

Le système « émulsion-solides divisés siliceux » La rupture physique de l'émulsion

Zahir ZIZI

Docteur Génie civil

Driss OULAHNA

Docteur Génie des procédés

Ali BENHASSAINE

Professeur

Directeur du Laboratoire « Poudres, microstructures, macrostructures, mines et gisements »

École des Mines d'Alès

Alain SAINTON

Directeur technique

Didier BOURDREL

Chef du Laboratoire central

Routière Beugnet

Michel PELON

Routière Beugnet Sud-Ouest

RÉSUMÉ

Pour des raisons économiques et écologiques, l'élaboration d'enrobés à froid est de plus en plus envisagée. L'inconvénient majeur de ces enrobés demeure la maîtrise de la rupture de l'émulsion.

Nous avons donc examiné la rupture d'une émulsion de bitume en utilisant des fines siliceuses (indice de rupture (NF T 66-017)). Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'influence de la surface et de la dimension de ces fines.

L'utilisation d'un procédé de sélection dimensionnelle nous a permis d'obtenir des fractions de fines siliceuses de distributions granulométriques distinctes comprises entre 0 et 80 µm.

L'étude corrélative des essais de rupture en fonction de la surface spécifique - dimension des fines et des essais d'observations microscopiques a mis en évidence deux mécanismes différents de rupture. Cette rupture est directement liée à la surface développée par ces fines. Au-delà d'une certaine valeur « seuil » de la surface, la rupture se produit brutalement.

MOTS CLÉS : 31-52 - Émulsion - Bitume - Rupture (émulsion) - Enrobé froid - Fine (filler) - Siliceux - Surface spécifique - Dimension - Distribution - Essai - Sélection - Granulométrie (granularité).

Introduction

Les enrobés à froid sont réalisés à partir du mélange d'un squelette minéral et d'une émulsion de bitume. Malgré les avantages qu'ils présentent, la maîtrise du temps de rupture de l'émulsion demeure l'inconvénient majeur de ce type de matériau.

De manière schématique, une émulsion bitumineuse est un système hétérogène constitué d'une phase dispersée (globules de bitume) et d'une phase dispersante (phase aqueuse).

On appelle « rupture physique » d'une émulsion bitumineuse au contact d'un minéral, la séparation des phases de l'émulsion, l'hétérofloculation des globules de bitume et l'expulsion de l'eau, sans occasionner de réaction de « type chimique ». Cette rupture est étroitement influencée par la surface spécifique développée par les particules fines [1], [2] : plus forte est la proportion de fines, plus rapide est la rupture, l'adsorption de tensioactifs et d'eau dépendant de la surface spécifique. Toutefois, les mécanismes de rupture restent peu connus.

Une étude dans laquelle on procède à une variation progressive de la surface spécifique de fines chimiquement non réactives (ou neutres vis-à-vis de l'émulsion) pour permettre de déterminer son influence sur l'évolution de la rupture pourrait répondre à cette interrogation.

L'indice de rupture

Pour caractériser la rupture d'une émulsion de bitume, on a souvent recours à l'IREC [3]. Cet essai, qui utilise des fines siliceuses de distribution granulométrique donnée (tableau I), n'intègre pas complètement les paramètres surface et dimension de ces fines. Afin d'examiner de plus près l'influence de ces paramètres sur la rupture, des fines siliceuses ont été fractionnées en plusieurs tranches granulométriques inférieures à 80 microns.

TABLEAU I
Caractéristiques granulométriques des fines
(NF T 66-017)

Refus sur tamis de 100 μm	1 à 5 %
80 μm	5 à 10 %
63 μm	15 à 25 %
50 μm	10 à 20 %
40 μm	25 à 35 %
Passant à 40 μm	17 à 30 %

La maîtrise de la dimension et de la surface de la fraction fine

Les fines utilisées sont de nature siliceuse et proviennent d'un gisement naturel (Bédoin, Vaucluse). Pour obtenir des fractions granulométriques distinctes comprises entre 0 et 80 μm , nous avons eu recours au procédé de sélection pneumatique dimensionnelle selon le principe de fluidisation. Ce procédé dépasse largement les autres techniques tel que le tamisage, vu les très petites dimensions requises [4], [5].

Fractionnement (ou sélection pneumatique dimensionnelle ou séparation pneumatique dimensionnelle)

Le fractionnement consiste à obtenir, à partir d'une distribution granulométrique de fines étalée et mal définie, deux (ou plusieurs) courbes plus resserrées, d'allure gaussienne, centrées chacune sur son diamètre médian (fig. 1). La frontière correspond à une dimension appelée diamètre de coupure d_c . Pour ce faire, nous avons utilisé le micro-sélecteur 50 ATP [5]. Les principaux paramètres qui permettent d'ajuster la coupure (d_c) sont :

- la vitesse de la turbine de sélection,
- le débit d'air (pression d'aspiration),
- le débit d'alimentation (vitesse d'alimentation).

On obtient :

- une fraction grossière refusée par le sélecteur et évacuée vers le compartiment des grosses particules (sous-verse) ;

— une fraction de fines, dont la dimension est inférieure au diamètre de coupure d_c (limite de séparation), évacuée par aspiration et récupérée par cyclonage (sur-verse du cyclone).

L'analyse systématique par granulométrie laser (granulomètre LS130) des produits obtenus (sous-verse et sur-verse) a permis de mesurer leurs dimensions et leurs surfaces spécifiques (ou aires massiques) (tableau II).

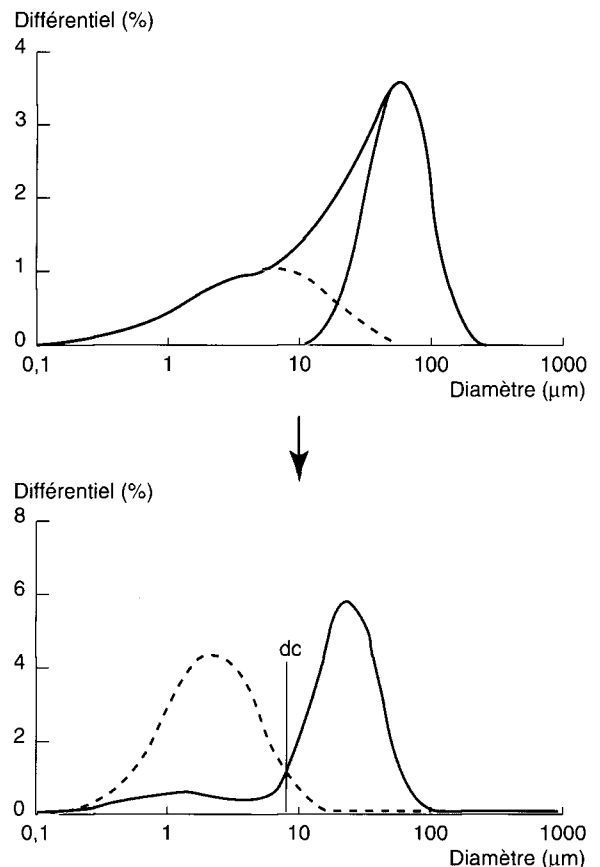


Fig. 1 - Illustration du fractionnement.

TABLEAU II
Caractéristiques dimensionnelles des produits
obtenus après sélection

N°	d_{50} visé (μm)	d_{50} obtenu (μm)	Surface spécifique S (cm^2/g) (*)
FS1	2	2,2	14 570
FS2	10	12,5	8 060
FS3	20	21,1	4 020
FS4	30	30,5	2 760
FS5	50	52	1 480
FS6	75	74,5	1 050
FS7	90	91	920

(*) ou aire massique, calculée par le granulomètre.

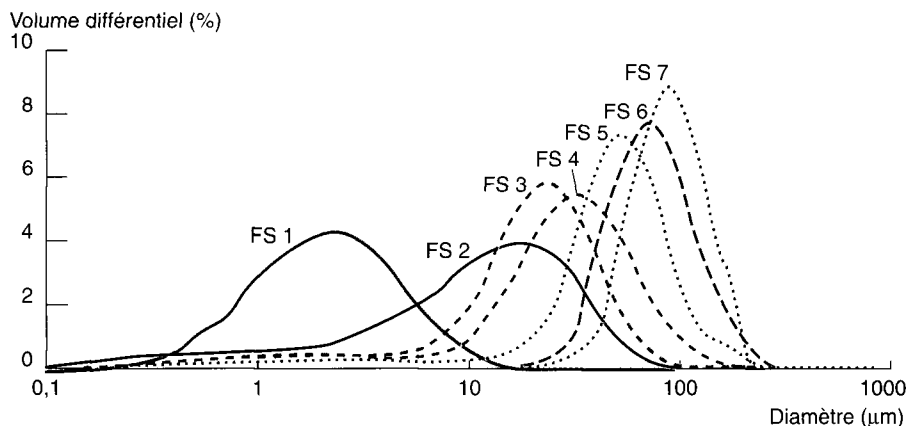


Fig. 2 - En volume différentiel.

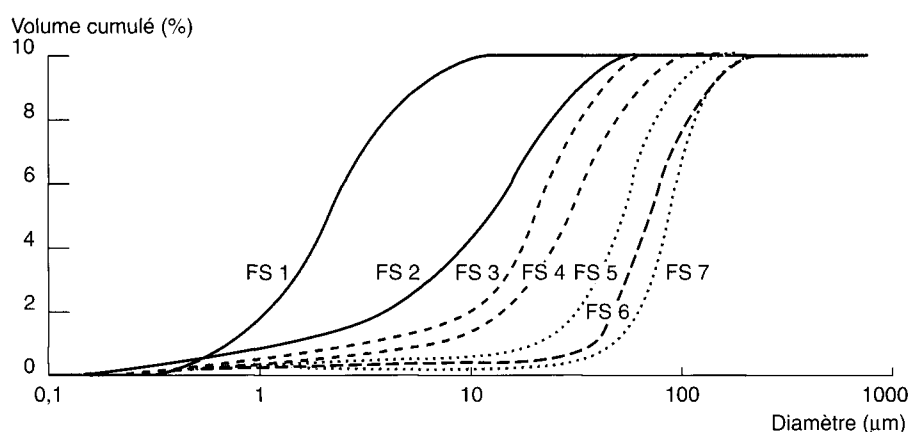


Fig. 3 - En volume cumulé.

Distributions granulométriques des fractions siliceuses obtenues par le procédé de sélection dimensionnelle.

Les distributions granulométriques en différentiel et en cumulé des différentes fractions siliceuses sont reportées sur les figures 2 et 3. Sur la figure 2, on note que ces distributions présentent chacune une seule population d'allure gaussienne, ce qui permet de relier la surface et la dimension par la relation $S = k/d$ (k : constante) et de confondre ces deux notions. Par ailleurs, l'analyse minéralogique par diffraction des rayons X de toutes les fractions siliceuses révèle essentiellement la présence de quartz. Leur concentration en SiO_2 , déterminée par fluorescence X (perle), est proche de 99 %. De même la densité absolue mesurée au pycnomètre à hélium est quasi constante pour toutes les tranches analysées, indépendamment de la dimension. Elle est en moyenne voisine de 2,65.

Indice de rupture

Nous avons effectué des essais de détermination de l'indice de rupture sur quatre émulsions différentes de fabrication industrielle (tableau III) en utilisant chaque tranche de fines siliceuses obtenue par la sélection dimensionnelle (de FS1 à FS7). Chaque essai a été effectué trois fois.

TABLEAU III
Quelques caractéristiques des émulsions utilisées

Type d'émulsion	% bitume	pH	d_{50} (μm)
Em1	60	7 à 8	7,6
Em2	60	7 à 8	8 - 9
Em3	60	2 à 2,5	8 - 9
Em4	60	4 à 5	8 - 9

Les observations microscopiques : les frottis

Un frottis est une préparation consistant à déposer en couche mince, sur un support (type lame de verre), une substance pour permettre des observations microscopiques (à la loupe binoculaire) après une éventuelle coloration et fixation de la préparation. Cette technique s'est avérée être un bon moyen d'observation, à l'échelle du grain et en direct, de ce qui se produit lorsqu'on met en contact une émulsion et des fines minérales.

Pour chacune des fractions de fines siliceuses, des observations microscopiques ont été effectuées.

Mode de préparation

Une goutte d'émulsion préalablement diluée est prélevée à l'aide d'une micropipette puis étalée sur une lame de verre. Les fines sont ensuite déposées sur la goutte à l'aide d'une spatule, de préférence en un seul endroit afin de mieux focaliser l'observation (fig. 4). Les différents états de rupture sont photographiés à l'aide d'un appareil photographique relié au microscope.

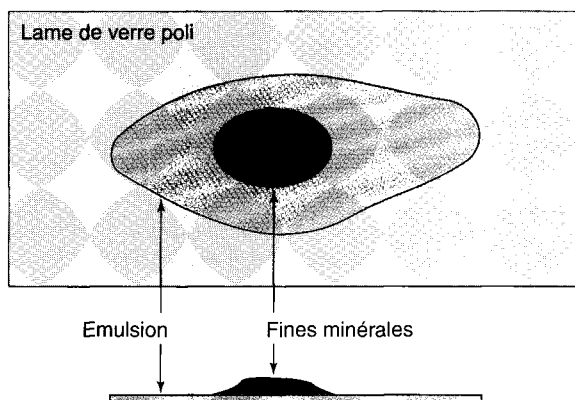


Fig. 4 - Préparation du « frottis ».

La rupture physique de l'émulsion et les propriétés dimensionnelles

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV. Si on porte l'indice de rupture en fonction de la surface spécifique S des fines, on obtient une évolution qui semble être décrite par une relation du type α/x (fig. 5). Cette relation indique que l'indice de rupture décroît inversement à la surface et tend à se stabiliser pour des valeurs élevées de S . Cette évolution est identique pour les quatre émulsions utilisées, par conséquent elle est indépendante de la nature de l'émulsion et relève uniquement des caractéristiques géométriques des fines introduites.

TABLEAU IV
Indices de rupture des différentes émulsions étudiées

N° Silice	$d_{50}(\mu\text{m})$	S (cm^2/g)	Type d'émulsion			
			Em1	Em2	Em3	Em4
FS1	2,2	14 570	41	24	40	45
FS2	12	8 060	73	35	74	68
FS3	20	4 020	98	88	125	113
FS4	30	2 760	134	96	-	128
FS5	52	1 480	150	113	166	158
FS6	75	1 050	176	-	-	-
FS7	91	920	198	170	204	195

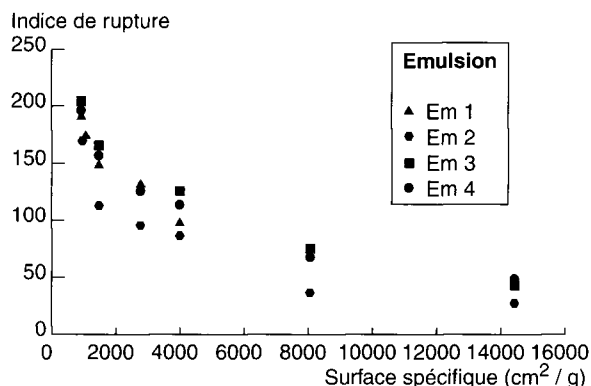


Fig. 5 - Relation : Indice de Rupture - Surface Spécifique des fines.

Quant à l'expression de l'indice de rupture en fonction de la dimension des fines (fig. 6), la variation obtenue est quasi linéaire, résultat attendu vu la relation reliant la surface et la dimension des fines.

Ces évolutions montrent surtout que la rupture d'une émulsion met en jeu des processus dépendant beaucoup plus de la surface spécifique des particules minérales que de la nature de l'émulsion utilisée.

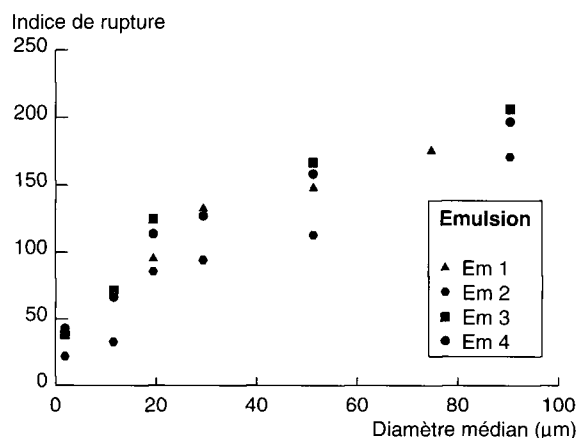


Fig. 6 - Évolution de l'indice de rupture en fonction de la dimension des fines.

Observations microscopiques de la rupture

Sur la figure 7, correspondant au mélange émulsion - fines FS5 ($d_{50} = 52 \mu\text{m}$), on peut observer une diffusion interparticulaire du bitume qui se répartit de manière homogène. La rupture se produit au contact de chaque grain : c'est une « bonne rupture » suivie d'un bon enrobage.

Il est également intéressant d'observer sur les figures 8 et 9 [rupture respectivement en présence des fines FS4 ($30 \mu\text{m}$) et FS3 ($20 \mu\text{m}$)] la diffusion progressive du bitume vers le « centre des fines » (de couleur blanche) déposées sur la lame de verre. Par ailleurs, on peut voir sur cette lame quelques traces de globules de bitume coagulés et entourés de films minces et brillants.



Fig. 7 -
Rupture émulsion - silice
(fraction FS5,
 $d_{50} = 52 \mu\text{m}$).

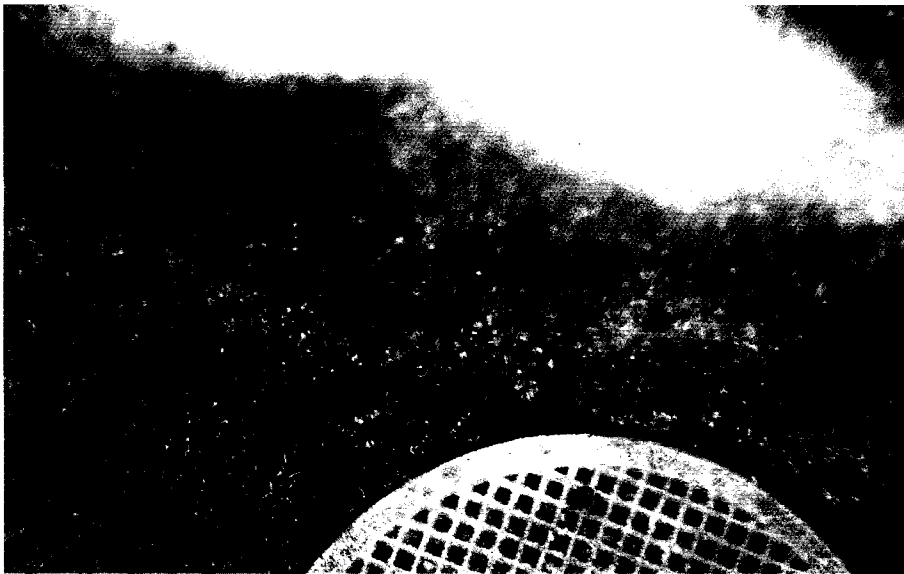


Fig. 8 -
Rupture émulsion - silice
(fraction FS4,
 $d_{50} = 30 \mu\text{m}$).

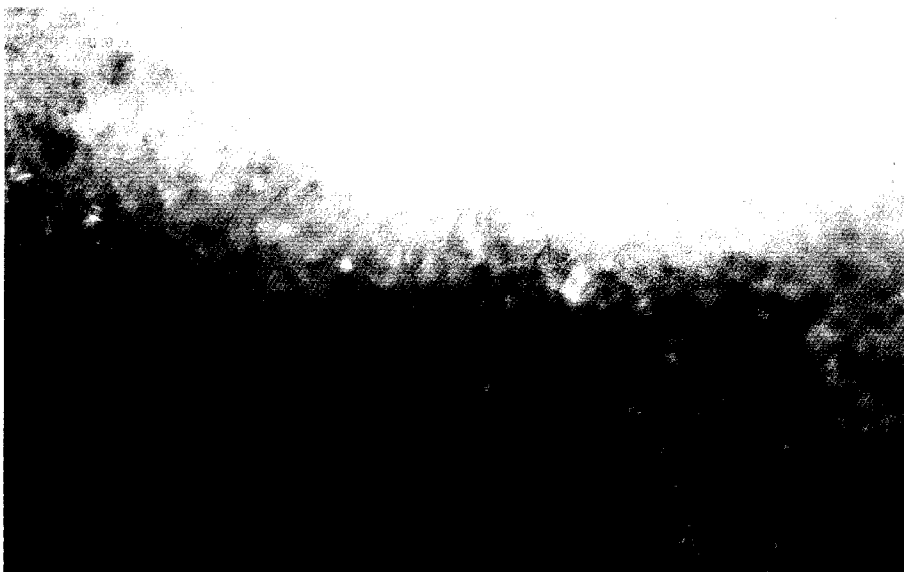


Fig. 9 -
Rupture émulsion - silice
(fraction FS3,
 $d_{50} = 20 \mu\text{m}$).

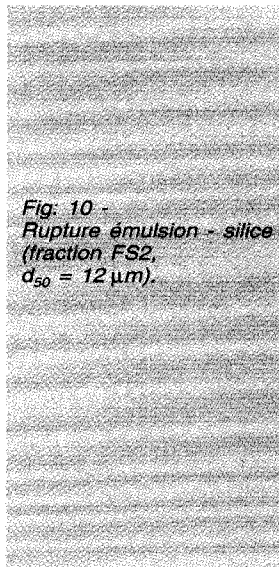


Fig. 10 -
Rupture émulsion - silice
(fraction FS2,
 $d_{50} = 12 \mu\text{m}$).

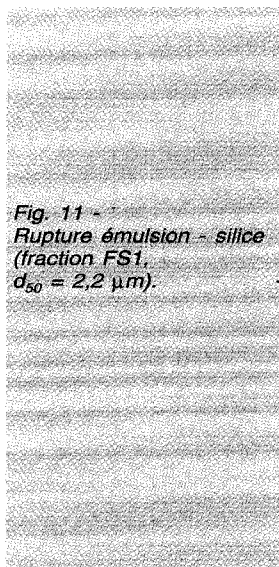
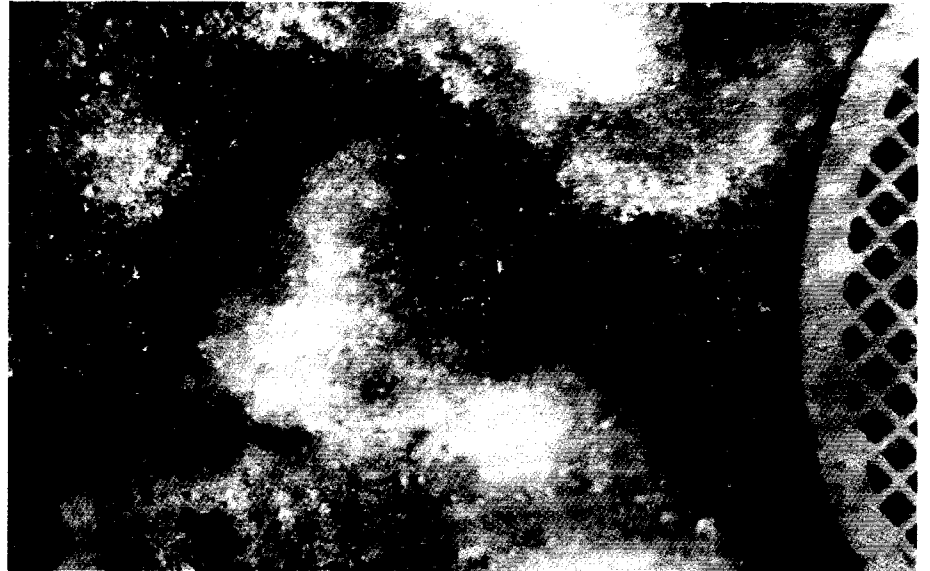
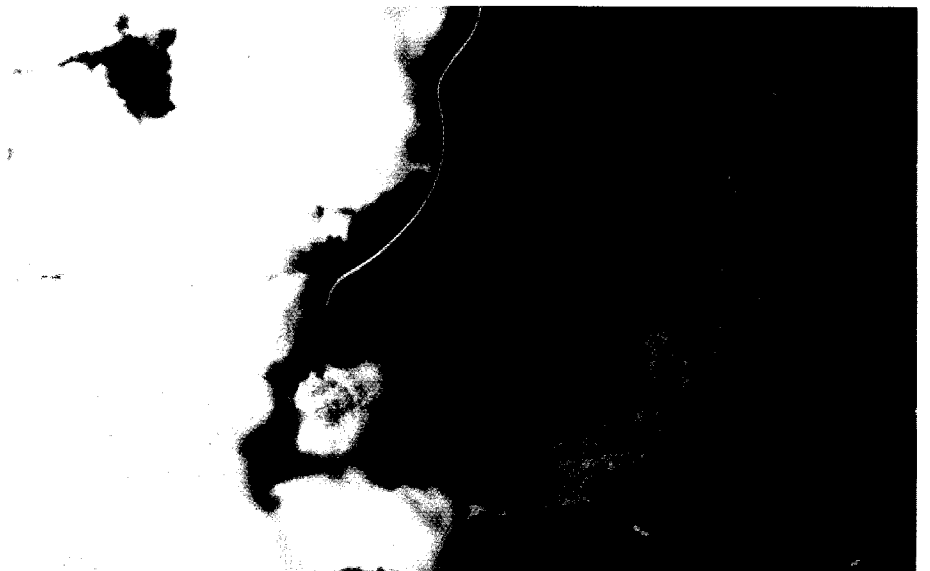


Fig. 11 -
Rupture émulsion - silice
(fraction FS1,
 $d_{50} = 2,2 \mu\text{m}$).



Sur la figure 10 [rupture sur les fines FS2 (12 μm)], on observe une très légère imprégnation du bitume dans les amas de fines, mais c'est surtout sur les contours de ces amas que les globules se concentrent pour se coaguler.

Sur la figure 11 [rupture sur les fines FS1 (2,2 μm)], se distinguent clairement trois phases :
— une phase de couleur blanche correspondant à un agglomérat de fines siliceuses regorgé d'eau ;
— une phase épaisse de couleur noire (ou frange noire) représentant des globules de bitume coagulés qui enrobent l'agglomérat. L'épaisseur moyenne de cette frange (ou de l'enrobage), compte tenu de l'échelle, mesure approximativement 0,3 mm, ce qui est considérable ;
— une phase où l'on peut observer des taches éparses de bitume coagulé sur la lame de verre.

À la frontière des deux premières phases, on note également l'existence d'un film mince brillant entourant les fines. Ce film correspond au

reflet de la lumière sur le bitume « noir et brillant » après rupture de l'émulsion, comme on le constate légèrement sur la figure 8.

À l'échelle microscopique, le processus se déroule ainsi : véhiculés par la phase aqueuse, les globules se concentrent autour des amas de fines. On note la séparation de l'eau et des globules de bitume et la création d'une frange noire aux abords de ces fines. Cette frange s'épaissit au fur et à mesure du processus de rupture (coalescence et coagulation). La rupture est instantanée et la cinétique est d'autant plus rapide que les fines ont une grande surface spécifique (faible dimension).

Deux domaines de rupture

Les observations microscopiques de la rupture de l'émulsion permettent de décomposer la relation en α/x (fig. 5) en deux droites de pentes différentes décrivant chacune un mécanisme de rupture différent.

La figure 12 reprend le cas particulier de l'émulsion Em1 où on peut donc dégager deux domaines linéaires de pentes différentes. Dans ces deux domaines notés [AB] et [BC], la rupture semble se produire selon deux mécanismes différents. La frontière se situe vers 4 000 cm²/g, ce qui correspond à une dimension d'environ 20 μm.

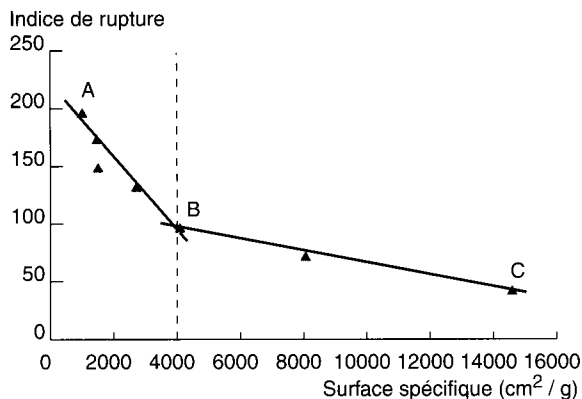


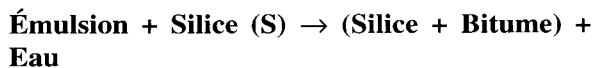
Fig. 12 - Évolution de l'indice de Rupture en fonction de la surface spécifique (Cas de l'émulsion Em1).

Le premier domaine de rupture [AB]

Dans ce domaine, l'indice de rupture varie graduellement et son évolution semble être contrôlée par une variation progressive de la surface des fines. La durée nécessaire à l'exécution de l'essai, c'est-à-dire à la formation du caillot, s'accourcit à mesure que l'on s'approche de la borne B qui correspond à une dimension d'environ 20 μm.

Les fines ont une dimension « suffisamment élevée », par conséquent les interactions de type électrostatique entre les particules sont faibles de sorte que ces fines ne s'agglomèrent pas [6]. Une fois mises en contact avec l'émulsion, elles sont facilement enrobées de façon individuelle par les globules de bitume qui se séparent de la phase aqueuse. Il y a formation de petits agglomérats fines - bitume fermés et inaccessibles (fig. 13).

La figure 14 schématise l'étape finale du processus de rupture observé pour les fractions fines ci-dessus. Le mécanisme d'hétéroflocculation du bitume sur la surface des particules fines peut alors être décrit par la relation :



avec :

S : surface spécifique des fines.

Le premier domaine de rupture [AB] est caractérisé par l'enrobage des fines et l'expulsion de l'eau : c'est une rupture contrôlée.

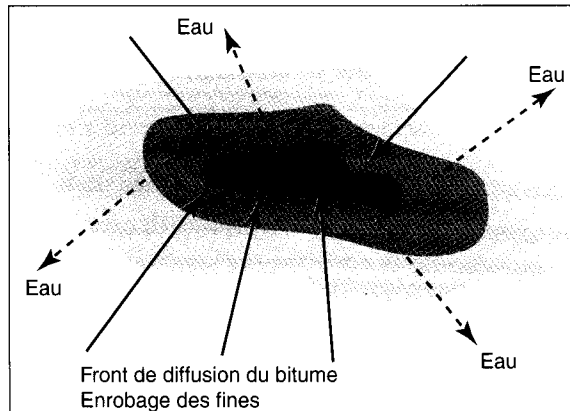


Fig. 13 - Rupture de l'émulsion et diffusion du bitume.

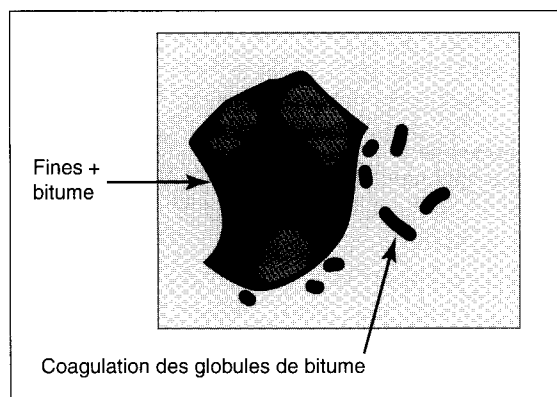


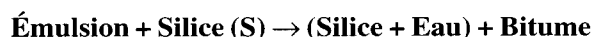
Fig. 14 - Observation sur une lame de verre de l'étape finale de la rupture (Cas [AB]).

Le second domaine de rupture [BC]

Dans la partie BC au contraire (fig. 12), la rupture a lieu très rapidement si l'on juge la vitesse d'obtention du caillot.

Dans le domaine [BC] au contraire, les particules minérales ont une surface spécifique très élevée et s'agglomèrent sous l'effet d'une activité de surface élevée (forte attraction électrostatique entre les particules) [6]. En présence de l'émulsion, ces agglomérats de fines se transforment en une sorte « d'éponge » absorbant la phase aqueuse mais pas les globules de bitume. Il y a formation de gros agglomérats fines - bitume ouverts et accessibles (fig. 15).

Le processus de rupture est dans ce cas lié à une coalescence et coagulation des globules de bitume suite au déficit en eau. Le mécanisme peut s'écrire (fig. 16) :



Le second domaine de rupture [BC] est caractérisé par l'absorption de l'eau par les fines : c'est une rupture rapide et incontrôlée.

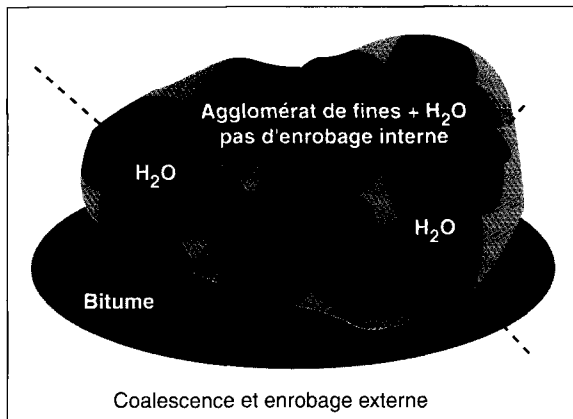


Fig. 15 - Rupture de l'émulsion et absorption d'eau.

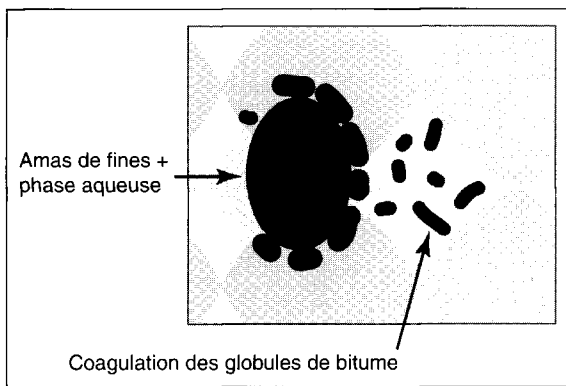


Fig. 16 - Observation sur une lame de verre de l'étape finale de la rupture (Cas [BC]).

Conclusion

Le contrôle de la « rupture physique » d'une émulsion bitumineuse s'avère possible par addition de fines minérales, inactives chimiquement, de surface et de dimension maîtrisées. En exprimant l'évolution de l'indice de rupture en fonction de la surface spécifique, nous avons mis en évidence deux mécanismes de rupture différents et l'existence d'une valeur « seuil » de la surface au-delà de laquelle la rupture se produit brutalement. Cette valeur « seuil » correspond pour le cas des fines siliceuses à une dimension d'environ 20 μm .

Par ailleurs, la technique du frottis a permis de montrer le déroulement local du processus de rupture avec ou sans dispersion du bitume. Cette dispersion est fonction de la dimension (surface) des fines utilisées. Cette technique a aussi permis de corréler les observations microscopiques aux résultats obtenus par l'indice de rupture.

Il est intéressant d'étendre ce travail à l'étude de l'influence d'autres fines naturelles dont on aura bien caractérisé la surface, les compositions minéralogiques et chimiques, la porosité éventuelle. C'est le cas par exemple des fines calcaires généralement utilisées comme ajout dans les enrobés, mais dont on ignore souvent la distribution granulométrique.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] GIGER J., RAMOND G., AJOUR A.-M. (1977), *Aspects chimiques de la formulation des émulsions de bitume*, Congrès mondial de l'Association internationale du Slurry Seal (ISSA), 14-16 fév., Madrid.
- [2] RAMOND G. (1974), Propriétés générales des émulsions de bitume, *Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées - Spécial W*.
- [3] Norme T66-017 (1983), *Détermination de l'indice de rupture d'une émulsion cationique*, déc.
- [4] MINOUX M.-A. (1994), *Cendres volantes et microcendres : procédé d'obtention, conséquences physiques et chimiques sur le système microcendres-ciments-eau*, Thèse INSA Toulouse.
- [5] ZIZI Z. (1996), *Le système bitume - eau - solides minéraux, comportement physique et chimique, conséquences sur les propriétés mécaniques des enrobés*, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II.
- [6] ADAMSON A.W. (1982), *Physical Chemistry of Surfaces, 4th Edition*, A Wiley-Interscience Publication, 664 pages.

ABSTRACT

The « emulsion - fine siliceous solids » system. The physical breaking of the emulsion

Z. ZIZI - D. OULAHNA - A. BENHASSAINE - A. SAINTON - M. PELON

For both economic and environmental reasons, the use of cold-laid asphalt is considered increasingly often. The principal disadvantage of this type of material remains the control of the breaking of the emulsion.

We have therefore investigated the breaking of a bitumen emulsion by using siliceous fines (breaking index NF T 66-017)). We were particularly interested in the effect of the surface area and the dimension of these fines.

By using dimensional selection we obtained siliceous fines fractions with distinct particle size distributions ranging between 0 and 80 μm .

The correlative study of breaking tests according to the specific surface area and the dimension of the fines and tests involving microscopic observation has revealed the existence of two distinct breaking mechanisms. Breaking is directly linked to the total surface area of the fines and occurs suddenly once the surface area exceeds a "threshold" value.