deux rayons sont égaux :

$$\frac{1}{R_1} = \frac{1}{R_2} = \frac{1}{R_{\text{apex}}} = b$$

Ainsi, à l'apex de la goutte, l'équation (1a) devient (1b) :

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R_{\text{apex}}} = 2b\gamma \quad (1b)$$

Le poids de la goutte est partiellement compensé par la poussée d'Archimède. Pour un volume V de goutte, la force totale résultante de gravité peut s'écrire selon l'équation (2) :

$$F = V(\rho_1 - \rho_2)g = V\Delta\rho g \quad (2)$$

ρ_1 et ρ_2 étant les masses volumiques respectives des deux fluides et g l'accélération de la pesanteur.

Le système d'équations décrivant le profil de goutte résulte de l'équilibre des forces de gravité et des forces générées par la tension interfaciale. Dans un système de coordonnées curvilignes ayant pour origine l'apex de la goutte (les coordonnées $x(s)$ et $z(s)$ d'un point M sont exprimées en fonction de la distance s à l'apex de la goutte), on obtient le système d'équations différentielles (3a) :

$$\begin{cases} \frac{dx}{ds} = \cos \theta \\ \frac{dz}{ds} = \sin \theta \\ \frac{d\theta}{ds} = 2b - \frac{\sin \theta}{x} - cz \end{cases} \quad (3a)$$

où c est la constante capillaire (exprimée en mètre carré), définie par l'équation (3b) :

$$c = \frac{g\Delta\rho}{\gamma} \quad (3b)$$

La dernière équation du système (3a) est équivalente à la formule généralement trouvée dans la littérature [8] :

$$\frac{1}{x} \frac{d(x \sin \theta)}{dx} = 2b - cz \quad (3c)$$

Dans la méthodologie de mesure du tensiomètre à goutte, une régression mathématique permet, en faisant varier les paramètres b et c , d'ajuster le profil de goutte observé au modèle théorique de Laplace-Young. Connaissant la différence de masse volumique entre le bitume et la phase aqueuse ($\Delta\rho$), on peut facilement déterminer la valeur de γ d'après l'équation (3b).

Avec les paramètres adimensionnels $X = bx$ et $Z = bz$, on obtient l'expression (4) :

$$\frac{1}{X} \frac{d(X \sin \theta)}{dX} = 2 - \frac{c}{b^2} Z = 2 - \omega Z \quad (4)$$

Ainsi la forme de la goutte dépend seulement du paramètre ω qui est appelé facteur de forme ou « nombre de Bond », qui est un nombre sans dimension :

$$\omega = \frac{c}{b^2} = \frac{g\Delta\rho}{\gamma b^2} = \frac{g\Delta\rho R_{\text{apex}}^2}{\gamma} \quad (5)$$

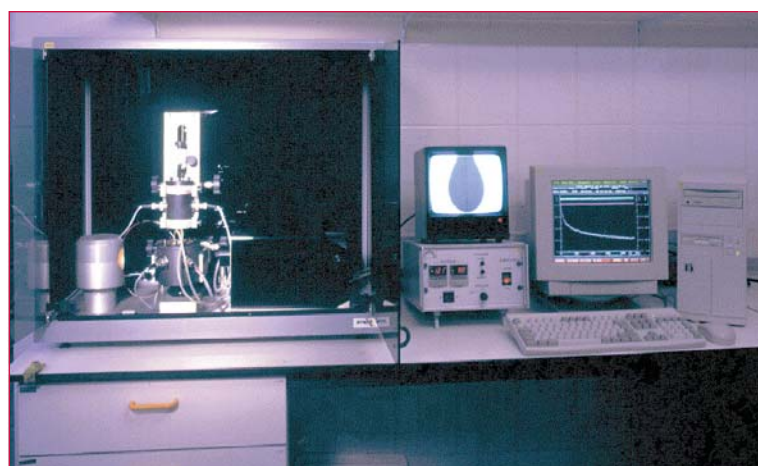
ω est assimilable au rapport des forces de gravité sur la tension interfaciale.

Partie expérimentale

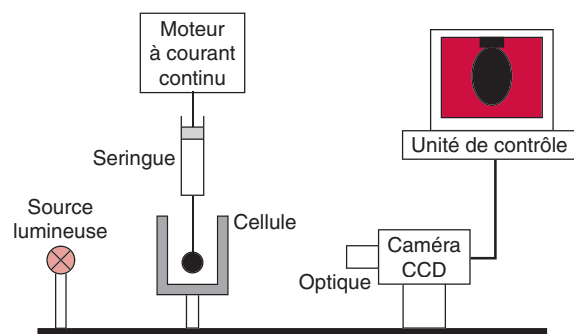
Description de l'appareillage

Le DTA 300 est un tensiomètre à goutte automatique qui a été développé par IT Concept pour des analyses de routine (fig. 2). Il permet la détermination, à hautes températures, de la tension interfaciale entre deux fluides (liquide/liquide ou liquide/gaz) ou même, avec une petite adaptation, entre un liquide et une surface solide. L'instrument de mesure, décrit sur la figure 2b, est composé principalement d'une cellule de mesure et d'une seringue installées dans une enceinte « haute température », d'un système optique, d'une caméra vidéo CCD et d'une unité de contrôle. La cellule optique en verre (25 × 50 × 55 mm) provient de Hellma France. La seringue (Hamilton 2,5 ml avec embout en Téflon) est complétée par une aiguille droite ou une aiguille en forme de U, toutes deux en acier. L'enceinte « haute température » (400 W pour la cellule et 130 W pour la seringue) peut atteindre 150 °C. La température est contrôlée avec une sonde à thermocouple et un régulateur électronique (contrôle PID). On peut rajouter une sonde Pt 100 afin de contrôler la température dans la cellule. Les principaux composants du système optique sont la source lumineuse (lampe halogène 10 W/12 V) et une lentille de grandissement 0,42. La caméra vidéo CCD est de type blanc/noir (résolution 512² pixels). Enfin, l'unité de contrôle est composée d'un écran vidéo (taille de l'écran : 12,5 cm – connexion électrique 15V/48 V continu) et d'un micro-ordinateur (PC 486-50 MHz).

Fig. 2 - Tensiomètre à goutte



a. Vue générale.



b. Schéma.

Mode opératoire

La procédure de mesure commence par le remplissage de la seringue en verre avec du bitume relativement fluide (température de chauffage correspondant à une viscosité du bitume de l'ordre de 100 mPa.s). La seringue est alors placée dans le bloc seringue et maintenue à une température constante de 120 °C. Une aiguille en acier d'un diamètre extérieur de 2 mm est utilisée pour former les gouttes de bitume. Chaque goutte est délivrée et contrôlée par un moteur à courant continu. La

cellule est préalablement remplie d'eau pure ou d'une solution tensioactive et chauffée à 90 °C (cette température est proche de celle des émulsions à la sortie de l'unité de production). Les solutions d'émulsifiant sont préparées par dilution d'une solution mère concentrée. La gamme de concentration généralement utilisée est comprise entre 10⁻³ et 5 g/l. L'image de la goutte de bitume, plongée dans la phase aqueuse, est numérisée par un dispositif de saisie d'écran [9]. Le contour de la goutte est alors modélisé par résolution de l'équation de Laplace. L'appareil est calibré en mesurant la tension de surface de l'eau pure, qui doit être égale à 72,75 mN/m à 20 °C et 62,60 mN/m pour une interface air/eau à 80 °C, en accord avec la littérature [10].

Précision de la mesure

Nous avons précédemment montré qu'avec la méthode du tensiomètre à goutte le calcul de la tension interfaciale ne nécessite la mesure que de deux paramètres physiques qui sont, d'une part, le facteur de forme ω (ou la constante capillaire c) et, d'autre part, le rayon de courbure à l'apex de la goutte (R_{apex}). L'impact de ces deux paramètres sur le calcul de la tension interfaciale est traduit par l'équation (6) :

$$\gamma = \frac{g\Delta\rho R_{\text{apex}}^2}{\omega} \quad (6)$$

Sachant que l'accélération g est parfaitement connue, l'incertitude relative est donnée par l'équation (7) :

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} + \frac{\Delta\omega}{\omega} + \frac{\Delta(\Delta\rho)}{\Delta\rho} + 2\frac{\Delta R_{\text{apex}}}{R_{\text{apex}}} \quad (7)$$

R_{apex} étant de l'ordre de 3 mm, et la résolution du tensiomètre DTA 300 étant inférieure à 3 μm , on peut en déduire que le rapport $\Delta R_{\text{apex}}/R_{\text{apex}}$ est inférieur à 0,1 %, ce qui est pratiquement négligeable.

Quant à la valeur de $\Delta\omega/\omega$, elle dépend, d'une part, de la modélisation numérique du profil de goutte et, d'autre part, de la résolution spatiale du système. Le pouvoir de résolution étant de l'ordre de 1 à 3 μm , la meilleure répétabilité est obtenue pour des profils de goutte ayant un facteur de forme élevé alors que cette répétabilité diminue pour des facteurs de forme plus faibles. Pour le tensiomètre DTA 300, la valeur limite conseillée de ω est voisine de 0,01. Bien entendu, une valeur

TABLEAU I
Valeurs typique de ω

	Valeurs de ω en relation avec γ , $\Delta\rho$ et le volume de goutte											
$\Delta\rho$ (g/ml)	0,008	0,008	0,01	0,01	0,012	0,012	0,015	0,015	0,018	0,018	0,02	0,02
Vol. de goutte (μl)	60	130	60	130	60	130	60	130	60	130	60	130
R_{apex} (mm)	2,43	3,14	2,43	3,14	2,43	3,14	2,43	3,14	2,43	3,14	2,43	3,14
γ (mN/m)												
55	0,008	0,014	0,011	0,018	0,013	0,021	0,016	0,026	0,019	0,032	0,021	0,035
50	0,009	0,016	0,012	0,019	0,014	0,023	0,017	0,029	0,021	0,035	0,023	0,039
45	0,010	0,017	0,013	0,022	0,015	0,026	0,019	0,032	0,023	0,039	0,026	0,043
40	0,012	0,019	0,014	0,024	0,017	0,029	0,022	0,036	0,026	0,044	0,029	0,048
35	0,013	0,022	0,017	0,028	0,020	0,033	0,025	0,042	0,030	0,050	0,033	0,055
30	0,015	0,026	0,019	0,032	0,023	0,039	0,029	0,048	0,035	0,058	0,039	0,065
25	0,019	0,031	0,023	0,039	0,028	0,047	0,035	0,058	0,042	0,070	0,046	0,078
20	0,023	0,039	0,029	0,048	0,035	0,058	0,043	0,073	0,052	0,087	0,058	0,097
15	0,031	0,052	0,039	0,065	0,046	0,078	0,058	0,097	0,069	0,116	0,077	0,129
10	0,046	0,078	0,058	0,097	0,069	0,116	0,087	0,145	0,104	0,174	0,116	0,194
5	0,093	0,155	0,116	0,194	0,139	0,233	0,174	0,291	0,208	0,349	0,231	0,388

Remarque : Six bitumes de différents origines sont utilisés

donnée de ω peut correspondre à différentes combinaisons de $\Delta\rho$, R_{apex} et γ . Le tableau I donne des valeurs typiques de ω qui couvrent l'éventail des valeurs mesurées sur différents bitumes utilisés dans le cadre du projet OPTTEL.

Afin d'évaluer $\Delta\omega$ (correspondant aux irrégularités et aux instabilités spatiales de la forme de la goutte), une simulation mathématique, qui consiste à appliquer sur 200 points du contour un « bruit gaussien », a été réalisée. Chacun de ces points a ainsi subi une vibration aléatoire « virtuelle » perpendiculairement au contour, selon une distribution gaussienne ayant une déviation standard allant de 1 à 21 μm . Ces simulations ont conduit aux erreurs relatives sur le nombre de Bond (ou la constante capillaire) reportées dans le tableau II et sur la figure 3 (interpolation numérique en loi de puissance).

TABLEAU II
Valeurs de $\Delta\omega/\omega$

Valeurs de $\Delta\omega/\omega$ (en %) en relation avec ω et le « bruit gaussien »			
« BRUIT GAUSSIEN » (μm)	$\omega = 0,4$	$\omega = 0,1$	$\omega = 0,01$
1	0,08	0,25	2,33
5	0,26	1,72	12,15
9	0,53	2,15	28,56
13	0,67	2,37	27,63
17	1,08	2,69	42,03
21	1,92	5,02	53,72

Il est évidemment intéressant de confronter ces résultats aux mesures réelles. Un exemple est proposé sur la figure 4. Sans parler du temps de stabilisation (paramètre qui sera discuté plus loin), il est important de souligner que la plus grande dispersion est toujours observée dans l'eau pure, donc pour de grandes valeurs de γ et de faibles valeurs de ω . Manifestement, cette dispersion est significativement réduite dès que la tension est abaissée par la présence de l'émulsifiant (augmentation de ω). Tout ceci confirme bien les évolutions de $\Delta\omega/\omega$ suggérées par la figure 3.

L'évaluation de l'erreur relative $\Delta\gamma/\gamma$ à partir des données expérimentales obtenues en l'absence d'émulsifiant a montré qu'elle correspondait approximativement à un « bruit gaussien » d'environ 17 à 21 μm . Il faut cependant souligner que cette erreur est celle d'une mesure isolée. Dans la pratique, l'appareil analyse la forme de la goutte jusqu'à 25 fois par seconde. C'est ce qui conduit à un nombre important de points de mesure dont la dispersion reflète à la fois l'instabilité de forme de la goutte et l'instabilité du calcul (cf. fig. 4). Cependant, ce nombre important de points permet également de « filtrer le bruit » et donc de déterminer une valeur moyenne (celle qui nous intéresse) avec une précision bien meilleure que celle suggérée par l'erreur relative sur une seule mesure.

Pour cette raison, nous pouvons estimer que l'erreur maximale relative $\Delta\omega/\omega$ ne devrait pas être supérieure à celle correspondant à un « bruit gaussien » de 9 micromètres.

Il est évident, d'après la formule (7), que l'incertitude sur la valeur finale γ est largement conditionnée par la précision des mesures de masse volumique, d'autant plus que la différence de masse volumique entre le bitume et la phase aqueuse est faible. C'est pourquoi, dans le cadre du projet OPTTEL, une attention spéciale a été portée à la détermination précise de la masse volumique des solutions

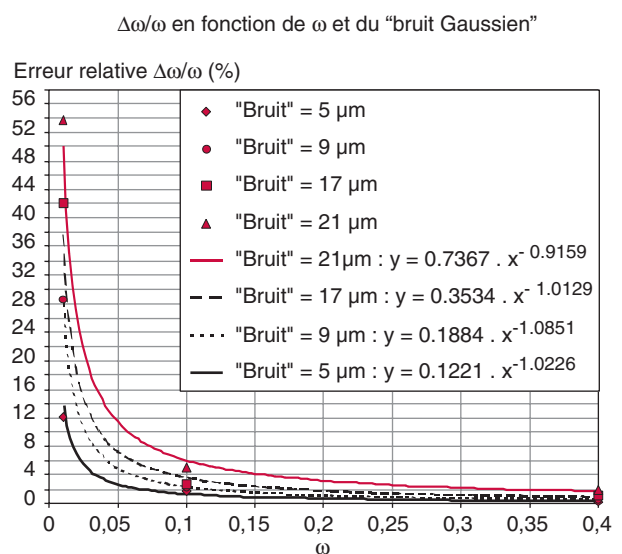


Fig. 3 - Erreur relative sur le facteur de forme en fonction du bruit gaussien.

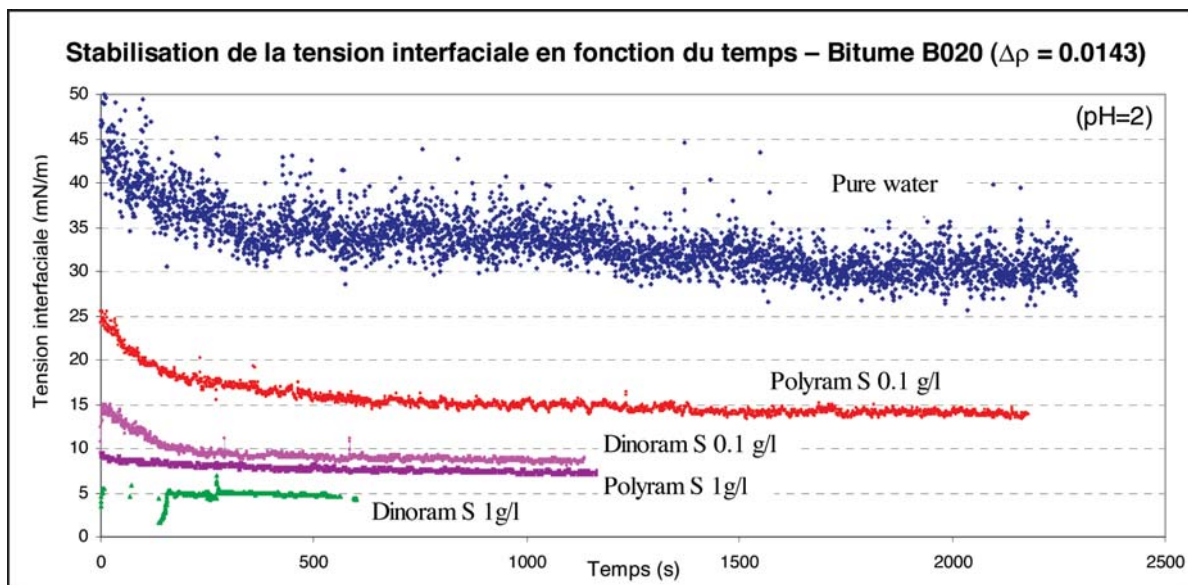


Fig. 4 - Cinétique d'adsorption de différents tensioactifs sur une goutte de bitume.

tensioactives et du bitume à hautes températures (méthode ASTM-D1480 avec des pycnomètres de Bingham). Ce travail [11] a permis d'estimer les erreurs relatives sur la masse volumique :

$$\frac{\Delta\rho_1}{\rho_1} = 5 \cdot 10^{-5}$$

pour la phase aqueuse (application directe de la méthode Bingham) ;

$$\frac{\Delta\rho_2}{\rho_2} = 2 \cdot 10^{-4}$$

pour les liants bitumineux (méthode Bingham modifiée).

Cela nous conduit aux erreurs relatives suivantes sur $\Delta\rho$:

$$\frac{\Delta(\Delta\rho)}{\Delta\rho} = \frac{\Delta\rho_1 + \Delta\rho_2}{\Delta\rho} = \frac{\rho_1 \frac{\Delta\rho_1}{\rho_1} + \rho_2 \frac{\Delta\rho_2}{\rho_2}}{\Delta\rho}$$

À la température de mesure (90 °C), ρ_1 et ρ_2 sont plus petits que 1, d'où :

$$\frac{\Delta(\Delta\rho)}{\Delta\rho} < \frac{\frac{\Delta\rho_1}{\rho_1} + \frac{\Delta\rho_2}{\rho_2}}{\Delta\rho} = \frac{5 \cdot 10^{-5} + 2 \cdot 10^{-4}}{\Delta\rho}$$

Une estimation par excès de l'erreur relative sur la différence des masses volumiques est alors de :

$$\frac{\Delta(\Delta\rho)}{\Delta\rho} = \frac{3 \cdot 10^{-4}}{\Delta\rho}$$

Quelques valeurs numériques sont présentées ci-dessous :

valeur de $\Delta\rho$ (g/ml)	erreur relative sur $\Delta\rho$ (en %)
> 0,008	> 3,8
> 0,010	> 3
> 0,012	> 2,5
> 0,015	> 2
> 0,018	> 1,7
> 0,020	> 1,5.

L'estimation finale de l'erreur relative sur γ est bien sûr la somme de toutes les erreurs relatives évaluées précédemment. Le tableau III donne la somme des erreurs relatives maximales en fonction de γ , $\Delta\rho$ et R_{apex} (ou volume de goutte). Comme nous l'avons vu auparavant, ces valeurs englobent des erreurs relatives sur ω fondées sur un « bruit gaussien » de 9 micromètres.

TABEAU III

Erreur globale relative calculée sur la base de $\Delta\rho$ et des valeurs $\Delta\omega/\omega$ (« bruit gaussien » de 9 μm)

Estimation finale des valeurs de $\Delta\gamma/\gamma$ (%) en relation avec γ , $\Delta\rho$ et le volume de goutte												
$\Delta\rho$ (g/ml)	0,008	0,008	0,01	0,01	0,012	0,012	0,015	0,015	0,018	0,018	0,02	0,02
Vol. de goutte (μl)	60	130	60	130	60	130	60	130	60	130	60	130
R_{apex} (mm)	0,12	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14	0,15	0,15	0,16	0,16	0,17	0,17
γ (mN/m)												
55	37,4	23,0	29,4	18,1	24,2	14,9	19,0	11,7	15,6	9,6	13,9	5,5
45	34,1	21,1	26,8	16,6	22,0	13,7	17,3	10,8	14,2	8,9	12,7	7,9
45	30,8	19,2	24,2	15,1	19,9	12,5	15,7	9,8	12,9	8,1	11,5	7,2
40	27,5	17,4	21,7	13,7	17,8	11,3	14,0	8,9	11,5	7,3	10,3	6,5
35	24,3	15,5	19,2	12,2	15,8	10,1	12,4	7,9	10,2	6,5	9,1	5,9
30	21,2	13,7	16,7	10,8	13,7	8,9	10,8	7,0	8,9	5,8	7,9	5,2
25	18,0	11,9	14,2	9,4	11,7	7,8	9,2	6,1	7,6	9,1	6,8	4,5
20	15,0	10,2	11,8	8,0	9,7	6,6	7,7	5,2	6,3	4,3	5,6	3,9
15	12,0	8,4	9,4	6,7	7,8	5,5	6,1	4,4	5,1	3,6	4,5	3,2
10	9,0	6,8	7,1	5,4	5,9	4,4	4,7	3,5	3,9	2,9	3,5	2,6
5	6,2	5,2	5,0	4,1	4,1	3,4	3,3	2,7	2,7	2,3	2,4	2,0

Isotherme d'adsorption

Ces courbes sont obtenues en reportant la tension interfaciale en fonction de la concentration en émulsifiant (fig. 5). Aux faibles concentrations et jusqu'à la concentration micellaire critique (CMC), la tension interfaciale diminue du fait de la migration à l'interface des espèces tensioactives présentes dans la phase aqueuse. Au-delà de la CMC, l'interface est saturée et les molécules tensioactives commencent à s'assembler dans la solution en formant des micelles. La tension interfaciale devient alors théoriquement constante.

Au-dessous de la CMC, l'isotherme d'adsorption peut être modélisée par l'équation de Szyszkowski-Langmuir (équation 8) :

$$\gamma - \gamma_0 = -RT \Gamma_{\infty} \ln\left(1 + \frac{c_e}{a_L}\right) \quad (8)$$

avec

$$a_L = \frac{k_{\text{des}}}{k_{\text{ads}}}$$

où

- γ est la tension interfaciale, l'indice 0 est relatif à la tension dans l'eau pure,
- Γ_{∞} est la concentration de surface maximale,
- R est la constante des gaz parfaits,
- T est la température,
- et c_e est la concentration en émulsifiant.

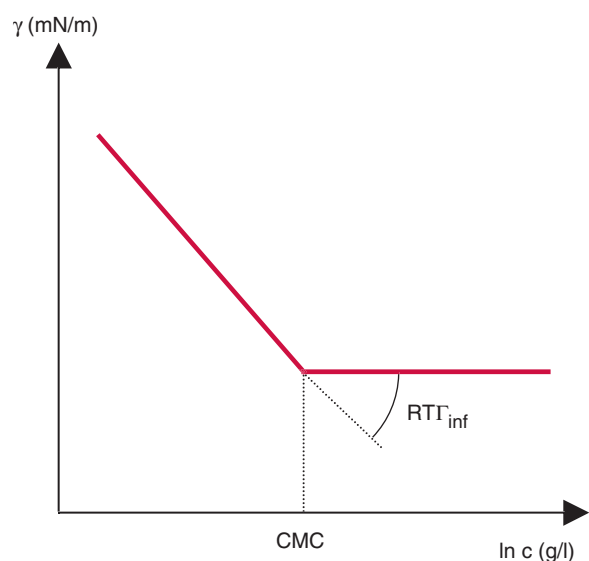


Fig. 5 - Isotherme d'adsorption d'après la théorie de Langmuir.

La constante de Langmuir a_L , déterminée par le calcul, correspond au rapport des constantes de désorption et d'adsorption. Il est à noter que cette constante est différente d'une combinaison bitume/émulsifiant à une autre.

Un autre paramètre peut être déterminé par le modèle de Szyszkowski-Langmuir. En effet, la surface minimale (S) occupée par la tête polaire d'une molécule tensioactive est facilement calculée à partir de la concentration de surface maximale Γ_∞ et du nombre d'Avogadro (cf. équation 9) :

$$S = \frac{1}{6.023\Gamma_\infty} \quad (9)$$

où S est exprimée en \AA^2 et Γ_∞ en mmol/m^2 .

Paramètres opératoires pouvant perturber la mesure

Bien que facile de prime abord, la mesure de la tension interfaciale dans le cas des bitumes peut être affectée par un nombre non négligeable de facteurs « perturbateurs ». Ceux-ci sont énumérés ci-dessous et ont conduit à l'établissement d'un certain nombre de recommandations pratiques.

Qualité de la forme de la goutte

La méthode est fondée sur l'analyse de la forme de la goutte. Il est donc important que la goutte soit la plus régulière et la plus symétrique possible. Les principaux facteurs pouvant affecter la forme de la goutte sont les suivants.

■ **Les vibrations.** Pour limiter les vibrations pendant la mesure, le boîtier renfermant l'appareillage de mesure est muni de patins amortisseurs en caoutchouc et doit être placé sur un support stable.

■ **La verticalité de l'aiguille.** La symétrie de la goutte peut être modifiée si l'aiguille n'est pas rigoureusement verticale. Cette verticalité peut être vérifiée visuellement sur l'écran de contrôle et corrigée.

■ **Les impuretés.** Les fibres provenant de tissus de nettoyage, des bulles d'air, des résidus de bitume (par exemple provenant des gouttes de bitume détachées de l'aiguille) peuvent perturber l'arrière-plan et affecter la qualité de l'analyse d'image. L'inconvénient le plus sérieux est cependant le fait que ces différentes impuretés peuvent se coller à la surface de la goutte de bitume et en modifier considérablement la forme. L'analyse de la goutte est alors parfois rendue impossible. Un autre problème fréquemment rencontré est la contamination de l'extrémité de l'aiguille avec du bitume (mouillage de la paroi extérieure) rendant la goutte souvent non symétrique.

Qualité de la résolution mathématique du profil de la goutte

La résolution mathématique du profil de la goutte ne commence pas directement au point de contact entre la goutte et l'aiguille mais à une certaine distance sur l'axe z . Cela permet d'éviter les perturbations locales au bout de l'aiguille. D'un autre côté, la « ligne de base » ne doit pas être trop proche de la ligne équatoriale de la goutte, ce qui ne permettrait pas une bonne résolution par manque de points sur le contour. Il existe donc une position optimale qui peut être trouvée par tâtonnement en se fondant sur les informations de qualité d'ajustement (affichage des résidus) fournies par le logiciel du DTA 300.

Contrôle d'échantillon

Même si l'analyse de la forme de la goutte est établie sous des conditions optimales, le résultat peut néanmoins être affecté par des artefacts non connus de l'utilisateur.

■ **La contamination avec des agents tensioactifs.** Différents agents tensioactifs, tels que des traces de doigts, présents sur toute partie de l'appareillage susceptible d'entrer en contact avec la phase aqueuse, peuvent sensiblement influencer la mesure de la tension interfaciale, particulièrement aux concentrations en émulsifiant faibles ou nulles. Il est donc fortement recommandé de manipuler avec des gants.

■ **Évaporation.** La mesure de la tension interfaciale du bitume est réalisée à haute température (proche du point d'ébullition de l'eau) à différentes concentrations en émulsifiant. Lorsque cette

mesure nécessite un temps relativement long, un problème d'évaporation partielle de l'eau peut survenir. Cela induit alors une concentration excessive en émulsifiant de la phase aqueuse, d'où un biais sur la valeur de la tension interfaciale en fonction de la température. Ce problème peut être résolu par l'application d'un couvercle en téflon sur la cellule de mesure. Dans le cadre d'OPTEL, nous avons utilisé un couvercle ayant les deux particularités suivantes :

- une ouverture suffisante pour le passage de l'aiguille droite (configuration goutte pendante) ou en forme de U (configuration goutte posée) (fig. 6). Il faut également pouvoir enlever brièvement et facilement le couvercle pour faciliter le positionnement de l'aiguille en début d'essai. Une forme géométrique pratique est une fente rectangulaire allant jusqu'au centre du couvercle. Une fois l'aiguille correctement positionnée, le reste de l'ouverture peut à son tour être recouvert par un dispositif complémentaire ;
- à l'intérieur du couvercle en téflon circule de l'eau froide afin de condenser la vapeur d'eau retombant alors dans la cuvette.

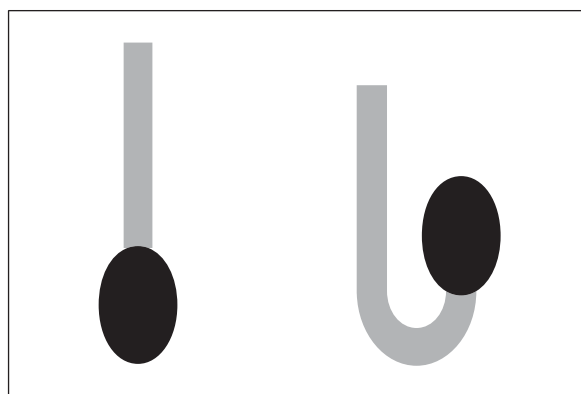


Fig. 6 - Configurations d'une goutte de bitume.

Le problème de l'évaporation de l'eau peut aussi être minimisé en optimisant les procédures opératoires. Par exemple, une approche possible pour la détermination d'une d'isotherme d'adsorption pourrait être de commencer la mesure dans l'eau pure puis d'ajouter successivement de petites quantités d'une solution concentrée en émulsifiant. Cette procédure permet de ne pas changer de cellule mais maintient la phase aqueuse à haute température pendant plusieurs heures. Cela favorise donc fortement le phénomène d'évaporation et conduit à une incertitude plus ou moins grande sur la concentration réelle en émulsifiant. La procédure que nous préconisons, et que nous avons adoptée dans le cadre du projet OPTEL, consiste à préparer une nouvelle solution tensioactive pour chaque mesure. Cela engendre un travail plus important mais permet d'obtenir des résultats plus fiables.

Problèmes de mesure spécifiques aux liants bitumineux

Outre les paramètres opératoires mentionnés précédemment, la mesure de la tension interfaciale des liants bitumineux peut également être affectée par d'autres facteurs spécifiques à ces produits.

Configuration de la goutte

La densité des bitumes étant souvent très proche de celle de l'eau, elle peut avoir un effet important sur la précision de la mesure comme nous l'avons vu plus haut. La différence de masse volumique entre le bitume et la phase aqueuse ($\Delta\rho$) peut cependant aussi conditionner d'autres paramètres opératoires tels que le choix de la configuration de la goutte.

La mesure peut en effet être effectuée de deux façons (cf. fig. 6) :

- méthode de la goutte pendante : la goutte est suspendue à l'extrémité de l'aiguille droite (méthode habituellement utilisée lorsque $\Delta\rho > 0$) ;
- méthode de la goutte posée : la goutte est déposée sur l'extrémité de l'aiguille en forme de U (méthode habituellement utilisée lorsque $\Delta\rho < 0$).

La configuration de la goutte est normalement choisie en fonction de $\Delta\rho$ de façon à ce que la différence entre la gravité et la pression hydrostatique tende à détacher la goutte de l'aiguille. Cela permet de minimiser l'effet des impuretés et irrégularités au contact de l'aiguille. Des gouttes trop grosses pourraient cependant se détacher plus facilement de l'aiguille et ainsi polluer le milieu. La densité des liants bitumineux n'étant que légèrement plus grande de celle de la phase aqueuse, les deux configurations peuvent néanmoins être choisies. Dans un premier temps, nous avons adopté la méthode de la goutte posée car une masse volumique plus importante semblait conduire à une goutte plus stable. De plus, cette méthode permettait de retirer plus facilement la goutte de bitume (à l'aide d'une pipette) sans enlever l'aiguille de la solution. Ces avantages potentiels n'ont cepen-

dant pas été confirmés lors de la réalisation d'importantes séries de mesures. Même avec une aiguille en forme de U, il s'est avéré difficile d'enlever une goutte de bitume sans polluer la solution. De plus, la configuration de la goutte posée requiert une taille de goutte plus importante (pour garantir une déformation de la goutte sous son propre poids), ce qui s'est révélé être difficile et délicat à obtenir, d'où une perte de temps. Pour toutes ces raisons, nous avons finalement opté pour la configuration de la goutte pendante.

D'un point de vue théorique, si la goutte est bien symétrique et seulement assujettie aux forces de gravité et aux forces interfaciales, la tension mesurée ne devrait pas dépendre du type de configuration choisi. Une étude a cependant montré qu'il pouvait y avoir des différences entre les deux types de configuration, plus particulièrement dans le domaine des grandes valeurs de tension interfaciale. La figure 7 présente les isothermes d'adsorption obtenues par les deux méthodes sur un système bitume/émulsifiant particulier. Les plus grandes différences sont obtenues aux faibles concentrations (hautes valeurs de γ) et deviennent négligeables aux fortes concentrations en émulsifiant (faibles valeurs de γ).

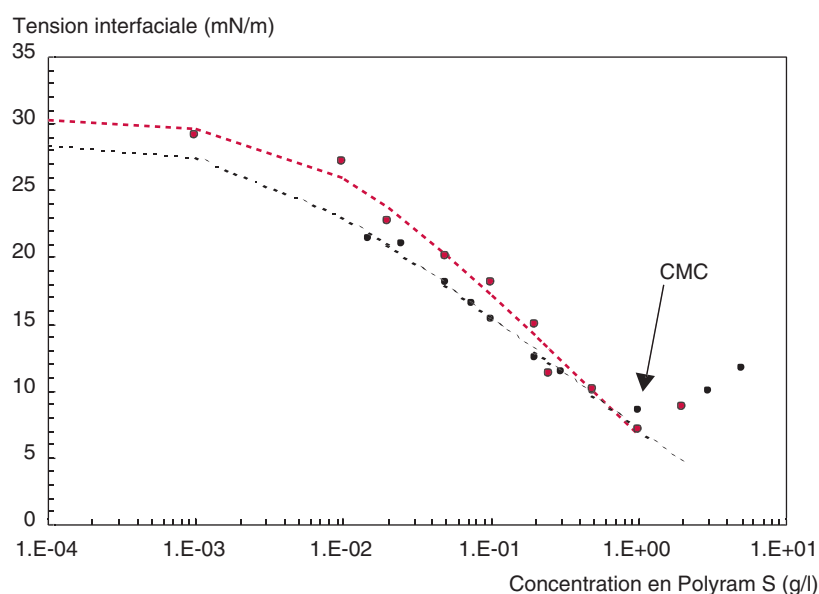


Fig. 7 - Tension interfaciale en fonction de la concentration en Polyram S – méthode « goutte posée » (cercle rouge) et méthode « goutte pendante » (cercle noir) – modélisation des courbes avec l'équation de Szyszkowski-Langmuir (pointillé).

Temps de stabilisation

Une goutte de bitume fraîchement formée nécessite un certain temps de stabilisation. Ce temps devrait normalement être court, mais des mesures effectuées avec les deux configurations ont montré que, pour certains bitumes, on obtient très difficilement une valeur réellement stable (temps de stabilisation pouvant aller de 15 min à 1 h 30). Cela est plus particulièrement le cas lorsque la tension interfaciale est mesurée en présence d'eau pure (détermination de γ_0). Ce phénomène est supposé provenir de la migration plus ou moins rapide vers l'interface d'espèces tensioactives du bitume qui font ainsi diminuer la tension interfaciale. Cela a été également observé avec la méthode de l'anneau de Du Noüy [4]. La figure 4 illustre l'évolution de la tension de surface en fonction du temps pour un bitume vénézuélien utilisé dans le projet OPTTEL (pénétration de 192 dixièmes de mm à 25 °C). En présence d'eau pure, plus de 1 800 s (soit 30 min) sont nécessaires pour avoir une tension stable. Ce temps est cependant considérablement réduit en présence d'émulsifiant (polyamine ou diamine). Plus la tension interfaciale finale est faible et plus le temps de stabilisation est court.

Le temps de stabilisation pouvant varier considérablement selon la nature et la concentration de l'émulsifiant, il doit être rigoureusement défini et contrôlé de façon à pouvoir comparer des isothermes d'adsorption entre elles. Pour cela, une procédure pratique consiste à s'assurer de l'obtention d'un plateau dans tous les cas. Il faut alors définir un critère permettant de stopper la mesure lors-

que ce plateau est atteint. Un tel critère pourrait, par exemple, être la pente $\Delta\gamma/\Delta t$ de la courbe donnant la tension interfaciale en fonction du temps. Nous préconisons le critère suivant :

$$\frac{\Delta\gamma}{\Delta t} \leq 10^{-4} \text{N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{pendant au moins 10 min !}$$

Comme la figure 4 l'illustre bien, la courbe de la tension interfaciale en fonction du temps, en tant que telle, peut donner des informations extrêmement intéressantes et utiles. Un modèle mathématique adéquat ou toute autre description judicieuse de cette courbe pourrait ainsi apporter une amélioration supplémentaire à l'exploitation des mesures avec le tensiomètre à goutte.

Détermination de la CMC (concentration micellaire critique)

Avec les systèmes bitume/émulsifiant classiquement utilisés dans le domaine routier, il a souvent été observé [12] qu'après l'obtention d'un minimum, la tension interfaciale tend à remonter en fonction de la concentration en émulsifiant (*cf.* fig. 7). Les émulsifiants industriels sont souvent des mélanges de molécules avec différentes longueurs de chaînes alkyles et des impuretés. Dans un premier temps, les molécules tensioactives (notamment celles de faible masse moléculaire) s'adsorbent préférentiellement à l'interface en abaissant la tension interfaciale. Lorsque des micelles se forment en solution, certaines de ces molécules deviennent solubles au cœur de ces micelles et se désorbent de l'interface bitume/eau, ce qui explique la remontée de la tension interfaciale. Ainsi, l'existence d'un minimum de la tension interfaciale en fonction de la concentration pourrait indiquer que l'échantillon tensioactif contient une impureté plus active que l'émulsifiant lui-même. Cela apporte une incertitude sur la détermination exacte de la CMC qui, à son tour, peut affecter significativement l'interprétation des isothermes d'adsorption par le modèle de Von Szyszkowski. Ce point est discuté ci-dessous.

Interprétation des isothermes d'adsorption

Nous avons montré précédemment que l'incertitude relative sur la valeur γ mesurée est plus importante pour des grandes valeurs de γ et pour des faibles valeurs de $\Delta\rho$. Cela a bien sûr un effet sur la précision que l'on peut espérer pour les grandeurs dérivées de la modélisation des isothermes d'adsorption. Plus précisément, on peut s'attendre à :

- une mauvaise précision pour les isothermes correspondant à de grandes valeurs de γ_0 et à de faibles différences de masse volumique $\Delta\rho$;
- une meilleure précision pour les isothermes correspondant à de faibles valeurs de γ_0 et à de grandes différences de masse volumique $\Delta\rho$.

Par ailleurs, l'interprétation peut aussi être affectée par l'incertitude sur les valeurs de concentration en émulsifiant, mais plus particulièrement sur la détection de la CMC, puisqu'au dessus de ce point le modèle de Von Szyszkowski n'est plus applicable. Dans la suite de cet article, nous avons tenté d'évaluer ces erreurs relatives en réalisant un certain nombre de simulations avec deux bitumes « extrêmes » (du point de vue de la tension interfaciale) utilisés dans le projet OPTTEL :

bitume B013 – Dinoram S

- $\Delta\rho$: 0,0218,
- γ_0 : 29 m/N/m ;

bitume B020 + 3 % EVA – Dinoram S

- $\Delta\rho$: 0,0102,
- γ_0 : 57 m/N/m.

Dans les deux cas, nous avons simulé l'effet des erreurs sur les valeurs de γ mesurées dues :

- aux erreurs sur la mesure de $\Delta\rho$. Ces erreurs sont systématiques et s'appliquent à tous les points de l'isotherme d'adsorption ;
- aux erreurs dues à l'ajustement du profil de la goutte ($\Delta\omega/\omega$). Ces erreurs sont indépendantes pour chaque point de mesure et sont aléatoires ;
- au choix du point final correspondant à la CMC. En effet, la détection précise de ce point nécessite un nombre suffisant de points expérimentaux autour de la CMC.

Les simulations ont été menées en considérant les modifications suivantes des isothermes d'adsorption mesurées :

- **M** : résultats mesurés inchangés ;
- **ML** : sous-estimation de $\Delta\rho$ conduisant à une pente plus faible de l'isotherme d'adsorption (faibles valeurs de Γ_∞) ;
- **MH** : surestimation de $\Delta\rho$ conduisant à une pente plus importante de l'isotherme d'adsorption (fortes valeurs de Γ_∞) ;
- **MIN** : pente minimale de l'isotherme d'adsorption. Une nouvelle modification a été apportée aux points de la courbe « ML » en appliquant l'erreur possible $\Delta\omega/\omega$ dérivée du tableau III. Cela a été fait pour minimiser la pente :
 - effet négatif aux grandes valeurs de γ ,
 - effet positif aux faibles valeurs de γ ;
- **MAX** : pente maximale de l'isotherme d'adsorption. Une nouvelle modification a été apportée aux points de la courbe « MH » en appliquant l'erreur possible $\Delta\omega/\omega$ dérivée du tableau III. Cela a été fait pour maximiser la pente :
 - effet positif aux grandes valeurs de γ ,
 - effet négatif aux faibles valeurs de γ ;
- **XMIN** : effet de la valeur CMC. La courbe « MIN » a été utilisée mais le dernier point (valeur de tension minimale) a été affecté au niveau suivant en concentration.

Ces modifications sont reportées dans les tableaux IV et V. Chacune des isothermes d'adsorption a été modélisée par l'équation de Von Szyszkowski, ce qui a conduit aux valeurs de Γ_∞ , de la surface moléculaire et de la constante a_L indiquées dans ces tableaux.

NB : Tous les points de mesure au-delà de la CMC ont été rejetés pour modéliser les courbes (ces valeurs sont soulignées dans les tableaux IV et V).

■ **Le système B013 – Dinoram S** correspond à des conditions favorables pour les liants bitumineux. Dans le tableau IV, les surfaces moléculaires obtenues pour les simulations « MIN » et « MAX » sont respectivement égales à 222 Å² et 198 Å². L'erreur relative est seulement de ± 6 %.

TABLEAU IV
Simulations sur les isothermes d'adsorption – bitume B013

Simulation sur les isothermes d'adsorption en relation avec $\Delta\rho/\rho$, $\Delta\omega/\omega$ et la valeur de la CMC BITUME B013 – DINORAM S $\Delta P = 0,0218$								
Concentration C_e (g/l)	XMIN	MIN =		ML = $M^*(1 - \Delta\rho/\rho)$	M	MH = $M^*(1 + \Delta\rho/\rho)$	MAX =	
	γ (mN/m)	ML*(1 + $\Delta\omega/\omega$)	$\Delta\omega/\omega$ (%)	ML = $M^*(1 - 0,015)$	Mesuré	MH = $M^*(1 + 0,015)$	$\Delta\omega/\omega$ (%)	γ (mN/m)
0	27,4	27,4	-4	28,5	29,0	29,4	+4	30,6
0,025	13,1	13,1	-2	13,3	13,5	13,7	+2	14,0
0,05	10,7	10,7	-1	10,9	11,0	11,2	+1	11,3
0,075	10,1	10,1	0	10,1	10,3	10,4	0	10,4
0,1	9,6	9,6	+1	9,5	9,7	9,8	-1	9,7
0,15	9,4	9,4	+1	9,3	9,5	9,6	-1	9,5
0,2	7,6	7,6	+0,8	7,5	7,6	7,8	-0,8	7,7
0,3	7,6	7,6	+0,8	7,6	7,7	7,8	-0,8	7,8
0,5		5,7	+0,5	5,7	5,8	5,9	-0,5	5,9
1	5,8	5,8	+0,5	5,8	5,9			
Γ_∞ (10 ⁻⁴ mmol/m ²)	6,311	7,481		7,8	7,918	8,037		8,366
Surf. moléculaire (Å²)	263	222		213	210	207		198
a_L (10 ⁻⁵ g/l)	9,53	3,85		3,31	3,31	3,3		2,87

TABLEAU V

Simulations sur les isothermes d'adsorption – bitume B020 + 3 % EVA

Simulations sur les isothermes d'adsorption en relation avec $\Delta\rho/\rho$, $\Delta\omega/\omega$ et la valeur de la CMC Bitume B020 + 3 % EVA – Dinoram S $\Delta\rho = 0,0102$									
Concentration ce (g/l)	XMIN	MIN = ML*(1 + $\Delta\omega/\omega$)		ML = MC*(1 - $\Delta\rho/\rho$) ML = MC*(1 - 0,03)	M <i>Mesuré</i>	MC Mesuré (Corr.)	MH = MC*(1 + $\Delta\rho/\rho$) MH = MC*(1 + 0,03)	MAX = MH*(1 + $\Delta\omega/\omega$)	
	γ (mN/m)	γ (mN/m)	$\Delta\omega/\omega$ (%)	γ (mN/m)	γ (mN/m)	γ (mN/m)	γ (mN/m)	$\Delta\omega/\omega$ (%)	γ (mN/m)
0	47,2	47,2	- 15	55,5	57,2	57,2	58,9	+ 15	67,7
0,025					35,8				
0,05	18,7	18,7	- 5	19,6	20,2	20,2	20,8	+ 5	21,9
0,075	16,2	16,2	- 4,3	16,9	17,5	17,5	18,0	+ 4,3	18,7
0,1	12,5	12,5	- 3	12,9	13,3	13,3	13,7	+ 3	14,1
0,15	11,5	11,5	0	11,5	11,9	11,9	12,2	0	12,2
0,2	11,0	11,0	+ 2,75	10,7	11,0	11,0	11,3	- 2,75	11,0
0,3	8,7	8,7	+ 2	8,5	8,8	8,8	9,0	- 2	8,8
0,5		7,6	+ 1,8	7,4	7,7	7,7	7,9	- 1,8	7,7
1	8,9	8,9	+ 2	8,8	9,0	9,0			
3					9,4	9,4			
Γ_∞ (10 ⁻⁴ mmol/ m ²)	10,694	15,772		17,5	28,285	18,114	18,657		20,561
Surf. moléculaire (Å²)	155	195		94	59	92	89		81
a_L (10 ⁻⁵ g/l)	0,36	9,9		4,54	94,29	4,53	4,53		2,4

Cependant, la détermination de la CMC a un effet nettement plus important. Ceci est illustré par l'exemple « XMIN » qui conduit à une surface moléculaire bien plus grande de 263 Å² ! De plus, les simulations montrent que la constante a_L est plus sensible que Γ_∞ puisque nous obtenons des variations relatives par rapport à la moyenne (« MIN » et « MAX » par rapport à « M ») de plus de 15 %.

■ **Le système B020 + 3 % EVA – Dinoram S** correspond à des conditions peu favorables pour les liants bitumineux. Aux plus faibles concentrations en émulsifiant, une valeur de γ a été trouvée nettement en dehors de l'isotherme. Dans la plupart des cas, de tels points peuvent être facilement détectés et éliminés, par exemple sur la base du coefficient de corrélation obtenu pour la régression (dans le cas de la courbe « M », nous obtenons une valeur R² de seulement de 0,83 alors qu'en enlevant le point, nous obtenons une valeur de 0,93). De plus, le modèle de Von Szyskowski conduit à une faible surface moléculaire (59 Å²) qui ne paraît pas réaliste si l'on considère que la surface moléculaire admise du Dinoram S dans l'air est de 65 Å². Après avoir éliminé le point « aberrant », toutes les simulations ont dès lors été fondées sur une isotherme corrigée « MC ». Dans le tableau V, les surfaces moléculaires obtenues pour les simulations « MIN » et « MAX » sont respectivement 105 Å² et 81 Å². L'erreur relative est cette fois de ± 3 %. À nouveau, nous pouvons noter un effet important du point relatif à la CMC. La simulation « XMIN » conduit à une surface moléculaire de 155 Å², et les variations des valeurs de a_L atteignent un niveau de 60 % !

Conclusion

Cette étude a confirmé que le tensiomètre DTA 300 est un instrument de mesure de la tension interfaciale qui convient parfaitement pour l'étude d'une interface bitume/eau. La précision de la mesure par la méthode de la goutte est principalement dépendante du facteur de forme et de la différence de masse volumique entre le bitume et la phase aqueuse. Quelques recommandations

pratiques doivent cependant être suivies pour améliorer la précision de la mesure. Le choix de la configuration de la goutte est surtout gouverné par la différence de masse volumique entre le bitume et la phase aqueuse. Par ailleurs, il est intéressant de noter que la différence entre la méthode de la goutte pendante et celle de la goutte posée peut être significative dans certains cas.

Bien qu'elles ne soient pas exhaustives, les simulations qui ont été conduites sur des isothermes d'adsorption permettent de formuler différentes conclusions et recommandations :

- une attention spéciale doit être portée à la détermination du dernier point correspondant à la valeur de la CMC car il peut avoir un effet important sur la valeur calculée Γ_{∞} et la surface moléculaire ;
- les incertitudes sur les valeurs de γ mesurées conduisent à une erreur relative sur la surface moléculaire calculée n'excédant pas $\pm 15\%$ dans le pire des cas. Cela suppose bien sûr que toutes les précautions opératoires soient prises et que tous les paramètres d'entrée tels que la masse volumique soient connus avec précision ;
- le rapport désorption sur adsorption (paramètre a_1) est cependant connu avec une moins bonne précision. Cela signifie que ce paramètre doit être manipulé ou interprété avec précaution lorsque l'on compare différents systèmes ou lors d'études de corrélation avec d'autres caractéristiques du bitume ou de l'émulsifiant.

Remerciements. Cette étude a été réalisée dans le cadre du programme européen de recherche BRITE-EURAM 'OPTTEL 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 J.J. Potti, B. Eckmann, M. Bourrel, Y. Brion, J.-C. Fabre, J. Fuente Castilla, C. Le Roux, J. Sachez Polo et C. Such pour leur aimable collaboration dans la préparation de cet article.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] ECKMANN B., POTTI J.J., BOURREL M., VERLHAC P., SUCH C., LEAL-CALDERON F., SANCHEZ POLO J., Technologies à froid – Les enseignements du projet OPTTEL, *Revue Générale des Routes et Aéro-dromes*, **792**, **2001**, pp. 68-76.
- [2] WESER C., *Measurement of interfacial tension and Surface Tension – General review for practical man*, Hamburg Kruss Laboratories, **1980**.
- [3] MOHAMMED R.A., BAILEY A.I., LUCKAM P.F., TAYLOR S.E., Dewatering of crude oil emulsions – Interfacial tension properties of the asphaltic constituents of crude oil, *Colloids and Surfaces A : Physico-chem. Eng. Aspects*, **80**, **1993**, pp. 237-242.
- [4] SIMAILLAUD B., MAZÉ M., BRÛLÉ B., POTTI J.J. (2001), Caractérisation de l'interface bitume/eau par la mesure de la tension interfaciale, *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, **234**, septembre-octobre **2001**, pp. 3-15.
- [5] TAYLOR K., HAWKINS B., *Emulsions in enhanced oil recovery. In emulsions, fundamentals and applications in the petroleum industry*, Schramm L. Washington : The American Chemical Society, **1992**, **285**.
- [6] SONG B., SPRINGER J., Determination of interfacial tension from the profile of a pendant drop using computer-aided image processing, *J. Colloid Interface Sci.*, **184**, **1996**, pp. 64-76.
- [7] BASHFORTH F., ADAMS J.C., *An attempt to test the theories of capillary action*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, **1983**.
- [8] LABOURDENNE S., GAUDRY-ROLLAND N., LETELLIER S., LIN M., CAGNA A., ESPOSITO G., VERGER R., RIVIÈRE C., The oil-drop tensiometer : potential applications for studying the kinetics of (phospho)lipase action, *Chem. Phys. Lipids*, **71**, **1994**, pp. 163-173.
- [9] LENDRESSE Y., MORIZUR M.F., CAGNA A., ESPOSITO G., Les propriétés des bitumes émulsionnables : utilisation d'une nouvelle méthode pour caractériser leurs propriétés interfaciales, *Congrès Eurobitume*, Strasbourg, France, **1996**.
- [10] *Handbook of Chemistry and Physics*, 69th Edition, **1989**.
- [11] VERLHAC P., Mesure de la densité du bitume à hautes températures, *Revue Générale des Routes et Aéro-dromes*, **795**, **2001**.
- [12] MOHAMMED R.A., DI LORENZO M., MARIÑO J., COHEN J., Adsorption isotherms of bitumen/aqueous solutions of Intan-100, *J. Colloid Interface Sci.*, **191**, **1997**, pp 517-520.