

Granulométrie des émulsions de bitume

Florence GUIMBERTEAU
Ingénieur ENSCPB

Fernando LEAL CALDERON
Professeur des universités

Centre de recherche Paul Pascal
Centre national de la recherche scientifique (Pessac)

Introduction

La connaissance de la taille des particules ainsi que de leur distribution granulométrique est un critère essentiel pour la maîtrise des propriétés des émulsions de bitume lors de leur utilisation. Il est en effet connu que les caractéristiques granulométriques des gouttelettes ont une grande influence sur des propriétés d'usage comme la viscosité de l'émulsion ou encore la cinétique de déstabilisation. On peut classer les techniques de mesure de la granularité en deux grandes familles : les techniques directes et les techniques indirectes. Le principe des techniques directes repose, d'une part, sur la prise au microscope (optique ou électronique) d'images multiples d'un échantillon d'émulsion diluée et, d'autre part, sur le traitement informatique de ces images. Ces techniques, bien que simples dans leur principe, sont longues à mettre en œuvre car un nombre important d'images est requis pour obtenir une statistique suffisante. Les techniques indirectes exploitent un signal physique émis par une population importante d'objets. Pour être exploitable, la grandeur physique mesurée doit présenter une forte sensibilité vis-à-vis du diamètre des objets dispersés. Ces techniques sont dites indirectes car la distribution granulométrique est obtenue via un modèle théorique ou en comparant le signal avec celui d'un échantillon « modèle » ou d'un étalon.

Parmi ces techniques, on peut citer le compteur à variation d'impédance (compteur Coulter) où des particules traversent un orifice sous l'action d'une différence de potentiel entre deux électrodes. Quand une particule traverse l'orifice, l'impédance augmente et génère un signal proportionnel au volume de la particule. Ainsi, le volume et le nombre de particules peuvent être déterminés. De même, la technique de diffusion statique de la lumière est une technique indirecte dans laquelle une émulsion est éclairée par un faisceau laser. Chaque particule réémet une partie du rayonnement dans toutes les directions de l'espace et ce phénomène est sensible au volume des particules [1] et [2].

RÉSUMÉ

La distribution granulométrique d'une émulsion est un paramètre important qui influence en particulier les propriétés rhéologiques de l'émulsion ainsi que la vitesse de rupture sur la chaussée. La diffraction laser est une technique indirecte permettant de mesurer la distribution granulométrique d'une dispersion colloïdale via un modèle ou une théorie. Dans cet article, nous testons et comparons deux théories utilisées dans la plupart des granulomètres commerciaux : les théories de Mie et de Fraunhofer. Notre étude s'appuie sur l'utilisation d'échantillons de granulométrie contrôlée.

MOTS CLÉS : 31 - Émulsion - Bitume - Granulométrie (granularité) - Diffraction - Laser - Mesure - Distribution - Diffusion - Colloïde - Lumière - Théorie de Mie - Théorie de Fraunhofer.

Les appareils commerciaux fondés sur le principe de diffusion statique de la lumière mesurent la variation angulaire du signal diffusé par une dispersion colloïdale. Le lien entre le signal mesuré et la répartition granulométrique est une « boîte noire » plus ou moins compliquée. La boîte noire la plus générale, et qui s'applique sans restriction au niveau de la taille des objets dispersés, est la théorie de Mie. Cette théorie utilise et résout de façon rigoureuse les équations qui prédisent le champ électromagnétique autour d'une sphère homogène, lorsqu'elle est irradiée par une onde électromagnétique incidente de longueur d'onde et de polarisations connues. L'utilisation de la théorie de Mie nécessite de connaître les constantes optiques du milieu à analyser. Certains granulomètres commerciaux exploitent également des théories plus simples, pour lesquelles il n'est pas nécessaire de connaître les constantes optiques du milieu mais qui possèdent un domaine de validité limité. En particulier, le modèle de Fraunhofer repose sur une approximation qui, en toute rigueur, limite son application à des systèmes dont la taille des particules est supérieure à environ 10 micromètres.

Dans l'étude présentée dans cet article, nous comparons les théories de Mie et de Fraunhofer à l'aide de trois émulsions de bitume « modèles » préalablement triées, de manière à être quasiment monodisperses. La taille d'une émulsion monodisperse étant contrôlée de manière indépendante par microscopie optique ou par diffusion dynamique de la lumière, on peut tester la validité des informations données par le granulomètre.

Dans un premier temps, les constantes optiques de ces systèmes seront déterminées précisément afin d'introduire les paramètres adéquats dans le calcul selon la théorie de Mie, puis on comparera les résultats issus des théories de Mie et de Fraunhofer à l'aide d'un granulomètre commercial (Mastersizer S (Malvern)) et cela pour trois types d'échantillons :

- des systèmes quasi-monodisperses ;
- un système polydispersé de composition connue préparé à partir d'émulsions quasi-monodisperses ;
- une émulsion de bitume industrielle polydispersée.

Diffusion de la lumière et granulométrie laser

Lorsqu'un élément de matière est soumis à un rayonnement lumineux, certains rayons ne subissent pas d'interaction avec le matériau et peuvent ainsi traverser la matière « sans la voir ». D'autres rayons peuvent être absorbés ; il y a alors disparition du photon produisant une excitation de la

matière. Enfin, il y aura diffusion du rayonnement. Dans ce cas, une molécule répond au champ électromagnétique par une oscillation de sa densité électronique. Elle constitue donc un petit dipôle oscillant qui rayonne dans tout l'espace un champ électromagnétique diffusé [1] et [2]. Pour un ensemble de tels dipôles, une partie de la lumière est diffusée dans des directions différentes de la direction de propagation de l'onde incidente.

L'intensité $I(t)$ du signal reçu par le détecteur à un instant t donné est la superposition des signaux émis par toutes les particules contenues dans le volume diffusant et dépend de la position de celles-ci. Les particules étant en perpétuel mouvement sous l'effet de l'agitation thermique, leur position est en constante évolution et l'intensité recueillie sur le détecteur fluctue dans le temps avec une période caractéristique : l'intensité diffusée I prend à deux instants donnés t et $t + \tau$ deux valeurs différentes. Lorsque τ est petit comparé au temps caractéristique des fluctuations de I , $I(t + \tau)$ est voisin de $I(t)$. Lorsque τ augmente, l'écart entre les valeurs de $I(t)$ et de $I(t + \tau)$ s'accroît. En conséquence, on peut considérer que $I(t + \tau)$ est corrélé à $I(t)$ lorsque τ est faible, et que la corrélation s'atténue lorsque τ devient grand. Ces corrélations peuvent être évaluées à l'aide de la fonction d'autocorrélation de I définie par :

$$(C) \tau = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t) I(t + \tau) dt$$

où T représente la durée de l'observation [3]. La période caractéristique des fluctuations d'intensité dépend de la taille des particules et de la viscosité du solvant. Pour une viscosité donnée, plus les particules sont petites et plus leur mouvement brownien est rapide. Les fluctuations d'intensité qui en résultent auront donc une période caractéristique faible, ce qui signifie que la fonction d'autocorrélation $C(\tau)$ va décroître rapidement. Au contraire, si les particules sont grandes, l'intensité diffusée va varier lentement et la corrélation va persister pendant un temps important. Dans la technique dite de diffusion dynamique ou spectroscopie de corrélation, on mesure la fonction d'autocorrélation d'une dispersion colloïdale et différents traitements mathématiques de cette fonction permettent d'obtenir le diamètre moyen ainsi que la répartition granulométrique de l'échantillon. Cette technique est limitée dans son application aux particules qui possèdent un mouvement brownien appréciable par rapport au crépage ou à la sédimentation (typiquement, les particules de diamètre inférieur au micromètre).

Dans la technique dite de diffusion statique, on mesure l'intensité moyenne diffusée, c'est-à-dire que l'on intègre le signal diffusé $I(t)$ sur une échelle de temps suffisamment grande devant la

période caractéristique des fluctuations. La valeur moyenne de l'intensité diffusée est donnée par :

$$\langle I \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t) dt$$

Cette grandeur est une moyenne statistique du signal diffusé sur un nombre infini de configurations et, à ce titre, elle ne contient plus aucune information sur la dynamique du système. Cependant, tout comme la fonction d'autocorrélation, la valeur moyenne de l'intensité diffusée est influencée par la taille et la forme des objets diffusants. Dans un montage classique de diffusion statique, l'échantillon placé dans une cellule optique est soumis au rayonnement monochromatique d'un laser. Des cellules de détection sont disposées à différents angles par rapport à la direction du faisceau incident (fig. 1). Chaque particule diffuse alors la lumière et engendre un diagramme de diffusion (variation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle) caractéristique de sa taille. Les échantillons étant généralement très dilués, les particules dispersées se comportent comme des émetteurs incohérents, de sorte que la diffusion totale est la somme des contributions de chaque particule. Les appareils commerciaux sont généralement dotés d'une optique de Fourier, c'est-à-dire d'une lentille qui permet de focaliser la lumière diffusée par différentes particules à un angle θ donné en un même point du détecteur et cela quelle que soit la position des particules dans l'échantillon (fig. 1). L'image qui en résulte au point focal de la lentille est ensuite analysée de façon à extraire les différentes classes granulométriques, chaque classe ayant un diagramme de diffusion propre.

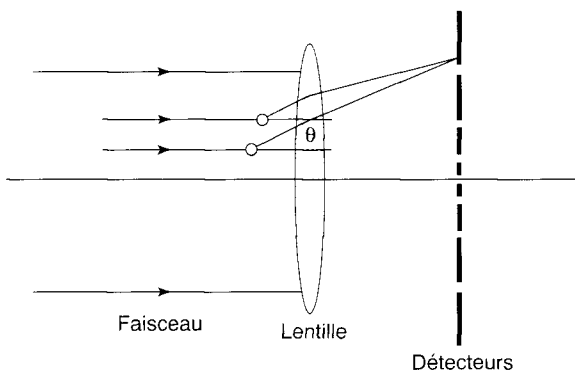


Fig. 1 - Schéma d'un montage de diffusion statique.

Le diagramme de diffusion d'une classe granulométrique donnée est calculé sur la base d'un modèle théorique, le plus souvent la théorie de Mie ou de Fraunhofer. La théorie de Fraunhofer fait l'hypothèse que les particules sont rondes, plates et complètement opaques. De ce fait, cette théorie ne fait pas intervenir les indices de réfraction du bitume et de la phase continue. En réalité, une

partie de la lumière passe à travers les gouttes et s'ajoute à la lumière diffractée autour des gouttes, ce qui génère des pics secondaires aux grands angles dans le diagramme de diffusion. Cet effet est parfaitement prévu par la théorie de Mie. À titre d'illustration, des diagrammes de diffusion sont représentés sur la figure 2. Les pics ont des hauteurs équivalentes, car ils ont été normalisés. Les courbes à plat sur la droite des graphes correspondent aux facteurs multiplicatifs : pour une taille donnée, l'intensité diffusée est obtenue en multipliant les diagrammes de diffusion (à gauche) par le facteur multiplicatif (à droite). Ainsi, dans la théorie de Mie, la particule la plus « efficace » en termes de diffusion se situe autour de $2 \mu\text{m}$; elle diffuse quatre fois plus de lumière qu'une particule de $80 \mu\text{m}$. L'approximation de Fraunhofer fait l'hypothèse que toutes les particules diffractent avec la même efficacité et la courbe de normalisation devrait donc être une ligne droite mais, en fait, il subsiste des facteurs correctifs liés à la géométrie logarithmique du détecteur.

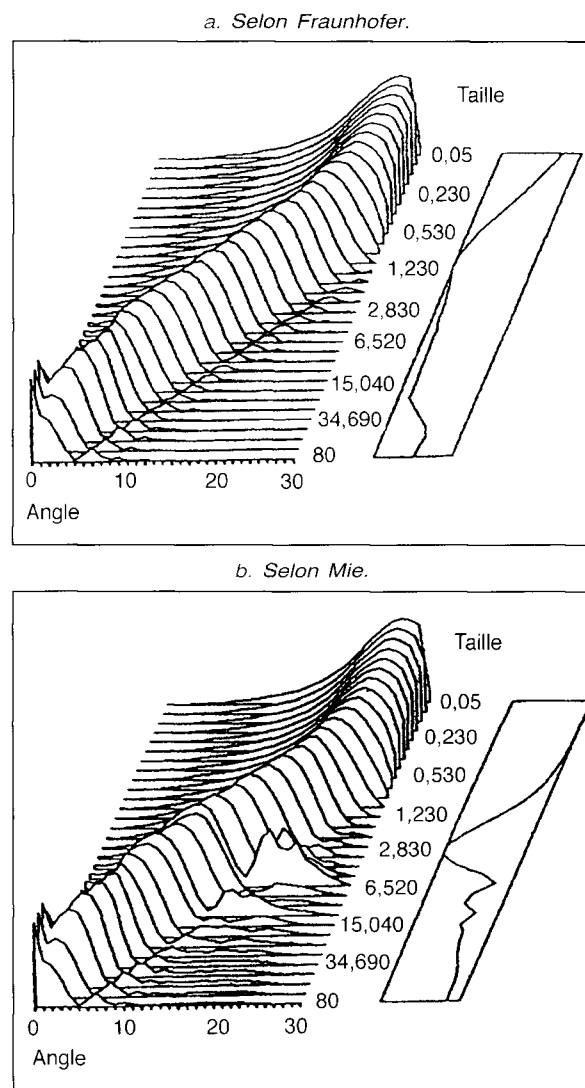


Fig. 2 - Diagrammes de diffusion

Détermination des constantes optiques d'une émulsion de bitume

Les paramètres optiques intervenant dans le calcul de Mie sont les indices de réfraction des phases dispersante et dispersée. La forme générale de l'indice de réfraction complexe d'une substance s'écrit : $m = n + ik$, où n représente le rapport des vitesses de la lumière entre le milieu et le vide et k l'atténuation ou absorption de l'onde par la substance. n et k dépendent *a priori* de la longueur d'onde d'irradiation et doivent donc être mesurés de préférence à la longueur d'onde de travail du granulomètre (dans notre cas, laser Hélium-Néon à 632,8 nanomètres).

La phase continue d'une émulsion de bitume est constituée principalement d'eau, milieu non absorbant tel que : $n_e = 1,33$ et $k_e = 0$.

■ La phase dispersée est constituée de bitume, matériau absorbant dans l'ultraviolet et dans le visible. La partie imaginaire de l'indice complexe n'est donc pas nulle et peut être déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre. On introduit du bitume dans une cellule de très faible épaisseur (de l'ordre de 10 μm) pour obtenir un signal en transmission et on mesure la densité optique D , reliée à la partie complexe du bitume k_b par la relation :

$$D = \frac{4 \pi k_b h}{23 \lambda}$$

où

➤ h est l'épaisseur de l'échantillon de bitume,
 ➤ λ est la longueur d'onde du laser dans le vide (632,8 nanomètres).

■ La mesure directe de la partie réelle de l'indice de réfraction du bitume est délicate en raison du caractère absorbant du bitume. On procède alors à des dilutions dans un solvant tel que le chloroforme et on mesure l'indice de réfraction moyen du mélange. Le mélange chloroforme-bitume étant peu absorbant aux faibles fractions volumiques de bitume, on peut aisément mesurer l'indice de réfraction à l'aide d'un simple réfractomètre d'Abbe. La relation de Lorentz-Lorenz permet d'écrire :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{n_b^2 - 1}{n_b^2 + 2} \Phi + \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} (1 - \Phi)$$

où

➤ n est l'indice réel du mélange chloroforme-bitume,
 ➤ n_s est l'indice réel du chloroforme pur (= 1,446),
 ➤ n_b est l'indice réel du bitume pur à déterminer,
 ➤ Φ est la fraction volumique en bitume.

Cette relation est valable dans tout le domaine de concentration (Φ compris entre 0 et 1). Pour obtenir n_b , il suffit de paramétrer la courbe expérimentale $n = f(\Phi)$ (fig. 3).

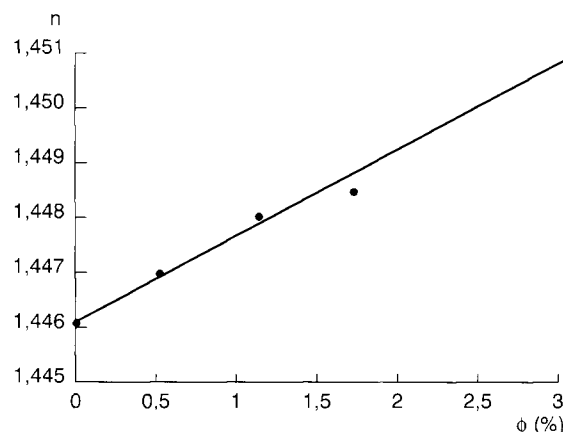


Fig. 3 - Évolution expérimentale de l'indice moyen n du mélange bitume-chloroforme en fonction de la fraction volumique en bitume Φ .

Conformément aux deux expériences précédemment décrites, les indices complexes ont été déterminés pour deux types de bitumes.

Bitume	n	k
I (Exxon 180/220)	$1,63 \pm 0,05$	$0,0020 \pm 0,0005$
II (Nynas 80/100)	$1,62 \pm 0,05$	$0,0054 \pm 0,0005$

Compte tenu de l'incertitude sur les mesure de n_b et k_b , l'influence de ces paramètres devra être examinée avec une attention toute particulière. Ainsi, dans la théorie de Mie, on fera varier n_b entre 1,55 et 1,70 et k_b entre 0 et 0,01.

Préparation d'émulsions calibrées

Les émulsions de bitume sont fabriquées en cisillant le mélange d'eau et de bitume en présence d'un agent de surface (tensioactif). Pour comparer les résultats donnés par les théories de Mie et Fraunhofer, nous avons choisi de travailler avec des systèmes simples et parfaitement définis comme, par exemple, des émulsions quasiment monodisperses. Les émulsions étant très polydisperses dans l'état qui a suivi leur préparation, on procède à un tri par deux méthodes différentes.

■ La première ressemble dans son principe à une cristallisation fractionnée. En répétant les étapes de cristallisation, on peut séparer les différents constituants formant un mélange moléculaire susceptible de cristalliser. Il s'avère que les gouttes d'émulsion peuvent subir le même traitement, sachant que, cette fois, c'est la taille

des gouttes qui est en cause, et non pas la nature chimique comme dans un mélange moléculaire classique [4]. Le tensioactif en excès dans la phase continue se structure en petits amas sphériques appelés micelles et induit une interaction attractive entre les gouttes d'huile. Le mécanisme de cette interaction est relativement intuitif : lorsque deux gouttes d'huile se rapprochent, les micelles sont expulsées de la zone confinée séparant les gouttelettes, qui se trouve ainsi déprimée en termes de pression osmotique micellaire. Ainsi, les deux gouttes tendent à être poussées l'une contre l'autre, et ceci d'autant plus que celles-ci sont grosses ou que les micelles sont nombreuses (fig. 4). Lorsque l'interaction attractive devient plus grande que l'énergie d'agitation thermique, l'émulsion donne l'équivalent d'une transition liquide-solide, à savoir une coexistence entre des gouttes libres et parfaitement dispersées et des agrégats comparables à un solide amorphe. Dans le cas d'une émulsion de bitume, l'huile étant en général plus dense que l'eau, les agrégats auront tendance à sédimenter et seront aisément collectés. Cette interaction étant sensible à la taille des gouttes, on comprend alors comment une méthode de cristallisation fractionnée peut conduire à des émulsions de plus en plus monodisperses. À titre d'exemple, la figure 5 est une image de microscopie optique d'une émulsion monodisperse concentrée, obtenue par ce procédé après six étapes de tri. Le diamètre moyen des gouttes de bitume est d'environ 1 micromètre.

■ La méthode précédente est efficace pour séparer des particules dont le diamètre est inférieur à 2 µm. Au-dessus de 2 µm, l'agitation thermique est insuffisante pour maintenir les particules en suspension et on observe alors une rapide sédimentation. Ce phénomène peut être à son tour exploité pour séparer les tailles car la sédimentation d'une particule est d'autant plus rapide que son diamètre est élevé. Cette technique est cependant peu sélective et, pour obtenir une population de granulométrie resserrée, il est nécessaire de répéter l'opération de décantation à maintes reprises.

Le contrôle de la taille obtenue après séparation est réalisé conjointement par diffusion dynamique de la lumière (corrélateur : séries 7032 Multi-8 MALVERN, pour les émulsions de diamètre inférieur ou égal au micromètre) et par microscopie optique (pour les émulsions de diamètre supérieur à 1 µm). Par la technique de cristallisation fractionnée, deux émulsions quasiment monodisperses centrées sur 0,2 µm et 1 µm ont pu être obtenues. L'émulsion obtenue par décantation contient une population relativement large, de diamètre moyen 23 micromètres.

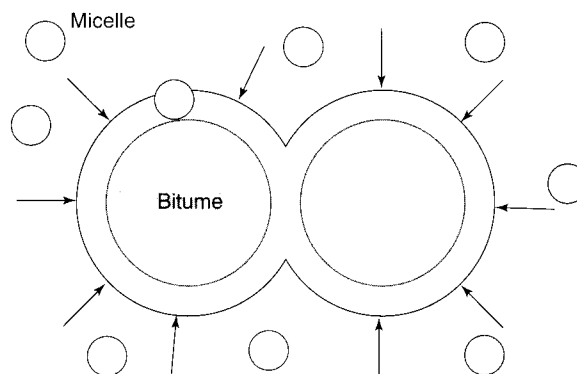


Fig. 4 - Schéma de principe de l'interaction de déplétion.

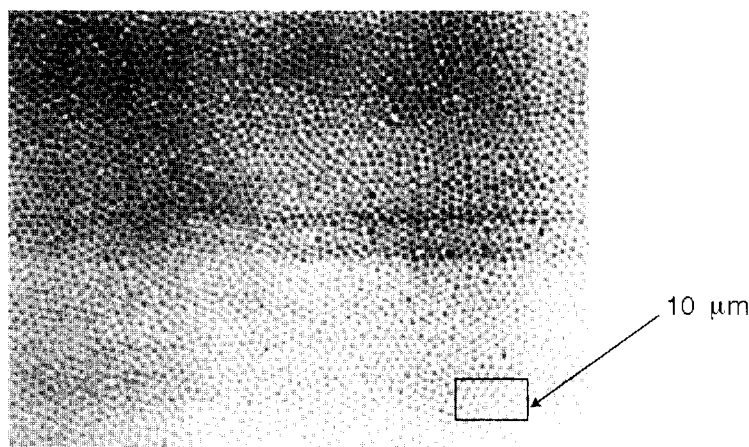


Fig. 5 - Émulsion quasi monodisperse de diamètre 1 µm obtenue par la méthode dite de cristallisation fractionnée.

Étude granulométrique

Cette étude a pour but de comparer les résultats issus des théories de Mie et de Fraunhofer sur des systèmes de taille contrôlée (fabriqués à partir du bitume Exxon 180/220), puis sur une émulsion industrielle très polydisperse (fabriquée à partir du bitume Nynas 80/100). Les résultats seront donnés sous forme d'histogrammes, qui représentent la fraction volumique de gouttelettes (échelle de gauche sur les graphes) appartenant à une classe granulométrique de diamètre moyen d_i . La courbe donnant le pourcentage cumulé (échelle de droite) sera également représentée sur tous les graphes. Une simple transformation mathématique permet d'obtenir des distributions en surface ou en nombre à partir de l'histogramme initial en volume. Les deux théories seront comparées en termes de diamètres moyens en surface d_s et en volume d_v , respectivement définis par :

$$d_s = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad \text{et} \quad d_v = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3}$$

où n_i représente le nombre de gouttelettes appartenant à la classe granulométrique de diamètre moyen d_i . De même, on calculera la surface spécifique S_s définie comme la surface totale des gouttes pour une masse donnée de phase dispersée. S_s est déduite de d_s par la relation :

$$S_s = \frac{6}{\rho d_s}$$

où ρ représente la masse volumique de la phase dispersée (environ 1 g/cm^3 dans le cas du bitume). Pour comparer les résultats, on enregistre le signal diffracté par un échantillon puis on analyse le même signal à l'aide des théories de Mie et de Fraunhofer.

Comparaison Mie - Fraunhofer dans le cas de l'émulsion quasi monodisperse de diamètre $d \approx 23 \mu\text{m}$ (1)

À première vue, les distributions granulométriques en pourcentage volumique obtenues à partir des deux théories sont quasiment identiques et conformes aux résultats attendus (fig. 6a). Dans les deux cas, on obtient un pic relativement étroit centré autour de $23 \mu\text{m}$. Il apparaît cependant une population de diamètre inférieur au micromètre avec la théorie de Fraunhofer, révélée par une surface spécifique plus élevée ($0,38 \text{ m}^2/\text{g}$ au lieu de $0,28 \text{ m}^2/\text{g}$ avec la théorie de Mie). Bien que cette population soit insignifiante en fraction volumique et soit donc indécélable sur la figure 6, elle apparaît clairement lorsque le granulogramme est exprimé en fraction de surface des gouttes (fig. 6b). Or, l'observation microscopique nous permet d'affirmer qu'il n'y a pas de particules de diamètre inférieur au micromètre dans l'émulsion. Ce résultat n'est pas surprenant compte tenu des hypothèses sur lesquelles repose l'approximation de Fraunhofer. En effet, comme cela a déjà été mentionné précédemment, cette théorie ne prévoit pas la présence de pics d'intensité secondaires aux grands angles (fig. 2) du fait que les particules sont supposées être totalement opaques. Les pics secondaires détectés par l'appareil sont alors interprétés comme provenant de particules plus petites, qui n'existent pas en réalité. En revanche, si l'on utilise la théorie de Mie avec les indices de réfraction mesurés, les maxima secondaires sont prévus et on obtient alors une distribution granulométrique correcte. L'apparition de ces pics secondaires dans le diagramme de diffusion est surtout sensible aux tailles comprises entre 2 et $30 \mu\text{m}$ (cf. fig. 2). Ainsi, dans cette gamme de diamètres, l'approximation de Fraunhofer peut être considérée comme satisfaisante tant que l'on s'intéresse à la distribution en volume, mais elle devient très imprécise si l'information recherchée est relative à la surface des objets dispersés.

Avec la théorie de Mie, le diamètre moyen et la largeur de la distribution ne varient pratiquement pas pour $1,55 < n_b < 1,70$ (fig. 6c). De même, on ne remarque aucune influence lorsque l'on fait varier la valeur de la partie imaginaire pour $0 \leq k_b \leq 0,01$ (fig. 6d).

Comparaison Mie - Fraunhofer dans le cas de l'émulsion quasi monodisperse de diamètre $d \approx 1 \mu\text{m}$ (2)

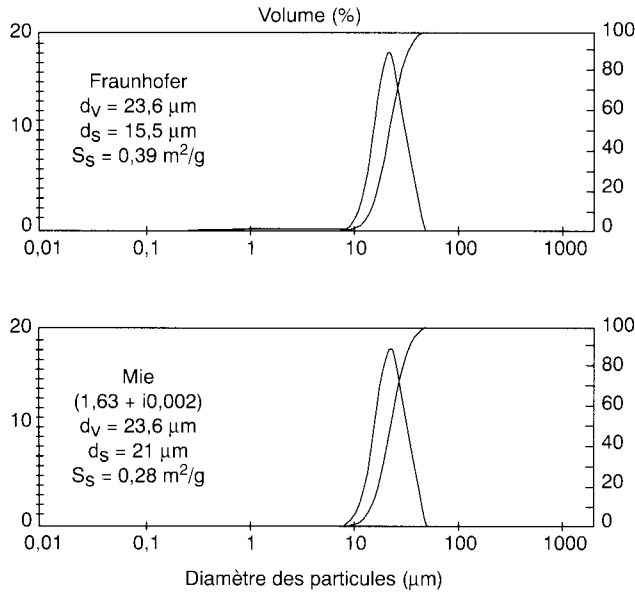
On constate que les distributions obtenues à partir des deux théories sont quasiment identiques (fig. 7) avec des diamètres moyens et des surfaces spécifiques tout à fait comparables. Par ailleurs, avec la théorie de Mie, on ne remarque, comme précédemment, aucune influence significative des constantes optiques dans le domaine exploré soit : $1,55 \leq n_b \leq 1,70$ et $0 \leq k_b \leq 0,01$.

Contrairement au cas précédent, l'approximation de Fraunhofer ne génère pas une population d'objets de diamètre inférieur à $1 \mu\text{m}$ car le diagramme de diffusion ne comporte pas de pics secondaires dans ce domaine de tailles. L'utilisation du modèle de Fraunhofer avec des particules de l'ordre du micromètre est cependant à considérer avec prudence, car des pics de diffusion secondaires apparaissent pour des diamètres supérieurs à $2 \mu\text{m}$ et des erreurs encore plus importantes surviennent dès que les gouttes ont un diamètre légèrement inférieur au micromètre, comme cela apparaîtra dans la comparaison suivante.

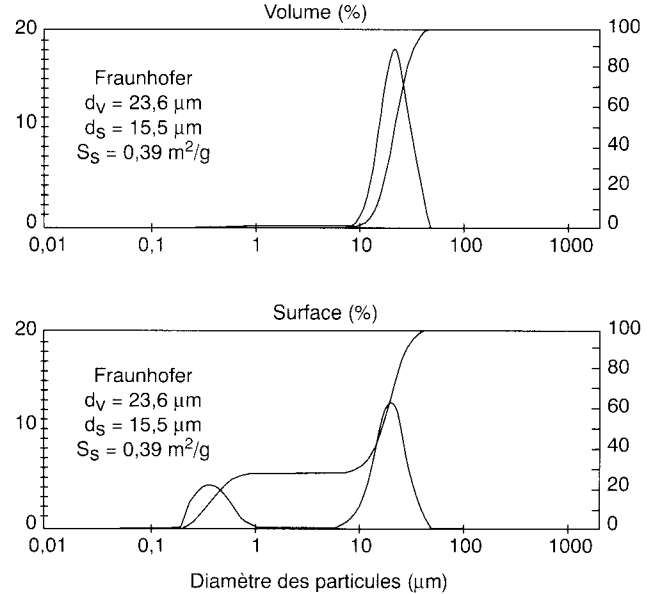
Comparaison Mie - Fraunhofer dans le cas de l'émulsion quasi monodisperse de diamètre $d \approx 0,2 \mu\text{m}$ (3)

Aux plus petites tailles, les résultats issus des théories de Mie et de Fraunhofer diffèrent très sensiblement. Le diamètre moyen calculé avec Fraunhofer ($d_v = 0,39 \mu\text{m}$) n'est pas réaliste, l'écart par rapport au diamètre attendu ($d_v = 0,2 \mu\text{m}$) étant de 85 % (fig. 8). Pour comprendre cet écart, il faut considérer le facteur d'efficacité représenté sur la figure 2. L'approximation de Fraunhofer fait l'hypothèse que toutes les particules diffractent avec la même efficacité quelle que soit leur taille. Or, le calcul exact (théorie de Mie) montre qu'aux petites tailles ($\leq 1 \mu\text{m}$), l'intensité diffusée varie comme le diamètre de la particule à la puissance 6 ; ainsi, une particule de $0,4 \mu\text{m}$ diffuse 64 fois plus qu'une particule de $0,2 \mu\text{m}$. La proportion des plus grosses gouttes est par conséquent surestimée dans la théorie de Fraunhofer, d'où l'obtention d'un pic décalé vers les grandes tailles. La théorie de Mie tient compte des différences d'intensité diffusée en fonction de la taille des particules et c'est ainsi que l'on obtient le diamètre moyen attendu pour $1,55 < n_b < 1,70$ et $0 < k_b < 0,01$.

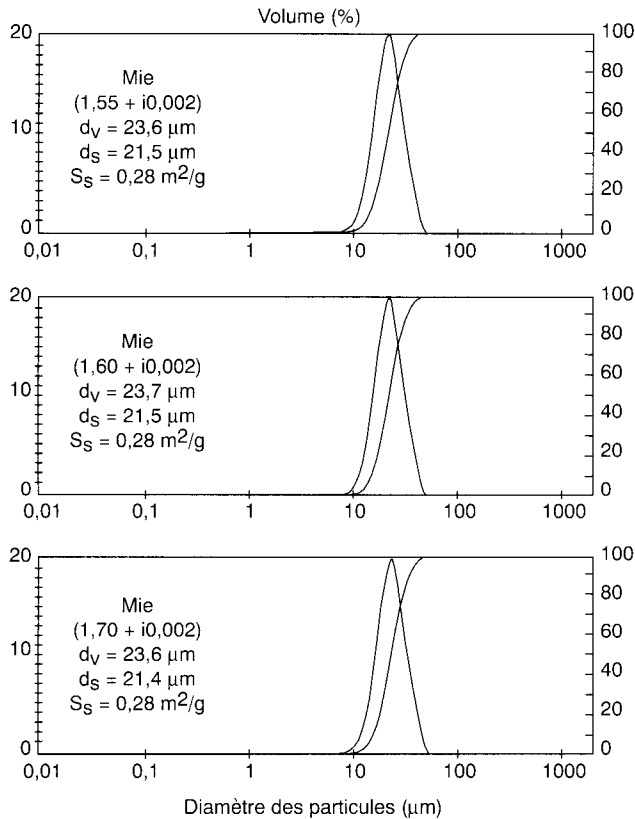
a. Comparaison Mie-Fraunhofer.



b. Granulogrammes en volume et en surface selon Fraunhofer.



c. Influence de la partie réelle de l'indice de réfraction.



d. Influence de l'indice d'absorption.

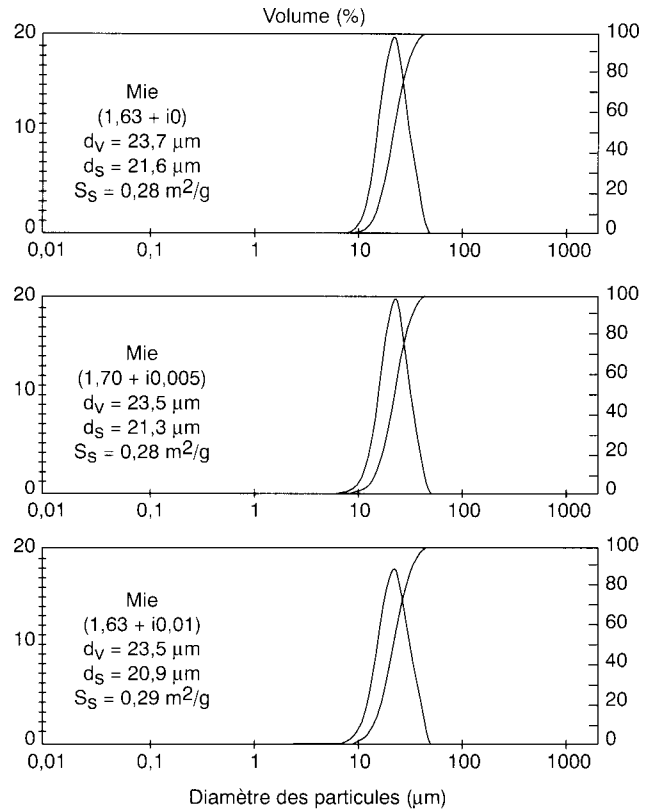


Fig. 6 - Émulsion quasi monodisperse de diamètre $d \approx 23$ micromètres

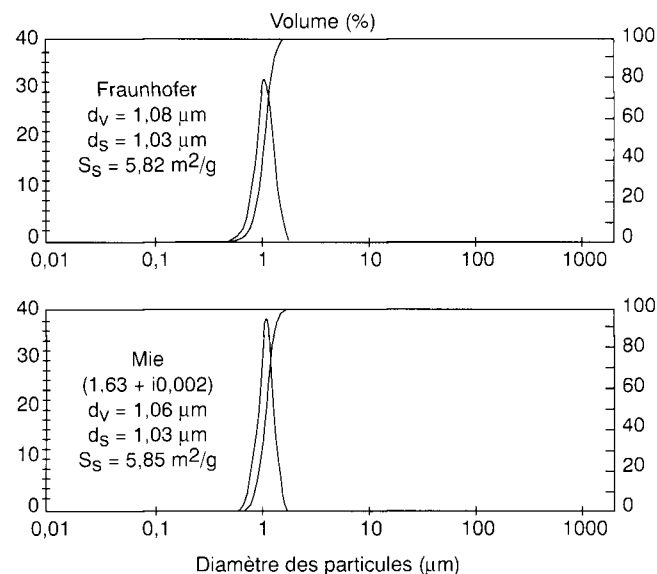


Fig. 7 - Émulsion quasi monodisperse de diamètre $d \approx 1 \mu\text{m}$. Comparaison Mie-Fraunhofer.

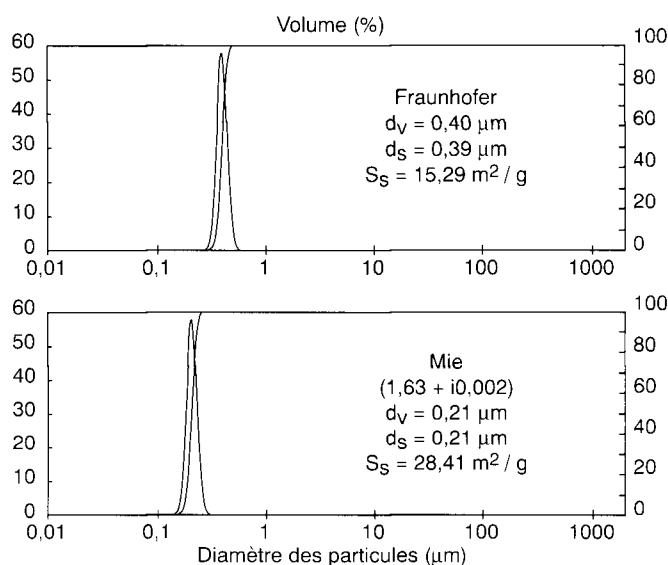


Fig. 8 - Émulsion quasi monodisperse de diamètre $d \approx 0,2 \mu\text{m}$. Comparaison Mie-Fraunhofer.

Comparaison Mie - Fraunhofer dans le cas d'un mélange des trois émulsions (1) + (2) + (3)

On mélange les émulsions (1), (2) et (3) de façon à obtenir une émulsion « multimodale » avec les proportions volumiques suivantes :

- 40 % de particules de diamètre $23 \mu\text{m}$,
- 20 % de particules de diamètre $1 \mu\text{m}$,
- 40 % de particules de diamètre $0,22 \mu\text{m}$.

Les résultats font apparaître deux points essentiels :

➤ la théorie de Fraunhofer conduit à deux pics relativement larges centrés autour des tailles $1 \mu\text{m}$ et $23 \mu\text{m}$ (fig. 9a). Comme précédemment, le facteur d'efficacité étant supposé constant quelle que soit la taille, la proportion de plus grosses gouttes est surestimée et c'est probablement la raison pour laquelle la population des plus petites gouttes ($0,20 \mu\text{m}$) n'apparaît pas. La théorie de Mie, avec les valeurs d'indices mesurés, donne un résultat satisfaisant tant au niveau des diamètres moyens que des proportions volumiques relatives de chaque population ;

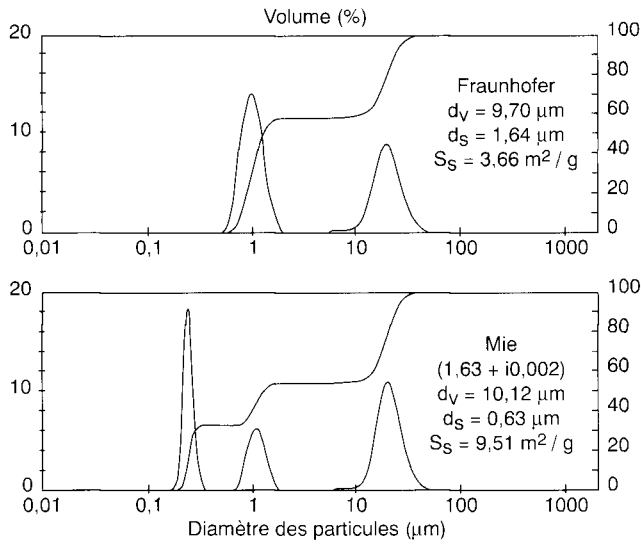
➤ l'introduction de constantes optiques différentes dans la théorie de Mie modifie très sensiblement la proportion relative des trois tailles, le résultat étant globalement satisfaisant pour $0 \leq k_b \leq 0,005$ et $1,60 \leq n_b \leq 1,65$. Dans les cas extrêmes ($n_b \geq 1,65$), le pic à $0,2 \mu\text{m}$ se décale vers les plus petits diamètres (fig. 9b). Par rapport aux échantillons quasi monodisperses, on remarque que le résultat est beaucoup plus sensible au choix des constantes optiques.

Comparaison Mie-Fraunhofer dans le cas d'une émulsion polydisperse industrielle

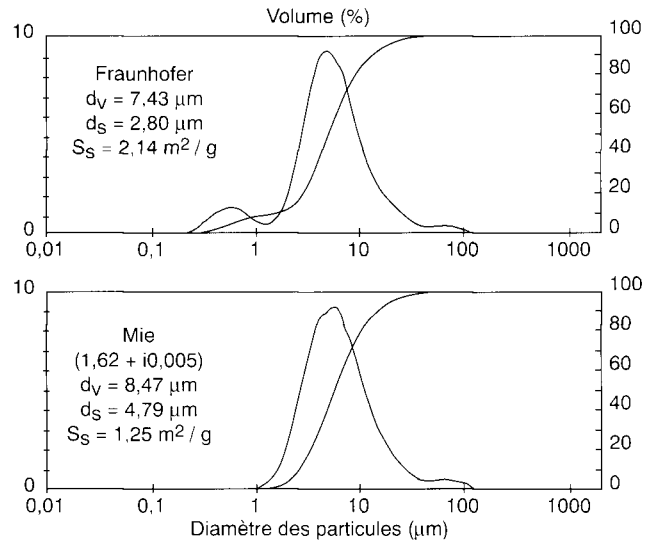
Après avoir étudié le cas de systèmes modèles, nous allons comparer les deux théories dans le cadre d'une émulsion polydisperse industrielle. Le premier point à souligner est l'existence d'une population aux petites tailles (entre $0,2$ et $1 \mu\text{m}$) avec Fraunhofer, qui n'apparaît pas avec Mie (fig. 10a). Pour les raisons déjà évoquées (pics de diffusion secondaires), l'approximation de Fraunhofer engendre cette population qui n'existe pas en réalité car nous avons pu vérifier au microscope l'absence de particules submicroscopiques dans l'émulsion.

Avec la théorie de Mie, on obtient une distribution analogue à celle obtenue avec Fraunhofer lorsque l'indice d'absorption est délibérément exagéré ($k \geq 0,005$) (fig. 10b). En introduisant une composante d'absorption forte pour la phase dispersée, l'intensité des pics secondaires de diffusion devient faible, le cas limite étant la théorie de Fraunhofer qui suppose les particules totalement opaques. Pour un échantillon donné, l'introduction d'une valeur de k trop élevée induit donc une erreur comparable à celle de Fraunhofer : le signal de diffusion mesuré aux grands angles est interprété comme provenant de particules submicroniques. C'est par conséquent dans le domaine de tailles où l'intensité des pics de diffusion secondaires est élevée (surtout entre 2 et $10 \mu\text{m}$) que la plus grande précision sur le choix de la constante d'absorption s'impose.

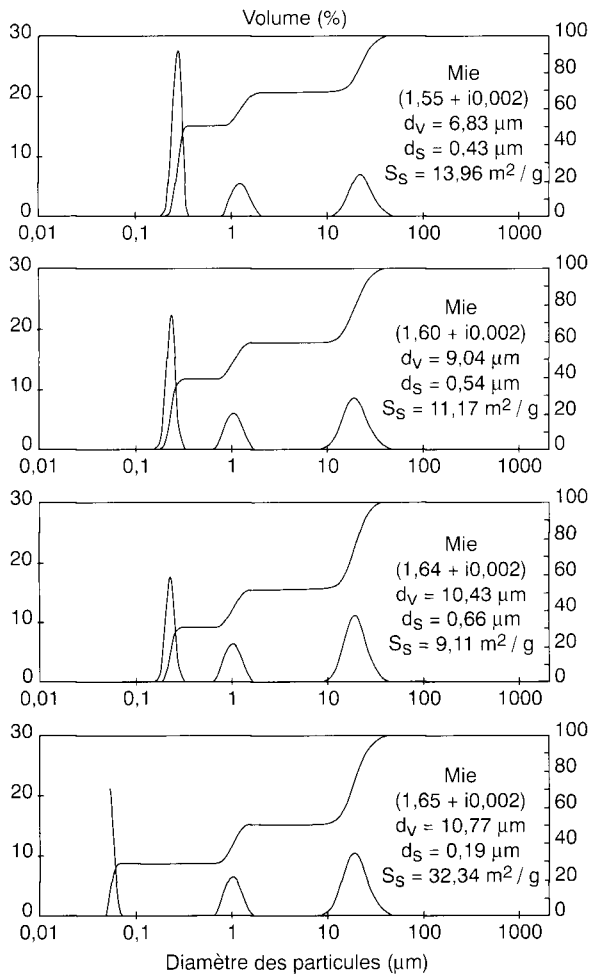
a. Comparaison Mie-Fraunhofer.



a. Comparaison Mie-Fraunhofer.



b. Influence de la partie réelle de l'indice de réfraction.



b. Influence de l'indice d'absorption.

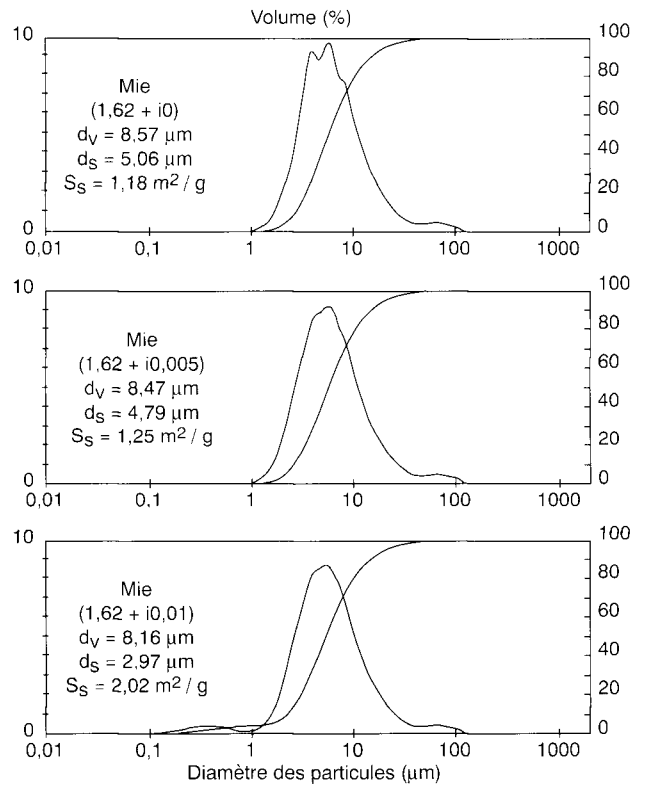


Fig. 9 - Mélange de trois émulsions quasi monodisperses de diamètre moyen $d \approx 23 \mu\text{m}$ (20 %) et $d \approx 0,2 \mu\text{m}$ (40 %)

Fig. 10 - Émulsion polydisperse industrielle

Bilan et conclusions de l'étude

Au cours de cette étude, nous avons comparé les distributions granulométriques obtenues à partir de deux théories interprétatives du signal diffusé : Mie et Fraunhofer. Les principales conclusions sont les suivantes :

➤ pour des émulsions de bitume quasi monodisperses de diamètre compris entre 1 et 30 μm la distribution granulométrique selon Mie est correcte à condition de choisir des constantes optiques suffisamment proches des valeurs mesurées. Avec Fraunhofer, la distribution granulométrique comporte de façon erronée une population de gouttes de diamètre inférieur au micromètre. Cette erreur est peu importante lorsque l'on s'intéresse aux propriétés de volume des gouttes, mais devient non négligeable lorsque l'information recherchée concerne la surface totale des gouttes ;

➤ pour des émulsions quasi monodisperses de taille inférieure à 1 μm , la théorie de Fraunhofer a tendance à surestimer le diamètre moyen. La théorie de Mie donne le résultat attendu quelles que soient les constantes optiques n_p et k_p (proches des valeurs mesurées) ;

➤ pour une émulsion polydisperse, la théorie de Mie donne des résultats satisfaisants à condition d'introduire les constantes optiques appropriées. Par rapport aux émulsions quasi monodisperses, on note une plus grande sensibilité vis-à-vis du

choix des constantes optiques. Il est, par conséquent, nécessaire de connaître avec une bonne précision la valeur des indices complexes des phases dispersante et dispersée. La distribution granulométrique obtenue avec la théorie de Fraunhofer est souvent inexacte (surtout en pourcentage de surface), lorsque le système est composé de particules de diamètre inférieur à 30 micromètres ;

➤ plus généralement, cette étude tend à montrer qu'il est souhaitable de travailler avec la théorie de Mie à partir du moment où l'on connaît les constantes optiques du milieu à analyser. La théorie de Fraunhofer ne doit être employée que pour des dispersions dont toutes les particules sont de diamètre supérieur à 30 μm , sous peine d'obtenir des distributions erronées.

— RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES —

- [1] VAN DE HULST H.C. (1957), *Light scattering by small particles*. Ed. Wiley, New York.
- [2] KERKER M. (1969), *The scattering of light and other electromagnetic radiation*, Ed. Academic press, New York.
- [3] BERNE B.J., PECORA R. (1976), *Dynamic light scattering*, Ed. Wiley, New York.
- [4] BIBETTE J. (1991), Depletion interactions and fractionated crystallisation for polydisperse emulsion purification, *Journal of Colloid and Interface Science*, **147**, pp. 474-477.

Remerciements

Cette étude a été réalisée dans le cadre du programme de recherche européen BRITE EURAM « OPTTEL BE-1516 : Slow-setting cationic bituminous emulsions for construction and maintenance of roads » avec la participation de Probisa, Entreprises Jean Lefebvre, Nynas, CECA, Laboratoire central des Ponts et Chaussées, Centre de recherche Paul Pascal (CNRS), Université de la Laguna (îles Canaries).

Les auteurs tiennent à remercier leurs partenaires, M. Bourrel, Y. Brion, B. Brulé, B. Eckman, M. El Mamoune, J.-C. Fabre, J. Fuente Castilla, S. Le Bec, F. Le Bourlot, R. Moonen, G. Ramond, C. Le Roux, A. Leroux, J.-J. Potti, J. Sanchez Polo, C. Such, F. Verzaro, pour leur aimable collaboration dans la préparation de cet article.

ABSTRACT

Grading of bitumen emulsions

F. GUIMBERTEAU, F. LEAL CALDERON

The grading of an emulsion is an important parameter that has an influence, in particular, on its rheological properties and break time after laying. Laser diffraction provides a means of indirectly measuring the grading of a colloidal dispersion by applying a model or a theory. This paper compares and tests two theories that are used in most of the granulometers on the market - the theories of Mie and Fraunhofer. The study involves the use of samples with known gradings.