

Année 2008

THESE

Présentée

pour obtenir

**LE TITRE DE DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
TOULOUSE**

École doctorale : Sciences de la Matière
Spécialité : Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire

Par

Nadine TACHON

**NOUVEAUX TYPES DE LIANTS ROUTIERS A HAUTES
PERFORMANCES, A TENEUR EN BITUME REDUITE PAR
ADDITION DE PRODUITS ORGANIQUES ISSUS DES
AGRORESSOURCES**

Soutenue le 5 juin 2008 devant le jury composé de :

M. le Professeur Joseph BANOUB

Université Mémorial, Terre-Neuve, Canada

M. le Professeur Michel DELMAS

Institut National Polytechnique, Toulouse, France

M. le Professeur Rachid EL GHARBI

Université de Sfax, Sfax, Tunisie

M. le Professeur Alain FRADET

Université Pierre et Marie Curie, Paris, France

M. le Docteur Marc JAKUBOWSKI

Entreprise Malet, Toulouse, France

M. le Professeur Robert MARTINO

Université Paul Sabatier, Toulouse, France

*A ma famille,
A mes parents,*

REMERCIEMENTS

Mr le Professeur Michel DELMAS, je tiens tout d'abord à vous remercier de m'avoir accueillie au sein de l'équipe Catalyse Acido-Basique du laboratoire de Génie Chimique et de m'avoir fait confiance au cours de ces trois années. Je tiens à vous exprimer toute ma reconnaissance pour votre soutien tant scientifique que moral et pour avoir su vous rendre disponible chaque fois que j'en ai eu besoin. Votre enthousiasme, votre optimisme sans faille, votre énergie, votre ouverture d'esprit et surtout vos qualités humaines ont été le moteur de ce travail.

Je tiens également à remercier Mr Jean-Claude MALET qui m'a accueillie au sein de l'entreprise MALET et qui m'a permis, par l'obtention d'une bourse CIFRE, de mener à bien ce travail.

Je remercie également Mr le Professeur Robert MARTINO d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'avoir été le parrain de cette thèse au sein de l'Université Paul Sabatier.

Mr le Professeur Joseph BANOUB, je vous remercie particulièrement pour votre collaboration dans le domaine de la spectrométrie de masse. Votre disponibilité, votre gentillesse et votre ouverture d'esprit ont été des atouts précieux pour la réussite d'une partie de ce travail. Je tiens aussi à vous exprimer toute ma reconnaissance pour avoir accepté d'étudier l'ensemble de ce travail et d'en avoir été le rapporteur.

Je tiens aussi à remercier sincèrement Mr le Professeur Alain FRADET d'avoir accepté d'étudier ce manuscrit et d'être le rapporteur de ce travail. Je remercie chaleureusement Mr le Professeur Rachid EL GHARBI d'avoir pris part à ce jury et d'avoir étudié l'ensemble de ce travail. Je remercie Mr Marc JAKUBOWSKI d'avoir pris part à ce jury.

Je tiens ensuite à exprimer ma profonde gratitude envers l'ensemble du personnel de l'équipe Catalyse Acido-Basique pour l'aide apportée durant ces trois années. Mr Yves LE BIGOT, je tiens tout d'abord à vous remercier pour votre aide, votre soutien dans les

moments les plus difficiles et votre écoute attentive. Je vous remercie de vous être toujours intéressé à mon travail et de m'avoir orientée par vos précieux et judicieux conseils scientifiques. Votre très forte implication lors de la rédaction de ce manuscrit a été la clé de la réussite. Votre gentillesse et votre disponibilité ont été une grande source de motivation. Je tiens aussi à vous remercier pour m'avoir permis de m'impliquer dans le monde de l'enseignement et pour m'avoir toujours guidée et soutenue.

Je voudrais aussi remercier sincèrement Mme Bouchra BENJELLOUN-MLAYAH. Ton aide et ton approche scientifique simple et logique m'ont permis de prendre du recul sur le sujet. Ta force de caractère, tes qualités humaines dans le travail me servent d'exemple.

Je remercie chaleureusement Mme Laurence LLOVERA. Ton oreille attentive dans les moments difficiles, ta bonne humeur, ton dynamisme et tous les fous rires que nous avons partagés m'ont été précieux.

Je remercie chaleureusement tous les membres de l'équipe : Guo-Hua (pour m'avoir supportée dans notre bureau), Ghislain, Jean-François et Martine. Vous avez su apporter cette ambiance amicale et chaleureuse dans le laboratoire.

Je suis heureuse de travailler avec vous tous, au sein d'une équipe solide et soudée. Il y a des personnes que l'on est heureux d'avoir rencontrées, qui vous enrichissent. Vous faites partie de ces gens-là.

Je tiens aussi à remercier mes collègues de l'entreprise Malet. Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance à Melle Nathalie MENCHON. Tu m'as fait partager ton expérience technique avec humilité. Je te remercie pour les aides tant scientifiques que manuelles que tu m'as apportées, pour tous les conseils que tu m'as donnés et pour le temps que tu m'as consacré. Ta rigueur scientifique et ton soutien moral m'ont permis de surmonter les difficultés de toute sorte.

M. Jean CAUBET, je tiens aussi à vous remercier pour votre gentillesse et vos conseils sages, pour m'avoir permis de bénéficier de vos années d'expérience dans le domaine des enrobés et pour m'avoir accompagnée et formée aux essais concernant les enrobés. Grâce à votre aide, cette étude a pu déborder du cadre purement théorique pour déboucher sur une approche industrielle. Votre aide a été décisive dans ce travail.

Je voudrais aussi exprimer ma profonde gratitude à M. Guillaume CRAUZZO. Ta disponibilité, ta gentillesse, ta rigueur dans le travail, ton aide dans les essais m'ont énormément apporté. Ton côté bricoleur méticuleux, ton organisation au sein du laboratoire,

ta bonne humeur et tes chansons m'ont toujours permis de travailler dans d'excellentes conditions.

Je tiens aussi à remercier les membres de la direction technique. Merci à Mme Josiane PEYTEL pour ton écoute, ta disponibilité, ton efficacité et tes qualités en terme de communication, merci à Melle Gaëlle ANGE pour ton aide dans les derniers mois d'essais et merci à M. Alain BEGHIN pour nos discussions.

Merci à M. André LAURAS, pour m'avoir permis de travailler au sein du laboratoire et pour m'avoir souvent conseillée.

Je tiens aussi à remercier les membres du Comité Technique Malet, et notamment M Guy BOURJADE, M. Jean-François BUFFALAN, M. Michel MANO. Les questions pertinentes que vous avez soulevées m'ont permis d'affiner la démarche scientifique et d'orienter mes recherches dans les bonnes directions.

Je tiens également à remercier chaleureusement mes collègues du Pôle Développement Malet avec qui j'ai passé d'excellents moments : Nicolas, Romain, Anthony, Philippe, Bertrand, Christophe(s), Benoît, Valérie, Hélène, Jérôme, Laurent, David...

Merci à Eric, Olivier et Elodie pour les moments de détente, les crises de rire, pour leur humour et leur bonne humeur...

Merci à la RTS, pour les ballades en roller...

Que tous mes amis qui m'ont aidée et soutenue durant ces trois années ne soient pas oubliés. Merci du fond du cœur à Stéphane, Julien, Isabelle, Yvonne, Muriel, Bernard, les membres de la chorale Gospel et tous les autres.

Je voudrais enfin surtout remercier mes parents qui m'ont permis d'arriver jusque là, ainsi que ma sœur. Je dédie ce travail à ma famille.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	i
INDEX DES FIGURES ET TABLEAUX.....	vii
ABREVIATIONS.....	xiii
LEXIQUE	xv
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : BITUMES ET ENROBES BITUMINEUX.....	5
I.1. Le bitume	7
I.1.1. Généralités concernant le bitume	7
I.1.1.1. Définitions	7
I.1.1.2. Structure chimique.....	8
I.1.1.3. Structure colloïdale du bitume.....	12
I.1.1.4. Vieillissement.....	14
I.1.1.5. Propriétés.....	17
I.1.1.6. Obtention et caractérisation	20
I.1.2. Bitumes modifiés aux polymères	24
I.1.2.1. Evolution des caractéristiques mécaniques des bitumes.....	24
I.1.2.2. Les autres modifications.....	30
I.2. Les enrobés basse énergie	34
I.2.1. Définition.....	34
I.2.1.1. Les enrobés actuels.....	34
I.2.1.2. Définition et avantages des Enrobés à Basse Energie (EBE)	39
I.2.2. Différents procédés à basse énergie	39
I.2.2.1. Addition d'eau dans le bitume	39
I.2.2.2. Modification de la formulation par ajout d'autres composés	45
I.2.3. Enrobé mixte à froid	48
I.3. Utilisation de dérivés végétaux dans les bitumes.....	50
I.3.1. Les bitumes fluxés par des huiles et esters végétaux	50
I.3.1.1. Utilisation des huiles et de ses dérivés en tant que fluxant.....	50
I.3.1.2. Les substituts de bitume	54

I.4. Le recyclage	56
I.4.1. Le recyclage à chaud.....	56
I.4.1.1. Recyclage en centrale	56
I.4.1.2. Recyclage en place à chaud	57
I.4.2. Le recyclage à froid	57
I.4.2.1. Recyclage à froid en centrale.....	57
I.4.2.2. Recyclage à froid en place.....	58
I.4.3. Cas particuliers de recyclage.....	59
I.4.3.1. Le micro recyclage	59
I.4.3.2. Matières premières recyclées.....	60
I.4.4. Conclusion	60
CONCLUSION	62
CHAPITRE 2 : MODIFICATION DES BITUMES PAR DES LIANTS	
RETICULABLES.....	63
II.1. Rappel bibliographique	66
II.1.1. Généralités sur les huiles.....	66
II.1.1.1. Les acides gras	66
II.1.1.2. Composition des huiles	66
II.1.2. La siccativité	68
II.1.2.1. Mécanisme de la siccativité des huiles non conjuguées	68
II.1.2.2. Phénomènes physiques et chimiques	70
II.1.2.3. Inhibition du séchage	70
II.1.2.4. Utilisation de siccatifs	71
II.1.3. Conclusion	75
II.2. Etude expérimentale du pouvoir fluxant des huiles et des esters sur le	
bitume	76
II.2.1. Choix des matières premières	76
II.2.1.1. Préparation des matières premières.....	76
II.2.1.2. Composition des huiles et esters en acides gras	77
II.2.2. Comparaison du pouvoir fluxant des huiles	78
II.2.2.1. Méthode de fluxage et analyse	78
II.2.2.2. Etude de l'influence de la nature de l'huile ou de l'ester sur le pouvoir fluxant	78
II.2.2.3. Etude de l'influence du bitume de départ.....	81
II.2.2.4. Comparaison avec un fluxant pétrochimique	84
II.2.3. Conclusion	85
II.3. Etude expérimentale de la siccativité des huiles dans le bitume	86

II.3.1.	Choix des matières premières et du mode opératoire.....	86
II.3.2.	Etude de l'influence du siccatif primaire sur le bitume seul	87
II.3.3.	Etude de l'influence du catalyseur primaire sur le mélange bitume/huile	88
II.3.4.	Etude de la substitution de l'octoate de cobalt par différents siccatifs.....	92
II.3.5.	Etude de l'influence du taux de manganèse	95
CONCLUSION		97

CHAPITRE 3 : MODIFICATION DES BITUMES PAR UNE EMULSION D'HUILE VEGETALE..... 99

III.1.	Rappel bibliographique sur les émulsions et les mousses	102
III.1.1.	Généralités sur les émulsions	102
III.1.1.1.	Définition.....	102
III.1.1.2.	Les tensioactifs	103
III.1.1.3.	Stabilité et rupture des émulsions	107
III.1.1.4.	Préparation des émulsions.....	109
III.1.2.	Généralités concernant les mousses aqueuses.....	110
III.1.2.1.	Formation de mousse aqueuse	110
III.1.2.2.	Structure des mousses : notion de bord de Plateau	111
III.1.2.3.	Stabilisation	111
III.1.2.4.	Influence des tensioactifs sur la formation et sur la stabilisation de la mousse	112
III.2.	Etude expérimentale de la formation de mousse de bitume par addition de phase aqueuse	114
III.2.1.	Caractéristiques de la mousse de bitume	114
III.2.2.	Etude d'une mousse de bitume obtenue par ajout d'une phase aqueuse	115
III.2.2.1.	Moussage du bitume en présence d'eau pure.....	115
III.2.2.2.	Formation de mousse en présence d'eau et de tensioactifs	116
III.2.3.	Conclusion	131
III.3.	Etude expérimentale du moussage du bitume avec une émulsion d'huile végétale	132
III.3.1.	Moussage à l'émulsion à taux d'eau constant dans le bitume.....	132
III.3.1.1.	Fabrication d'une émulsion d'huile végétale à base d'oléate de sodium	132
III.3.1.2.	Essai préliminaire	133
III.3.1.3.	Etude de l'influence du taux d'oléate de sodium sur le coefficient d'expansion de la mousse	135
III.3.1.4.	Variation du taux d'huile dans l'émulsion à taux de tensioactifs constant dans le liant bitumineux	143

III.3.1.5.	Influence du rapport E/H à taux de tensioactifs constant dans l'émulsion.....	146
III.3.2.	Formation de mousse à taux constant d'émulsion dans la mousse	149
III.3.2.1.	Résultats.....	149
III.3.2.2.	Discussion.....	150
III.3.3.	Etudes succinctes de l'effet d'autres agents moussants	151
III.3.3.1.	Modification du tensioactif.....	151
III.3.3.2.	Modification des matières premières	154
III.3.4.	Conclusion	155
III.4.	Caractéristiques de la mousse de bitume	156
III.4.1.	Microscopie optique.....	156
III.4.2.	Mesures rhéologiques	157
CONCLUSION	159
CHAPITRE 4 : APPLICATION DES MOUSSES A L'ENROBAGE		
ET AU RECYCLAGE	161
IV.1.	Enrobage	164
IV.1.1.	Méthodologie d'étude	164
IV.1.2.	Essais préliminaires à partir d'un bitume 70/100.....	165
IV.1.2.1.	Formulation de l'enrobé	165
IV.1.2.2.	Résultats	166
IV.1.2.3.	Analyse.....	167
IV.1.3.	Essais d'enrobage à partir de bitume 20/30 et 10/20.....	169
IV.1.3.1.	Résultats	169
IV.1.3.2.	Discussion.....	171
IV.1.4.	Etude d'un Béton Bitumineux Semi-Grenu de granulométrie 0/10.....	172
IV.1.4.1.	Formulation de l'enrobé de référence	172
IV.1.4.2.	Fabrication de l'enrobé.....	173
IV.1.4.3.	Résultats et analyse.....	175
IV.1.5.	Conclusion	176
IV.2.	Recyclage.....	177
IV.2.1.	Fabrication d'une grave-bitume par recyclage d'enrobés	177
IV.2.1.1.	Formulation	177
IV.2.1.2.	Résultats et analyse.....	180
IV.2.2.	Fabrication d'un BBSG 0/14.....	181
IV.2.2.1.	Essais préliminaires à partir de granulats neufs.....	181
IV.2.2.2.	Essais à partir de granulats d'enrobés.....	182

CONCLUSION	194
CHAPITRE 5 : ANALYSE SPECTROSCOPIQUE DU BITUME ...	195
V.1. Séparation des différents composés du bitume - Analyse SARA.....	197
V.1.1. Rappels généraux	197
V.1.2. Analyse SARA.....	198
V.1.2.1. Récupération des asphaltènes.....	198
V.1.2.2. Séparation des maltènes.....	198
V.1.3. Interprétation des résultats	200
V.2. Analyse infrarouge des différentes fractions	202
V.2.1. Analyse infrarouge des huiles saturées	202
V.2.2. Analyse infrarouge des huiles aromatiques.....	203
V.2.3. Analyse infrarouge des résines	204
V.2.4. Analyse infrarouge des asphaltènes	205
V.3. Analyse en spectrométrie de masse.....	208
V.3.1. Analyse des huiles saturées.....	208
V.3.2. Analyse des huiles aromatiques	210
V.3.3. Analyse des résines	211
V.3.4. Analyse des asphaltènes.....	213
V.3.5. Mécanisme de fragmentation des différentes molécules.....	216
V.3.5.1. Huiles saturées	216
V.3.5.2. Huiles aromatiques.....	217
V.3.5.3. Résines	219
V.3.5.4. Asphaltènes.....	222
CONCLUSION	225
CONCLUSION GENERALE	227
PARTIE EXPERIMENTALE	231
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	243

INDEX DES FIGURES ET TABLEAUX

<i>Figure I-1 : Structure hypothétique des asphaltènes</i>	11
<i>Figure I-2 : Séparation chimique des 4 familles de constituants du bitume</i>	11
<i>Figure I-3 : Hypothèse d'organisation des asphaltènes.</i>	12
<i>Figure I-4 : Bitume type gel</i>	13
<i>Figure I-5 : Bitume type sol</i>	13
<i>Figure I-6 : Evolution de la viscosité et de la composition chimique du bitume au cours de son cycle de vie depuis la phase d'enrobage jusqu'à son évolution dans la chaussée.</i>	15
<i>Figure I-7 : Classe de comportement du bitume.</i>	18
<i>Figure I-8 : Viscoélasticité du bitume</i>	19
<i>Figure I-9 : Caractérisation d'un liant bitumineux idéal</i>	25
<i>Figure I-10 : Evolution de la viscosité d'un BmP en fonction de la teneur en polymère</i>	27
<i>Figure I-11 : Observations en microscopie UV des BmP (grossissement *40)</i>	31
<i>Figure I-12 : exemple de polyphénol naturel contenu dans le quebracho</i>	32
<i>Figure I-13 : Formule du tensioactif siliconé mis au point par Holthoff</i>	41
<i>Figure I-14 : Procédé de double enrobage d'un squelette granulaire</i>	42
<i>Figure I-15 : Relation température/viscosité en présence ou en l'absence de paraffines</i>	47
<i>Figure I-16 : Procédé de préparation de l'enrobé mixte</i>	49
<i>Figure I-17 : Diméthyl isosorbide</i>	53
<i>Figure II-1 : Formule générale des triglycérides</i>	66
<i>Figure II-2 : Mécanisme de séchage de l'huile de lin d'après Menghetti</i>	69
<i>Figure II-3 : Exemple d'immobilisation du peroxyde dans un complexe avec le tocophérol.</i>	71
<i>Figure II-4 : Mécanisme de la réaction d'oxydation en présence d'un siccatif primaire.</i>	73
<i>Figure II-5 : Réaction de transestérification d'une huile</i>	76
<i>Figure II-6 : Evolution de la température bille-anneau en fonction du taux de fluxant ajouté à du bitume 70/100</i>	79
<i>Figure II-7 : Evolution de la TBA d'un bitume 10/20 fluxé en fonction du taux de fluxant</i>	81
<i>Figure II-8 : Evolution de la TBA d'un bitume REPSOL 70/100 fluxé par l'ester de colza</i>	83
<i>Figure II-9 : Evolution de la température bille-anneau du bitume en fonction de la présence d'un siccatif primaire</i>	87
<i>Figure II-10 : Comparaison du vieillissement avec et sans siccatif d'un bitume fluxé à l'huile de lin</i>	89
<i>Figure II-11 : Comparaison du vieillissement, avec ou sans siccatif secondaire, d'un bitume fluxé à l'huile de lin, contenant de l'octoate de manganèse ou de l'octoate de cobalt</i>	93
<i>Figure II-12 : Variation de la TBA lors du séchage en fonction du taux de manganèse dans le bitume</i>	95
<i>Figure III-1 : Structure chimique du span 80 (monooléate de sorbitan).</i>	117
<i>Figure III-2 : Influence de la concentration en span 80 sur la formation de mousse de bitume.</i>	118
<i>Figure III-3 : Influence du type de tensioactif sur le moussage</i>	120

<i>Figure III-4 : Variation du coefficient d'expansion en fonction de la quantité d'eau ajoutée à taux fixe de tensioactifs dans la phase aqueuse</i>	<i>121</i>
<i>Figure III-5 : Variation du coefficient d'expansion en fonction de la quantité d'eau ajoutée à taux fixe de tensioactifs dans le bitume</i>	<i>122</i>
<i>Figure III-6 : Evolution du coefficient d'expansion de la mousse de bitume en fonction de la concentration massique du tensioactif dans la phase aqueuse.</i>	<i>124</i>
<i>Figure III-7 : Evolution du coefficient d'expansion de la mousse de bitume en fonction du taux de tensioactifs dans le bitume.</i>	<i>126</i>
<i>Figure III-8 : Evolution du coefficient d'expansion de la mousse d'un bitume de classe 10/20 en fonction du taux de tensioactifs dans le bitume</i>	<i>128</i>
<i>Figure III-9 : Influence d'un tensioactif à base d'huile de lin sur le moussage.....</i>	<i>130</i>
<i>Figure III-10 : Influence du taux de tensioactifs dans le liant bitumineux sur le coefficient d'expansion à taux d'eau et d'émulsion fixe dans le liant bitumineux.....</i>	<i>136</i>
<i>Figure III-11 : Influence du taux de tensioactifs dans l'huile sur le coefficient d'expansion (quantité d'eau fixe dans le bitume).....</i>	<i>141</i>
<i>Figure III-12 : Evolution du coefficient d'expansion en fonction du rapport E/H à taux d'eau constant dans la mousse et taux de tensioactifs constants dans le liant bitumineux.</i>	<i>144</i>
<i>Figure III-13 : Evolution du coefficient d'expansion en fonction du rapport E/H à taux d'eau fixe dans le mélange bitume/émulsion et taux fixe de tensioactifs dans l'émulsion d'huile végétale.....</i>	<i>146</i>
<i>Figure III-14 : Evolution du coefficient d'expansion de la mousse en fonction du rapport tensioactif/huile à taux d'émulsion et de tensioactifs fixe dans le liant bitumineux, rapport exprimé en pourcentage.....</i>	<i>149</i>
<i>Figure III-15 : Structure de la lécithine de soja</i>	<i>153</i>
<i>Figure III-16 : Observation de la mousse solide de bitume au MEB grandissement * 1000.....</i>	<i>156</i>
<i>Figure III-17 : Evolution de la viscosité d'un échantillon de bitume et d'un échantillon de mousse, par rapport à l'évolution de la température.</i>	<i>157</i>
<i>Figure IV-1 : Comparaison de la courbe granulométrique de référence et de la courbe granulométrique formulée à partir de nos granulats.....</i>	<i>174</i>
<i>Figure IV-2 : Comparaison de la courbe granulométrique de référence et de la courbe granulométrique formulée pour une grave-bitume 0/14.....</i>	<i>178</i>
<i>Figure IV-3 : Comparaison de la courbe granulométrique de référence et de la courbe granulométrique formulée pour une BBSG 0/14 contenant des granulats neufs.....</i>	<i>181</i>
<i>Figure V-1 : Profil chromatographique de la fraction éluee au toluène et révélée à 365 nm</i>	<i>200</i>
<i>Figure V-2 : Spectre infrarouge de la fraction de plus faible polarité : les huiles saturées éluees au n-heptane</i>	<i>202</i>
<i>Figure V-3 : Spectre infra-rouge de la fraction éluee au toluène : les huiles aromatiques.....</i>	<i>203</i>
<i>Figure V-4 : Spectre infrarouge de la fraction éluee au méthanol/dichlorométhane : les résines polaires</i>	<i>205</i>
<i>Figure V-5 : Spectre infrarouge des asphaltènes.....</i>	<i>206</i>
<i>Figure V-6 : Spectre de masse des huiles saturées obtenu par la technique APPI.....</i>	<i>2109</i>
<i>Figure V-7 : Spectre de masse des huiles aromatiques obtenu par la technique APPI.</i>	<i>210</i>
<i>Figure V-8 : Spectre de masse des résines obtenu par la technique APPI.</i>	<i>210</i>

Figure V-9 : Spectre de masse des asphaltènes obtenu par la technique APPI.....	210
Figure V-10 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[C_{13}H_{29}NS_2]^+$ à m/z 287,2623.	216
Figure V-11 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[C_{22}H_{44}NO_2S_2]^+$ à m/z 418,5723	216
Figure V-12 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[C_{23}H_{44}O]^+$ à m/z 360,3389..	217
Figure V-13 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[C_{20}H_{17}NO]^+$ à m/z 287,3025	217
Figure V-14 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[C_{26}H_{26}O_3S]^+$ à m/z 418,4983.	218
Figure V-15 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[C_{17}H_{21}O_3N]^+$ à m/z 287,2619	219
Figure V-16 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[C_{22}H_{25}N_4]^+$ à m/z 346,3203...	220
Figure V-17 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[C_{23}H_{26}O_3]^+$ à m/z 391,4859..	220
Figure V-18 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[C_{23}H_{38}O_3]^+$ à m/z 418,3915..	221
Figure V-19 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[C_{20}H_{29}O_3N]^+$ à m/z 331,3180	222
Figure V-20 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[C_{17}H_{21}O_3N]^+$ à m/z 287,3649	223
Figure V-21 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[C_{26}H_{30}O_3N_2]^+$ à m/z 315,2339	223
Figure V-22 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[C_9H_{34}O_4]^+$ à m/z 446,4437..	224
Figure 1 : Détermination de la pénétrabilité d'un échantillon de bitume	235
Figure 2 : Appareillage bille-anneau automatique.....	236
Figure 3 : Montage bille-anneau à la fin de la mesure.....	236
Figure 4 : Viscosimètre à écoulement.....	237
Figure 5 : presse à cisaillement giratoire.....	241
Tableau I-1 : Composition chimique du bitume suivant son caractère rhéologique.....	14
Tableau I-2 : Températures caractéristiques SHRP	23
Tableau I-3 : Spécifications SHRP reliant les températures du lieu au module complexe du bitume.	23
Tableau I-4 : Définition des granulats en fonction de leur classe granulaire ¹	34
Tableau II-1 : Composition des huiles de lin et de colza ¹²⁵	67
Tableau II-2 : Caractéristiques des huiles de lin et de colza ¹²⁵	67
Tableau II-3 : Classification des siccatifs.....	72
Tableau II-4 : Composition des huiles de colza et de lin utilisées.	77
Tableau II-5 : Pouvoir fluxant de différents composés sur un bitume 70/100	79
Tableau II-6 : Comparaison des pouvoirs fluxants des huiles et esters de colza sur un bitume 10/20 et un bitume 70/100	81

<i>Tableau II-7 : Comparaison du taux de fluxant nécessaire pour diminuer la TBA d'un bitume 10/20 et d'un 70/100, de 45°C à 37 °C</i>	<i>82</i>
<i>Tableau II-8 : Durée d'écoulement de trois bitumes fluxés avec des produits pétroliers ou des dérivés d'huiles végétales.....</i>	<i>84</i>
<i>Tableau II-9 : Comparaison des effets du vieillissement suivant la composition du liant bitumineux.....</i>	<i>91</i>
<i>Tableau III-1 : Propriétés des tensioactifs en fonction de leur HLB.</i>	<i>106</i>
<i>Tableau III-2 : Caractéristiques calorifiques de l'eau et du bitume</i>	<i>114</i>
<i>Tableau III-3 : Moussage du bitume en présence d'eau pure.....</i>	<i>116</i>
<i>Tableau III-4 : Caractéristiques des tensioactifs testés</i>	<i>119</i>
<i>Tableau III-5 : Intervalle de concentration massique en tensioactifs dans la phase aqueuse pour lequel le coefficient d'expansion est maximum.....</i>	<i>124</i>
<i>Tableau III-6 : taux minimum de tensioactif en phase aqueuse efficace pour le moussage.....</i>	<i>125</i>
<i>Tableau III-7 : Intervalle de taux de tensioactifs dans le bitume pour lequel le coefficient d'expansion est maximal.....</i>	<i>126</i>
<i>Tableau III-8 : taux minimum de tensioactif en phase bitume efficace pour le moussage.....</i>	<i>127</i>
<i>Tableau III-9 : Comparaison des intervalles de taux critiques de tensioactif dans le bitume, suivant le grade du bitume.....</i>	<i>128</i>
<i>Tableau III-10 : Evolution du coefficient d'expansion en fonction du taux de tensioactif dans le bitume.....</i>	<i>129</i>
<i>Tableau III-11 : Essais préliminaires de moussage.....</i>	<i>134</i>
<i>Tableau III-12 : Intervalle de taux de tensioactifs dans le liant bitumineux pour lequel le coefficient d'expansion de la mousse de liant bitumineux est maximal</i>	<i>137</i>
<i>Tableau III-13 : Intervalles de taux de tensioactifs pour lesquels l'expansion de la mousse de liant bitumineux est maximale suivant le type d'ajout.</i>	<i>138</i>
<i>Tableau III-14 : Intervalle de taux de tensioactifs dans l'huile pour lequel le coefficient d'expansion de la mousse est maximum.....</i>	<i>141</i>
<i>Tableau III-15 : Comparaison entre de l'influence du rapport E/H à rapport TA/H constant.....</i>	<i>145</i>
<i>Tableau III-16 : Comparaison des coefficients d'expansion obtenus suivant la valeur du rapport E/H.....</i>	<i>147</i>
<i>Tableau III-17 : Influence du rapport TA/H sur le coefficient d'expansion de la mousse</i>	<i>148</i>
<i>Tableau III-18 : variation du coefficient d'expansion en fonction du rapport TA/H.....</i>	<i>150</i>
<i>Tableau III-19 : Essai préliminaire de moussage de bitume en présence d'une émulsion</i>	<i>153</i>
<i>Tableau III-20 : Moussage du liant bitumineux en présence d'une émulsion de lécithine de soja.....</i>	<i>154</i>
<i>Tableau III-21 : Moussage à partir de bitume ou d'huiles différents</i>	<i>154</i>
<i>Tableau III-22 : Formulation de la mousse étudiée.....</i>	<i>156</i>
<i>Tableau IV-1 : Bilan du moussage observé lors de différents procédés d'enrobage d'un squelette granulaire avec un liant modifié par une émulsion d'huile de colza</i>	<i>167</i>
<i>Tableau IV-2 : Constantes thermodynamiques des constituants du système</i>	<i>168</i>
<i>Tableau IV-3 : Bilan du moussage observé avec différents procédés d'enrobage d'un squelette granulaire avec un bitume 20/30 modifié par une émulsion d'huile de colza.....</i>	<i>170</i>
<i>Tableau IV-4 : Bilan du moussage observé avec différents procédés d'enrobage d'un squelette granulaire avec un bitume 10/20 modifié par une émulsion d'huile de colza.....</i>	<i>171</i>

<i>Tableau IV-5 : formulation d'un BBSG 0/10</i>	<i>172</i>
<i>Tableau IV-6 : Formulation du squelette granulaire</i>	<i>174</i>
<i>Tableau IV-7 : Formulation de l'enrobé</i>	<i>175</i>
<i>Tableau IV-8 : Formulation expérimentale de l'enrobé fabriqué</i>	<i>175</i>
<i>Tableau IV-9 : Comportement de l'enrobé de référence et de l'enrobé à la mousse à l'essai Duriez</i>	<i>176</i>
<i>Tableau IV-10 : Formulation de la courbe granulométrique</i>	<i>179</i>
<i>Tableau IV-11 : Composition du liant de l'enrobé</i>	<i>179</i>
<i>Tableau IV-12 : Recyclage en vue de la fabrication d'une grave-bitume</i>	<i>180</i>
<i>Tableau IV-13 : Formulation d'un BBSG 0/14 sans granulats</i>	<i>182</i>
<i>Tableau IV-14 : Composition des différents enrobés testés (variation du taux de granulats)</i>	<i>183</i>
<i>Tableau IV-15 : Composition des enrobés contenant 10 à 20 % de granulats d'enrobés</i>	<i>187</i>
<i>Tableau IV-16 : Composition des enrobés fabriqués à 120°C, 140°C et 160°C</i>	<i>188</i>
<i>Tableau IV-17 : Composition des enrobés fabriqués à partir de différents rapports H/E dans l'émulsion d'huile végétale</i>	<i>189</i>
<i>Tableau IV-18 : Composition des enrobés fabriqués à partir de différents additifs</i>	<i>191</i>
<i>Tableau V-1 : Bilan quantitatif de la précipitation des asphaltènes</i>	<i>198</i>
<i>Tableau V-2 : Bilan des analyses CCM des différentes fractions séparées sur gel de silice à partir d'une élution au n-heptane</i>	<i>199</i>
<i>Tableau V-3 : Bilan des analyses CCM des différentes fractions séparées sur gel de silice à partir d'une élution au n-pentane</i>	<i>199</i>
<i>Tableau V-4 : Composition du bitume suivant la méthode de précipitation des asphaltènes dans le bitume</i>	<i>200</i>
<i>Tableau V-5 : Identification des molécules prépondérantes de la fraction 1 : huiles saturées</i>	<i>209</i>
<i>Tableau V-6 : Identification des molécules prépondérantes de la fraction 2 : huiles aromatiques</i>	<i>211</i>
<i>Tableau V-7 : Identification des molécules prépondérantes de la fraction 3 : résines</i>	<i>213</i>
<i>Tableau V-8 : Identification des molécules prépondérantes de la fraction 4 : asphaltènes</i>	<i>215</i>
<i>Tableau 1 : Caractéristiques des deux malaxeurs</i>	<i>239</i>
<i>Tableau 2 : Essai Duriez suivant la granulométrie de l'enrobé</i>	<i>240</i>

ABBREVIATIONS

APPI :	Atmospheric pressure photoionization : Spectrométrie de masse par photoionisation
BmP :	Bitume modifié aux polymères
CCM :	Chromatographie sur couche mince
CMC :	Concentration micellaire critique
CPG :	Chromatographie phase gazeuse
ERm :	Coefficient d'expansion d'une mousse
EVA :	Polymère Ethylène-acétate de vinyl
GPC :	Gel permeation chromatography
H/E :	rapport massique de l'huile par rapport à l'eau
HLB :	Balance hydrophile lipophile
IP :	Indice de pénétrabilité
IR :	Spectroscopie Infrarouge
MS/MS :	Spectrométrie de masse tandem
RHLB :	Balance hydrophile lipophile requise
RTFOT :	Rolling thin film oven test
SBS :	Polymère Styrène-bitadiène-styrène
SHRP :	Strategic Highway Research Program
TA :	Tensioactif
TBA :	Température bille anneau
UV :	Ultraviolet

LEXIQUE

Asphaltènes : Famille de composés chimiques du bitume insolubles dans les solvants de bas poids moléculaire et soluble dans le toluène.

Balance lipophile hydrophile : Echelle classant les tensioactifs par hydrophilie croissante.

Béton bitumineux : Enrobés riches en bitume, utilisés essentiellement en couche de roulement. Les classes de ce type d'enrobé se différencient par l'épaisseur de la couche qu'ils vont constituer sur la chaussée. Ainsi, un BBSG est appliqué en couche de 6 à 14 cm en moyenne.

Bitume modifié polymère : Liant qui, par addition de polymères organiques à des bitumes, conduit à des produits fabriqués en usine et livrés prêt à l'emploi comme un bitume classique.

Bitume soufflé : Bitume modifié par soufflage d'oxygène ce qui provoque une oxydation de certaines fonctions et une augmentation globale de la viscosité.

Coefficient d'expansion : Rapport entre le volume maximum atteint par la mousse et le volume de liant initial.

Complaisance : Inverse du module.

Concentration micellaire critique : Concentration à partir de laquelle les tensioactifs en solution s'organisent sous la forme de micelles.

Couche de roulement : Couche supérieure de la chaussée, qui est contact directe avec les véhicules.

Couche de base : Couche inférieure de base (Couche d'assise).

Cribler : Séparation des granulats d'enrobés selon leur taille.

Dopes d'adhésivité : Composés qui présentent une activité interfaciale et qui favorisent ainsi l'enrobage du granulat par le bitume.

Ductilité : Capacité d'un matériau à se déformer plastiquement sans se rompre.

Emulsion directe : Dispersion d'une phase organique sous forme de gouttelettes, dans une phase aqueuse.

Emulsion inverse : Dispersion d'une phase aqueuse sous forme de gouttelettes, dans une phase organique.

Emulsion régénérante : Emulsion de bitume utilisée lors du recyclage de chaussée. Elle contient en plus des fluxants lourds qui permettent de diminuer la viscosité d'un bitume vieilli.

Enduits superficiels : Couche de roulement réalisée en place et constituée de couches de liant hydrocarboné et de granulats répandues successivement.

Enrobage séquentiel : Enrobage séquencé du squelette granulaire séparé en deux parties chauffées à deux températures différentes.

Enrobé : Mélange de granulats et de liant bitumineux utilisable en technique routière.

Eprouvette : Lors du moussage, il s'agit d'une éprouvette en verre graduée.

Eprouvette d'enrobé : Carotte d'enrobé (terme utilisé lors des essais PCG et Duriez).

Essais Duriez : Essai qui détermine la résistance à la compression et la résistance au désenrobage d'un enrobé.

Essais PCG : Essai qui traduit le comportement de l'enrobé lors du compactage.

Filler : Granulat fin, de 0 à 125 μm environ et destiné à augmenter la compacité du matériau.

Fluage : Déformation que subit un matériau lorsqu'il est soumis à une contrainte constante et maintenu à une température donnée.

Fluxant : Agent chimique permettant de diminuer la viscosité du bitume et qui peut à terme durcir dans le liant bitumineux.

Fraisage : Etape qui consiste à récupérer l'enrobé d'une route réduite sous forme de fragments réduits.

Granulats d'enrobés : fragments issus d'enrobés bitumineux rabotés sur la chaussée, puis concassés. Ils sont constitués de granulats entourés d'un film de bitume vieilli.

Grave : Gravier.

Grave-bitume : Enrobé à faible teneur en bitume destiné essentiellement aux couches de fondation d'une chaussée.

Grave-émulsion : Mélange de grave avec une faible proportion d'émulsion de bitume.

Huile siccativ : Huile végétale qui a la capacité de durcir sous l'action de l'oxygène de l'air.

Indice de pénétration : Indice qui permet de classer le bitume suivant sa susceptibilité thermique.

Liant bitumineux : Mélange de bitume et d'un ou plusieurs additifs (huile, polymère...).

Maltènes : Famille de composés chimique du bitume, soluble dans le n-heptane, composée d'huiles saturées, d'huiles aromatiques et de résines polaires.

Module complexe : Caractéristique mécanique qui se prête à la modélisation de phénomènes viscoélastiques. Il s'agit d'un nombre complexe défini comme le rapport entre l'amplitude d'une contrainte sinusoïdale de fréquence w appliquée à un matériau et l'amplitude de la déformation qui en résulte.

Moulin colloïdal : Appareillage permettant la fabrication d'émulsion en usine.

Mousse : Dispersion de bulles de gaz dans un fluide plus ou moins visqueux.

Pénétrabilité : Mesure de consistance du bitume à 25°C (mesurée en dixième de millimètres : dmm).

Point Fraas : Température, exprimée en degrés Celsius, pour laquelle un film de liant bitumineux d'une épaisseur donnée et uniforme se fissure sous des conditions de charge définies.

Rhéologie : Science qui étudie les déformations des corps en fonction des contraintes qui leur sont appliquées.

SHRP : Technique de caractérisation du bitume en fonction de ses caractéristiques rhéologiques et de la météorologie du lieu où il sera utilisé.

Siccatif : Catalyseur de réticulation par action de l'oxygène de l'air.

Squelette granulaire : Fraction minérale recomposée qui forme la fraction minérale de l'enrobé.

Susceptibilité thermique : Qualifie la sensibilité du bitume aux températures.

Température bille-anneau : Température à laquelle le bitume atteint une certaine consistance.

Ténacité : Comportement d'un matériau à la rupture. En général, un matériau tenace est peu fragile.

Tension de surface : Tension qui existe à la surface de séparation de deux milieux.

Thixotropie : Fluides dont la viscosité diminue avec la vitesse de déformation.

Viscoélasticité : Caractère d'un solide à la fois élastique et visqueux.

Zéolithe : Silicate naturel.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le développement durable est aujourd'hui, sous toutes les latitudes, une préoccupation majeure qui a comme conséquence la recherche, en marche forcée, de nouveaux produits et procédés qui respectent ses fondements écologiques, tout en restant dans un cadre économique raisonnable.

Il s'agit souvent de réduire la pollution aérienne et terrestre sous toutes ses formes en privilégiant l'utilisation de ressources renouvelables et en remettant en cause, au passage, bon nombre de matériaux et de méthodes de travail.

Les infrastructures routières sont donc aujourd'hui confrontées à ces exigences à travers notamment leur niveau de performance face à un trafic en augmentation constante. La consommation mondiale de bitume atteint 100 millions de tonnes par an, la France en consomme, pour sa part, 3,3 millions de tonnes. Traduite en terme d'enrobés bitumineux, c'est-à-dire de mélange granulats/bitume destiné à être répandu sur la route, cela représente 1500 millions de tonnes d'enrobés à chaud qui génèrent une forte pollution aérienne. La consommation d'enrobés à froid à l'émulsion, technique pourtant moins polluante, atteint seulement 8 millions de tonnes.

Les enrobés à chaud nécessitent pour leur mise en œuvre des températures élevées et donc un chauffage important des granulats, générant une quantité importante de gaz à effet de serre auquel il convient d'ajouter les fluxants pétroliers polluants et nocifs, qui, s'ils facilitent la mise en œuvre, génèrent des COV.

Ce constat est à l'origine des travaux présentés dans ce manuscrit qui auront donc pour objet la recherche de conditions permettant :

- ✓ une diminution des températures de mise en œuvre des enrobés,
- ✓ une diminution de la quantité de fluxant pétrolier utilisé,
- ✓ une utilisation plus importante des enrobés vieillissants dans la formulation de nouvelles routes.

Il s'agit donc de mettre au point de nouveaux liants bitumineux qui permettent de travailler à des températures largement inférieures aux températures usuelles d'enrobage et qui soient, en outre, adaptés au recyclage de routes vieilles.

Le premier chapitre est consacré à une analyse bibliographique approfondie du bitume et de ses principales applications en techniques routières.

Les travaux expérimentaux, présentés dans un deuxième chapitre, traitent donc de l'utilisation d'huiles végétales et esters dérivés comme fluxant du bitume dans la fabrication et la mise en œuvre des enrobés.

Le chapitre III présente tout d'abord succinctement les caractéristiques et les principales propriétés des émulsions ainsi que celles des mousses. L'étude expérimentale qui suit, est consacrée à la mise au point à partir d'émulsion d'huile végétale et de bitume, de mousse de bitume stabilisées et utilisées en centrale d'enrobage.

L'enrobage et le recyclage d'un squelette granulaire à partir de ce nouveau liant sont alors décrits dans le chapitre IV.

Enfin, nous étudierons la structure moléculaire, toujours mal connue, du bitume, selon une approche originale, afin d'apporter quelques éclaircissements nouveaux.

CHAPITRE 1 :
BITUMES ET ENROBES
BITUMINEUX

BITUMES ET ENROBES BITUMINEUX

I.1. Le bitume

I.1.1. Généralités concernant le bitume

I.1.1.1. Définitions

Le bitume considéré dans tout ce travail est un bitume de pétrole, fraction la plus lourde du raffinage de pétrole brut, par opposition au bitume naturel issu des roches. Le bitume est, selon sa définition, la plus classique un ensemble de produits organiques naturels, riches en carbone et en hydrogène, fusibles, combustibles et solubles dans le sulfure de carbone. Sa composition chimique et sa réponse aux sollicitations mécaniques sont complexes¹. Son utilisation en technique routière est largement justifiée par ses qualités d'agglomérant à haut pouvoir adhésif, surtout sur les minéraux.

Du fait de sa complexité, la composition chimique du bitume n'est jamais réellement définie. Il n'existe pas un seul bitume mais de nombreux bitumes différents. Le mode de raffinage et l'origine du brut pétrolier influent largement sur la composition chimique du matériau. Le bitume au singulier sera employé en terme générique et ce même mot sera employé au pluriel dans le cas d'une classification de divers bitumes selon leur grade ou leur origine. Par ailleurs, le terme liant bitumineux, par opposition aux bitumes purs, regroupe l'ensemble des bitumes purs qui ont été modifiés, fluxés ou fluidifiés.

Ne pouvant être caractérisé d'un point de vue chimique, le bitume pur est défini par deux paramètres décrivant sa consistance :

✓ *La pénétrabilité à l'aiguille* est une méthode de détermination de la consistance des bitumes et des liants bitumineux à 25°C. La pénétrabilité d'un liant bitumineux est « la consistance exprimée comme l'enfoncement, en dixièmes de millimètre (noté dmm), correspondant à la pénétration verticale d'une aiguille de référence dans un échantillon d'essai du matériau, dans des conditions prescrites de température, de charge et de durée d'application de la charge»².

✓ *La température de ramollissement bille-anneau* représente « la température à laquelle le matériau atteint une certaine consistance »³. Les températures bille-anneau varient

entre 30 et 150°C. Le bitume à sa température bille-anneau, n'est pas considéré comme liquide, mais il est suffisamment fluide pour permettre son écoulement.

La pénétrabilité et la température bille-anneau varient en sens contraire.

Une mesure supplémentaire, « la détermination du point Fraass », permet de déterminer le comportement du bitume aux faibles températures. Il s'agit de « la température, exprimée en degrés Celsius, à laquelle un film de liant bitumineux d'une épaisseur donnée et uniforme se fissure sous des conditions de charge définies »⁴. Cette température, inférieure à 0°C, est directement corrélée au comportement à froid de l'enrobé. Des problèmes de répétabilité ont été constatés avec les bitumes modifiés aux polymères, notamment les bitumes fortement modifiés aux élastomères pour lesquels l'échantillonnage est délicat.

Les bitumes traditionnels sont classés selon leur grade (ou classe), classification établie par la norme NF EN 12591. Elle associe une valeur de pénétrabilité à l'aiguille et une valeur de susceptibilité thermique mesurée par l'essai de ramollissement bille-anneau. En pratique, un bitume de classe 70/100 doit présenter une pénétrabilité située entre 70 et 100 dmm, et une température de ramollissement bille-anneau comprise entre 43 et 51°C. Il existe 5 grades de bitume traditionnel, classé ici du plus dur au plus mou : 20/30, 35/50, 50/70, 70/100, 160/220.

I.1.1.2. Structure chimique

Le bitume est un corps noir. C'est, aux températures supérieures à 100°C, un liquide plus ou moins visqueux suivant son origine et sa préparation. Utilisable tel quel, sa viscosité peut être réduite par ajout de fluxants (terme utilisé lors de l'ajout de produits pétrochimiques), de fluidifiants (terme utilisé lors de l'ajout de produits carbochimiques) ou par émulsification dans l'eau. Le bitume ne possède pas de température de fusion. L'état « liquide » et l'état « solide » sont séparés par un domaine de ramollissement pâteux, étalé sur une plage de température d'environ 100°C⁵.

D'un point de vue chimique, le bitume est un corps hydrocarboné, composé de 80 à 87 % en masse d'atomes de carbone (en moyenne 83 %), de 8 à 12 % d'atomes d'hydrogène^{6,7} (en moyenne 10 %) et d'hétéroatomes. L'oxygène, l'azote et surtout le soufre représentent globalement, en moyenne 7 % du bitume. D'autres éléments, tels que le fer, le vanadium, le nickel, l'aluminium et le silicium sont aussi présents dans sa composition, à l'état de traces.

Le nombre important de molécules différentes constituant le bitume rend une détermination précise de sa composition chimique impossible. En première approximation, le bitume est divisé en 2 familles d'hydrocarbures : les maltènes et les asphaltènes. Les maltènes sont, par définition, solubles dans un hydrocarbure de faible poids moléculaire généralement le n-heptane, tandis que les asphaltènes, par définition, précipitent dans ce solvant mais sont solubles dans le toluène. A ces deux familles s'ajoutent parfois 0 à 2 % de carboïdes et 0 à 0,2 % de carbènes.

I.1.1.2.1. Structure chimique des maltènes

Les maltènes, constituants principaux du bitume, représentent la fraction la plus légère. Ils contiennent 3 familles chimiques de masse moléculaire croissante :

✓ Les huiles saturées, légèrement colorées, de masse molaire moyenne de 300 à 600 g/mol, sont liquides à température ambiante. Elles sont composées de paraffines, d'isoparaffines, de cycloparaffines et de naphènes éventuellement condensés et ne contiennent aucune structure aromatique. D'après Lesueur et Planche⁸, ces huiles saturées ont un effet néfaste sur le bitume pour une utilisation en technique routière. En effet, elles induisent des problèmes d'adhésivité liants-granulats ainsi qu'une forte susceptibilité thermique. Leur cristallisation à froid fragilise le matériau⁹.

✓ Les huiles aromatiques et naphénoaromatiques, liquides colorés jaunes ou rouges, ont une masse molaire moyenne de 800 g/mol. 30 % des carbones sont inclus dans des cycles aromatiques. Elles ne contiennent pas de molécules aliphatiques, mais une quantité importante d'hétéroatomes. La plus grande partie des produits sont des hydrocarbures naphéno-aromatiques. Les huiles saturées, aromatiques et naphéno-aromatiques représentent 40 à 60 % des constituants du bitume.

✓ Les résines sont des solides noirs, de masse molaire comprise entre 1000 et 2000 g/mol. Elles sont composées de plusieurs cycles aromatiques condensés et contiennent des composés polaires notamment des acides carboxyliques à caractère tensioactif. Le nombre de noyaux aromatiques par molécule est plus élevé que dans les huiles aromatiques. Les composés à hétérocycles soufrés ou oxygénés sont prépondérants. Les qualités d'adhésivité du bitume sur la matière minérale sont dues en partie aux éléments polaires des résines¹.

I.1.1.2.2. Structure chimique des asphaltènes

Les asphaltènes, solides noirs, durs et friables, de point de ramollissement supérieur à 150°C, sont caractérisés essentiellement par leur solubilité dans le toluène et leur insolubilité dans les solvants paraffiniques, tels que le n-heptane¹⁰. Malgré la complexité du matériau, Lagunillas a proposé une formule brute moyenne pour les monomères d'asphaltènes : $C_{74}H_{84}NS_2O$.

Composés des mêmes éléments que les résines mais avec un caractère aromatique plus marqué⁵, les agrégats d'asphaltènes sont parfois considérés comme le produit de maturation des résines. Les asphaltènes sont essentiellement composés d'atomes de carbone et d'hydrogène. Des études RMN¹¹ ont permis d'évaluer le rapport C/H à 1,1, et ont montré que près de 40 % des atomes de carbone sont inclus dans des cycles aromatiques et 90 % des atomes d'hydrogène sont portés par un carbone saturé. La concentration en hétéroatomes est élevée (N : 0,5-0,7 %, O : 1,5-5 %, S : 1,6-10 %).

Comme la composition globale des bitumes, la composition et la structure des asphaltènes sont différentes suivant le mode de fabrication du bitume. En effet, les asphaltènes résultent d'une polycondensation de monomères qui a lieu en deux temps : tout d'abord, dans le pétrole brut, au cours de l'évolution géologique, et ensuite lors de la production du bitume. Par ailleurs, les asphaltènes d'un bitume soufflé sont différents de ceux d'un bitume issu de distillation directe¹².

Il reste de nombreuses incertitudes quant à la masse molaire moyenne des asphaltènes. Un facteur 10 peut apparaître entre des masses molaires d'asphaltènes issus d'un même échantillon, mais mesurées avec deux techniques différentes¹³. En effet, les asphaltènes peuvent s'associer sous forme d'agglomérats même à des concentrations aussi faibles que 0,01 g/L d'asphaltènes dans le bitume. Cette organisation sera décrite ultérieurement. De nouvelles techniques ont permis aux équipes de Badre et coll¹⁴. et de Groenzin et Mullins¹³ de situer la masse moléculaire moyenne de monomères d'asphaltènes à 750 g/mol. Par ailleurs, ces deux équipes ont mis en évidence qu'il n'existe qu'un seul système polycyclique qui comprend un nombre de cycles aromatiques compris entre 8 et 20. Une structure hypothétique d'asphaltènes est donnée dans la Figure I-1.

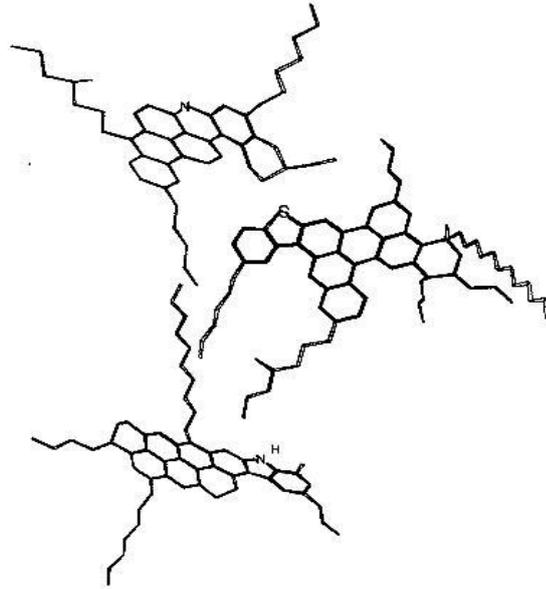


Figure I-1 : Structure hypothétique des asphaltènes

I.1.1.2.3. Caractérisation et séparation des différentes familles

S'il est impossible de déterminer la composition chimique précise d'un bitume, il est envisageable et parfois nécessaire de séparer les quatre familles qui le composent. La teneur relative de chacune des familles influe sur la viscosité du système et surtout sur la rhéologie. La séparation chimique des différentes familles est présentée dans la Figure I-2.

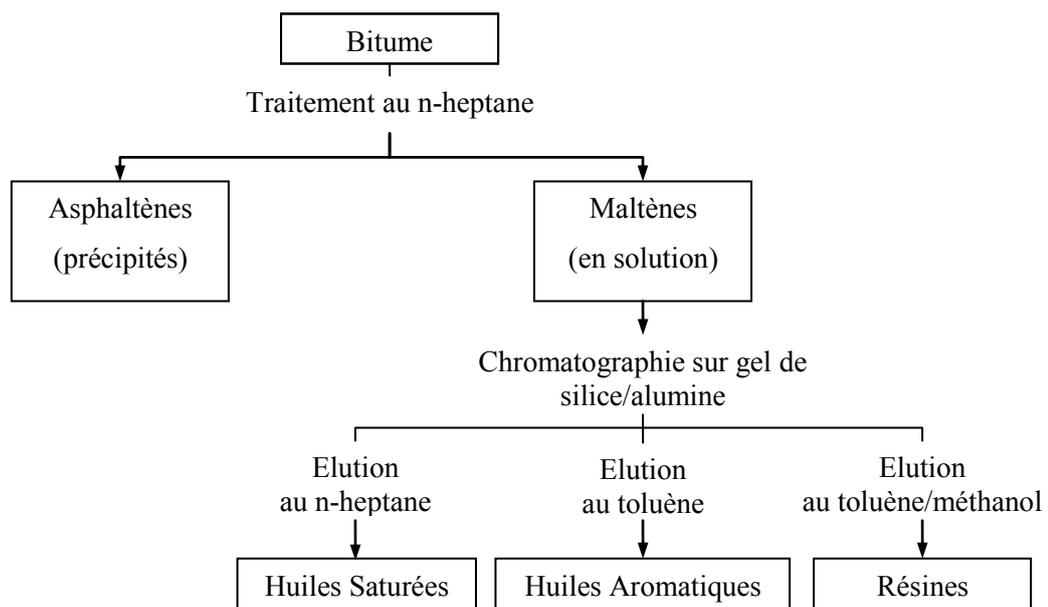


Figure I-2 : Séparation chimique des 4 familles de constituants du bitume

I.1.1.3. Structure colloïdale du bitume

I.1.1.3.1. Organisation structurale du bitume

Nellenstein¹⁵, en 1924 a été le premier à proposer pour le bitume, une structure colloïdale. Les quatre familles définies précédemment (les huiles saturées, les huiles aromatiques, les résines et les asphaltènes), forment un mélange biphasique. La fraction asphalténique est dispersée dans la fraction malténique sous forme de micelles plus ou moins agglomérées. Ces micelles sont stabilisées par les résines tensioactives malténiques dont la fraction de plus haut poids moléculaire s'adsorbe sur le réseau asphalténique.

Les études des asphaltènes solides en microscopie électronique¹⁶ montrent que ces asphaltènes s'associeraient sous la forme de feuillets à partir des cycles aromatiques plans, polynucléaires, dont la cohésion est assurée par liaison π ^{12, 17}. Ces feuillets plans, de rayon compris entre 8,5 et 15 Å et d'épaisseur comprise entre 16 et 20 Å, s'empilent pour constituer des micelles sur lesquelles les résines polaires, s'adsorbent. Les résines polaires jouant le rôle de tensioactif du système colloïdal, assurent la répulsion entre les micelles asphalténiques ainsi que leur dispersion. Des édifices plus complexes peuvent alors être créés par association de plusieurs micelles en agglomérat (Figure I-3). La nature des interactions intermoléculaires responsables de cette cohésion est mal définie.

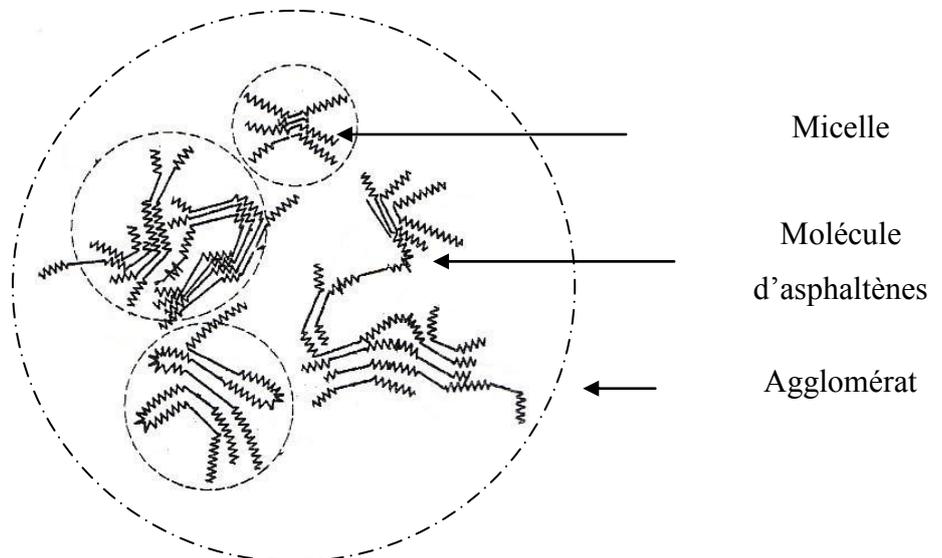


Figure I-3 : Hypothèse d'organisation des asphaltènes.

Les asphaltènes garantissent les propriétés de cohésion du produit, mais c'est la matrice malténique qui détermine leur organisation au sein du matériau.

I.1.1.3.2. Influence de la structure du bitume sur la rhéologie

Di Benedetto et Corté¹ considèrent que le comportement rhéologique du bitume résulte du type de dispersion des asphaltènes dans la fraction huileuse. L'organisation de la structure peut, en effet, conférer au fluide un caractère « sol », un caractère « gel » ou un caractère intermédiaire « sol-gel ». Kennel¹⁰ a étudié les 2 structures colloïdales extrêmes, sol et gel, structures schématisées dans la Figure I-4 et la Figure I-5, ainsi que la structure sol-gel intermédiaire.

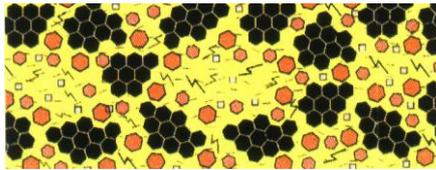


Figure I-4 : Bitume type gel

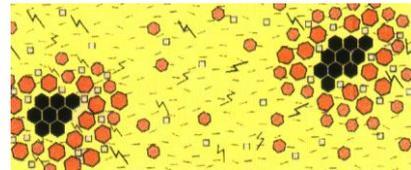


Figure I-5 : Bitume type sol

□	Hydrocarbures aromatiques/naphténiques
∕	Hydrocarbures naphténiques/aliphatiques
≡	Hydrocarbures saturés
●	Asphaltènes
○	Résines

I.1.1.3.2.1. Bitume « gel » (type I selon Kobanovskaja)

L'organisation est due à un squelette continu et tridimensionnel d'asphaltènes (Figure I-4). Les micelles d'asphaltènes sont floculées. Cette structure apparaît quand la quantité de résines est trop faible pour stabiliser le système ou que leur pouvoir solvant n'est pas suffisant pour disperser ces micelles. Le bitume a alors un comportement gel, caractéristique des fluides non-newtoniens. Le caractère élastique l'emporte sur le caractère visqueux. Les bitumes oxydés ou soufflés, riches en asphaltènes présentent généralement ce type de structure « gel »¹.

I.1.1.3.2.2. Bitume « sol » (type II selon Kobanovskaja)

La quantité de résines et d'huiles aromatiques est suffisante pour disperser les asphaltènes (Figure I-5). La suspension asphalténique est diluée. Leur enchaînement est structuré et régulier. Les bitumes « sols » ont le comportement newtonien de la matrice malténique. Le caractère visqueux l'emporte sur le caractère élastique. Ils sont donc très résistants aux sollicitations courtes, mais plus sensibles aux sollicitations longues et aux variations de température qu'un bitume gel.

I.1.1.3.2.3. Structure intermédiaire « sol-gel » (type III selon Kobanovskaja)

Les bitumes routiers ont généralement un comportement intermédiaire entre la structure sol et la structure gel. Les agrégats de micelles d'asphaltènes et les autres formations structurales baignent dans un milieu dispersant. L'organisation de la structure est donc intermédiaire entre celle des milieux dispersant sol et gel.

Brion a donné une composition chimique pour chacune des structures¹² (Tableau I-1):

<i>Type de bitume</i>	<i>% Asphaltènes</i>	<i>% Résines</i>	<i>% Huiles saturées et aromatiques</i>
I : GEL	>25	24	50
II : SOL	<18	36	48
III : SOL-GEL	21 à 23	30 à 34	45 à 49

Tableau I-1 : Composition chimique du bitume suivant son caractère rhéologique

I.1.1.4. Vieillessement

I.1.1.4.1. Constat

Le bitume évolue et s'altère au cours de son utilisation, depuis sa fabrication en raffinerie jusqu'à son utilisation comme liant routier. En pratique, le vieillissement se traduit par une augmentation importante de la viscosité du matériau pouvant entraîner la perte de plusieurs grades. L'oxydation des différentes familles du bitume et la désorganisation du système colloïdal en sont les causes principales¹⁸. Toutes les familles présentes dans le bitume sont concernées par ce vieillissement (Figure I-6). Le vieillissement est différent suivant

l'opération à laquelle est soumis le bitume : stockage, enrobage, répannage, vieillissement in situ sur la chaussée¹⁹. Deux types d'évolution sont à considérer : des évolutions physiques et un vieillissement chimique²⁰.

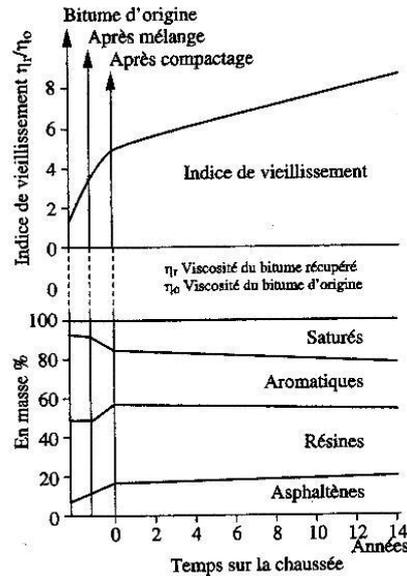


Figure I-6 : Evolution de la viscosité et de la composition chimique du bitume au cours de son cycle de vie depuis la phase d'enrobage jusqu'à son évolution dans la chaussée.

I.1.1.4.2. Le vieillissement physique du bitume

Le vieillissement physique se traduit par une augmentation de la viscosité sans modification chimique des constituants²¹. Il touche essentiellement l'organisation colloïdale du matériau. La première cause est le chauffage lors de l'enrobage. L'augmentation de température permet une solubilisation, dans la matrice malténique, des résines adsorbées sur les micelles asphalténiques. Les micelles et les agglomérats d'asphaltènes sont alors déstabilisés. Le réseau se désorganise et tend à se casser. Cette thixotropie est plus ou moins intense selon la nature et la classe du bitume. La remise en structure, par diminution de température, est lente²¹.

Avec certains granulats dont le caractère absorbant par porosité est prononcé, les huiles légères peuvent migrer dans les pores des granulats et des fines, la composition globale du système est alors modifiée. Si cette migration est faible et lente, elle n'est pourtant pas négligeable et entraîne un déséquilibre à l'origine de la formation d'agglomérats de taille importante²¹.

Cependant le durcissement physique contrairement au vieillissement chimique est un phénomène réversible, la vitesse de retour à l'état initial du système dépend de la viscosité du solvant c'est-à-dire des huiles saturées malténiques.

I.1.1.4.3. Le vieillissement chimique

Le vieillissement chimique est essentiellement dû à des phénomènes d'oxydation et de polymérisation. Il implique une évolution structurale et rhéologique des composants du bitume. Lors du vieillissement, une partie des huiles aromatiques oxydées subit une polycondensation qui les convertit en résines et les résines se condensent en agrégats d'asphaltènes. Les ruptures des chaînes hydrocarbonées des huiles entraînent la formation d'alcane et d'hétérocomposés. Les asphaltènes subissent, eux aussi, une oxydation par l'action de l'oxygène de l'air, lors des étapes de vieillissement. Des carbènes peuvent également être engendrés. La viscosité du bitume augmente. La pénétration et la susceptibilité thermique du matériau diminuent. Cette dernière peut être attribuée à des changements de composition chimique. En effet, parmi les 4 familles composant le bitume, la fraction asphalténique est la seule à augmenter, or c'est la fraction de plus basse susceptibilité thermique¹⁸. De tendance « sol » à « sol-gel », le fluide acquiert une tendance « gel ».

Ramond et Such²¹ distinguent deux types de vieillissement chimique, caractérisés par des mécanismes différents :

✓ Un vieillissement à court terme a lieu à l'enrobage. L'oxydation violente est liée à un apport d'énergie intense et surtout à des températures de travail élevées (>150°C). Le durcissement est d'autant plus important que la température d'enrobage est élevée, que la durée de malaxage est longue et que la teneur en bitume est faible²². Le test RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test : test du film mince tournant en étuve) simule, en laboratoire, l'évolution du bitume lors de l'étape d'enrobage. L'application de ce test à une fraction de bitume a permis à Mastrofini et Scarsella¹⁸ de prouver l'existence de ces réactions d'oxydation au cours de l'opération d'enrobage. L'analyse élémentaire appliquée à la fraction bitumineuse vieillie par RTFOT, a mis en évidence une augmentation du pourcentage d'atomes d'oxygène ainsi qu'une diminution de celui des atomes d'hydrogène dans la fraction étudiée. Les fonctions C=C, C=O, S-H, S-O sont toutes concernées par des réactions d'oxydation. Les réactions à cinétique lente n'entrent pas en jeu dans ce type d'oxydation. On considère en général que l'étape d'enrobage est responsable de la perte d'un grade de bitume¹.

✓ Un vieillissement à long terme a lieu in situ sur la chaussée. A plus basse température, l'énergie apportée est largement diminuée, mais, la complexité de la composition chimique du bitume ainsi que les contraintes météorologiques interviennent pour permettre le déroulement d'autres mécanismes simples d'oxydation, à cinétique ralentie tels que des réactions radicalaires ou de cyclisation. L'oxygène de l'air et la vapeur d'eau sont les vecteurs essentiels de cette oxydation. Les asphaltènes vieillis forment un réseau plus structuré. Les résines malténiques sont plus petites et leur polarité diminue. Les maltènes acquièrent un état de plus en plus sol, les asphaltènes de plus en plus gel. Ce vieillissement est simulable en laboratoire par l'essai Paving test (test de pavage).

I.1.1.5. Propriétés

Le bitume a été choisi comme matériau principal dans l'élaboration des routes pour sa souplesse d'emploi, ses propriétés d'adhésivité, de plasticité, d'élasticité, d'insolubilité dans l'eau et d'inertie à de nombreux agents chimiques.

I.1.1.5.1. Réactivité

En général, le bitume est inerte chimiquement vis-à-vis de la plupart des composés hydrocarbonés, mais, les composés aromatiques peuvent réagir notamment avec l'oxygène. Les bitumes soufflés ou oxydés sont d'ailleurs préparés grâce à ce type de réaction. Outre ces réactions d'oxydation, des réactions de condensation peuvent avoir lieu à des températures supérieures à 160°C en présence de H₂S²³. Les acides présents dans les résines du bitume sont aussi sensibles à certaines attaques basiques.

I.1.1.5.2. Adhésivité

Le bitume se comporte comme une colle de très bonne qualité qui assure une liaison entre les granulats. Il adhère sur la plupart des roches. Cette adhésivité se manifeste d'une manière active par le collage solide des granulats secs et propres entre eux et d'une manière passive en permettant une résistance aux phénomènes de désenrobage dus à l'eau et aux attaques chimiques. Seuls les produits chimiques dérivés du pétrole, tel que le kérosène et le gazole, peuvent endommager l'enrobé.

I.1.1.5.3. Cohésion

Même lors de contraintes particulières exercées sur la chaussée, l'enrobé ne se désagrège pas. La ductilité du bitume permet un écoulement lent au sein de l'enrobé et non une rupture, tandis que sa ténacité assure une résistance suffisante sous l'effet de contraintes de traction.

I.1.1.5.4. Viscoélasticité

Le bitume n'est ni un fluide newtonien, ni un solide élastique, il a un comportement intermédiaire suivant la température, et la charge appliquée. La viscoélasticité confère des propriétés mécaniques de souplesse et de fermeté au bitume. Mais ce caractère est largement dépendant de la température et de l'origine du bitume.

En première approximation, le bitume peut être considéré comme un solide ou un liquide visqueux à haute température ($> 80^{\circ}\text{C}$), un liquide ou un solide viscoélastique de 0°C à 80°C , et un solide élastique fragile à basse température $< 0^{\circ}\text{C}$. Le comportement du bitume suivant la température a été résumé par Olard et coll.²⁴ (Figure I-7).

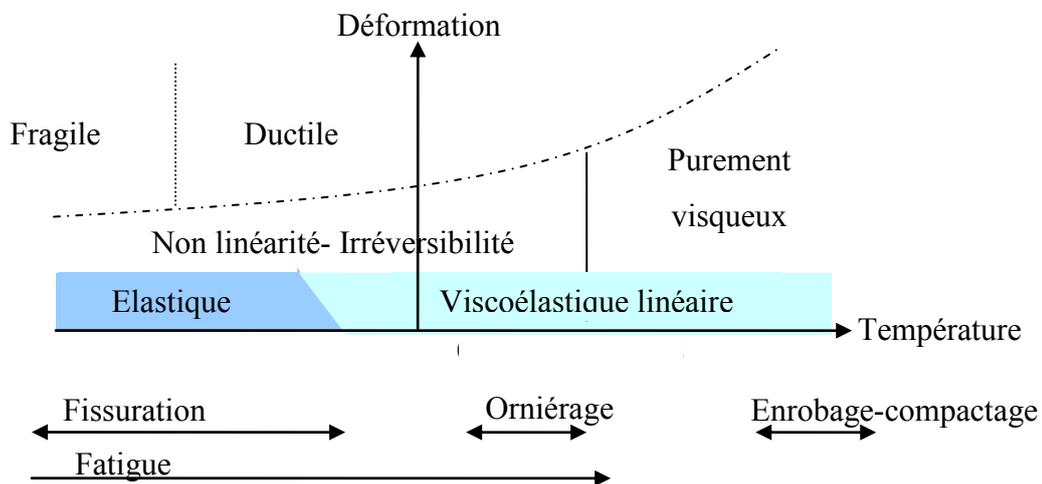


Figure I-7 : Classe de comportement du bitume.

Ainsi, à basse température, pour des temps de charge très courts, le bitume se comporte comme un fluide élastique, la déformation est proportionnelle à la charge appliquée et le fluide retrouve sa position initiale si la charge est annulée rapidement. A -20°C , le module de

cisaillement G tend vers une valeur fixe de 1 GPa indépendamment des conditions de mesure. Il se trouve en fait dans le domaine vitreux des maltènes⁶, le liant est alors très fragile.

Pour des températures supérieures à 60°C et une contrainte appliquée lentement, le bitume se comporte comme un fluide newtonien de viscosité η_0 , la déformation est continue.

Pour des températures intermédiaires, le bitume a un comportement viscoélastique. La viscoélasticité du bitume peut être mise en évidence en soumettant un échantillon de bitume à une sollicitation périodique et en analysant sa réponse. C'est le principe des essais de module complexe E^* , notion élargie du module d'Young. Le module complexe E^* est ainsi défini par $E^* = (\sigma/\varepsilon)e^{i\phi}$, σ est la norme de la contrainte, ε celle de la déformation et ϕ représente le déphasage dû aux frottements moléculaires. Ce module contrairement au module d'Young, pour les corps élastiques dépend de la température et du temps de charge. En effet, un bitume soumis à une contrainte périodique $\sigma^* = \sigma_0 e^{i\omega t}$, subit une déformation déphasée retardée $\varepsilon^* = \varepsilon_0 e^{i(\omega t - \phi)}$. L'angle de phase ϕ dépend du caractère visqueux ou élastique du liant. Pour un corps à tendance visqueuse (liant à haute température), l'angle de phase ϕ tend vers $\pi/2$, pour un corps à tendance solide (liant à basse température), l'angle de phase ϕ tend vers 0 (Figure I-8).

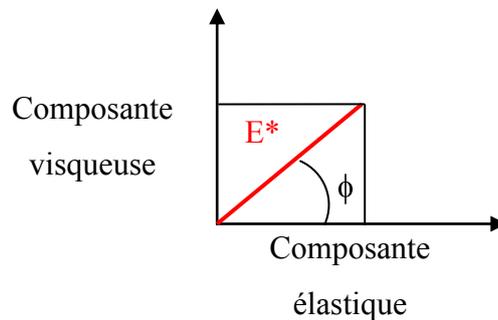


Figure I-8 : Viscoélasticité du bitume

A basse température, le module mesurable, est un module de traction-compression, E , à haute température, c'est un module de cisaillement G . Cette mesure donne accès aux rigidités d'une part et à l'amortissement d'autre part. Pour des matériaux homogènes et isotropes, une relation relie le module de traction-compression au module de cisaillement : $E^* = 3G^*$.

En conclusion, un module trop fort à basse température implique une rigidification intense et une fragilisation de l'enrobé, tandis qu'un module trop faible à haute température,

implique, non seulement des possibilités de fluage, mais une résistance trop faible aux contraintes du trafic, engendrant des phénomènes d'orniérage. Il est donc essentiel de caractériser les bitumes et les enrobés avant leur mise en place, pour déterminer leur réaction face au trafic et aux conditions climatiques.

I.1.1.6. Obtention et caractérisation

Le bitume est obtenu à partir de pétrole brut, mélange d'un grand nombre de substances à l'origine de plusieurs produits commerciaux⁴. La composition des bitumes varie :

- ✓ d'une nappe pétrolifère à une autre,
- ✓ d'un mode d'extraction et de raffinage à l'autre.

Les pétroles bruts à partir desquels les bitumes sont produits, ont une couleur qui varie du brun jaunâtre au noir, selon leur origine. Leur consistance peut être faible ou forte. Les différences observées proviennent essentiellement des proportions et du type d'hydrocarbures présents. Dans chacun de ces bruts, une quantité plus ou moins importante d'hydrocarbures légers ou de gaz peut y être dissous. On peut aussi différencier des bruts paraffiniques des bruts naphéniques. Un brut naphénique est plus riche en bitume qu'un brut paraffinique.

Par ailleurs, les différentes méthodes de raffinage de pétrole brut influent aussi sur la composition finale du bitume.

I.1.1.6.1. Obtention

I.1.1.6.1.1. Production par concentration

Le bitume peut être obtenu soit par distillation soit par extraction.

✓ Dans le premier cas, le pétrole brut est d'abord distillé à 340°C, sous pression atmosphérique. Les produits légers tels que l'essence et le kérosène sont éliminés du pied de distillation. Une seconde distillation à une pression de quelques dizaines d'hectopascals, permet ensuite d'éliminer les produits plus lourds. Pour éviter l'altération du bitume par craquage, la température de distillation doit nécessairement rester inférieure à 400°C. Cette opération est menée jusqu'à ce que le bitume recueilli en pied de distillation atteigne la

consistance recherchée. Si le bitume obtenu n'est pas en adéquation avec les spécifications, une étape de soufflage est nécessaire.

✓ L'utilisation, lors du raffinage, d'un solvant non polaire de bas poids moléculaire ajouté au pétrole brut permet, quant à lui, un raffinage par extraction. L'opération s'effectue à température modérée. La structure chimique n'est donc pas dégradée, la formation d'asphaltènes est inhibée. Les bitumes obtenus contiennent beaucoup d'aromatiques. La susceptibilité thermique de produits peut ainsi être augmentée. Par ce mode de raffinage, un bitume et une base pour lubrifiant sont obtenus.

I.1.1.6.1.2. Production par craquage

Des fonds de colonne de distillation de pétrole brut sont chauffés à une température comprise entre 450°C et 500°C sous une pression variant de 2 à 25 bars. Ils sont ensuite distillés sous vide pour donner des bitumes très durs, trop durs pour envisager une utilisation en technique routière.

I.1.1.6.1.3. Production par soufflage

Le soufflage corrige certaines caractéristiques du bitume comme la susceptibilité thermique¹². Le mode opératoire consiste en une injection d'air dans le bitume à une température comprise entre 250 et 300°C. L'oxygène est peu consommé mais permet :

- ✓ la réticulation oxydante de molécules du bitume, par arrachement d'atomes d'hydrogène de certains hydrocarbures,
- ✓ la formation d'asphaltènes.

Le bitume durcit.

Il existe deux types de soufflage :

- ✓ le semi-soufflage. Il s'agit du traitement de bitume trop mou issu de fond de colonne de distillation, afin d'obtenir un bitume routier,
- ✓ le soufflage d'une base plus complexe afin d'obtenir des bitumes de faible susceptibilité thermique.

I.1.1.6.2. Caractérisation

I.1.1.6.2.1. Caractérisation classique

Trois mesures classiques caractérisent le bitume de manière empirique.

- ✓ La pénétrabilité,
- ✓ La température de ramollissement bille-anneau,
- ✓ Le point Fraass.

La pénétrabilité et la température bille-anneau définissent la consistance du bitume et permettent de le classer et de déterminer un indice de pénétration noté IP. Cet indice de pénétrabilité caractérise la susceptibilité thermique du bitume et l'évolution de sa consistance en fonction de la température⁴. Plus cet indice est élevé, moins le bitume est sensible à des variations de température

Malgré leur fiabilité et leur reproductibilité sur la plupart des bitumes purs, les problèmes d'adaptabilité de ces méthodes aux bitumes modifiés aux polymères et aux bitumes soufflés, notamment lors de l'essai Fraass, ont nécessité la mise en œuvre de nouvelles méthodes de caractérisation : les essais SHRP.

I.1.1.6.2.2. Essais américains SHRP (Strategic Highway Research Program : programme de recherche concernant l'étude des routes)

Cette technique prend en compte de nouveaux paramètres tels que la météorologie du lieu (température maximale et minimale à la surface de la chaussée), sa situation géographique (latitude) et la rhéologie²⁵. Elle permet d'accéder aux caractéristiques intrinsèques du bitume telles que la mesure du module de rigidité. Ce module peut être déterminé à toutes les températures auxquelles la chaussée peut être soumise. Avec les essais SHRP, le liant est entièrement décrit d'un point de vue rhéologique.

I.1.1.6.2.2.1 Définitions des températures

Le système classique définit la température bille-anneau et la pénétrabilité. Le système SHRP définit quant à lui 3 températures caractéristiques du système (Tableau I-2) :

<i>Désignation</i>	<i>Définition</i>	<i>Phénomène étudié</i>
<i>T1*</i>	Température maximale atteinte par la surface de la chaussée	Orniérage
<i>T2</i>	Température moyenne annuelle évaluée sur plusieurs années	Rupture par fatigue
<i>T3</i>	Température minimale de l'air	Fissuration et fragilité

Tableau I-2 : Températures caractéristiques SHRP

* T_1 peut aussi s'appliquer à la température atteinte par une sous-couche pour une profondeur déterminée²⁶.

I.1.1.6.2.2.2 Spécifications sur les grandeurs rhéologiques

Dans le système SHRP, les températures précédemment définies sont reliées aux grandeurs rhéologiques telles que le module complexe, grandeur intrinsèque du bitume. De nouvelles spécifications rhéologiques sont ainsi définies. Elles tiennent notamment compte du comportement du bitume au jeune âge, mais aussi après vieillissement du à l'enrobage. Ainsi, la mesure du module complexe et de la complaisance (inverse du module) permet de déterminer les températures T_1 , T_2 et T_3 , et de valider l'utilisation d'un bitume dans une zone climatique précise. Les spécifications établies par le système SHRP sont répertoriées dans le Tableau I-3.

<i>Température</i>	<i>Phénomène étudié</i>	<i>Avant RTFOT^a</i>	<i>Après RTFOT^b</i>
<i>T1</i>	lutte contre l'orniérage	$G^*/\sin\phi \geq 1\text{kPa}$	$G^*/\sin\phi \geq 2.2\text{kPa}$
<i>T2</i>	lutte contre la fatigue		$G^* \leq 5\text{MPa}$
<i>T3</i>	fissuration thermique	$G^* \leq 300\text{MPa}$	

Tableau I-3 : Spécifications SHRP reliant les températures du lieu au module complexe du bitume.

(a) Caractéristiques du liant frais

(b) Caractéristiques du liant après enrobage

Dans le système SHRP, chaque classe de bitume est définie par T_1 et T_3 . Un nouvel intervalle de plasticité est caractérisé par la différence T_1-T_3 . Dans le cas où des conditions de trafic augmentent les contraintes subies par la chaussée, le grade du bitume peut alors être corrigé en augmentant la température haute T_1 ²⁷. Les essais SHRP peuvent être reliés aux

essais traditionnels de pénétrabilité et de température de ramollissement bille-anneau grâce à l'abaque mis au point par Van Der Poel²⁸.

L'inconvénient majeur des bitumes pur réside dans leur susceptibilité thermique importante. Elle conduit notamment au fluage à haute température, à une rigidité et une fragilité à basse température. Par ailleurs, leur sensibilité aux produits chimiques et surtout au kérosène peut être gênante sur certains chantiers. L'augmentation perpétuelle du trafic a nécessité la mise au point d'enrobés de plus en plus performants. Cette amélioration a abouti notamment à la première modification des bitumes par ajout de polymères en 1963. Il s'agissait alors d'ajouter au niveau du malaxeur divers caoutchoucs naturels ou synthétiques mais les résultats ne furent pas exploitables industriellement. D'autres recherches se sont orientées vers l'addition de polymères thermoplastiques pour développer des enrobés dont les performances mécaniques ou rhéologiques furent bien meilleures²⁹ comme nous allons le préciser.

I.1.2. Bitumes modifiés aux polymères

Dans toute cette étude, le terme bitume est employé pour qualifier un bitume pur, et le terme liant regroupe le mélange contenant un bitume et un ou plusieurs additifs : polymères, fluxants, cires...

I.1.2.1. Evolution des caractéristiques mécaniques des bitumes

Par définition, un bitume modifié aux polymères (BmP) est un liant qui, par addition de polymères organiques à des bitumes, conduit à des produits fabriqués en usine et livrés prêt à l'emploi comme un bitume classique³⁰. Le but de cette modification est d'approcher le comportement rhéologique d'un liant idéal décrit par Brûlé³¹ (Figure I-9), en vue de diminuer la susceptibilité thermique du liant³².

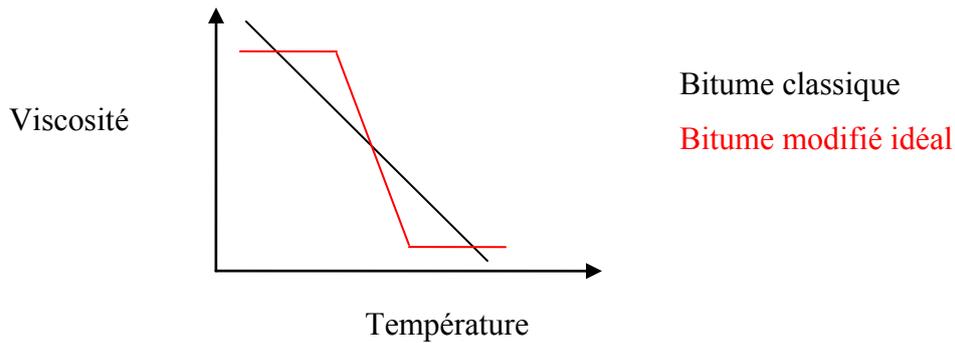


Figure I-9 : Caractérisation d'un liant bitumineux idéal

Le liant idéal garde une viscosité très élevée jusqu'à des températures supérieures à celles que peut atteindre la chaussée. Le phénomène d'orniérage est alors limité. Au-delà de cette température, la viscosité du liant doit chuter rapidement pour qu'il acquière une maniabilité importante et ceci à des températures peu élevées. L'enrobage est ainsi possible à des températures plus basses qu'avec un bitume classique. Il s'agit, finalement, en modifiant le liant, d'augmenter le domaine de température sur lequel un enrobé peut résister à l'orniérage, à la fissuration thermique et à la fatigue.

I.1.2.1.1. Structure chimique

I.1.2.1.1.1. Compatibilité bitume-polymère

Tous les bitumes ne sont pas modifiables par des polymères. La compatibilité du bitume avec le polymère se traduit par un mélange bitume/polymère visuellement homogène auquel l'ajout de polymères confère des propriétés mécaniques intéressantes. Elle est étroitement liée à la stabilité de la structure colloïdale du bitume et à sa composition chimique³³. Pour cela, le polymère ne peut être compatible avec le bitume que s'il est au moins gonflable ou mieux soluble dans la fraction huileuse des maltènes. Seuls les polymères thermoplastiques, les plastomères (en général les copolymères d'éthylène) et les élastomères (les copolymères séquentiels styrène-butadiène pour les plus connus), sont compatibles avec ce type d'utilisation.

1.1.2.1.1.2. Structure du mélange

La notion de compatibilité est une notion macromorphologique et non micromorphologique²³. Le mélange idéal bitume/polymère a un aspect homogène à l'œil nu, il est ainsi macrohomogène. En revanche, observé au microscope, il n'est pas formé d'une phase unique mais d'une phase polymère et d'une phase bitume finement imbriquées l'une dans l'autre³¹, il est microhétérogène. Lors de l'ajout de polymères au bitume chaud, le polymère gonfle par absorption d'une partie des huiles des maltènes. Le bitume est alors appauvri en maltènes et enrichi en asphaltènes. Sa composition chimique et sa structure colloïdale sont largement modifiées. Les BmP ne forment pas une solution mais un mélange. Des problèmes de stabilité peuvent donc se rencontrer lors du stockage du matériau. La stabilité thermique de ce nouveau liant dépend notamment de leur micromorphologie mais aussi de la composition du bitume de base³⁴.

Le mélange biphasique peut présenter 3 structures différentes suivant la teneur en polymères du BmP³¹ (Figure I-10). C'est le mode de dispersion des deux phases liquides qui est modifié :

✓ Si la teneur en polymère est inférieure à 4 % en masse, le bitume appauvri en maltènes constitue la phase continue dans laquelle le polymère gonflé par ces maltènes est dispersé. Le bitume est faiblement modifié par cet ajout, la température bille-anneau (TBA) n'est pas modifiée (Figure I-10).

✓ Si cette teneur est supérieure à 7 %, le polymère gonflé par une partie de la fraction malténique occupe un volume qui est de 5 à 10 fois plus élevé que le volume du polymère seul. La phase polymère constitue alors la phase continue dans laquelle le bitume est dispersé. Le liant devient un adhésif thermoplastique. La TBA a largement augmenté, le liant modifié est beaucoup plus dur que le bitume de départ. Il est peu utilisable en tant que revêtement routier.

✓ Pour une teneur intermédiaire, 5 % par exemple, les phases polymère et bitume sont continues et imbriquées l'une dans l'autre. La TBA se situe dans un domaine intermédiaire. Cette modification permet une augmentation souhaitée de la consistance du liant. On cherchera, en général, à travailler dans ce domaine.

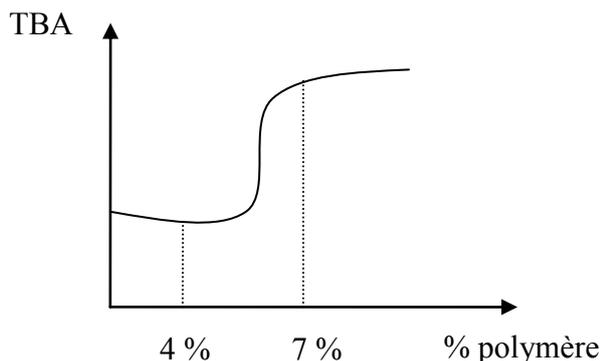


Figure I-10 : Evolution de la viscosité d'un BmP en fonction de la teneur en polymère

I.1.2.1.2. Propriétés du mélange

En général, une modification aux polymères renforce la consistance à chaud (diminution du fluage) et/ou améliore la souplesse à froid (diminution de la fragilité aux basses températures)⁷. Le gonflement du polymère par absorption d'huiles malténiques a pour effet d'enrichir la phase bitume en résines et en asphaltènes. Ceci se traduit par une augmentation de la viscosité de la phase bitumineuse. Le liant devient plus élastique et plus résistant à l'écoulement³⁴.

I.1.2.1.2.1. Bitumes modifiés par des élastomères

Les élastomères utilisés sont des copolymères styrène-butadiène-styrène (SBS), styrène-isoprène-styrène... Lors du mélange du bitume et du copolymère, les blocs centraux élastomériques, butadiène ou isoprène, du polymère absorbent une partie importante des huiles malténiques. Sous cette action, ils gonflent occupant un volume 5 à 10 fois supérieur à celui du volume de départ du polymère. Aucune trace de polymère n'est observée dans la phase bitume car ce type de polymère n'est pas soluble dans le bitume.

D'un point de vue composition chimique, Dony et Durrieu ont étudié l'influence de la nature du bitume de base sur les propriétés des bitumes modifiés par 5 % de copolymère SBS³⁵. Dans cette étude, les auteurs ont seulement changé la nature du bitume de base. Il en ressort que quelque soit la nature du bitume de base, le taux de gonflement du polymère est constant dans les différents cas testés, mais la teneur en asphaltènes augmente différemment d'un BmP à l'autre. Elle est multipliée d'un coefficient 1,1 à 1,5. Les composés saturés et

aromatiques diminuent eux aussi dans tous les cas, à des taux variables. Brulé rapporte par ailleurs que l'aromaticité des maltènes joue un rôle important sur la compatibilité SBS-bitume³¹.

Outre une influence sur la composition chimique du mélange, la modification aux polymères influe sur les propriétés du mélange³¹. Ainsi, comme nous l'avons vu, la TBA du BmP diffère de celle du bitume pur. Cette augmentation est due :

- ✓ d'une part à la masse moléculaire des séquences polystyrène et polybutadiène,
- ✓ d'autre part à la teneur en huile saturée du bitume.

La composition du polymère influe peu sur le taux de gonflement. Selon Brion²³, le taux de gonflement du polymère varie légèrement et en sens inverse de la concentration en styrène dans le polymère. Le mode de préparation peut aussi avoir une influence sur le taux de gonflement, notamment les agitateurs et la température d'élaboration du mélange.

La modification du bitume par des élastomères induit des différences de comportement rhéologique. Le bitume modifié par le SBS présente, à basse température, une meilleure flexibilité que le bitume pur. La situation s'inverse à haute température. Le comportement d'un BmP est plus élastique que celui du bitume pur.

I.1.2.1.2.2. Bitumes modifiés par des plastomères

Les polymères utilisés sont des copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA), éthylène-acrylate de méthyle (EMA), éthylène-acrylate de butyle (EBA) et les polyisobutylènes. Les EVA ayant une teneur en acétate de vinyle de 18 à 33 %, sont particulièrement adaptés à la modification de bitume en vue d'une utilisation en techniques routières³⁶. Brion et Brulé²³ ont mis en évidence un gonflement de la phase polymère lors de l'ajout du polymère mais contrairement à ce qu'il se passe avec les élastomères, la phase bitume contient aussi une fraction polymère. Il y aurait une solubilisation partielle des plastomères dans le bitume.

Le comportement du BmP dépend de la teneur en plastomère. Ainsi, aux faibles teneurs en plastomères (inférieures à 5 %), la modification des propriétés est due essentiellement à l'augmentation de la teneur en asphaltènes de la phase bitume. Dans ce cas, le choix du bitume d'origine est prépondérant. Les copolymères d'éthylène sont qualifiés de semi-cristallins, les

séquences polyéthylène étant susceptibles de cristalliser. Cette cristallinité est d'autant plus importante que la teneur en comonomères acétate de vinyl est faible. Une augmentation en comonomères diminue la cristallinité du liant et augmente sa flexibilité. Cette diminution de la rigidité du liant est accompagnée d'une amélioration des propriétés à basse température ainsi que d'une augmentation de l'adhésivité et de la compatibilité avec les granulats³⁷. Par ailleurs, une augmentation de la masse moléculaire du polymère s'accompagne :

- ✓ d'un mélange plus difficile avec le bitume,
- ✓ d'une diminution de la rigidité du liant,
- ✓ de propriétés mécaniques améliorées, notamment en traction,
- ✓ d'un comportement élastique plus prononcé.

Ainsi, suivant le choix du plastomère, selon sa cristallinité et sa masse moléculaire, il est possible d'orienter les propriétés du mélange final. L'addition de PIB (polyisobutylène) aux bitumes routiers en diminue la fragilité à froid. L'utilisation conjointe de PIB et d'EVA, telle que l'a proposée Lesage³⁸, permet d'améliorer simultanément le comportement à haute et basse température par cumul des qualités des 2 polymères.

Par ailleurs, lors de l'enrobage, Wegan et Brulé³⁹ ont mis en évidence qu'une partie de la phase polymère semble se concentrer autour des granulats. Le reste de cette phase est dispersé sous forme de globules dans le bitume.

Les BmP modifiés aux plastomères ou aux élastomères ont une susceptibilité thermique plus faible que le bitume pur de départ. Les propriétés escomptées pour le BmP conduisent au choix du copolymère à utiliser.

I.1.2.1.2.3. Comparaison

Chappat et Durand⁴⁰ ont étudié la modification aux élastomères et aux plastomères, via les essais SHRP, en comparant les indices de plasticité, avant et après vieillissement. L'indice de plasticité est défini par la différence entre les températures T1 et T3 caractéristiques des essais SHRP définis au paragraphe I.1.1.6.2.2.1. De ce point de vue, il apparaît que la modification par des élastomères est 2 fois plus efficace qu'une modification aux plastomères. L'indice de plasticité obtenu par un liant modifié avec 3.5 % d'élastomères (SBS) est en effet de 110°C pour un liant vieilli et de 105°C pour un liant neuf. Pour un bitume modifié par des plastomères (EVA), cet indice est obtenu avec un taux de plastomères ajouté au bitume de

7 %. Cependant il est nécessaire de garder à l'esprit qu'une modification d'un bitume par des polymères est fortement influencée par le bitume de base et par le polymère utilisé. Les études sont menées dans des cas particuliers difficilement comparables

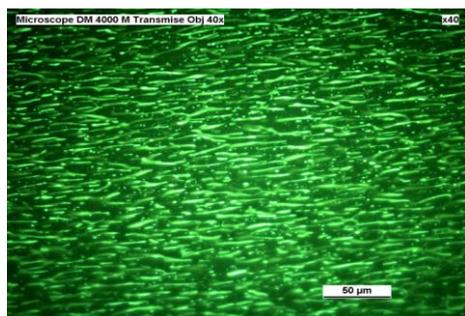
I.1.2.1.3. Méthodes d'étude

De nombreuses techniques analytiques peuvent être utilisées pour caractériser un BmP⁴¹. Ainsi, la spectroscopie infrarouge et la RMN du proton permettent l'identification du polymère. La chromatographie sur gel perméable (GPC) peut compléter ces analyses par un dosage du polymère. Mais l'utilisation de la GPC implique une détermination préalable de la nature du polymère. Les techniques de spectroscopie UV⁴² permettent d'observer la structure des BmP. Eclairé en lumière excitatrice, le bitume seul n'est certes pas observable. Mais lorsque le polymère est intimement lié à certains composants de ces bitumes, le polymère répond à l'excitation par la lumière UV.

Si les essais traditionnels, pénétrabilité, température bille-anneau, sont parfaitement adaptables aux BmP, ils ne définissent pas la performance de l'enrobé. La structure du liant bitumineux modifié dans l'enrobé n'est pas toujours identique à celle du BmP avant l'enrobage³⁹. D'après Brûlé et coll.⁴³, les essais les plus acceptables pour la prédiction des propriétés des enrobés se basent préférentiellement sur l'approche SHRP.

I.1.2.2. Les autres modifications

La faible affinité bitume/polymère diminue considérablement la stabilité au stockage, et engendre un vieillissement prématuré du liant⁴⁴. Pour pallier à cela, Puls et coll.⁴⁵ ainsi que Planche et coll.⁴⁶ ont chacun mis au point leur propre procédé de BmP réticulé au soufre. La réticulation améliore la compatibilité du mélange bitume-polymère, par formation de ponts soufrés entre les chaînes polymère et des molécules du bitume⁷. La dispersion du polymère est alors bien meilleure et la solution se rapproche d'une solution homogène. Des observations au microscope à fluorescence UV soulignent la meilleure dispersion des polymères dans les BmP réticulés au soufre (Figure I-11-a, b). Le phénomène de séparation de phase est largement diminué. On constate par ailleurs une diminution des problèmes de rigidité.



a) BmP non réticulé



b) BmP réticulé au soufre

Figure I-11 : Observations en microscopie UV des BmP (grossissement *40)

Cette technique connaît aussi certaines limites. Ainsi les produits soufrés utilisés ont une toxicité importante ce qui se traduit par une corrosion accrue des appareils de mise en œuvre. Brûlé et coll⁴⁷ préfèrent quant à eux un nouveau procédé de fabrication basé sur une augmentation de la température de 180 à 250°C, lors du mélange du bitume et de l'élastomère. L'augmentation de la température de mise en œuvre améliore l'affinité bitume/polymère sans aucune conséquence néfaste tant au niveau de l'oxydation du bitume qu'au niveau de ses propriétés mécaniques. Par ailleurs, pour une même température d'enrobage, les propriétés mécaniques à basse température sont mêmes meilleure que celles d'un BmP classique. La température bille-anneau est augmentée et la pénétrabilité est diminuée par rapport à un BmP classique.

De leur côté, Ernst et coll.⁴⁸ modifient le bitume avec des polymères contenant des fonctions isocyanates libres. Ces polymères sont formés à partir d'un polyisocyanate, d'un polydiène-polyol et d'un copolymère d'éthylène contenant des fonctions hydroxyles. La réticulation du polymère a lieu après compactage par action de l'oxygène de l'air. Ce liant a été testé selon les critères SHRP. Une addition de 10 % de ces polymères augmente la température maximale d'utilisation T1 de 19°C, la température minimale d'utilisation T3 du liant n'augmentant quant à elle que de 2,3°C. En outre, une moindre sensibilité au kérosène a été mise en évidence. Ce liant est particulièrement adapté aux zones où les températures sont élevées.

Pour pallier aux problèmes de stockage des BmP et aux problèmes de toxicité du soufre évoqués précédemment, Dempsey et Bellomy⁴⁹ ont ajouté au bitume des amides linéaires de type $R_1-CO-N-(CH_2)_x-N-CO-R_2$ (éthylène bis-stéramide). L'amide est ajouté à des bitumes purs, à des taux variant entre 0,5 et 3 % aussi bien qu'à des BmP pour lesquels le taux d'amide varie de 0,1 à 0,3 %. Ce nouveau liant a été étudié selon les critères SHRP. Il en

ressort que la température maximale d'utilisation T1 d'un bitume pur modifié par 2,5 % d'amide peut augmenter de 18°C alors que la température minimale reste constante. Il est intéressant de préciser que, lors d'une modification d'un bitume par 2,5 % de polymère et par 1,5 % d'amide, les actions de l'amide et du polymère se cumulent. Ainsi, l'ajout du polymère seul permet une augmentation de 6°C de la température maximale d'utilisation T1 définie par les essais SHRP et une diminution de 6°C de la température minimale d'utilisation T3 définie par les mêmes essais. L'addition conjointe de l'amide et du polymère permet une augmentation de 6°C supplémentaires de la température maximale T1. L'indice de plasticité, défini par la différence T1-T3, est, par conséquent, largement augmenté. Ce bitume modifié permet à l'enrobé d'être moins sensible à l'orniérage, puisque la température T1 a été augmentée de 12°C. A froid, il résiste mieux à la fissuration dans la mesure où la température T3 a été diminuée de 6°C. Ainsi les effets des deux polymères se cumulent.

Shuey et Custer⁵⁰ se sont plus particulièrement intéressés aux problèmes d'adhésivité. Pour cela, ils ajoutent préférentiellement 0,1 à 1 % d'extraits végétaux contenant des polyphénols (Figure I-12) traités avec de l'ammoniac. Ces extraits végétaux proviennent essentiellement du quebracho

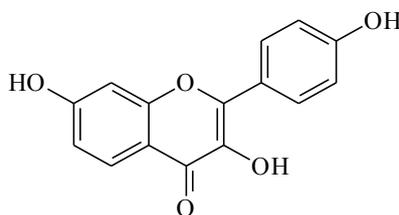


Figure I-12 : exemple de polyphénol naturel contenu dans le quebracho

Utilisé à chaud, cet additif permet d'augmenter l'adhésivité et la résistance à l'abrasion. Par ailleurs, un ajout de 1 % d'extrait de quebracho au bitume augmente la température bille-anneau du liant de 15°C, diminue de 2 dmm la pénétrabilité. Ainsi, la viscosité du bitume augmente fortement. De plus, la résistance au désenrobage d'un enrobé fabriqué avec ce nouveau liant peut augmenter jusqu'à 12 % par ajout de 0,5 % de NPVE (natural polyphenolic-containing vegetable extract), et atteindre la valeur de 89,7 % de tenue au désenrobage, par combinaison avec un agent « anti-désenrobage » classique. De plus, cet ajout permet, en outre, une meilleure stabilité au stockage.

Une autre possibilité de modification⁴⁴ de bitume consiste à ajouter un polymère inorganique, non oxydant, l'APP (Acide Polyphosphorique) sur des bitumes purs et sur des

BmP. Un ajout de 1,2 % d'APP sur un bitume pur diminue la susceptibilité thermique du liant et augmente son caractère élastique. Par ailleurs, le comportement d'un bitume pur modifié avec 1,2 % d'APP est similaire à celui d'un bitume modifié par 4 % de styrène-butadiène-styrène (SBS). Une attention particulière doit être portée au type de bitume utilisé. Ainsi, le bitume naphénique est beaucoup plus sensible à la modification à l'APP qu'un bitume paraffinique. L'APP peut également être ajouté à des BmP. Ainsi un bitume modifié par ajout de 3 % de SBS a des caractéristiques rhéologiques similaires à celles du même bitume modifié par ajout de 0,5 % d'APP et de 1,5 % de SBS. L'ajout de cet acide inorganique permet de diminuer la quantité de SBS dans le liant modifié. Ce nouveau liant présente un caractère élastique plus prononcé, les propriétés dues au polymère et à l'APP se cumulent. Pour interpréter ces résultats, les auteurs ont émis l'hypothèse d'interactions APP-asphaltènes covalentes de type ester. Ainsi les agglomérats d'asphaltènes seraient détruits et la surface des particules polaires dans la phase malténique serait augmentée. L'organisation colloïdale du bitume est modifiée et le comportement rhéologique aussi.

Sainton et coll.⁵¹ ont quant à eux montré les avantages d'un ajout de chaux. Au départ la chaux est utilisée pour pallier aux problèmes d'adhésivité du liant sur le granulat. La chaux réagit à la fois avec le bitume et avec le granulat, elle modifie ainsi le comportement de l'enrobé. Outre l'amélioration de la tenue au désenrobage, elle permet une résistance plus importante aux phénomènes d'orniérage, une plus grande souplesse à faible température et une meilleure tenue au vieillissement du bitume.

Les modifications du bitume par ajout de polymères améliorent donc les propriétés mécaniques du liant mais ne résolvent pas encore les effets néfastes d'un point de vue écologique et d'un point de vue sanitaire, de la mise en œuvre du bitume et des enrobés.

I.2. Les enrobés basse énergie

I.2.1. Définition

I.2.1.1. Les enrobés actuels

I.2.1.1.1. Généralités

I.2.1.1.1.1. Les composants d'un enrobé

Un enrobé bitumineux est un mélange de 94 à 96 % de granulats et de 4 à 6 % de liant bitumineux. C'est le squelette minéral et la teneur en liant qui déterminent les caractéristiques mécaniques et fonctionnelles de l'enrobé.

Les granulats regroupent l'ensemble des sables, gravillons ou pierres concassées. La taille des granulats composant un mélange, constitue la granulométrie de ce mélange. Les classes granulaires d/D sont définies par le diamètre du plus petit élément de la classe, d, et celui du plus grand élément, D, les diamètres sont exprimés en mm (Tableau I-4).

<i>Désignation</i>	<i>Types de composés</i>	<i>Classe granulaire</i>
Granulats	Gravillons	2/6, 6/10, 10/14...
	Sables	0/2 ou 0/4
Filler	Filler ou fines	<0,063 ou <0,08

Tableau I-4 : Définition des granulats en fonction de leur classe granulaire¹

Outre la taille des granulats, leur friabilité, leurs caractéristiques géométriques et leur résistance aux efforts influent sur les caractéristiques de l'enrobé final. Une étude préalable des granulats est donc nécessaire avant toute formulation d'enrobé.

Cette étude des granulats couplée à une description complète du bitume pur ou modifié, utilisé dans l'enrobé permet de mettre au point un enrobé bitumineux. La validation de cette formulation, en vue d'une application sur la chaussée, est soumise à différentes analyses.

1.2.1.1.1.2. Les méthodes d'étude des enrobés

Il existe plusieurs méthodes pour établir, en laboratoire, les propriétés mécaniques d'un enrobé⁷. Ainsi, l'essai à la presse à cisaillement giratoire (PCG) traduit le comportement de l'enrobé lors du compactage⁵². Cet essai permet d'évaluer la compacité de l'enrobé, c'est à dire le pourcentage de vides dans le mélange ainsi que sa maniabilité lors de la mise en œuvre. Lors de cet essai, l'enrobé est compacté, à une température constante, celle de la mise en œuvre sur chantier, dans un moule cylindrique tournant avec un certain angle par rapport à la verticale. L'évolution de la hauteur de l'éprouvette, donc de son volume, est enregistrée en fonction du nombre de girations. La compacité peut aisément en être déduite. Elle influe largement sur l'imperméabilité du revêtement, sa rigidité et sa durabilité.

L'essai Duriez⁵³ détermine, pour sa part, la résistance à la compression et la résistance au désenrobage d'un enrobé. Des éprouvettes normalisées d'enrobé sont confectionnées puis conservées à 18°C. Une partie des éprouvettes est conservée à l'air, l'autre partie est conservée immergée dans l'eau. Après 7 jours de conservation, la résistance en compression des éprouvettes conservées à l'air (R) et la résistance en compression de celles conservées dans l'eau (r) sont évaluées. Le calcul du rapport des résistances à l'eau par rapport aux résistances à l'air quantifie le désenrobage. Les normes caractérisant différents enrobés attribuent une valeur inférieure limite pour ce rapport. Au dessous de cette valeur, l'enrobé est trop sensible au désenrobage et ne peut être utilisé tel quel.

Enfin, l'essai d'orniérage⁵⁴ permet de déterminer la résistance de l'enrobé soumis à l'action des véhicules et sous haute température. Il simule un trafic avec une roue de voiture animée par un robot électrique sous des températures élevées, susceptibles d'être atteintes par la route.

1.2.1.1.1.3. Formulation d'enrobés

La teneur en liant et la granulométrie du squelette minéral diffèrent selon la position de l'enrobé dans la chaussée et les caractéristiques escomptées de ce dernier. Ainsi, les propriétés mécaniques attendues d'une couche de roulement (couche supérieure de la chaussée) sont différentes des propriétés mécaniques d'une couche de structure. Pour la couche de roulement, l'accent est mis sur les caractéristiques de surface de l'enrobé et notamment, l'adhérence, la résistance à l'orniérage et au fluage, la souplesse, le confort de l'utilisateur et la résistance au désenrobage... Pour la couche de structure, l'accent est mis davantage sur les

propriétés mécaniques de l'enrobé que sont le module, la résistance à la traction et la capacité de déformation. Les propriétés mécaniques de résistance à la fatigue et à la fissuration sont quant à elles communes à toutes les couches de la chaussée. Ceci explique la complexité de la formulation d'un enrobé, et le nombre important de type d'enrobés existant. Ainsi à titre d'exemple, nous pouvons citer les Béton Bitumineux Semi Grenu (BBSG), les Grave-Emulsions (GE), les Enrobés à Module Elevé (EME), chacun devant satisfaire à des caractéristiques mécaniques définies dans la norme EN 13108.1. Ces caractéristiques mécaniques seuil tiennent aussi compte du trafic attendu sur la chaussée.

I.2.1.1.2. Les enrobés à chaud

Il convient de savoir que pour obtenir un enrobage correct en centrale d'enrobage, la viscosité du bitume doit être inférieure à $200 \text{ mm}^2/\text{s}$. En outre, elle ne doit pas excéder $800 \text{ mm}^2/\text{s}$ pour le compactage sur la chaussée¹. La mise en œuvre d'enrobés bitumineux à chaud nécessite quant à elle, un chauffage des granulats à une température avoisinant 160°C , voire une température supérieure. A cette température, le bitume est suffisamment fluide pour permettre un bon enrobage. Mais, ce procédé d'enrobage à chaud a de nombreux inconvénients que sont :

- ✓ le chauffage élevé des granulats qui implique un dégagement élevé de gaz à effet de serre (dioxyde de carbone),
- ✓ le chauffage du bitume qui implique un dégagement de composés organiques volatils (COV),
- ✓ la mauvaise adaptation de la technique à des chantiers trop éloignés des centrales d'enrobé à chaud.

Par ailleurs, les étapes de répannage et de compactage de ce type d'enrobés sur chantiers ont nécessairement lieu à haute température, pour une question de maniabilité. Elles occasionnent des gênes pour l'équipe d'application notamment en raison du dégagement d'importants volumes de fumées ainsi que des dégagements de composés organiques volatils. Tous ces inconvénients sont largement reconnus par la profession. Outre cette technique d'enrobage à chaud, il existe d'autres procédés de fabrication d'enrobés notamment des procédés à froid.

I.2.1.1.3. Les enrobés à froid à l'émulsion

I.2.1.1.3.1. Définition et caractéristiques principales des émulsions de bitume

L'utilisation de l'eau sous forme d'émulsion dans les enrobés est connue depuis 1900. Actuellement, les émulsions utilisées sont des émulsions directes cationiques dans lesquelles le bitume est dispersé, sous forme de globules, dans une phase aqueuse. Le bitume représente 60 à 80 % en masse du mélange. Le liant, se présentant sous forme d'émulsion, est suffisamment fluide pour permettre un enrobage des granulats sans les chauffer.

Les émulsions directes cationiques⁵⁵ utilisées en technique routière, sont généralement stabilisées par des tensioactifs à base de sels d'ammonium quaternaire : $R-NH_3^+$, Cl^- , où R est un dérivé d'une chaîne grasse hydrocarbonée. Le caractère amphiphile du tensioactif est exalté par sa dissolution dans une phase aqueuse acide. Lors de l'émulsification du bitume dans une phase aqueuse, la tête apolaire R du tensioactif s'adsorbe sur les globules de bitume, conférant ainsi à la surface du globule une charge positive. La répulsion électrostatique alors créée entre globules, stabilise l'émulsion.

Lors de l'opération d'enrobage des granulats, la phase aqueuse continue assure le mouillage de l'ensemble du squelette granulaire. Sa mise en contact avec les granulats se traduit par un échange d'ions en raison de la dissolution partielle des ions alcalins et alcalino-terreux (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) provenant du minerai⁵⁶ (dissolution de silice venant du quartz, dissolution de carbonate de calcium, dissolution de feldspath). La dissolution de ces minerais implique une consommation des protons de la phase aqueuse⁵⁷. Une remontée de pH plus ou moins importante suivant la nature du granulat est ainsi induite au sein de la phase aqueuse. Du fait de la remontée de pH, le tensioactif subit une réaction acido-basique et prend sa forme basique $R-NH_2$. Il perd alors son caractère tensioactif, l'émulsion est déstabilisée et la phase de rupture amorcée. Dès que la rupture a débuté, les globules de bitume peuvent rentrer en contact les uns avec les autres et avec les granulats et, sous l'effet d'une action mécanique (éventuellement due au compactage), créer un film continu de bitume autour du granulat.

Lors de l'étape de mouillage du squelette granulaire par l'émulsion, une partie des tensioactifs est adsorbée sur les granulats. Les caractéristiques acido-basiques du granulat ont ainsi elles-aussi leur influence sur la rupture de l'émulsion. Le caractère acide ou basique d'un matériau est déterminé par la mesure du pH d'une solution agitée contenant le granulat étudié et une phase aqueuse de pH 2,5 contenant le tensioactif de l'émulsion. Si le pH de cette solution est supérieur à 8 après quelques minutes d'agitation, le granulat est considéré comme

étant basique, si le pH de cette solution est de l'ordre de 2 à 4, le granulat est considéré acide. La quantité de tensioactifs nécessaire pour permettre une remontée de pH peut ainsi différer suivant le type de granulats⁵⁸.

I.2.1.1.3.2. Avantages et inconvénients des émulsions

Les enrobés à froid ont constitué le premier substitut d'enrobés à chaud, alliant de nombreux avantages par rapport à un enrobé à chaud classique⁵⁹ dans la mesure où :

- ✓ la gêne aux utilisateurs et aux travailleurs sur chantier est largement diminuée par une manipulation à température beaucoup plus basse, de l'ordre de 60°C,
- ✓ le travail à froid permet une utilisation de l'enrobé sur un laps de temps plus long et est notamment adaptable à des chantiers très éloignés de centrales à chaud.

La rupture de l'émulsion se fait par remontée de pH lors de la mise en contact de l'émulsion avec le granulat qui s'entoure alors d'un film mince de bitume. L'enrobé se rigidifie. Malgré la séparation de la phase organique et de la phase aqueuse par rupture de l'émulsion, l'évacuation totale de l'eau présente dans l'enrobé est particulièrement longue. L'enrobé ainsi répandu sur la route évolue donc sur une durée importante pouvant atteindre une année. Ceci est un des inconvénients majeurs des enrobés à l'émulsion.

Par ailleurs, la formulation de l'émulsion doit aussi prendre en compte :

- ✓ la nature des granulats qui ne réagissent pas tous de la même manière face à l'émulsion,
- ✓ l'enrobé final qui peut présenter une inhomogénéité.

Si les émulsions de bitume sont connues et utilisées depuis plus d'un siècle, les mécanismes qui entrent en jeu lors de la mise en contact de l'émulsion avec le granulat sont très complexes et toujours mal compris malgré les recherches effectuées dans le cadre du projet international OPTEL⁶⁰ (Optimisation des émulsions cationiques de bitume à rupture lente pour la construction et la maintenance des chaussées) qui a regroupé plusieurs centres de recherche de travaux publics durant 5 ans.

I.2.1.2. Définition et avantages des Enrobés à Basse Energie (EBE)

Prenant en compte la politique de développement durable, la plupart des industriels routiers orientent leurs recherches vers la mise au point de produits moins polluants tels que les enrobés dits « basse énergie ». Il s'agit d'enrobés qui, après refroidissement, ont les mêmes caractéristiques et performances que des enrobés à chaud classiques, mais grâce à des modifications du procédé ou de la formulation sont préparés et compactés à des températures de 40°C à 60°C inférieures aux températures usuelles des enrobés à chaud.

I.2.2. Différents procédés à basse énergie

I.2.2.1. Addition d'eau dans le bitume

I.2.2.1.1. Généralités sur les mousses de bitume

Par définition, une mousse est une dispersion de gaz dans un liquide. Il est important de noter qu'un liquide pur ne mousse pas même s'il présente une activité de surface⁶¹. Une bulle de gaz introduite dans un liquide pur éclate immédiatement après avoir été drainée par le liquide. La formation de mousse impose, nécessairement, l'utilisation de tensioactifs. La mousse de bitume consiste en une dispersion de bulles de vapeur d'eau dans une phase continue de bitume. Peu d'études fondamentales ont été publiées sur les mousses de bitume.

Bonvallet⁶² définit la mousse de bitume comme étant un matériau contenant 97 à 98 % de bitume, 1 à 3 % d'eau et un éventuel additif présent notamment pour augmenter le moussage. Le bitume chaud (170-180°C) est mélangé à de l'eau froide ou tempérée. Cette eau, par échange thermique avec le bitume, se vaporise instantanément. Les bulles de vapeur d'eau entrent en contact avec le bitume et créent un volume de mousse largement supérieur au volume de bitume initial. La viscosité apparente du bitume est diminuée et permet l'enrobage de la matière minérale. Ce mélange est appliqué sur des granulats froids.

Le moussage est défini par :

- ✓ Le rapport maximum, noté ER_m (Expansion Ratio maximum), entre le volume de mousse observé et le volume de bitume injecté,
- ✓ Le temps de $\frac{1}{2}$ vie de la mousse qui varie en sens inverse d' ER_m ,
- ✓ La température d'injection du bitume,

Des paramètres extérieurs interviennent également lors de la mise en œuvre de cette technique notamment :

- ✓ la température des granulats. On constate que l'enrobage aura tendance à être hétérogène, quand la température est inférieure à 15°C,
- ✓ l'humidité du milieu,
- ✓ le pH de la phase aqueuse.

Cette technique présente l'avantage de pouvoir être appliquée au recyclage d'enrobés bitumineux. De nombreuses équipes ont étudié ce bitume mousse pour mettre au point de nouveaux procédés d'enrobage à basse énergie à partir de mousse de bitume.

I.2.2.1.2. Enrobé basse énergie par introduction d'eau dans le bitume

I.2.2.1.2.1. Formation de mousse par modification de la pression du système

Les procédés de moussage du bitume sont connus depuis 1959 grâce aux travaux de Csanyi⁶³. Cet auteur proposait d'insuffler de la vapeur d'eau sous pression dans une chambre de mélange pour provoquer le moussage du bitume. Cette technique était trop complexe d'un point de vue industriel et n'a pu être exploitée directement telle qu'elle.

Wentzel et Aune⁶⁴ ont présenté une méthode et un appareillage permettant de fabriquer une mousse de bitume à partir de 97 à 99 % de bitume et de 1 à 3 % d'eau. La phase aqueuse contenant une amine tensioactive (préférentiellement une diamine) à un taux de 0,2 à 1,5 % par rapport au bitume, est mélangée au bitume sous une pression supérieure à la tension de vapeur saturante de l'eau à la température à laquelle le bitume est injecté. L'expansion du mélange a lieu ensuite à travers une vanne d'étranglement dans laquelle l'opérateur réduit la pression pour permettre la vaporisation de l'eau.

Sur ce même principe, Hoad⁶⁵ a développé une mousse formée à partir d'une émulsion directe de bitume. L'émulsion directe contient préférentiellement 65 à 80 % de bitume, 20 à 30 % d'eau, et 0,2 à 0,8 % d'un composé tensioactif, pouvant être des diamines ou des ligninosulfonates. Elle est préalablement préparée dans un moulin colloïdal. Dans une première chambre, l'émulsion soumise à une pression P1, est portée à une température T1. A cette température et sous cette pression, l'eau est liquide. L'émulsion est ensuite déversée

dans une seconde chambre sous une pression P2, inférieure à P1. A cette pression et à la température T1, l'eau se vaporise, permettant ainsi le moussage du bitume.

L'utilisation de l'eau sous pression étant un inconvénient industriel important, de nombreux procédés ont été proposés pour permettre de travailler à pression atmosphérique.

I.2.2.1.2.2. Mousse créée à partir d'eau liquide injectée dans le bitume, à pression atmosphérique

I.2.2.1.2.2.1 Choix du tensioactif agent moussant

Holthoff et coll.⁶⁶ ont travaillé avec un tensioactif siliconé (Figure I-13) qui, ajouté à l'eau, augmente le volume d'expansion et la stabilité de la mousse.

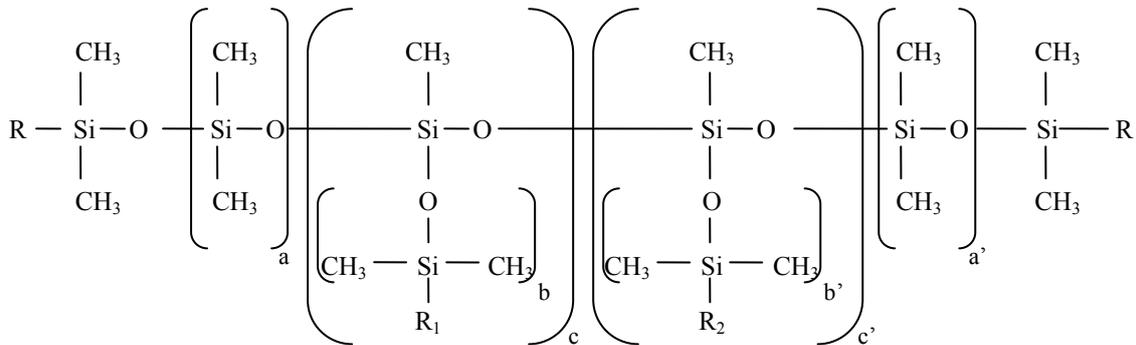


Figure I-13 : Formule du tensioactif siliconé mis au point par Holthoff

R, R₁, R₂, sont des radicaux alkyles contenant, de préférence, 8 à 22 atomes de carbone ou le motif – Z-(C_nH_{2n}O-) _m R₃,

a et a' ont une valeur comprise entre 4 et 1500

b et b' ont une valeur comprise entre 0 et 100

c et c' ont une valeur comprise entre 0 et 50

Dans le procédé proposé, le taux d'eau ajoutée dans le bitume est de 1 à 5 % (par rapport au bitume), le taux de tensioactifs est de 0,02 à 2 % (par rapport au bitume). Une phase aqueuse contenant l'eau et le tensioactif précédemment défini, est ajoutée dans le bitume chauffé à une température comprise entre 140°C et 200°C. L'expansion est immédiate, le coefficient d'expansion atteint des valeurs de 15 à 25. L'utilisation de ce composé permet la formation de mousse à partir de nombreux bitumes notamment ceux qui ne pouvaient produire de mousse avec les procédés et les additifs usuels, mais ce procédé reste plus particulièrement adapté à des bitumes de pénétrabilité supérieure à 70 dmm.

Cerino et Koenders⁶⁷ préfèrent, quant à eux, utiliser des acides gras insaturés polymérisés en tant qu'agent moussant. Contrairement aux tensioactifs siliconés précédents, ces acides gras, lipophiles, sont ajoutés dans le bitume et non dans l'eau, à des taux de 0,75 à 1,25 % par rapport au bitume. Le taux d'eau permettant le moussage est de 1 à 5 % par rapport au bitume. Le mélange bitume/acide gras et l'eau sont injectés simultanément dans la chambre d'expansion. La mousse de bitume ainsi préparée enrobe des granulats chauffés à des températures inférieures à 130°C voire inférieure à 100°C. Cet additif permet aussi la formation de mousse avec des BmP et des bitumes modifiés par des cires.

I.2.2.1.2.2.2 Evolution du procédé

Les travaux d'Hendricks⁶⁸ concernant un procédé de double enrobage d'un squelette granulaire par un bitume mou puis un bitume dur, a été adapté par Larsen et Robertus⁶⁹ à la mousse de bitume. Le procédé est détaillé dans la Figure I-14.

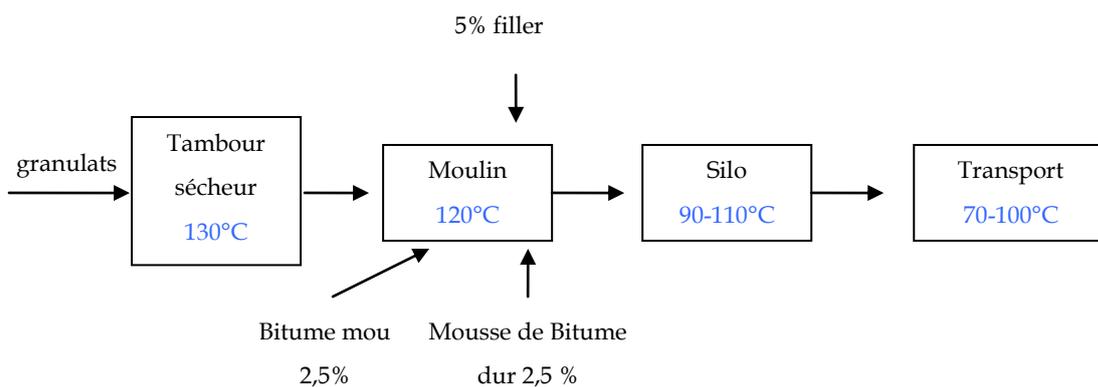


Figure I-14 : Procédé de double enrobage d'un squelette granulaire

Le squelette granulaire chauffé à 130°C est tout d'abord enrobé par un liant bitumineux mou, puis par une mousse de bitume dur. La mousse est préalablement préparée par injection d'un flux de phase aqueuse dans un flux de phase bitumineuse. Le liant mou a une viscosité suffisamment faible pour permettre le pré-enrobage à 120°C. Si ce procédé paraît simple, il est difficile de le mettre en place en centrale d'enrobage classique.

1.2.2.1.2.3. Formation de mousse par introduction d'émulsion

Smadja⁷⁰ a proposé un procédé de moussage plus particulièrement adapté aux bitumes modifiés par des polymères. Une émulsion d'élastomères dispersés dans une phase aqueuse est ajoutée au bitume dont la température est supérieure à 140°C. L'expansion est immédiate. La formation de mousse est accompagnée de la modification du liant bitumineux par les élastomères de l'émulsion. L'émulsion d'élastomères contient au moins 30 % de polymères sous forme solide. L'intérêt de ce procédé est double : la dispersion des polymères est particulièrement homogène et l'enrobage des granulats également.

Deux types de procédés ont, par ailleurs, été développés avec des émulsions de bitume. Ils diffèrent selon le type de dispersion : bitume dans eau (sens direct) ou eau dans bitume (sens inverse).

Crews et coll.⁷¹ emploient ainsi l'émulsion directe de bitume sans fluxant. Les granulats sont chauffés à une température comprise entre 60 et 140°C, comme pour tout enrobé tiède. Une mousse est créée si la température de chauffage de granulats est supérieure à 100°C. L'émulsion utilisée contient des promoteurs d'adhésivité, des agents émulsifiants⁷² et des composés qui augmentent la maniabilité.

Placin et Petiteau⁷³ proposent, pour leur part, un procédé de moussage à partir d'émulsion inverse de bitume ainsi qu'un appareillage adapté à cette technique. L'émulsion inverse d'eau dans le bitume, est préparée initialement par mélange de 30 % d'eau à une température comprise entre 85 et 100°C avec 70 % de bitume placé à la même température. L'émulsification est d'autant plus aisée que les températures de l'eau et du bitume sont élevées. Elle se fera donc préférentiellement à 95°C car au dessus de cette température, l'eau commence à se vaporiser. Cette émulsion inverse, stabilisée par les composés amphiphiles intrinsèques aux résines du bitume (paragraphe I.1.1.2.1), est ajoutée à un bitume porté à une température comprise entre 150 et 170°C. L'évaporation immédiate de l'eau contenue dans l'émulsion inverse de bitume permet une forte expansion de la mousse de bitume.

L'avantage principal de cette technique est la maîtrise de la taille des bulles de vapeur d'eau dans la mousse grâce à la maîtrise de la taille des gouttelettes d'eau de l'émulsion inverse. Les propriétés de la mousse sont ainsi améliorées. L'installation proposée est simple puisqu'il suffit d'un réacteur mélangeur pour permettre le moussage.

I.2.2.1.3. Formation de mousse par ajout d'eau dans l'enrobé

I.2.2.1.3.1. Utilisation de zéolithe

La première utilisation de zéolithe, en tant que donneur d'eau, dans le domaine des bitumes, a été proposée par Mueller et Barthel⁷⁴. Si la zéolithe ajoutée, au cours de leur travail, améliore les propriétés mécaniques de l'enrobé, elle ne permet, toutefois, pas la diminution de la température de travail.

Barthel⁷⁵ a donc poursuivi ses travaux et propose, en 2005, l'utilisation d'agrégats de zéolithe, capables sous l'effet de la chaleur de libérer des molécules d'eau emprisonnées dans le réseau de la zéolithe. La zéolithe utilisée est un aluminosilicate synthétique contenant 21% d'eau dans le réseau.

Le bitume est ajouté, dans le malaxeur, aux granulats séchés à une température inférieure de 30°C à celle du bitume⁷⁶. On introduit alors la zéolithe à raison de 0,2 à 0,8 % par rapport au poids de granulats secs. Au contact des granulats et du bitume chaud, l'eau contenue dans la zéolithe est libérée progressivement sous forme de vapeur d'eau. Il en résulte l'expansion d'une mousse de bitume. La viscosité artificielle du liant est diminuée, l'enrobage est possible à des températures voisines de 120°C.

L'enrobé final a toutes les caractéristiques d'un enrobé classique à chaud (maniabilité, compacité...). Des chantiers tests de Béton Bitumineux Semi-Grenu (BBSG) ont permis de comparer un enrobé tiède contenant la zéolithe avec un enrobé chaud classique. Dans le premier cas, les granulats sont chauffés à 130°C et dans le second cas, ils sont chauffés à 160°C. Si les performances mécaniques sont les mêmes, cette diminution de température présente l'avantage de diminuer la quantité de carburants nécessaire au chauffage des granulats et par voie de conséquence de diminuer de 25 % l'émission des gaz à effet de serre lors de l'utilisation de la zéolithe. Les COV sont quasi absents lors du répandage⁷⁷.

I.2.2.1.3.2. Utilisation de l'eau intrinsèque des granulats

Dans des travaux préliminaires, Romier et Martineau⁷⁸ proposent l'ajout d'une phase aqueuse constituée d'eau et de tensioactifs, à l'enrobé chaud. Cet ajout se fait sur chantier juste avant l'étape d'épandage. Ceci présente l'avantage d'augmenter la maniabilité de l'enrobé par production d'une émulsion inverse d'eau dans le bitume.

La même équipe a ensuite développé un procédé d'enrobage séquentiel⁷⁹ en centrale où seule une partie du squelette granulaire, est séchée. Ce procédé très simple n'engendre qu'une faible modification du poste d'enrobage. Il se déroule suivant différentes phases :

1^{ère} phase : Séparation du squelette minéral en 2 parties : une première partie contenant gravillons et sables sans fines, et une seconde partie contenant les sables fillérisés et le filler.

2^{ème} phase : Séchage de la première fraction granulaire à une température comprise entre 120°C et 150°C

3^{ème} phase : Chauffage du bitume à une température de l'ordre de 170°C, fixée selon le grade du bitume

4^{ème} phase : Enrobage à chaud des gravillons avec une très bonne répartition du bitume

5^{ème} phase : Ajout de la partie non séchée du squelette granulaire. L'énergie calorifique de l'enrobé obtenu dans la 4^{ème} phase, permet l'évaporation de l'eau contenue dans les fines et l'expansion d'une mousse de bitume. L'enrobage du squelette granulaire est homogène. L'enrobé est compacté, sur chantier, à une température de 60 à 70°C.

Antoine et coll.⁸⁰ ont élargi ce procédé. Ils proposent d'inclure dans le séchage des granulats, les fines, et de ne pas sécher une partie des fragments solides. Les propriétés mécaniques obtenues à partir de ce nouvel enrobé sont les mêmes que celles d'un enrobé à chaud classique, les températures d'enrobage et de compactage correspondent à celles fournies par Romier et coll⁷⁹.

I.2.2.2. Modification de la formulation par ajout d'autres composés

I.2.2.2.1. Ajout de cires et de plastifiant

I.2.2.2.1.1. Ajout de cires aux enrobés à chaud

La première utilisation des cires et autres plastifiants dans les bitumes n'était pas destinée à la production d'enrobés tièdes mais à l'amélioration des propriétés mécaniques des enrobés. En effet, les cires sont solubles dans le bitume à haute température mais en refroidissant, elles précipitent pour former un réseau de fibres qui arme le revêtement et améliore ses propriétés mécaniques⁸¹. Ainsi, l'ajout, dans le bitume, de 0,5 % de paraffines est

essentiellement destiné à l'augmentation de la durabilité de la route⁸². Les températures d'enrobage et de compactage de l'enrobé ne sont pas réduites par cet ajout.

Dans une autre approche⁸³, les cires sont ajoutées pour augmenter la résistance du bitume aux attaques des hydrocarbures tels que le kérosène et le gazole. Ce sont les caractéristiques de réactivité chimique des cires qui sont utilisées dans ce cas. Les cires utilisées à des taux de 2,5 % à 6 % par rapport au bitume sont soit des cires synthétiques, soit des cires de pétrole.

I.2.2.2.1.2. Ajout de cires dans le cadre des enrobés tièdes

Dean et Jollet⁸¹ ont mis au point un liant comprenant une cire hydrocarbonée de point de fusion supérieur à 85°C, associée à une cire d'ester d'acide gras synthétique de point de fusion inférieur à 85°C. Ce mélange de cires permet une diminution des températures d'enrobage, de compactage et de répandage, celles-ci sont toutes inférieures à 130°C. En outre, l'utilisation d'esters d'acide gras présente l'avantage de diminuer notablement les fumées sur le chantier.

Riebeselh et Hildebrand⁸⁴ utilisent, pour leur part, un mélange de paraffines, obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch, solubles dans le bitume à des températures supérieures à 110°C⁸⁵. Elles sont constituées de longues chaînes hydrocarbonées de C₃₀ à C₁₀₀ plus ou moins oxydées. Leur point de fusion varie de préférence entre 90 et 105°C. Elles sont introduites à un taux voisin de 3 % par rapport à la masse de bitume⁸⁶. A des taux supérieurs à 4 % et à basse température, des conséquences néfastes peuvent apparaître dans le bitume ainsi modifié. Utilisées dans des conditions optimales, elles permettent une diminution de la viscosité du bitume à 100°C et donc une mise en œuvre de l'enrobage à des températures largement inférieures à celles des enrobés à chaud. L'évolution de la viscosité du bitume en fonction de la température correspond en effet à celle rapportée au paragraphe I.1.2.1 qui fait état de la caractérisation d'un liant bitumineux idéal. La présence d'une telle cire modifie donc la susceptibilité thermique du bitume.

Une étude concernant les performances de ce nouvel enrobé a montré qu'à basse température, les propriétés mécaniques restent inchangées alors qu'à haute température, le fluage diminue et l'enrobé présente une meilleure résistance à l'orniérage. Le compactage peut ainsi avoir lieu à une température voisine de 80°C.

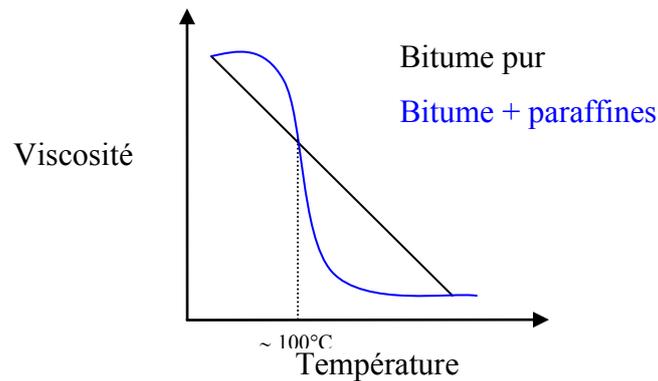


Figure I-15 : Relation température/viscosité en présence ou en l'absence de paraffines

Ainsi, l'ajout de paraffines présente l'avantage non seulement de diminuer la température de fabrication de l'enrobé mais aussi, d'un point de vue mécanique, d'augmenter la compacité et d'améliorer la résistance à la rupture, à froid.

Des composés autres que les cires, ont été ajoutés au bitume pour favoriser les enrobages à basse énergie, il s'agit essentiellement de composés à caractère tensioactif.

I.2.2.2.2. Ajout d'autres composés tensioactifs

Très récemment, Barreto et Fraboulet⁸⁷ ont mis au point un mélange d'additifs contenant des tensioactifs et autres dopes d'adhésivité qui sont, généralement, des alkylamidopolyamines. Ces derniers présentant une activité interfaciale, favorisent l'enrobage du granulat par le bitume. Ce mélange d'additifs, ajouté à de faibles taux (de l'ordre de 3 kg/t de bitume) soit au bitume, soit pendant la phase d'enrobage des granulats, permet d'enrober les granulats à 120°C, température inférieure à celle d'un enrobé à chaud classique.

Ce procédé est intéressant dans la mesure où :

- ✓ la consommation de combustible nécessaire au chauffage des granulats est réduite,
- ✓ la température de répannage de l'enrobé sur la chaussée, est diminuée,
- ✓ la gêne occasionnée pour le personnel de chantier est moindre.

Aucune modification de la centrale d'enrobage à chaud ni des engins d'application n'est nécessaire. C'est pourquoi cet additif est utilisé par plusieurs entreprises dans les techniques d'enrobé basse énergie⁸⁸. C'est notamment le cas de l'entreprise MALET⁸⁹. Les enrobés sont généralement fabriqués à une température inférieure à 120°C.

Pour l'enrobage de granulats froids, Marcilloux et Claudel⁹⁰ utilisent un liant bitumineux fluxé par un ester méthylique de colza chaud associé à des composés tensioactifs. Le tensioactif joue le rôle de promoteur d'adhérence sur le granulat. Ce procédé présente les avantages d'un enrobage à l'émulsion détaillé au paragraphe I.2.1.1.3.

Il s'agissait jusqu'à présent de n'utiliser que des liants bitumineux pour mettre au point un enrobage à chaud, un enrobage à froid, à l'émulsion, ou un enrobage basse énergie. Cependant, les liants bitumineux peuvent également être associés à des liants hydrauliques pour créer un enrobé dit « mixte » à froid qui présente de nouvelles propriétés.

I.2.3. Enrobé mixte à froid

Raynaud⁹¹ propose, quant à lui, un nouveau procédé d'enrobé mixte à froid en mélangeant un liant hydraulique et un liant organique. Ce nouvel enrobé cumule les qualités de chaque liant :

✓ Le liant hydraulique, tel que le ciment, se forme et durcit par réaction chimique avec l'eau. Les matériaux routiers à base de liants hydrauliques ont comme qualité principale la rigidité. Leur insensibilité à la température permet d'éviter tout phénomène d'orniérage et de fluage. Toutefois, utilisé en couche de roulement, leur module de rigidité important implique un manque de souplesse sur la chaussée et un manque de confort pour les automobilistes. Ils sont inévitablement soumis à une fissuration.

✓ Le liant organique apporte de la souplesse à la chaussée, une bonne résistance à la fissuration et à la fatigue, mais il engendre des phénomènes d'orniérage et de fluage.

Le cumul des propriétés de chacun de ces liants fait que l'enrobé mixte à froid proposé, présente une flexibilité convenable, une bonne résistance à la fissuration et à la fatigue et aussi une bonne résistance au fluage et à l'orniérage. De plus, fabriqué à froid, il présente les avantages écologiques et la simplicité des techniques d'enrobage à l'émulsion.

Le procédé utilisé est visualisé sur la Figure I-16.

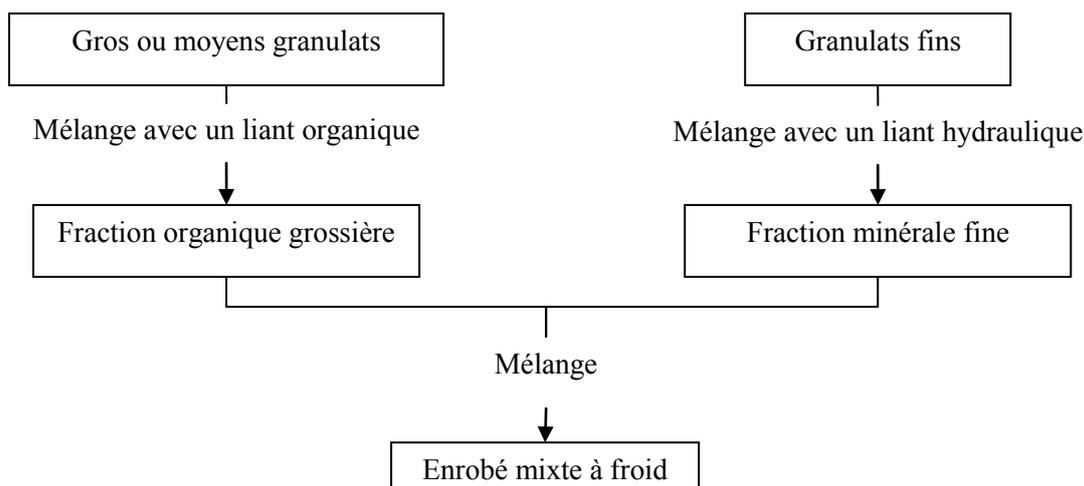


Figure I-16 : Procédé de préparation de l'enrobé mixte

✓ La fraction granulaire fine présente une distribution granulométrique 0/d avec $d < 4\text{mm}$ et contient de 15 à 25 % de fines.

✓ Le liant organique est une émulsion de bitume mou à rupture rapide, dosée à 60 % de bitume.

✓ Le liant hydraulique est un mélange maniable de métakaolin et de chaux. Son pouvoir de durcissement est élevé, la prise est lente, limitant l'apparition de fissures éventuelles. Il se présente sous forme pulvérulente.

La prise du liant hydraulique nécessite l'apport d'une certaine quantité d'eau car elle est insuffisamment présente dans l'émulsion de liant organique. Le mélange de la fraction granulaire grossière enrobée par l'émulsion de bitume et de la fraction granulaire fine enrobée par le liant hydraulique, a lieu à froid, de préférence au moment de la rupture de l'émulsion organique. Cet enrobé mixte à froid devient alors un matériau dense formé de gravillons et d'agglomérats de mortier durci dont la cohésion est assurée par le liant souple organique.

Ainsi, ces techniques d'enrobés basse énergie permettent de travailler les enrobés à une température généralement inférieure à 120°C , limitant l'émission de gaz à effet de serre notamment lors de l'étape de chauffage des granulats. Cependant, se pose toujours le problème de l'émission de COV. Si elle est réduite par l'utilisation de techniques « basse énergie », elle n'est pas pour autant stoppée, notamment lors de l'utilisation de fluxants pétrochimiques de plus en plus décriés. C'est pourquoi de nombreuses équipes se sont intéressées à la mise au point de nouveaux fluxants du bitume essentiellement issus des huiles végétales, ces équipes vont même jusqu'à proposer des substituts de bitumes entièrement issus de la matière végétale.

I.3. Utilisation de dérivés végétaux dans les bitumes

I.3.1. Les bitumes fluxés par des huiles et esters végétaux

L'ajout d'un fluxant pétrolier, dans les enduits superficiels, diminue la viscosité du bitume et permet un répandage à plus basse température. Pour retrouver ses caractéristiques originelles, le durcissement de l'enrobé implique une évaporation des fluidifiants ou des fluxants, ce qui induit un relargage de composés organiques volatils toxiques (COV). Un rapport récent⁹² alerte l'opinion publique sur la dangerosité de ces fluxants puisque sur 13 fluxants testés, seuls 2 ne sont pas considérés comme cancérigènes ou susceptibles de l'être. Il s'agit d'un ester méthylique dérivé d'une huile végétale, et d'un fluxant pétrolier dont les produits dangereux sont suffisamment dilués pour perdre de leur toxicité. L'idée principale, développée aujourd'hui, est d'utiliser un produit, issu de ressources naturelles, compatible avec le bitume et capable de diminuer sa viscosité. Ce produit doit être peu volatil, pour son répandage mais permettre un durcissement rapide du liant pour une ouverture immédiate à la circulation.

En général, le mot fluxant désigne des produits issus du pétrole qui diminuent momentanément la viscosité du bitume, par extension, nous utiliserons ce même terme pour des produits issus d'agroressources.

I.3.1.1. Utilisation des huiles et de ses dérivés en tant que fluxant

I.3.1.1.1. Les huiles végétales

Durant les 20 dernières années, un important travail a été effectué sur les fluxants issus de la matière végétale et plus précisément sur des huiles végétales et leurs dérivés. Ce sont, en effet, de bons solvants du bitume, non toxiques, non dangereux pour l'environnement et présentant un point éclair élevé de l'ordre de 200°C.

Herczeg⁹³ a ainsi mis au point le premier fluxant de bitume à base d'huile végétale siccatrice. Contrairement aux fluxants pétrochimiques ou carbochimiques, le durcissement de cette huile végétale n'a pas lieu par évaporation mais par siccativité, c'est-à-dire par réticulation lors de la réaction de polymérisation des chaînes grasses de la matière végétale sous l'action de l'oxygène de l'air. Ce durcissement a lieu directement sur la chaussée. Cette polymérisation dans le cas du fluxant breveté par Herczeg, est accélérée par l'ajout d'un

catalyseur métallique de réticulation à base de cobalt, généralement de l'octoate de cobalt. Une étude plus complète concernant le mécanisme de durcissement des huiles siccatives et semi-siccatives ainsi que celui de leurs dérivés est menée au chapitre 2. Joly et Frinault⁹⁴ ont poursuivi cette étude en utilisant au maximum 20 % de ce fluxant dans des émulsions de bitume.

Raad⁹⁵, quant à lui, ajoute au bitume des huiles végétales polymérisées, du type huiles végétales usagées ou recyclées. Ces huiles permettent, par réaction de polymérisation, de créer des ponts entre le bitume et les huiles recyclées. La réaction est accélérée par des catalyseurs métalliques à base de cuivre, de zinc, de fer ou de zirconium. Si cette réaction peut avoir lieu avec des huiles neuves, elle est plus rapide avec des huiles usagées. Elle a lieu à des températures plus faibles et les liaisons bitume-huile sont plus fortes. Cette modification par polymérisation augmente la résistance et la rigidité du liant.

Hackl et Eybl⁹⁶ ont, pour leur part, proposé une émulsion ayant une meilleure compatibilité avec l'environnement en remplaçant les fluxants pétroliers par une huile végétale mais sans utiliser de siccatif. Le mode de durcissement du fluxant n'est, ici, pas précisé. Cependant, cette application se limite aux traitements de surface.

Martineau⁹⁷, de son côté, propose comme nouvel adjuvant un résidu de distillation d'une huile ou d'un ester végétal qui, contrairement aux huiles végétales pures, a une bonne tenue au vieillissement. Ainsi, un bitume fluxé par des résidus de distillation d'ester méthylique présente un vieillissement simulé par RTFOT moins important qu'un bitume fluxé avec l'ester méthylique lui-même. Aucun siccatif ou accélérateur de durcissement n'est proposé pour permettre le séchage de ce nouveau composé. Il semblerait, en réalité, que l'additif soit utilisé uniquement pour diminuer le grade d'un bitume trop dur. Dans ce cas, il ne doit, effectivement, pas durcir. Il ne s'agit alors plus réellement d'un bitume fluxé dans le sens « routier » du terme mais d'un bitume modifié par des huiles.

Ces fluxants issus des huiles ont donné naissance à une nouvelle gamme d'« agrofluxants » issus de la transestérification des huiles végétales, il s'agit essentiellement d'esters méthyliques ou éthyliques issus du colza

I.3.1.1.2. Les esters

I.3.1.1.2.1. Ester méthylique d'huile végétale

De son côté, Pasquier⁹⁸ a récemment mis au point un fluxant issu de la transestérification d'une huile siccativante ou semi-siccativante. Il s'agit d'ester méthylique de colza auquel est ajouté un ou plusieurs siccatifs tels que des sels organiques de cobalt, de manganèse ou de zirconium. Les esters méthyliques issus de la transestérification d'une huile végétale présentent une viscosité plus faible que celle de l'huile dont ils sont issus, ils ont donc un pouvoir fluxant plus important⁹⁹. Ils peuvent ainsi être utilisés à des taux plus faibles.

Comme la chaîne hydrocarbonée n'est pas modifiée lors de la transestérification de l'huile, elle comporte toujours le même nombre d'insaturations. Etant donné que ce sont les insaturations qui sont responsables de la réticulation, le mode de durcissement du présent liant est le même que celui contenant de l'huile. Ce fluxant est écologiquement très intéressant car biodégradable, non volatil, non toxique. Il ne dégage pas de COV. La valeur relativement élevée de son point éclair, 185 °C, limite les problèmes liés à son utilisation puisque le fluxage est réalisé à une température comprise entre 150° et 160°C. Ce liant, essentiellement utilisé dans les enduits superficiels, est émulsionnable, il est constitué de bitume de grade 70/100¹⁰⁰. Il est adaptable sur chaussée à faible et moyen trafic.

I.3.1.1.2.2. Modification du siccatif

Le principal reproche retenu à l'encontre du fluxant de Pasquier concerne sa lenteur de durcissement donc de réticulation des chaînes grasses du fluxant. Cette constatation serait due selon Paez Dunas et coll.¹⁰¹ à la difficulté de diffusion des peroxydes formés lors de la première étape de la réticulation. Ces derniers étant responsables du durcissement du bitume, la réticulation est donc lente. Une augmentation de la concentration en siccatif ne permet pas d'accélérer ce durcissement au contraire. Employé à un taux trop élevé, le catalyseur inhibe la réaction de séchage¹⁰².

Pour pallier à cet inconvénient, Paez Dunas et coll. proposent une amélioration du procédé par une dilution plus importante du bitume au moyen d'acides gras insaturés. La meilleure diffusion des peroxydes favorise alors la réticulation au sein du bitume. Cependant, aucune précision n'est donnée quant aux propriétés mécaniques d'un tel enrobé.

Par ailleurs, les siccatifs, notamment ceux contenant du cobalt, présentent une toxicité importante. Pour cette raison, Lommerts et coll.¹⁰³ remplacent, dans le cas de bitumes modifiés par des élastomères, le catalyseur métallique par un composé donneur de soufre auquel est ajouté un ester méthylique issu de la transestérification d'huile. Les ponts oxygène sont alors remplacés par des ponts soufrés.

Pour pallier à l'utilisation de tout catalyseur, Deneuvilliers et coll. utilisent, quant à eux, une nouvelle gamme d'« agrofluxants », à base d'huiles végétales, de graisses animales¹⁰⁴, ou d'huiles végétales transésthérifiées par un alcool à chaîne courte saturée¹⁰⁵. Les huiles et esters végétaux n'ont pas un caractère siccatif suffisant pour durcir sans l'action d'un catalyseur. Afin de les rendre plus réactifs face aux composés du bitume, ces auteurs ont proposé de fonctionnaliser ces huiles et esters avant leur introduction dans le bitume. La fonctionnalisation des chaînes hydrocarbonées des matières végétales consiste en un greffage de fonctions susceptibles de réagir avec le bitume. Ces fonctions peuvent être des fonctions acide carboxylique, époxyde, peroxyde... Le greffage peut notamment être effectué par l'acide maléique. La réticulation n'implique plus le dioxygène de l'air et le pontage entre deux molécules de fluxant en est ainsi facilité. Ce procédé est amélioré par l'incorporation de cire¹⁰⁶. Ainsi le liant routier mis au point contient outre cet « agrofluxant », des cires qui, comme nous l'avons vu, améliorent les performances mécaniques de l'enrobé.

I.3.1.1.3. Fluxants issus de dérivés de sucre

Mentik et coll.¹⁰⁷ utilisent un nouveau fluxant issus des agroressources, mais celui-ci ne dérive pas d'une huile végétale. L'additif est formé préférentiellement de dérivé de sucres, ou d'acides organiques tels que les acides glycolique, lactique, gluconique ou glutamique. Le composé le plus adapté au traitement des compositions bitumineuses est le diméthyl isosorbide, un éther issu de la déshydratation du sorbitol (Figure I-17).

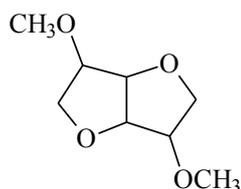


Figure I-17 : Diméthyl isosorbide

Les auteurs ont montré qu'introduit aux bitumes ou sur des résines, ce composé se substitue parfaitement au fluxants pétroliers et aux dérivés des huiles. Le durcissement du

liant ainsi modifié est rapide. Ce produit se révèle utilisable non seulement sur des bitumes classiques pour obtenir un bitume fluxé mais aussi sur des résines telles que la colophane en vue d'obtenir un substitut de bitume présentant un grade conforme à une utilisation en technique routière. L'ajout du présent fluxant sur ces résines a, effectivement, permis la mise au point d'un nouveau substitut de bitume.

I.3.1.2. Les substituts de bitume

Outre les fluxants issus des agroressources, des travaux importants ont été menés pour mettre au point de nouveaux liants routiers synthétiques et écologiques. Le premier substitut d'asphalte fut un produit fabriqué à partir de résidus organiques issus de la fabrication des huiles de palme et de coco, ainsi que d'effluents d'eaux usées¹⁰⁸. Ce liant se présente à température ambiante sous forme de granulés secs, il est stockable à basse température et incorporable aux granulats à 110°C. Ce nouvel enrobé est compacté à 90°C. Ses propriétés mécaniques et rhéologiques sont meilleures que celles d'un enrobé classique : il présente une résistance à la fatigue, à l'usure et à la fissuration plus forte ainsi qu'une durabilité accrue. Il résiste mieux aux solvants, dégage moins de COV, et est antidérapant. Ce nouveau liant écologique est plus performant que certains liants classiques.

De son côté, Ballie¹⁰⁹ a breveté un liant routier purement végétal. La formulation de ce nouveau produit comprend essentiellement des résines naturelles ou naturellement modifiées, associées à des huiles végétales.

✓ Les résines utilisées sont présentes à un taux compris entre 40 et 70 % dans le liant. Elles dérivent en général de la colophane et ont une température bille-anneau comprise entre 120 et 180°C.

✓ Les huiles quant à elles sont issues du ricin, du lin ou du bois. Il est souhaitable d'y ajouter un catalyseur de polymérisation.

Le procédé d'enrobage et de malaxage est le même que celui d'un bitume classique. L'huile est chauffée à une température supérieure de 30°C à la température bille-anneau de la résine qui lui est incorporée peu à peu. Le répannage de l'enrobé sur la chaussée a lieu à 110°C. Les propriétés de cohésivité, d'élasticité et d'adhésivité sont les mêmes que celles d'un liant classique¹¹⁰. Ce type de liant est utilisé aujourd'hui exclusivement sur des chaussées à faible trafic, ou pour la confection de cour d'écoles et de pistes cyclables.

Plus récemment, Andersen¹¹¹ a développé un liant synthétique contenant une résine, une huile végétale et un additif aminé, notamment l'éthylène bistéaramide. Cet additif permet d'augmenter les propriétés de séchage et la résistance du matériau au vieillissement à haute température. L'enrobé est préparé à 120°C. Comme pour le liant précédent, l'application de ce liant n'a lieu que sur chaussées à très faible trafic comme des pistes cyclables.

Marcilloux et Antoine¹¹² ont, quant à eux, développé des liants synthétiques issus d'un résidu de distillation du tall oil, sous produit de l'industrie papetière. Il s'agit de liants clairs synthétiques mais contrairement aux substituts de bitumes précédemment cités, ils ne sont pas issus de produits renouvelables. Ce substitut de bitume permet :

- ✓ une diminution des émissions irritantes,
- ✓ une diminution des températures d'enrobage et de compactage par rapport à celles des enrobés à chaud.

Tous ces substituts de bitume présentent l'avantage d'être pigmentables. Cette caractéristique est notamment utilisée pour les pistes d'athlétisme ou pour la mise en valeur de passages piétons. A ce jour, l'utilisation de tous ces substituts de bitume est limitée aux chantiers réduits (piste cyclable, cour d'école...). En effet, les surcoûts par rapport à un enrobé bitumineux sont importants et les matériaux de base souvent difficilement mobilisables à grande échelle. Malgré leurs avantages écologiques, il semble difficile de les appliquer sur des chantiers plus importants.

Cependant, pour pallier à un éventuel manque de bitume qui est une ressource non renouvelable, de nombreuses études sont menées sur le recyclage de route vieilles. Les routes vieilles constituent en effet la plus grande réserve mondiale de bitume.

I.4. Le recyclage

Les granulats d'enrobés sont des granulats entourés de bitume vieilli, recueillis lors du rabotage d'une route. En 2004, en France, moins de 20% des enrobés bitumineux étaient recyclés. L'objectif commun des industries routières est aujourd'hui, de fabriquer un enrobé ayant des caractéristiques comparables à celles d'un enrobé neuf mais en utilisant le plus possible de matériaux récupérés tout en respectant des contraintes économiques et écologiques. Ceci implique, dans un premier temps, une réutilisation des enrobés vieillis et, dans un second temps, une régénération du bitume vieilli. Le but de cette régénération est d'atteindre, à partir d'un bitume vieilli, un bitume de classe supérieure dont l'évolution dans le temps serait similaire à celle d'un bitume neuf.

La variété des techniques utilisées, lors du recyclage, est liée aux contraintes environnementales et économiques, aux conditions de trafic, et surtout à l'état de dégradation de la chaussée. Actuellement, il est tout à fait possible d'utiliser 10 % d'agrégats d'enrobés dans la fabrication d'enrobés neufs sans aucune étude des granulats d'enrobés. Au-delà de ce taux, une étude précise de ces agrégats est nécessaire.

I.4.1. Le recyclage à chaud

Il existe deux types de recyclage à chaud : le recyclage en centrale d'enrobage et le recyclage en place qui a lieu directement sur le chantier¹¹³.

I.4.1.1. Recyclage en centrale

Le principe du recyclage à chaud consiste en la réutilisation de granulats d'enrobés, par simple mélange avec des granulats neufs et un liant bitumineux. Si le taux de recyclage d'enrobé est faible (10 à 20 %), ou si le liant a peu vieilli, on ajoute comme liant un bitume classique. Dans le cas contraire, il faut ajouter un liant plus spécifique¹¹⁴, à effet régénérant. Ce liant est vraisemblablement un bitume mou ou éventuellement un bitume fluxé.

Ce type de recyclage est adaptable au décollement d'interface ainsi qu'aux couches de roulement, ou à la restauration en place d'enrobés dégradés avant le répandage d'une couche

de roulement. Mais cette technique n'est adaptable que sur couche mince et n'empêche pas les remontées de fissures.

I.4.1.2. Recyclage en place à chaud

Une adaptation des appareillages permet de recycler les matériaux en place. En général, un bitume chaud est ajouté à l'enrobé raboté, concassé et chauffé, éventuellement par un engin préchauffeur. Le nouveau mélange est alors répandu sur la chaussée. Kazmierowski, et coll.¹¹⁵ ont, dans cet esprit, décrit plusieurs techniques de recyclage.

Un premier procédé consiste à déposer une couche d'enrobé frais (bitume et granulats neufs) sur la couche de revêtement vieillie réduite en petits fragments, le tout étant ensuite compacté de manière à ne plus former qu'une seule couche.

Un second procédé nécessite, quant à lui, la mise en place d'une centrale d'enrobage mobile. Après décapage de la chaussée, le revêtement à recycler est mélangé à un liant constitué de bitume et de produits régénérants. Les produits régénérants sont souvent des distillats légers contenant des hydrocarbures aromatiques. Ils permettent notamment d'augmenter la pénétrabilité du bitume. Un apport de granulats neufs peut s'avérer nécessaire pour affiner la courbe granulométrique. Ce procédé n'est applicable que sur de faibles épaisseurs et ne convient pas à la correction de défauts profonds.

I.4.2. Le recyclage à froid

En général, les matériaux à traiter sont obtenus par fraisage à froid ou concassage. Un traitement de l'enrobé vieilli par une émulsion de bitume permet essentiellement d'augmenter la pénétrabilité du bitume vieilli. Ce traitement a lieu soit en place soit en centrale. Il est adaptable à toutes les couches de la chaussée : base, liaison ou roulement¹¹⁶.

I.4.2.1. Recyclage à froid en centrale

Après malaxage en centrale des agrégats avec des granulats neufs et une émulsion de bitume, le nouvel enrobé est répandu sur la chaussée. Ainsi, cette technique économe en énergie et en matériau, présente l'avantage d'éviter une élévation de la chaussée. Par ailleurs,

cet enrobé recyclé atteint des propriétés mécaniques élevées, il résiste bien à la fissuration. L'utilisation d'émulsion implique un délai de mûrissement de quelques semaines pour évacuer la plus grande partie de l'eau. Malgré ce délai de mûrissement, l'ouverture au trafic est immédiate après le répannage de l'enrobé recyclé. Ce procédé est adaptable à toutes les couches de la chaussée dans le cas de trafics moyens à faibles, si les granulats d'enrobés sont suffisamment homogènes. En revanche, pour les forts trafics, le recyclage à froid en centrale ne sera utilisé que pour les couches de base. Il présente par ailleurs les inconvénients de tout enrobé à l'émulsion : son délai de mûrissement.

Une variante de ce procédé consiste à remplacer le traitement à l'émulsion par un traitement à la mousse de bitume¹¹⁷. Les produits issus de ce procédé présentent une susceptibilité thermique moindre, une résistance à la déformation permanente accrue, de bonnes caractéristiques mécaniques, et une meilleure résistance à la remontée de fissures. Cette technique est cependant peu utilisée.

I.4.2.2. Recyclage à froid en place

La technique de recyclage à froid en place est légèrement différente, dans la mise en oeuvre. L'ancien revêtement est fraisé. L'émulsion est répandue sur ce squelette granulaire éventuellement corrigé par un ajout de granulats neufs, le tout est malaxé et compacté. Si l'ouverture au trafic est immédiate, il convient après le mûrissement de l'enrobé à l'émulsion, d'ajouter une couche de revêtement. Ce procédé présente certains inconvénients car la couche d'enrobé bitumineux ne doit pas être trop épaisse et les matériaux fraisés doivent être compactables. Cette technique implique, en outre, l'utilisation d'engins de taille importante. La présence d'obstacles sur la route tel que des terre-pleins centraux, des dos d'âne ou des ronds-points est donc un inconvénient à la mise en place de ce type de recyclage.

Ce procédé a les mêmes avantages qu'un recyclage à froid en centrale, avec une réduction des coûts plus importante. Ce type de recyclage est très intéressant pour les routes éloignées de toute centrale d'enrobage¹¹⁸.

Ballié et coll.¹¹⁹ ont quant à eux mis au point un nouveau procédé de recyclage en place à froid.

✓ si le recyclage concerne des couches de roulement, il implique, après fraisage, le traitement de la chaussée par une émulsion de bitume régénérante. Le caractère régénérant, comme c'est le cas pour le recyclage à chaud, est apporté soit par utilisation de bitume plus mou, soit par utilisation de bitume fluxé mais dont le fluxant durcit lentement dans le temps. Le fluxant est en général un fluxant pétrolier lourd constitué essentiellement d'huiles aromatiques. L'utilisation de fluxant léger n'est pas envisageable. En effet, il engendre une régénération éphémère du bitume en s'évaporant trop rapidement.

✓ s'il concerne des couches de base, un liant hydraulique est mélangé avec un liant hydrocarboné, le tout est ensuite ajouté à une émulsion de bitume. Cette technique permet un recyclage total de la couche concernée. L'enrobé recyclé en place présente de bonnes performances mécaniques. Comme tous les procédés en place, il nécessite la présence de nombreuses machines sur le chantier.

Jourdan et coll.¹²⁰ ont mis au point un enrobé bitumineux à froid composé d'une émulsion de bitume régénérante et d'enrobés recyclés concassés et criblés de manière à atteindre une granulométrie 0/10. Outre une très bonne maniabilité, cet enrobé ainsi recyclé présente de bons résultats aux essais PCG et Duriez.

Une évolution des fluxants a permis la mise au point d'un nouveau produit¹²¹ pour lequel le fluxant est l'ester méthylique de colza décrit en I.3.1.1.2.1. Ce recyclage est essentiellement destiné aux grave-émulsions. Les deux techniques permettent un recyclage de 100 % d'agrégats d'enrobés mais uniquement pour des chantiers de grave-émulsion, donc pour des couches d'assises. Ils s'adaptent aux techniques de recyclage à froid en place et en centrale que nous avons présentées.

I.4.3. Cas particuliers de recyclage

I.4.3.1. Le micro recyclage

Cette technique concerne des défauts ponctuels. C'est certainement une des moins répandue. Berger et coll.¹²² ont ainsi proposé un procédé de mini-thermorégénération des joints longitudinaux et des réfections de chaussée. De nouveaux enrobés sont incorporés dans la zone fissurée. Un apport d'enrobé fin corrige la courbe granulométrique. Un adjuvant

régénérant permet une augmentation de la pénétrabilité du bitume et rend ainsi au bitume ses qualités premières. Le raccordement se fait sans joint. Ce type de recyclage ne gêne pas le trafic.

I.4.3.2. Matières premières recyclées

Godard¹²³ remplace une partie de la fraction sableuse des granulats par des granules de caoutchouc recyclé, issus des pneus usagés, de taille inférieure à 1,5 mm. Ils sont ajoutés à la fin de l'opération de séchage des granulats juste avant l'enrobage et font partie intégrante de la fraction granulaire. Ils ne modifient en aucun cas le liant. Le liant utilisé peut être un bitume pur ou un bitume modifié (par exemple par un élastomère) ou une émulsion. Outre l'utilisation de pneus usés d'origines diverses, cet ajout augmente l'élasticité, la cohésion, l'adhésion du bitume dans l'enrobé et la résistance à la fatigue à basse température, par ailleurs, il diminue le bruit et les réflexions lumineuses.

Mazé et coll.¹²⁴ recyclent, quant à eux, des déchets de polyéthylène (issu de câbles...) en les ajoutant au bitume. Ces déchets confèrent à l'enrobé une meilleure résistance à l'orniérage. Par ailleurs, il a été montré par DSC (Differential Scanning Calorimetry : analyse calorimétrique différentielle) que plus le taux de cristallinité du polymère est élevé, plus faible est la profondeur d'orniérage, et plus forte est la résistance au fluage.

I.4.4. Conclusion

Le recyclage est peu utilisé dans les techniques routières. En effet, si les enrobés à recycler contiennent une grande quantité de bitume, les industriels routiers ne savent pas aujourd'hui le régénérer efficacement. Trois solutions sont ainsi offertes :

- ✓ une utilisation des granulats d'enrobés en tant que matière minérale. Le bitume n'est ainsi pas du tout régénéré,
- ✓ un recyclage à faible taux (de l'ordre de 10 %), l'influence du bitume vieilli sera limitée sur le nouveau bitume,
- ✓ une utilisation de bitume fluxé. Le fluxant est choisi de telle manière que son durcissement soit lent. Mais, il y aura, tout de même, un durcissement beaucoup plus rapide du bitume que lors de l'utilisation d'un bitume neuf. De plus, cette régénération implique

parfois l'emploi d'huiles aromatiques, largement incompatibles par leur toxicité avec les notions de développement durable.

Par ailleurs, le recyclage est essentiellement utilisé à fort taux pour fabriquer des couches de base de chaussée.

CONCLUSION

Les professionnels de la route s'engagent aujourd'hui dans deux voies distinctes concernant le développement durable

✓ Une première voie, celle des enrobés tièdes, permet la réduction des températures de fabrication et de répandage. Les températures de chauffage des granulats sont largement diminuées, réduisant ainsi fortement l'émission de gaz à effet de serre.

✓ Une seconde voie implique l'utilisation de produits issus des agroressources, essentiellement destinée aux substituts de bitume et aux bitumes fluxés. Ils permettent de limiter l'émission des COV, habituellement relargués par l'évaporation de fluxant pétrolier.

✓ Une dernière voie consiste à réutiliser de vieux enrobés par différentes techniques de recyclage.

On va s'intéresser dans le chapitre suivant à substituer des fluxants pétroliers par des fluxants issus des agroressources.

CHAPITRE 2 :
MODIFICATION DES BITUMES PAR
DES LIANTS RETICULABLES

MODIFICATION DES BITUMES PAR DES LIANTS RETICULABLES

Le fluxant utilisé dans les techniques routières, doit présenter deux caractéristiques :

- ✓ il doit tout d'abord diminuer la viscosité du liant bitumineux lors de l'enrobage des granulats et du répandage de l'enrobé,
- ✓ il doit ensuite durcir rapidement dans l'enrobé répandu sur la chaussée de manière à retrouver la consistance du bitume avant fluxage.

Les fluxants pétroliers utilisés jusqu'à présent, possèdent ces deux caractéristiques. Ils sont suffisamment fluides pour diminuer la viscosité du bitume. De plus, ils ont des températures d'ébullition suffisamment faibles pour s'évaporer et permettre un durcissement, rapide. Cependant un durcissement par évaporation de ces fluxants engendre une émission de COV, toxiques pour le personnel de chantier. L'utilisation de tels produits est incompatible avec un travail dans le cadre du développement durable. C'est pourquoi les industriels routiers orientent une partie de leur recherche vers le remplacement de ces fluxants pétroliers par des fluxants issus des agroressources.

Notre objectif consiste donc à trouver un produit qui permet provisoirement de diminuer la viscosité du bitume pour faciliter l'étape d'enrobage et celle du répandage. Une fois répandu sur la chaussée, le fluxant doit ensuite durcir mais de manière limitée, de la même façon qu'un fluxant pétrolier. Le grade du liant final ne doit pas être modifié par rapport au grade du bitume avant qu'il ne soit fluxé. Les huiles végétales, notamment les huiles siccatives, devraient être tout à fait adaptées à ce type d'application.

Si l'oxydation des huiles siccatives pures est largement décrite dans la littérature, elle est rarement évoquée pour des huiles en mélange, notamment avec le bitume. Une étude bibliographique préliminaire concernant les huiles et leur siccativité introduit l'étude expérimentale de ce travail. Cette dernière traitera ensuite du pouvoir fluxant de différentes huiles et de leurs dérivés sur le bitume puis du durcissement d'une huile dans un bitume.

II.1. Rappel bibliographique

II.1.1. Généralités sur les huiles

Les huiles sont des corps gras d'origine végétale, minérale ou animale composées à plus de 99 % de triglycérides (triesters d'acides gras et de glycérol, Figure II-1), et d'acides gras libres. D'autres constituants sont présents en très faibles quantités comme des cérides, des phosphatides et des composés insaponifiables...

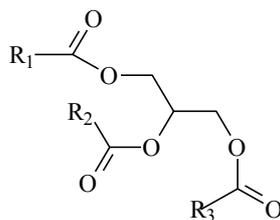


Figure II-1 : Formule générale des triglycérides

R1, R2, R3 sont des chaînes grasses contenant au plus 3 insaturations¹²⁵.

II.1.1.1. Les acides gras

Les acides gras présents dans les huiles sont des acides carboxyliques comportant un nombre pair, compris entre 8 et 22, d'atomes de carbone. Sur ces atomes, sont fixés des atomes d'hydrogène, parfois des atomes d'oxygène. Les chaînes grasses peuvent comporter plusieurs insaturations. Celles-ci, quand elles sont en configuration « cis » sont fragiles et peuvent facilement s'isomériser et/ou former des peroxydes par oxydation. Les insaturations sont responsables de l'association des chaînes grasses entre elles.

II.1.1.2. Composition des huiles

Une huile comporte différents acides gras. La proportion relative de chacun de ces acides gras modifie les propriétés physiques et chimiques de l'huile. Les compositions de deux huiles couramment utilisées dans le bitume, l'huile de lin et l'huile de colza, sont présentées dans le Tableau II-1. Leurs caractéristiques physico-chimiques sont rapportées dans le Tableau II-2.

EXEMPLE DE COMPOSITION D'HUILE

<i>Nom de l'acide gras</i>	<i>Nombre d'atomes de carbone et d'insaturations</i>	<i>Huile de lin</i>	<i>Huile de colza alimentaire sans acide érucique</i>
<i>Myristique</i>	C14 : 0		0-1 %
<i>Palmitique</i>	C16 : 0	4-6 %	1-5 %
<i>Stéarique</i>	C18 : 0	2-3 %	0,5-2 %
<i>Oléique</i>	C18 : 1	10-22 %	50-65 %
<i>Linoléique</i>	C18 : 2	12-18 %	15-30 %
<i>Linoléinique</i>	C18 : 3	46-71 %	6-13 %
<i>Eicosénoïque</i>	C20 : 1		1-3 %
<i>Béhénique</i>	C22 : 0		0,5 %
<i>Erucique</i>	C22 : 1		0-5 %

Tableau II-1 : Composition des huiles de lin et de colza¹²⁵

Il convient de préciser que pour déterminer le nombre d'insaturations que contient un acide gras, on utilise l'indice d'iode (noté II). En effet, celui-ci représente la masse de diiode, exprimée en g, capable de se fixer sur les insaturations des acides gras pour 100 g de matière grasse. Ainsi, la connaissance de cet indice permet de classer les huiles selon leur siccativité, définie comme leur potentiel à réticuler sous l'action de l'oxygène de l'air. En comparant l'indice d'iode de l'huile de lin à celui de l'huile de colza (Tableau II-2), il apparaît que l'huile de lin est une huile que l'on qualifiera de siccative (II>170) et l'huile de colza, une huile semi-siccative (II compris entre 110 et 170). En effet, l'huile de lin, beaucoup plus riche en acide linoléinique, comporte plus d'insaturations que l'huile de colza (Tableau II-1).

<i>Caractéristiques</i>	<i>Huile de colza</i>	<i>Huile de lin</i>
<i>Densité</i>	0,914-0,917	0,928-0,933
<i>Indice d'iode (II)</i>	112-117	170-204
<i>Viscosité (cP)</i>	<i>20°C</i>	72-82
	<i>50°C</i>	23-28
	<i>70°C</i>	8-9
<i>Indice de saponification</i>	190-193	189-196

Tableau II-2 : Caractéristiques des huiles de lin et de colza¹²⁵

II.1.2. La siccativité

La siccativité (autoxydation) est définie comme « la propriété que possèdent certaines substances appliquées en couche mince, d'évoluer de façon irréversible de l'état liquide à l'état solide par polymérisation oxydative sous l'action de l'air, et éventuellement de la lumière». Ces réactions d'oxydoréduction, éventuellement catalysées par des sels de métaux, sont mises en jeu entre les doubles liaisons des triglycérides et l'oxygène de l'air. Ainsi, le pouvoir siccatif d'une huile dépend du degré d'insaturation de l'huile et donc de sa composition chimique.

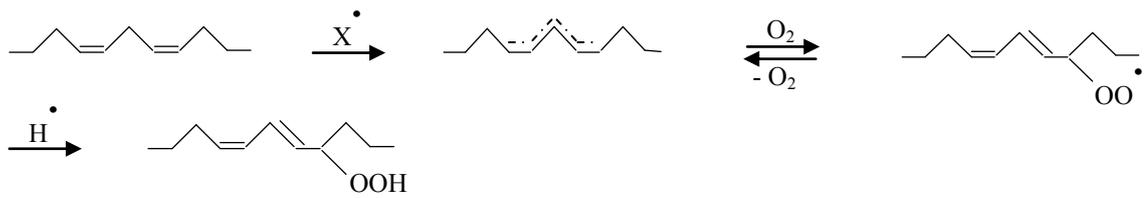
II.1.2.1. Mécanisme de la siccativité des huiles non conjuguées

Le mécanisme de l'autoxydation des huiles se déroule en 2 étapes¹²⁶ :

- ✓ une première étape consiste en l'oxydation des insaturations des acides gras de l'huile par l'oxygène de l'air. Cette étape a été confirmée par les travaux de Farmer et Sutton¹²⁷,
- ✓ une deuxième étape correspond à la polymérisation des composés oxydés (Figure II-2).

Un mécanisme de séchage de l'acide linoléique contenu dans l'huile de lin¹⁰² est proposé dans la Figure II-2. L'hydrogène en position allylique étant labile, il peut être facilement arraché par un radical libre. Dans cet esprit, Koley¹²⁸ a émis l'hypothèse que l'autoxydation se poursuit par attaque du dioxygène sur une double liaison suivie d'une attaque substitutive en position allylique. Un complexe activé se forme entre les électrons π de la double liaison, et la molécule d'oxygène. La polymérisation se propage alors par capture d'un atome d'hydrogène allylique par un radical peroxyde, soit par addition du peroxyde sur un carbone éthylénique. Les produits finaux sont ainsi obtenus par pontage $-C-C-$, $-C-O-C-$ et $-C-O-O-C-$.

Etape 1 : oxydation



Etape 2 pyration

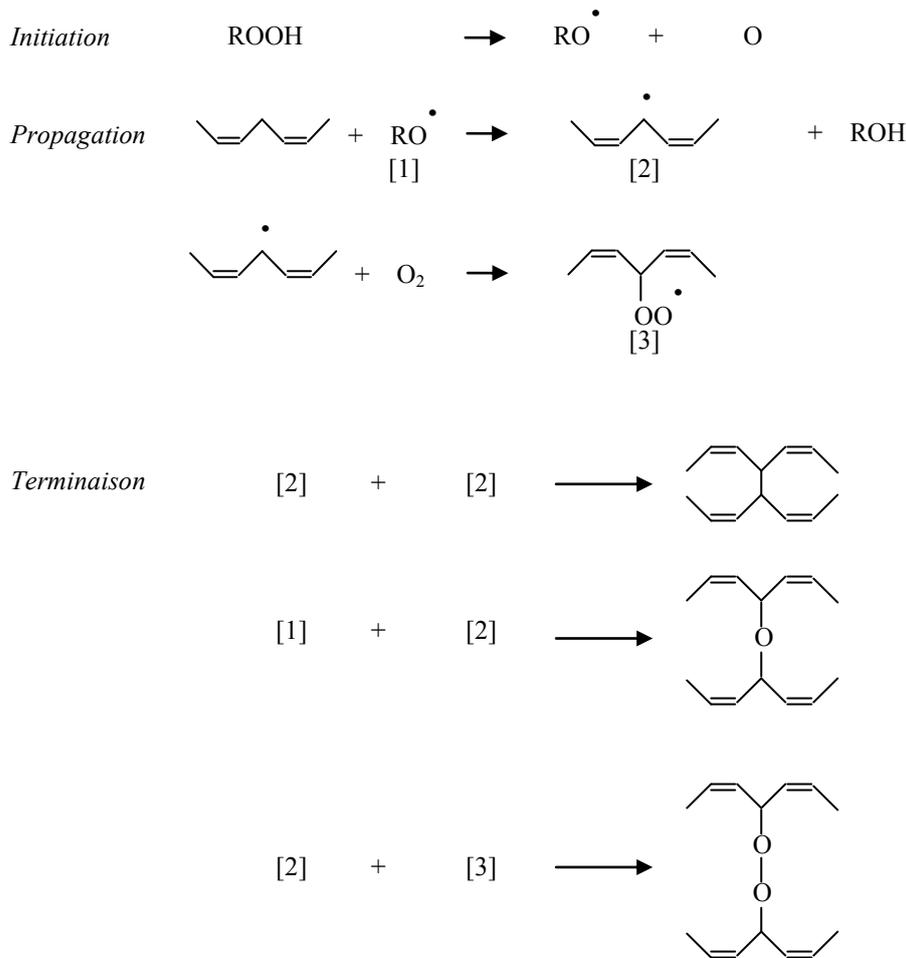


Figure II-2 : Mécanisme de séchage de l'huile de lin d'après Menghetti

De nombreuses réactions secondaires, notamment la décomposition des radicaux peroxydes¹²⁹, conduisent à un mélange complexe de composés saturés et insaturés, de poids moléculaires plus faibles et parfois volatils¹³⁰. Ceux-ci sont composés essentiellement d'aldéhydes, d'esters et de cétones. Hancock et Leeves¹³¹ ont étudié l'autoxydation de l'acide linoléique et analysé les produits de décomposition où il apparaît que les premiers dimères sont formés par ponts peroxydes.

II.1.2.2. Phénomènes physiques et chimiques

Mallégol et coll.¹³² ont suivi l'évolution du linoléate d'éthyle, par RMN, sur une période de 6 mois. Si, au cours de cette période, la concentration en peroxydes (intermédiaires de synthèse) stagne, la concentration des ponts éthers augmente. Les composés dimères, quant à eux, se transforment en composés trimères. Sur toute cette période de 6 mois, le linoléate d'éthyle continue d'évoluer.

Le séchage de l'huile se fait en deux temps d'un point de vue physique¹²⁹ :

✓ Il se déroule tout d'abord en surface. Une couche superficielle réticulée de forme définitive apparaît.

✓ Le séchage se prolonge ensuite en profondeur.

Le séchage implique une modification de volume donc l'apparition de contraintes. Ces contraintes s'appliquent aussi sur la pellicule de surface et peuvent causer l'apparition d'éventuelles fissures.

Les mécanismes évoqués précédemment ne sont valables que pour des huiles non conjuguées. Pour des huiles conjuguées telles que l'huile de tung¹³³, le mécanisme est différent. Le séchage consomme moins d'oxygène, la formation de peroxydes ne suit pas le même schéma, et la première étape ne passe pas par un hydroperoxyde. Ces huiles sont moins communes, nous ne nous y attarderons pas.

II.1.2.3. Inhibition du séchage

Les huiles contiennent naturellement des composés à caractère antioxydants, les tocophérols¹³⁴. Ils présentent un effet inhibiteur pour le séchage des huiles. L'hydrogène du groupement hydroxyle des tocophérols est très labile. Il peut être attaqué par l'oxygène de la même manière que l'hydrogène activé du groupement allylique de l'acide gras (Figure II-3). Ils sont responsables notamment de la période d'induction mise en évidence dans tous les séchages d'huile.

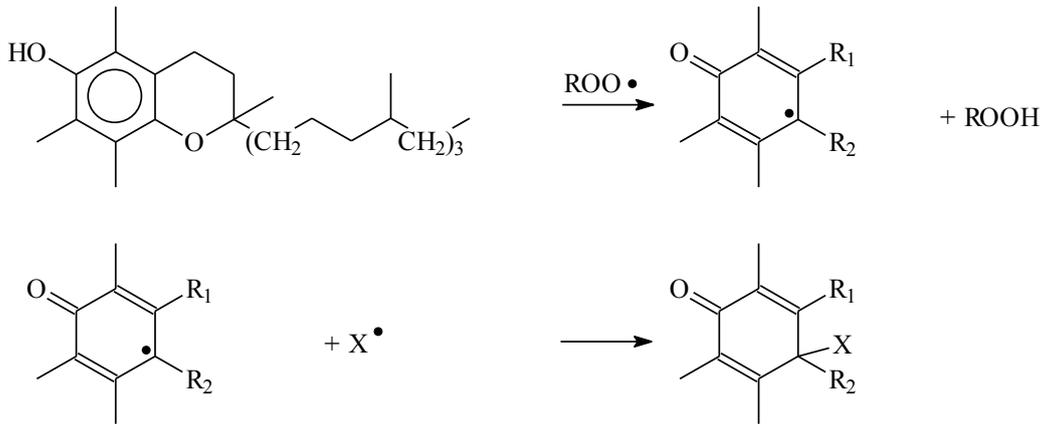


Figure II-3 : Exemple d'immobilisation du peroxyde dans un complexe avec le tocophérol.

X = ROO•, RO• ou R•

Si le radical peroxyde attaque le tocophérol plutôt que l'acide gras, l'étape de propagation de la polymérisation de l'huile est remplacée par une étape de recombinaison radicalaire (Figure II-3). Le radical s'immobilise dans un complexe avec le tocophérol. Le séchage de l'huile ne peut avoir lieu. Un traitement par sels métalliques en présence d'agents oxydants permet de désactiver voire de détruire ces composés antioxydants.

II.1.2.4. Utilisation de siccatifs

II.1.2.4.1. Les différents siccatifs et leur mode d'action

Les siccatifs sont des sels métalliques ou des complexes de métaux de transition qui catalysent la réaction de polymérisation oxydative. Les métaux sont utilisés sous forme de carboxylates solubles dans une huile. Si seul le métal joue un rôle sur le séchage, la partie organique du siccatif est indispensable pour une bonne dispersion des siccatifs dans les huiles¹³⁵. En général, le sel métallique est utilisé sous forme d'octoate, benzoate, succinate, palmitate ou naphatéate.

La polymérisation se déroule en deux étapes :

✓ une étape oxydative dans laquelle l'augmentation de la concentration en hydroperoxydes est linéaire,

✓ une étape de polymérisation durant laquelle cette concentration suit une courbe à maximum¹⁰².

Par la différenciation de ces deux étapes, Middlemiss et Olszanxsky¹³⁶ ont effectué un classement des siccatifs (Tableau II-3).

<i>Siccatifs primaires</i>	Co ²⁺ , Mn ²⁺ , Ce ³⁺ , V ³⁺ , Fe ²⁺	Ont plusieurs degrés d'oxydation Catalysent l'oxydation, c'est-à-dire la décomposition des hydroperoxydes.
<i>Siccatifs secondaires</i>	Pb ²⁺ , Zr ⁴⁺ , Al ³⁺	Catalysent la polymérisation
<i>Siccatifs auxiliaires</i>	Ca ²⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Zn ²⁺	Modifient l'activité des siccatifs primaires

Tableau II-3 : Classification des siccatifs.

II.1.2.4.2. Mode d'action des siccatifs primaires

Les siccatifs primaires sont des cations de métaux qui peuvent atteindre différents états d'oxydation. Le composé de plus faible degré d'oxydation est susceptible d'être oxydé par les hydroperoxydes en un composé de degré d'oxydation supérieur. De nombreuses hypothèses ont été émises pour expliquer la catalyse de la siccativité :

✓ Soit le mécanisme correspond à un mécanisme classique de décomposition des hydroperoxydes.

✓ Soit le mécanisme passe par la formation d'un complexe de transition instable entre les électrons π des chaînes d'acides gras insaturés. Ce mécanisme impose des conditions strictes, différentes de celles qui prévalent dans les réactions réalisées à température ambiante.

✓ Soit un complexe métal/O₂ est formé. Ce complexe n'a pu être observé que dans des solutions jamais dans des huiles pures.

La première hypothèse s'avère être la plus représentative de la réalité. Ainsi, la réaction d'oxydation catalysée suit très probablement le mécanisme d'Haber et Weiss (Figure II-4), comme l'ont précisé Mallécol et coll.¹³⁷ :



Figure II-4 : Mécanisme de la réaction d'oxydation en présence d'un siccatif primaire.

L'énergie d'activation de la réaction de décomposition des hydroperoxydes diminue de plus de 50 %, lors de l'utilisation d'un siccatif primaire. Ces derniers n'agissent que sur la décomposition des hydroperoxydes. Mais, la décomposition des hydroperoxydes engendre les radicaux alkoxy ou peroxy qui amorcent des réactions d'oxydation. Ainsi, l'addition de siccatifs primaires modifie la cinétique de la réaction ; le mécanisme global du séchage de l'huile et la stoechiométrie réactionnelle restent inchangées.

II.1.2.4.3. Cas du cation cobalt

Le catalyseur de siccativité le plus efficace est à base de cobalt. Il est en général utilisé sous forme de 2-éthylhexanoate de cobalt plus communément appelé octoate de cobalt. Mallégol et coll.¹³⁷ ont étudié, par iodométrie, l'évolution de la concentration en hydroperoxydes lors de l'utilisation du siccatif au cobalt. Un ajout d'octoate de cobalt diminue en effet la période d'induction de la réaction. L'indice maximum de peroxyde est atteint en 3h lors de l'utilisation du cobalt, et en 180 heures en son absence. Houghton et Rice¹³⁸ expliquent le mode d'action du cobalt dans cette réaction par une coordination entre les hydroperoxydes (HP) et le cobalt. Cette coordination implique l'oxygène du groupement hydroxylé, les autres atomes ayant un encombrement stérique trop important. Ce complexe HP-Co(II) est instable, il se décomposerait suivant différentes voies selon la nature du ligand initial du sel de cobalt.

Par un suivi cinétique du séchage de l'huile de lin en fonction de la concentration en cation métallique, Menghetti et coll.¹⁰² ont mis en évidence l'effet néfaste d'une trop forte concentration en métal. Au-delà de 6 mmol de cation cobalt pour 500 g d'huile, la constante de vitesse de décomposition des hydroperoxydes diminue de manière importante. Les radicaux alkoxy très oxydants, peuvent former des complexes stables avec le cobalt (II). Ils inhibent ainsi la réaction de polymérisation, dont l'amorçage est du à ces radicaux alkoxy et peroxydes.

Les siccatis primaires ont uniquement une action en surface, ainsi, le film issu du séchage d'une huile en présence de cation cobalt est plus dur qu'en l'absence de siccatif. Il est aussi très mince. De plus, le cation cobalt se désactive rapidement. L'utilisation d'un siccatif secondaire permet de réduire ces inconvénients majeurs.

II.1.2.4.4. Effet de l'ajout de siccatis secondaires et auxiliaires

Les siccatis secondaires n'ont aucune activité lorsqu'ils sont utilisés seuls. Combinés aux siccatis primaires, ils catalysent la réaction de polymérisation amorcée par le siccatif primaire¹²⁹. Ils prolongent, dans la durée, l'efficacité du cation cobalt. Le séchage est plus complet par la combinaison d'un siccatif primaire et d'un siccatif secondaire et éventuellement d'un siccatif auxiliaire. Les siccatis secondaires permettent un séchage en profondeur, par une décomposition des peroxydes dans la masse. Le cation cobalt, utilisé seul, n'agit pour sa part qu'en surface.

Mallégol a mis en évidence, par suivi de l'indice de peroxyde, une désactivation du siccatif primaire après 1500 heures d'oxydation. Ce n'est plus le cas lorsqu'un siccatif secondaire est ajouté au siccatif primaire. Après 2000 heures de séchage, l'indice de peroxyde diminue toujours de manière importante, la réaction se poursuit. Menghetti et coll.¹⁰², ont montré que les meilleurs effets catalytiques ont été obtenus quand la combinaison Co/Zr était de stoechiométrie 1 : 3. Ils émettent ainsi l'hypothèse qu'un complexe secondaire se formerait entre les deux métaux. Ce complexe éviterait la désactivation du métal. Les siccatis auxiliaires pourraient, quant à eux, se lier aux acides carboxyliques produits par l'autoxydation de l'huile. La précipitation des métaux de siccatis primaires dans un complexe avec les radicaux alkoxy, serait alors réduite, et leur pouvoir catalytique maintenu¹³⁹. Cependant, les mécanismes d'action des siccatis secondaires et auxiliaires restent flous, même si leur efficacité est unanimement reconnue.

II.1.3. Conclusion

Le séchage des huiles est donc réalisé en 2 étapes, une étape d'oxydation des doubles liaisons par l'oxygène de l'air, suivie d'une polymérisation des chaînes grasses. Ce séchage dépend de la siccativité de l'huile. Pour accélérer le durcissement, l'ajout d'un siccatif primaire peut s'avérer nécessaire. Il catalyse la réaction de décomposition des hydroperoxydes et permet un durcissement des huiles en surface. A cette action peut être ajoutée l'action des siccatifs secondaires et auxiliaires qui ralentissent la désactivation du siccatif primaire et permettent une polymérisation de l'huile en profondeur. Il existe un taux critique de siccatif primaire au-delà duquel le rôle du catalyseur est inversé, il devient inhibiteur de réticulation.

Ces éléments sur les huiles étant acquis, nous allons, à la lumière de ce qui précède, examiner plus en détails, le comportement d'huiles végétales siccatives et de leur esters éthyliques mélangés au bitume au titre de fluxants. Ce comportement n'a été que très peu décrit, à ce jour, dans la littérature.

II.2. Etude expérimentale du pouvoir fluxant des huiles et des esters sur le bitume

II.2.1. Choix des matières premières

Les bitumes fluxés doivent durcir rapidement sur la chaussée. Dans le cas de l'utilisation d'huiles végétales ou d'esters issus de la transestérification d'huiles végétales, le durcissement s'effectue par réticulation des huiles. Par définition, ce type de réticulation ne peut avoir lieu que sur des couches minces. Or l'épaisseur d'un film de liant bitumineux entourant les granulats dans l'enrobé est inférieure à 1 mm. L'huile peut donc réticuler dans l'enrobé, son utilisation en tant que fluxant du bitume est parfaitement justifiée. Par ailleurs, la réticulation doit être d'autant plus rapide que l'huile est siccative. Pour réaliser cette étude expérimentale, mon choix se porte

- ✓ sur l'huile de colza, huile semi-siccative choisie pour des raisons de disponibilités et de coût,
- ✓ sur l'huile de lin pour sa siccativité importante.

II.2.1.1. Préparation des matières premières

Les huiles végétales de lin et de colza utilisées, sont des huiles commerciales. Les esters éthyliques sont préparés par réaction de transestérification en présence d'éthanolate de sodium, entre les triglycérides de l'huile et l'éthanol, réaction largement décrite dans la littérature notamment par notre laboratoire¹⁴⁰ (Figure II-5).

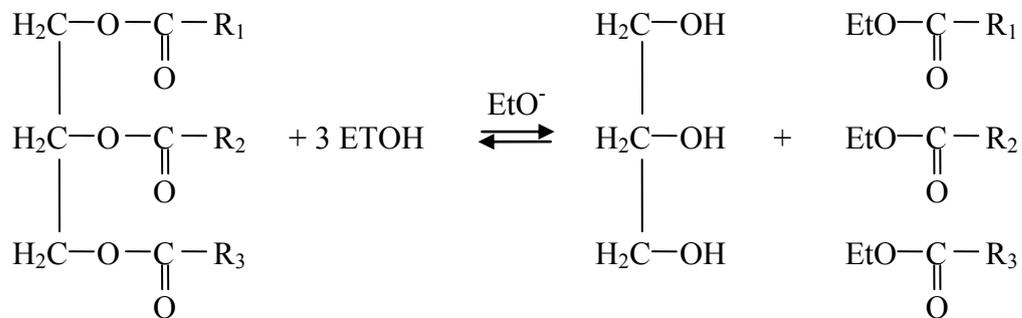


Figure II-5 : Réaction de transestérification d'une huile

L'utilisation d'éthanolate de sodium anhydre en guise de catalyseur permet d'éviter la réaction de saponification de l'huile.

II.2.1.2. Composition des huiles et esters en acides gras

L'huile est difficilement observable en CPG, ce qui n'est pas le cas de l'ester éthylique obtenu par transestérification. La composition en acide gras de chaque huile est donc évaluée à partir de l'ester éthylique correspondant (Tableau II-4).

<i>Acide gras</i>	<i>Ester / Huile de colza</i>			<i>Ester / Huile de lin</i>		
	<i>Tr*</i>	<i>Aire des pics (%)</i>	<i>Valeurs indiquées dans la littérature (%)</i>	<i>Tr</i>	<i>Aire des pics (%)</i>	<i>Valeurs indiquées dans la littérature (%)</i>
<i>Palmitique</i>	19,52	4,60	1-5	19,72	5,18	4-6
<i>Linoléique</i>	22,74	20,98	15-30	22,91	15,8	12-18
<i>Linoléique et oléique</i>	22,98	69,53	60-91	23,10	75,83	68-82
<i>Stéarique</i>	23,34	1,72	0,5-2	23,53	3,20	2-3
<i>Eicosénoïque</i>	26,40	1,35	1-3			

Tableau II-4 : Composition des huiles de colza et de lin utilisées.

*Tr : temps de rétention du composé étudié, lors de son analyse en chromatographie phase gazeuse

Chacune des huiles de lin et de colza contient une quantité non négligeable d'insaturations dues à la présence d'acides gras insaturés : linoléique, linoléique et oléique. Ainsi ces deux huiles ont un pouvoir siccatif suffisamment important pour réaliser notre étude. La comparaison de nos résultats avec ceux rapportés dans la littérature permet de valider notre choix quant aux huiles sélectionnées.

II.2.2. Comparaison du pouvoir fluxant des huiles

II.2.2.1. Méthode de fluxage et analyse

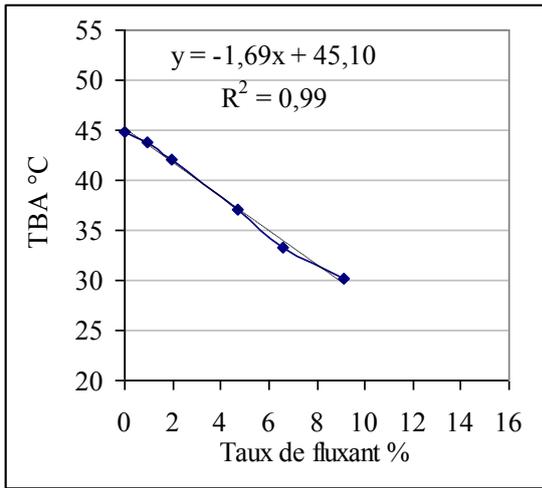
Les deux huiles, lin et colza, et les esters préparés par transestérification ont été testés en tant que fluxant du bitume. Le bitume utilisé est un bitume de grade 70/100 de TBA 45,7 °C. Pour permettre le fluxage, le bitume est chauffé à 140 °C. L'huile ou un ester dérivé sont ajoutés sous agitation mécanique. Le mélange est agité 30 minutes puis analysé.

Il existe plusieurs méthodes pouvant s'appliquer à la mesure de la viscosité du bitume. Nous avons choisi d'utiliser la mesure de la température bille-anneau car elle est adaptée à des bitumes dont la température de ramollissement bille-anneau (TBA) est supérieure à 30°C.

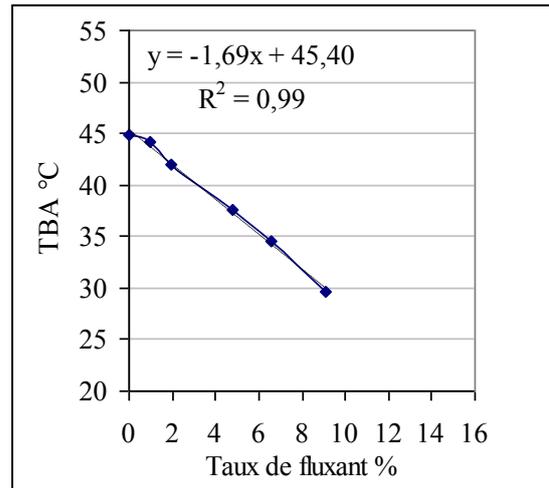
Il se trouve, en effet, que la mesure de la viscosité des bitumes fluxés, à l'aide d'un viscosimètre à écoulement : le Standard Test Viscosimeter (STV), décrite dans la norme NF EN 13 357¹⁴¹, ne convient pas à cette étude. En effet, pour de faibles taux de fluxant ou pour des bitumes durs, la viscosité du bitume fluxé est trop importante pour permettre un écoulement en des temps suffisamment rapides (inférieurs à 500s comme le précise la norme). Cet appareillage n'est donc pas adapté à l'étude du pouvoir fluxant des huiles ou dérivés employés à faible taux.

II.2.2.2. Etude de l'influence de la nature de l'huile ou de l'ester sur le pouvoir fluxant

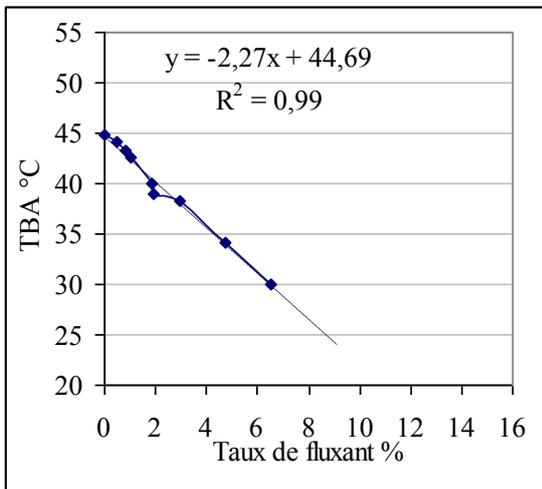
L'évolution de la TBA, en fonction du type de fluxant, huile ou ester de lin ou de colza, et de sa concentration dans le bitume est donnée sur les Figure II-6-a), b), c) et d). Nous avons choisi de définir le pouvoir fluxant du composé étudié comme étant la pente de la droite représentant la variation de la température bille-anneau en fonction du taux de fluxant ajouté.



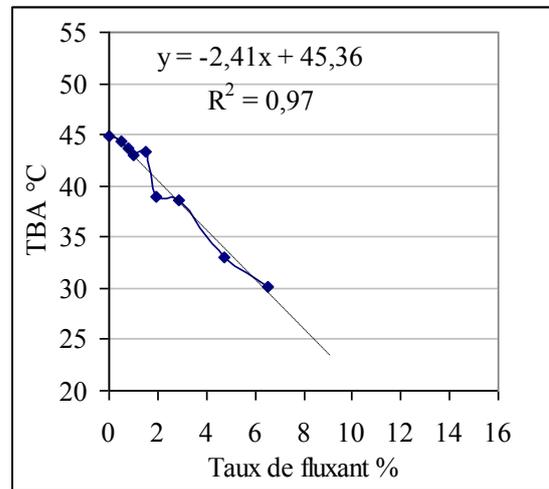
a) Huile de lin



b) Huile de colza



c) Ester de lin



d) Ester de colza

Figure II-6 : Evolution de la température bille-anneau en fonction du taux de fluxant ajouté à du bitume 70/100

R^2 : coefficient de corrélation de la courbe expérimentale obtenue, l'équation affichée sur chaque graphique est l'équation de la droite de tendance de chacune des courbes

<i>Composé utilisé</i>	<i>Pouvoir fluxant</i>
<i>Huile de lin</i>	1,69
<i>Huile de colza</i>	1,69
<i>Ester de lin</i>	2,27
<i>Ester de colza</i>	2,41

Tableau II-5 : Pouvoir fluxant de différents composés sur un bitume 70/100

II.2.2.2.1. Comparaison lin/colza

L'huile de lin et l'huile de colza (Figure II-6, a), b)), présentent des pouvoirs fluxants comparables alors que le pouvoir fluxant de l'ester de colza se révèle légèrement supérieur à celui de l'ester de lin (Figure II-6 c), d)). L'augmentation du nombre d'insaturations d'une chaîne grasse a généralement pour effet de diminuer la viscosité d'un fluide. L'huile de lin étant plus insaturée que l'huile de colza (Tableau II-2), devrait, par conséquent, être moins visqueuse que l'huile de colza et présenter un meilleur pouvoir fluxant sur le bitume. Un effet identique devrait être observé lors de la comparaison du pouvoir fluxant de l'ester de lin et celui de l'ester de colza.

Les essais concernant les esters de lin ont été menés à des concentrations en fluxant variant de 0 à 6,5 % d'ester dans le mélange. Lorsque le fluxant a une concentration massique de 6,5 % dans le mélange, l'écart de TBA entre un mélange obtenu avec l'ester de colza (TBA de 30°C) et un mélange obtenu avec l'ester de lin (TBA de 31°C) est inférieur à 1°C. Cette différence de pouvoir fluxant observée (2,27 et 2,41) provient essentiellement d'une incertitude de la mesure. Il est donc difficile de comparer l'influence du type de composé. Il semblerait donc que le choix de la nature de l'huile ou de l'ester ait peu d'importance sur le pouvoir fluxant dans le bitume.

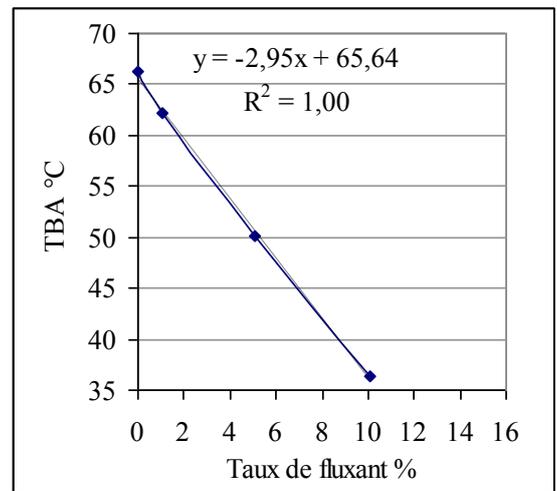
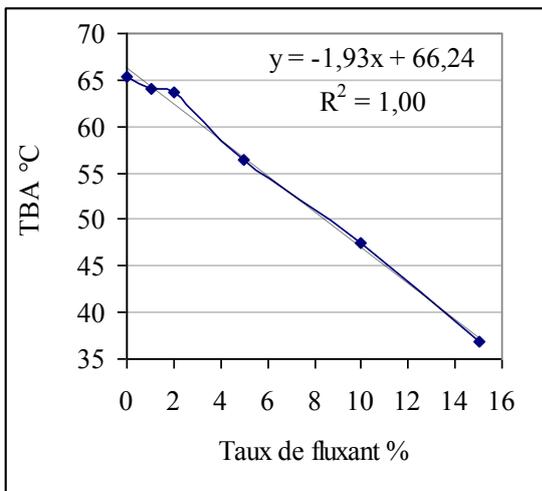
II.2.2.2.2. Comparaison ester/huile

La comparaison des pouvoirs fluxants des esters et ceux des huiles de lin (Tableau II-5), souligne, quant à elle, la meilleure efficacité, en tant que fluxant, de l'ester éthylique de lin par rapport à celui de l'huile de lin. Le même phénomène est observable en comparant les actions de l'huile et de l'ester éthylique de colza sur le bitume. Un ajout au bitume, de 9 % d'huile de colza, ou d'huile de lin, a le même effet qu'un ajout de 6,5 % d'ester éthylique de colza ou d'ester de lin. L'huile est plus visqueuse que son ester, son pouvoir fluxant est effectivement moins important. L'ester est logiquement un meilleur fluxant du bitume que l'huile correspondante.

II.2.2.3. Etude de l'influence du bitume de départ

II.2.2.3.1. Comparaison du pouvoir fluxant sur des bitumes de différents grades

Pour réaliser cette étude, nous avons effectué deux tests à partir d'un bitume dur de grade 10/20 de TBA 65°C afin de comparer les résultats ainsi obtenus à ceux rapportés précédemment avec du bitume de grade 70/100. Ce bitume de grade 10/20 est fluxé d'une part par l'huile de colza et d'autre part par l'ester de colza (Figure II-7).



a) bitume 10/20 fluxé à l'huile de colza

b) bitume 10/20 fluxé à l'ester de colza

Figure II-7 : Evolution de la TBA d'un bitume 10/20 fluxé en fonction du taux de fluxant

La comparaison des pouvoirs fluxants des huiles et des esters sur un bitume 10/20 confirme les résultats obtenus avec un bitume 70/100 : l'ester est un meilleur fluxant que l'huile.

<i>Pouvoir fluxant</i>	<i>Grade du bitume</i>		<i>Ecart des pouvoirs fluxants</i>
	<i>10/20</i>	<i>70/100</i>	
<i>Huile</i>	1,93	1,69	0,24
<i>Ester</i>	2,95	2,41	0,54

Tableau II-6 : Comparaison des pouvoirs fluxants des huiles et esters de colza sur un bitume 10/20 et un bitume 70/100

L'écart des pouvoirs fluxants de l'huile de colza sur le bitume dur 10/20 et sur le bitume mou 70/100 est de 0,24 (Tableau II-6). Cependant, il est difficile de comparer ce pouvoir fluxant, sur ces intervalles. En effet, la viscosité de l'huile n'est pas la même sur l'intervalle de TBA 65-45°C qui correspond à un fluxage de 0 à 10 % d'un bitume 10/20, que sur l'intervalle de TBA 45-30°C qui correspond au fluxage de 0 à 10 % d'un bitume 70/100.

Pour comparer les pouvoirs fluxant de l'huile de colza sur un bitume 10/20 et sur un bitume 70/100, on travaille sur un même intervalle de température de manière à ce que la viscosité de l'huile à l'état pur, soit la même. Considérons donc l'intervalle de TBA 45°C-37°C (Tableau II-7). Ces deux températures sont accessibles pour les bitumes 70/100 et 10/20. Ainsi, pour atteindre la borne supérieure de l'intervalle, il est nécessaire au préalable d'ajouter au bitume 10/20, 11,5 % de fluxant, alors que le bitume 70/100 utilisé a déjà une TBA de 45°C. Nous allons ainsi comparer la quantité d'huile de colza qu'il est nécessaire d'ajouter à chacun des bitumes plus ou moins fluxé pour que leur TBA atteigne une nouvelle TBA de 37°C. Les résultats sont regroupés dans le Tableau II-7.

<i>Température bille-anneau</i>	<i>Taux de fluxant</i>	
	<i>Bitume 10/20</i>	<i>Bitume 70/100</i>
45°C	11,5 %	0 %
37°C	15 %	5 %
Augmentation du taux d'huile de colza pour diminuer la TBA de 8°C	3,5 %	5,0 %

Tableau II-7 : Comparaison du taux de fluxant nécessaire pour diminuer la TBA d'un bitume 10/20 et d'un 70/100, de 45°C à 37 °C

Pour diminuer la TBA de 45°C à 37°C, du bitume 10/20 fluxé, il est nécessaire d'ajouter 3,5 % de fluxant supplémentaire, alors que pour diminuer la TBA du bitume 70/100 pur de 45°C à 37°C, il est nécessaire d'ajouter 5 % de fluxant. Sur ce même intervalle de température, le pouvoir fluxant de l'huile diffère d'un grade de bitume à l'autre, alors que la viscosité de l'huile ne change pas. Cette viscosité n'explique donc pas la différence des pouvoirs fluxants observée sur deux bitumes de grades différents.

L'ajout d'un fluxant issu ou non des agroressources ne modifie pas la structure chimique du système. Le fluxant vient enrichir la fraction malténique. Ainsi l'ajout d'une huile végétale diminue, dans le bitume, la proportion d'asphaltènes par rapport au maltènes. Cette diminution de la proportion d'asphaltènes est d'autant plus importante que le bitume est

riche en asphaltènes donc qu'il est dur. Le bitume de classe 10/20 est plus dur que le bitume 70/100. Le pouvoir fluxant d'une huile ou d'un ester est donc plus important sur un bitume de classe 10/20 que sur un bitume 70/100.

Le fluxant modifie donc l'organisation colloïdale du bitume. Les agglomérats asphalténiques sont plus nombreux ou plus gros et moins solvatés dans un bitume 10/20 que dans un bitume 70/100. Le fluxant va permettre une meilleure solvatisation des agrégats asphalténiques, et éventuellement une réorganisation colloïdale. D'un comportement plutôt gel, le bitume 10/20 tendrait vers un comportement plus visqueux, du type « sol-gel » (Figure I-4 ; Figure I-5).

II.2.2.3.2. Comparaison du pouvoir fluxant sur des bitumes de différentes origines

Un bitume 70/100 SPRAMEX commercialisé par la société Shell et un bitume 70/100 provenant de la société REPSOL ont été fluxés par une quantité égale d'ester éthylique de colza . Ces bitumes ont des origines différentes, leur composition chimique est donc également différente. Les résultats obtenus à la suite de l'ajout de fluxant sont représentés dans la Figure II-6-d et la Figure II-8.

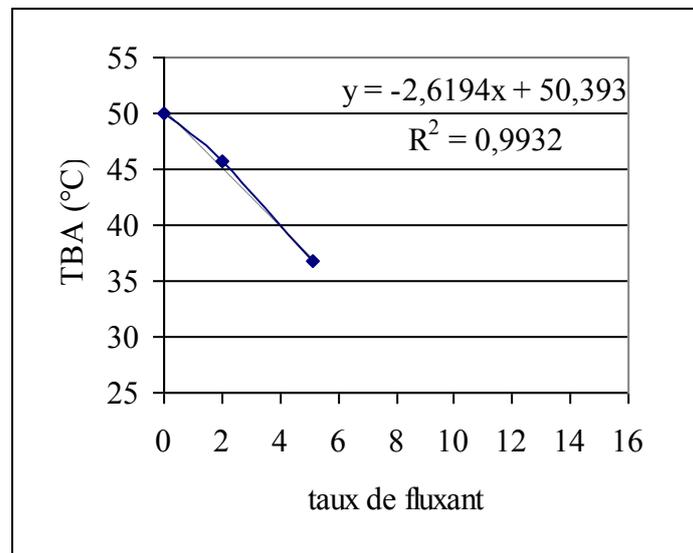


Figure II-8 : Evolution de la TBA d'un bitume REPSOL 70/100 fluxé par l'ester de colza

Nous pouvons constater que l'écart entre les pouvoirs fluxants est faible : 0,21. Cet écart peut s'interpréter aisément par des incertitudes dues à la mesure, effet déjà observé

précédemment. Cette interprétation est confirmée par le fait qu'un fluxage de 8 % diminue la température bille-anneau de 20,2°C dans le cas d'un bitume REPSOL et de 19,3°C dans le cas d'un bitume SHELL, par rapport au bitume de départ. Cet écart, inférieur à 1°C, est attribué à l'incertitude sur la mesure. Il n'est pas significatif. L'origine du bitume a donc apparemment peu d'influence sur le pouvoir fluxant des huiles et des esters.

Si ces derniers sont effectivement efficaces, il est nécessaire de les comparer avec des fluxants pétroliers traditionnels pour valider notre choix.

II.2.2.4. Comparaison avec un fluxant pétrochimique

Nous avons choisi de travailler avec le Gédéflux. Il s'agit d'un fluxant pétrochimique traditionnellement utilisé avec le bitume. Il est composé d'hydrocarbures pétroliers de différentes bases. La comparaison de l'action du Gédéflux, de l'huile de colza et de l'ester de colza est menée sur des bitumes fluxés de grade 70/100 à des taux de 10 %. A ces taux, les températures bille-anneau d'un bitume fluxé à l'huile ou à l'ester de colza sont inférieures à 30°C, limite inférieure de détection de l'appareil. La comparaison de l'action du Gédéflux, de l'huile de colza et de l'ester de colza est, par conséquent, étudiée à partir de mesures faites avec le viscosimètre STV.

Trois pots de bitume de classe 70/100, de TBA 48,6 °C, ont été fluxés à 130°C, par 10 % de chacun de ces agents fluxant. Trois godets d'orifice 10 mm sont remplis par un bitume fluxé de façon différente, la viscosité de chacun d'entre eux est évaluée par la mesure de la durée d'écoulement du fluide à travers l'orifice. L'expérience est menée à une température voisine de 40°C. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau II-8.

<i>Fluxant</i>	<i>Taux de fluxant (%)</i>	<i>Taille de l'orifice</i>	<i>Température</i>	<i>Temps d'écoulement</i>
<i>Huile de colza</i>	10,3	10 mm	38,0°C	442 s
<i>Ester de colza</i>	10,1	10 mm	38,0°C	135 s
<i>Gédéflux</i>	10,1	10 mm	39,5°C	338 s

Tableau II-8 : Durée d'écoulement de trois bitumes fluxés avec des produits pétroliers ou des dérivés d'huiles végétales.

Si ce test est parfaitement adapté dans le cas de l'huile de colza et de son ester éthylique, il est plus difficile d'en évaluer la pertinence pour une comparaison avec le

Gédéflux. En effet, Le Gédéflux est un solvant pétrolier, il contient des hydrocarbures aromatiques plus ou moins volatils. L'évaporation, au moment de l'essai, d'une partie des composés les plus volatils, se traduit par un durcissement partiel du bitume fluxé qui se poursuit durant la mesure. Il est donc difficile d'évaluer la quantité exacte de fluxant présent dans le bitume au moment de l'essai et d'établir ainsi une comparaison entre ce fluxant pétrochimique et les fluxants agrochimiques. Dans le cas des huiles et des esters, ce phénomène d'évaporation n'apparaît pas car le durcissement ne peut s'amorcer pour deux raisons :

- ✓ Aucun siccatif n'est utilisé. Or ceux-ci sont nécessaires pour amorcer la réticulation de l'huile.
- ✓ L'échantillon n'est pas utilisé en couche mince. La réticulation ne peut avoir lieu.

Ainsi les fluxants agrochimiques et pétrochimiques ne peuvent pas être comparés dans ces conditions.

Cependant malgré l'évaporation d'une partie des produits légers du Gédéflux dans le bitume, le temps d'écoulement d'un bitume fluxé au Gédéflux est inférieur au temps d'écoulement d'un bitume fluxé à l'huile de colza. Il est donc évident que l'huile de colza est un moins bon fluxant que le Gédéflux. La comparaison de l'efficacité de l'ester et du fluxant pétrolier est quant à elle beaucoup plus compliquée. En effet, les mesures de TBA ne permettent pas de comparer ces deux composés.

II.2.3. Conclusion

De cette étude, il ressort que :

- ✓ Le pouvoir fluxant d'un composé est plus important lorsque le bitume à traiter est un bitume dur.
- ✓ L'origine de l'huile ou du bitume a peu d'influence sur le pouvoir fluxant du composé.
- ✓ L'ester éthylique issu de la transestérification de l'huile est un meilleur fluxant que l'huile de laquelle il dérive.

Ainsi les huiles et les esters diminuent la viscosité du bitume. Pour être utilisés en tant que fluxant, ils doivent par ailleurs pouvoir durcir par la suite. Nous allons donc étudier désormais le durcissement de l'huile de lin, huile siccativante, dans un bitume.

II.3. Etude expérimentale de la siccativité des huiles dans le bitume

Les huiles et leurs dérivés diminuent efficacement la viscosité du bitume. Cependant pour être considérés comme des fluxants efficaces du bitume, ces derniers doivent durcir rapidement dans le liant bitumineux sans pour autant que la TBA du liant bitumineux dépasse la valeur de la TBA du bitume avant fluxage. Nous allons désormais nous intéresser à cette caractéristique de durcissement du fluxant.

II.3.1. Choix des matières premières et du mode opératoire

L'étude est menée sur un bitume de grade 70/100 et de température bille-anneau de 46 °C. Les siccatifs utilisés sont des octoates métalliques (cobalt, manganèse, zirconium) fournis par la société Borchers dosés à 6 % de cation métallique dans une huile minérale. Le fluxant végétal sélectionné est l'huile de lin commerciale, huile végétale la plus siccatif. Au cours de cette étude, le taux de fluxant sera fixé à 10 % dans le mélange bitume/huile. En effet, avec ce taux de fluxant, le bitume est suffisamment fluide pour être utilisé dans le cadre des bitumes fluxés.

Les propriétés de siccativité d'une huile proviennent de sa partie grasse. La transestérification d'une huile ne modifie pas la fonction carbonylée des triglycérides. Cette réaction n'altère donc pas la chaîne grasse hydrocarbonée. Les résultats obtenus avec l'huile de lin sont par conséquent extrapolables à l'ester éthylique de lin.

Le mode opératoire suivi est le même pour toute cette étude. Un mélange contenant tous les composés est agité pendant environ 30 minutes. Des films minces d'épaisseur inférieure au millimètre, sont étendus sur des plaques métalliques. Ces films sèchent à l'air libre, dans une salle aérée, pendant la durée déterminée par l'opérateur avant analyse. Les films sont alors fondus, coulés dans les anneaux en vue d'une mesure de température de ramollissement bille-anneau. Cette dernière caractérise l'évolution de la consistance du film au cours du temps. Par analogie avec le terme pouvoir fluxant défini précédemment, on parlera ici du pouvoir durcissant du fluxant ajouté. Le terme fluxant regroupe l'huile ou ses dérivés et l'éventuel catalyseur. Le pouvoir durcissant est la pente de la courbe représentant la variation de la TBA en fonction du temps de séchage.

Nous allons donc nous intéresser à l'influence de différents siccatifs appliqués au bitume seul ou aux mélanges bitume/huile.

II.3.2. Etude de l'influence du siccatif primaire sur le bitume seul

Cette première étude a pour but d'évaluer l'influence d'un siccatif primaire sur le bitume. Pour cela, nous allons comparer l'évolution, au cours du temps, de la consistance de films minces de bitume pur et de films minces de bitume contenant une solution siccative (Figure II-9). La solution siccative contient de l'octoate de cobalt. Elle est ajoutée au bitume de manière à ce que la quantité de cobalt dans le bitume soit voisine de 0,06 % massique, pourcentage optimal donné par la littérature¹²⁹.

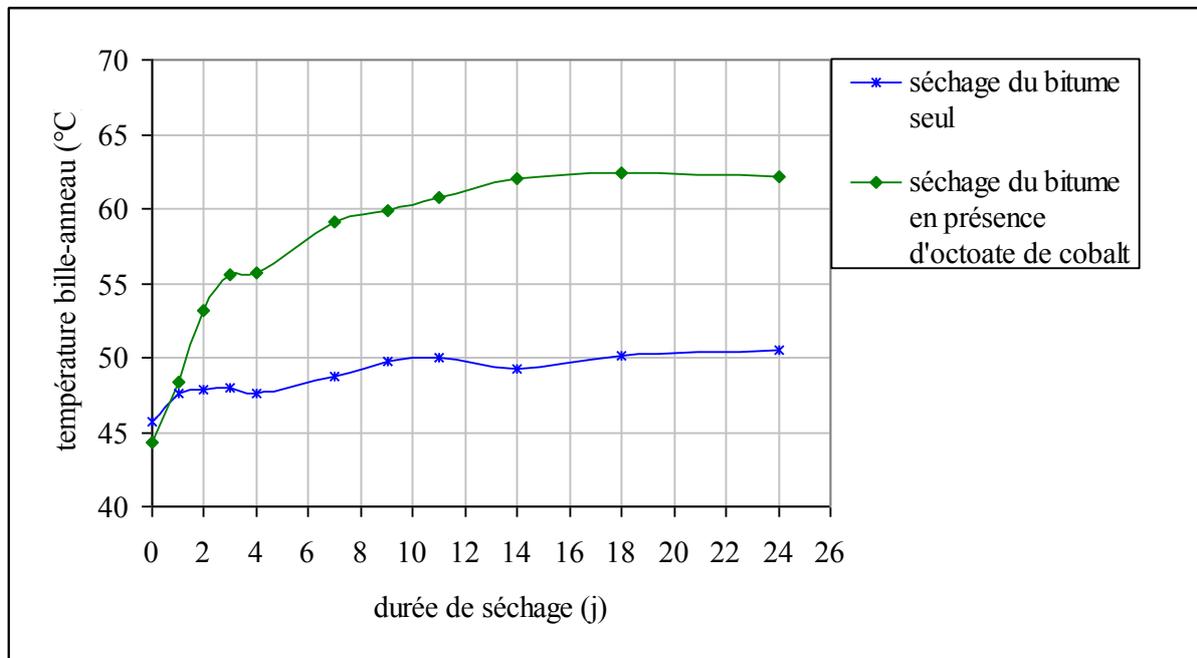


Figure II-9 : Evolution de la température bille-anneau du bitume en fonction de la présence d'un siccatif primaire

Il apparaît clairement qu'en présence de siccatif, le vieillissement du bitume est accéléré. Plusieurs points sont à noter :

- ✓ En l'absence de siccatif, le bitume durcit faiblement. En 24 jours, la TBA augmente en effet de 4°C. Le durcissement le plus important a lieu lors de la première journée : + 2°C. Le coulage des disques qui implique un chauffage du bitume et une éventuelle altération, pourrait être responsable de cet effet.

✓ En présence de siccatifs, le séchage de 0 à 6 jours est très rapide. Au-delà de 6 jours, la courbe tend vers une asymptote à 63°C. Deux zones peuvent être mises en évidence : une zone d'activité maximale du catalyseur (0 à 6 jours), et une zone de désactivation du siccatif primaire pour une durée de séchage supérieure à 6 jours. Comme aucun siccatif secondaire n'a été ajouté, cette diminution d'activité était prévisible.

✓ L'écart de viscosité concernant les deux bitumes non vieillis ($t=0$), est très faible, de l'ordre de 1°C. Le catalyseur ajouté étant conditionné dans une huile minérale, cette dernière, très fluide, peut, elle aussi, jouer le rôle de fluxant du bitume. Le durcissement de cette huile minérale a lieu, comme pour les fluxants pétroliers, par évaporation. La solution siccative contient 6 % de cation métallique. Ainsi, un ajout de 0,06 % en masse de cation cobalt dans le bitume correspond à un ajout d'environ 1% d'huile minérale. D'après nos résultats antérieurs, une diminution de la température bille-anneau de 1 à 2°C est alors tout à fait envisageable. Cette influence se régule rapidement après l'évaporation de l'huile minérale qui a lieu pendant 24 h. Pour toute la suite de l'étude, nous considérerons, par conséquent, que les écarts de TBA observés entre différents liants bitumineux, à l'instant $t=0$, sont négligeables car essentiellement dus au fluxage par l'huile minérale contenant le siccatif.

Le bitume, laissé à l'air libre, subit des transformations dues à l'oxydation par l'oxygène de l'air d'une partie des maltènes en asphaltènes. Cette transformation très lente en l'absence de catalyseur est largement accélérée en présence d'octoate de cobalt. Ce vieillissement du bitume est similaire à la polymérisation de la partie grasse des triglycérides sous l'action du dioxygène. Nous allons vérifier si cette accélération de vieillissement est toujours observable pour le bitume fluxé par de l'huile de lin.

II.3.3. Etude de l'influence du catalyseur primaire sur le mélange bitume/huile

Nous allons ainsi étudier le séchage de deux mélanges bitume/huile de lin. Le premier est soumis à l'action de l'oxygène de l'air sans aucun additif supplémentaire alors qu'on ajoute, au second, un siccatif primaire, l'octoate de cobalt à un taux de 0,07 % par rapport au liant bitumineux. L'huile de lin est introduite à raison de 10 % dans le mélange. L'évolution de la température bille-anneau est suivie pendant 24 jours. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure II-10.

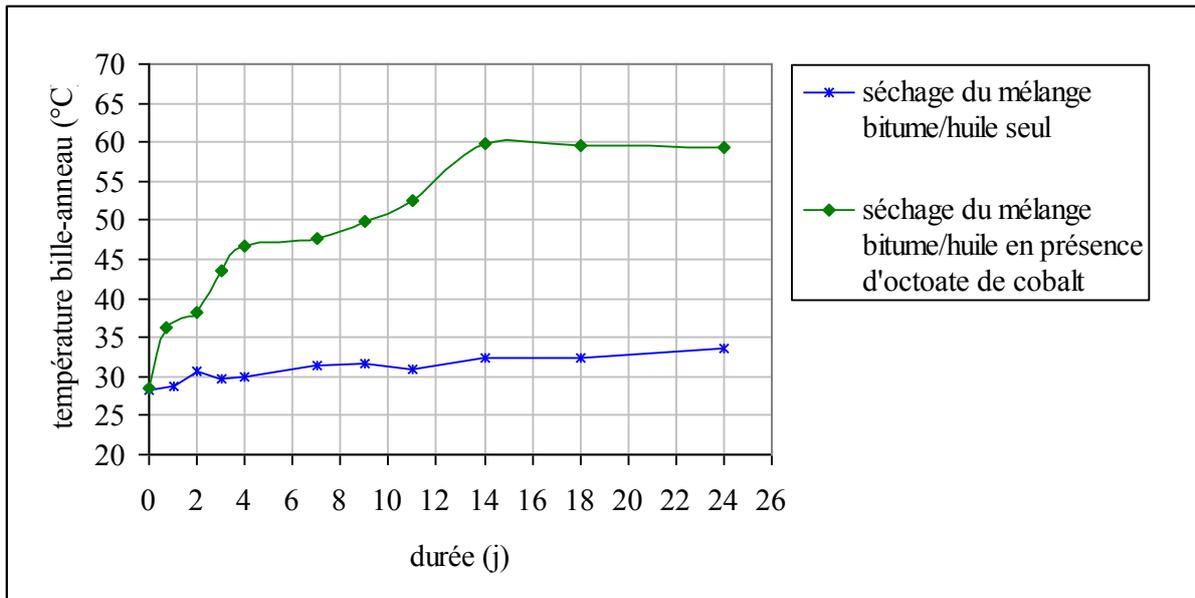


Figure II-10 : Comparaison du vieillissement avec et sans siccatif d'un bitume fluxé à l'huile de lin

Dans le cas du mélange bitume/huile de lin sans addition de siccatif, la température bille-anneau augmente de 5°C pendant une période de 24 jours (Figure II-10). Pour ce mélange, on n'observe pas le phénomène remarqué précédemment à savoir l'augmentation rapide mais limitée de la TBA lors de la première journée de séchage du bitume pur. Le bitume fluxé étant peu visqueux, il n'est pas nécessaire de le chauffer à haute température pour l'échantillonner en film mince. Il en résulte une faible altération du liant.

En ce qui concerne le mélange bitume/huile/cation cobalt, l'augmentation de la TBA est beaucoup plus rapide et plus importante. Après 4 jours de séchage, la température bille-anneau du mélange bitume/huile correspond à la TBA du bitume de base non fluxé (46°C). Mais la réticulation se poursuit au-delà de cette période. Ainsi après 15 jours de séchage, le bitume 70/100 modifié par l'huile de lin, atteint une TBA de 60°C, caractéristique d'un bitume de grade 20/30.

Trois intervalles de durée de séchage sont à considérer :

✓ Le premier intervalle couvre les 4 premières journées de séchage. Il correspond à l'activité maximale du catalyseur. La TBA du liant augmente d'environ 18°C au cours de cette période. Certaines anomalies apparaissent notamment à $t=2$ jours. Il s'agit vraisemblablement d'un problème ponctuel. En effet, les films sont coulés sur une plaque métallique circulaire. Ces films sont étalés à l'aide d'une taloche de plâtrier, de manière à ce que leur épaisseur soit la plus faible possible. Certains films peuvent néanmoins présenter une

épaisseur inhomogène et être parfois trop épais. Les siccatifs primaires n'ayant pas d'action en profondeur, le durcissement ne peut pas avoir lieu dans la masse si le film est trop épais. La consistance d'une partie du mélange n'évolue donc pas. La TBA globale du mélange augmente ainsi de manière moins importante que si la totalité du liant avait séché de manière homogène.

✓ Le deuxième intervalle couvre la période de 5 à 15 jours de séchage. La TBA augmente de 10°C en 10 jours alors qu'elle avait augmentait de 20°C durant les 5 premiers jours de séchage. Le pouvoir durcissant du fluxant est donc beaucoup plus faible pendant cette deuxième période que pendant la première période. L'activité du siccatif primaire est donc ralentie sur cette deuxième période.

✓ Au-delà de 15 jours de séchage, la TBA du liant stagne autour d'une valeur de 59°C. Le siccatif présente désormais une activité nulle.

Ainsi, en l'absence de siccatif primaire, malgré la siccativité important de l'huile de lin, le pouvoir durcissant du fluxant est très faible. En 25 jours, la TBA du liant est inférieure de 12°C à la TBA du bitume avant fluxage (46°C). Sur cette période le bitume n'atteint pas les caractéristiques du bitume de base. Ce type de composé ne peut donc être utilisable à titre de fluxant, sans catalyseur, en technique routière. En effet, l'huile, à elle seule, ne répond en aucun cas, au critère de durcissement rapide, inhérent au fluxant en vue d'une utilisation en technique routière.

L'ajout d'un siccatif primaire tel que le cation cobalt permet de répondre favorablement à ce critère de durcissement. Ainsi, la comparaison du pouvoir durcissant des deux fluxants que sont l'huile de lin contenant le siccatif primaire et l'huile de lin n'en contenant pas, justifie amplement l'utilisation du siccatif primaire en tant que fluxant du bitume.

Comparons maintenant le durcissement, en présence de siccatif primaire, du bitume pur et du bitume fluxé à l'huile de lin (Tableau II-9).

<i>Caractéristique</i>	<i>Essais sur le bitume pur</i>		<i>Essais sur le bitume fluxé à l'huile</i>	
	<i>Bitume pur</i>	<i>Bitume + cobalt</i>	<i>Bitume fluxé</i>	<i>Bitume fluxé + cobalt</i>
<i>TBA à t=0 jour</i>	46°C	45°C	29°C	29°C
<i>TBA à t=24 jours</i>	51°C	62°C	34°C	59°C
<i>Augmentation de TBA sur 24 jours</i>	5°C	17°C	5°C	30°C

Tableau II-9 : Comparaison des effets du vieillissement suivant la composition du liant bitumineux.

En 24 jours, en présence de siccatif primaire, la TBA du mélange huile/bitume a augmenté de 30°C alors que pendant la même période, l'augmentation de celle du bitume seul n'est que de 17°C. Le durcissement est donc plus important en présence d'huile de lin et d'octoate de cobalt que lorsque le bitume est seul en présence de siccatif primaire. Comme nous le prévoyions, l'huile de lin joue aussi un rôle important lors du vieillissement.

Il semble ainsi qu'au durcissement du bitume en présence du catalyseur, s'ajoute une polymérisation de l'huile. Si ces deux réactions sont simultanées, il est fortement envisageable que l'oxydation des doubles liaisons du bitume et celles de l'huile engendre des pontages entre les chaînes grasses des triglycérides et les composés du bitume. Ce pontage est équivalent à une réticulation au soufre des BmP. On crée ainsi une réticulation intrinsèque du bitume et de l'huile.

Cette étude a été menée en présence d'un siccatif au cobalt. Il présente deux inconvénients majeurs :

- ✓ de par sa nature, il est cancérigène,
- ✓ de par ses propriétés de siccatif primaire, il ne permet qu'un durcissement en surface du film.

C'est pourquoi nous allons chercher à substituer le cation cobalt d'une part par un siccatif primaire moins toxique et d'autre part par un mélange de siccatif primaire et de siccatif secondaire qui devrait permettre un durcissement en profondeur.

II.3.4. Etude de la substitution de l'octoate de cobalt par différents siccatifs

Les siccatifs au cobalt sont considérés comme les meilleurs siccatifs primaires en raison du potentiel d'oxydoréduction du métal, cependant ils sont très toxiques. Leur utilisation est, par conséquent, largement réglementée. C'est la raison pour laquelle nous allons étudier, tout d'abord, la possibilité de substituer l'octoate de cobalt par l'octoate de manganèse, ce dernier étant aussi considéré comme un siccatif primaire efficace.

En tant que siccatif primaire, les cations du cobalt et ceux du manganèse ont une action uniquement en surface. Sur la chaussée, il semble donc indispensable d'ajouter à cette action un durcissement dans la masse. Dans ce cas, l'utilisation de siccatifs secondaires s'impose. Cette seconde étude est, par conséquent, réalisée en présence d'octoate de zirconium, utilisé en tant que siccatif secondaire et d'octoate de manganèse, utilisé comme siccatif primaire.

Deux études seront donc menées en parallèle :

✓ L'effet de la substitution du cation cobalt par celui du manganèse sera observé par une étude comparative du séchage du mélange bitume (70/100)/huile de lin en présence de cation manganèse (0,05 % massique dans le mélange) ou en présence de cation cobalt.

✓ L'effet de l'ajout d'un siccatif secondaire sera étudié par le séchage d'un mélange bitume/huile de lin/octoate de manganèse (0,05 % de cation métallique)/ octoate de zirconium (0,1 % massique de cation métallique dans le mélange). Le rapport molaire entre le siccatif secondaire et le siccatif primaire est de 2, valeur proche de la valeur optimale 3 pour laquelle la vitesse d'autoxydation de l'huile est maximale¹⁰².

Les résultats expérimentaux sont présentés dans la Figure II-11.

Ces courbes présentent l'évolution des mélanges pendant 7 jours. Au-delà de cette durée, le mélange contenant le siccatif secondaire présente des aspérités lors de l'échantillonnage. Il n'est plus homogène. On constate la présence de fils et de grumeaux. Les TBA ne sont alors plus vraiment représentatives du système. Cet aspect hétérogène rappelle l'aspect de certains BmP.

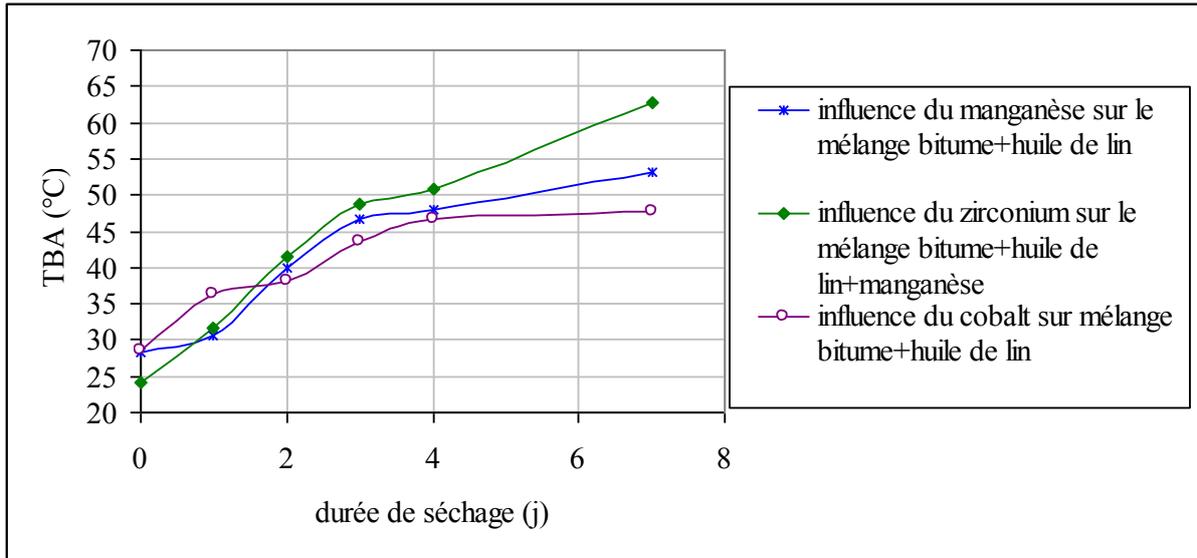


Figure II-11 : Comparaison du vieillissement, avec ou sans siccatif secondaire, d'un bitume fluxé à l'huile de lin, contenant de l'octoate de manganèse ou de l'octoate de cobalt

En présence de cation manganèse seul, les caractéristiques du bitume de départ (TBA de 46°C) sont obtenues en 3 jours. Ces résultats sont très comparables à ceux obtenus avec le cation cobalt (Figure II-10).

La vitesse de réticulation du liant lors d'un traitement à l'octoate de cobalt semble beaucoup plus rapide durant la première journée de séchage que lors d'un traitement à l'octoate de manganèse. Cependant, quelque soit le siccatif primaire utilisé, le mélange atteint la TBA du bitume de départ après le même temps de séchage. Les résultats présentés ne sont toutefois pas totalement exploitables dans la mesure où le cation cobalt et celui de manganèse sont utilisés à un taux théorique qui n'a pas été optimisé. Ainsi, l'écart de pouvoir durcissant observé, pendant la période de 4 à 7 jours, entre deux siccatifs primaires est difficilement interprétable.

Il convient toutefois de préciser qu'une mesure supplémentaire, réalisée après 21 jours de séchage, indique une valeur de TBA de 63,5°C pour le mélange contenant le cation manganèse et de 60°C pour le mélange contenant du cobalt. Cette comparaison montre que les liants obtenus après 21 jours de séchage présentent le même grade. Il est intéressant de souligner dans un esprit de protection de l'environnement, que la substitution de l'octoate de cobalt par l'octoate de manganèse est tout à fait envisageable. Les résultats encourageants obtenus, requièrent néanmoins une optimisation avant une exploitation en technique routière.

Etudions maintenant l'évolution du séchage du liant en présence d'un mélange d'un siccateur primaire, l'octoate de manganèse et d'un siccateur secondaire, l'octoate de zirconium. La comparaison de l'évolution du séchage du mélange bitume/huile/octoate de manganèse et bitume/huile/octoate de manganèse/octoate de zirconium (Figure II-11) fait apparaître deux périodes différentes:

✓ la première période, de 0 à 3 jours, montre un pouvoir durcissant de chaque mélange comparable : 6°C/j environ. L'écart entre les deux courbes est relativement négligeable.

✓ Au-delà de 3 jours de séchage, le pouvoir durcissant des deux fluxants diminue de manière différente. Ainsi, au 4^{ème} jour, les deux mélanges présentent un écart de TBA supérieur à 4°C. Cet écart augmente jusqu'à atteindre une valeur de 9°C après 7 jours de séchage. Le rôle du siccateur secondaire apparaît donc sur cette période. Il maintient élevée l'activité du siccateur primaire, sur la période de 3 à 7 jours.

Alors que l'activité du siccateur primaire, utilisé seul, est fortement diminuée après 3 jours de séchage, un ajout de siccateur secondaire permet de prolonger son action. Après 7 jours de séchage, le mélange contenant les deux siccateurs présente un TBA de 63 °C, largement supérieure à celle du bitume avant fluxage. Le liant a donc beaucoup trop durci.

L'utilisation du siccateur secondaire ne se justifie donc pas ici pour deux raisons essentielles :

✓ Le siccateur secondaire n'accélère pas la réaction de réticulation du bitume. Le bitume atteint ses caractéristiques initiales après 3 jours, durée pendant laquelle le siccateur primaire est totalement efficace.

✓ Le siccateur secondaire augmente le vieillissement du bitume au-delà de la TBA initiale du bitume non fluxé, et l'évolution de la consistance du liant dure plus longtemps. Son utilisation n'est pas envisageable en technique routière.

Il devient ainsi nécessaire d'affiner la concentration du siccateur primaire dans le milieu de manière à ce que le fluxant présente un durcissement suffisamment rapide dans le temps mais suffisamment limité, dans l'augmentation de la consistance pour ne pas modifier le grade du bitume avant fluxage.

II.3.5. Etude de l'influence du taux de manganèse

Nous savons qu'il existe un taux critique de siccatif primaire au-delà duquel la siccativité d'une huile est largement réduite à cause de la formation d'un complexe entre le siccatif primaire et les hydroperoxydes¹⁰². Ce complexe bloque la réaction de polymérisation en chaîne. Nous allons donc nous intéresser au pouvoir durcissant du fluxant en fonction de sa concentration dans le mélange (Figure II-12). L'étude de l'efficacité de l'octoate de cobalt en tant que siccatif primaire a montré que c'est durant les 5 premiers jours de séchage qu'il est le plus efficace (paragraphe II.3.2). C'est donc pendant ce laps de temps réduit que nous avons mené l'étude.

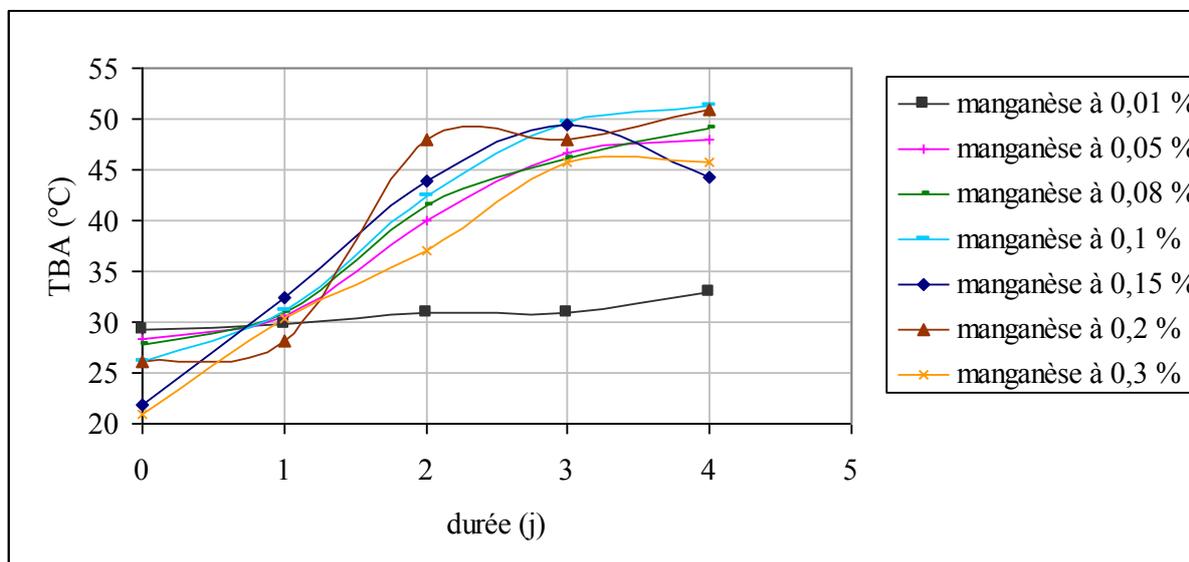


Figure II-12 : Variation de la TBA lors du séchage en fonction du taux de manganèse dans le bitume

Avant de discuter de l'effet de la concentration en manganèse sur l'évolution de la consistance du liant, il convient de faire deux remarques :

✓ Comme nous l'avons déjà observé au cours de notre étude, les fluctuations des valeurs de TBA sont assez importantes. On observe notamment ces fluctuations pour le séchage à 3 jours du mélange contenant 0,2 % de manganèse métallique, et pour le séchage à 4 jours du mélange contenant 0,15 % de manganèse solide. Cela provient probablement de la mise en œuvre de cette étape de séchage, les épaisseurs des films n'étant pas toujours parfaitement identiques. Il convient de souligner qu'il est impossible qu'un bitume puisse se ramollir après avoir réticulé, la réaction de polymérisation est en effet irréversible.

✓ Il est difficile de raisonner sur la première journée de séchage. En effet, il y a, sur cette période, un séchage simultané par réticulation de l'huile végétale mais aussi pas évaporation de l'huile minérale de la solution siccative.

Au cours de la période de 1 à 4 jours, il apparaît tout d'abord qu'un ajout de 0,01 % de cation manganèse dans le mélange bitume/huile, n'est pas suffisant pour promouvoir le séchage. La température bille-anneau du mélange n'a augmenté que de 4 à 5°C. Cette augmentation est similaire à celle observée lorsque le mélange bitume/huile sèche en l'absence de catalyseur.

Les courbes représentant les variations de la consistance du bitume en fonction de la durée de séchage, obtenues à partir de concentrations de cation manganèse variant entre 0,05 % et 0,3 % présentent une augmentation forte (environ 15°C) de la TBA durant les trois premiers jours de séchage. Les TBA des liants qui ont séché pendant 3 jours, atteignent alors des valeurs comprises entre 45 et 50°C, on considère en effet que la TBA du bitume fluxé à l'huile de lin en négligeant les effets de l'huile minérale de la solution siccative est voisine de 30°C. Cette augmentation semble se réguler après 3 jours de séchage. Des tests complémentaires montrent cependant que, lors d'essais supplémentaires menés avec 0,3 % de cation manganèse, la TBA du mélange qui a séché 15 jours atteint 57°C. Si l'activité du catalyseur est ralentie après 3 jours de séchage, le mélange continue donc d'évoluer.

Il est difficile, d'après ces courbes, de conclure quant à un taux optimal de manganèse dans le milieu pour lequel la vitesse d'autoxydation de l'huile serait maximale. En effet, après deux jours de séchage, la TBA de chaque mélange est généralement inférieure à 45°C excepté pour le mélange contenant 0,2 % de manganèse. Ces résultats tendraient à prouver que le taux optimal de cation serait voisin de 0,2 %. L'effet inhibiteur attendu du cation manganèse présent à raison de 0,3 % dans le milieu, n'est pas évident. En effet, la TBA du liant contenant 0,3 % d'octoate de manganèse atteint une valeur de 46°C après 4 jours de séchage. Le siccatif reste actif aussi à cette concentration.

Ainsi le séchage du liant est rapide et important pour des solutions contenant de 0,05 % à 0,3 % de manganèse. Cependant, le durcissement n'est pas contrôlé, il engendre des liants de consistance beaucoup trop importante par un vieillissement rapide du bitume.

CONCLUSION

Le but de ce travail consistait à trouver un nouveau fluxant. Celui-ci devait non seulement diminuer la viscosité du bitume, pour faciliter ensuite l'étape de répannage de l'enrobé mais aussi sécher rapidement sans que la température bille-anneau du mélange ne devienne supérieure à celle du bitume avant fluxage.

Pour cela, nous avons tout d'abord étudié le pouvoir solvant d'huiles et d'esters issus du milieu végétal (lin et colza). Il s'est révélé que les huiles et les esters dérivés constituent de bons solvants du bitume. Ceci représente un avantage au niveau de l'enrobé car les températures de répannage sont moins élevées.

Contrairement aux fluxants pétroliers, les huiles ne permettent pas un durcissement par évaporation mais par réticulation. Nous avons donc étudié, par la suite, le durcissement des fluxants agrochimiques dans le bitume grâce à l'ajout de siccatifs. Il en ressort que le contrôle du durcissement est difficilement maîtrisable. Le bitume atteint, en effet, des températures bille-anneau supérieures à la température bille-anneau du bitume de départ ce qui constitue un inconvénient majeur dans la mesure où cela entraîne une diminution du grade du bitume. Ce dernier devient alors trop dur.

La diminution du taux de catalyseur ne permet pas de maîtriser la réticulation de l'huile. Elle permet simplement de ralentir la réaction. Or un ralentissement du durcissement est incompatible avec une utilisation en technique routière, le séchage doit en effet être rapide pour permettre l'ouverture de la route à la circulation. Une alternative pourrait être de diminuer le taux d'huile, mais cette diminution porterait alors atteinte à la maniabilité du liant.

A ce point de notre étude, nous devons constater que des huiles végétales ou les esters dérivés ne constituent pas des fluxants adaptés à l'utilisation du bitume en technique routière. Cette étude a toutefois permis de mettre en évidence l'intérêt lié à l'ajout d'une huile dans le bitume dans la mesure où elle diminue efficacement sa viscosité.

Nous allons désormais mettre à profit ces propriétés en étudiant un nouveau liant : une mousse de bitume obtenue par incorporation dans un bitume chaud d'une émulsion d'huile végétale.

CHAPITRE 3 :
MODIFICATION DES BITUMES PAR
UNE EMULSION D'HUILE
VEGETALE

MODIFICATION DES BITUMES PAR UNE **EMULSION D'HUILE VEGETALE**

Les propriétés chimiques de l'huile végétale lui confèrent une bonne compatibilité avec le bitume. Mais comme le durcissement d'une huile végétale est difficilement maîtrisable dans la matrice bitumineuse, il est intéressant de l'utiliser ainsi que ses différents dérivés non pas en tant que fluxant mais en tant que substitut partiel de la fraction huileuse du bitume. L'huile sera donc ajoutée à un bitume dur pour obtenir un bitume de grade supérieur. Elle ne permet pas, dans ce cas, de diminuer les températures d'enrobage des granulats et de répandage de l'enrobé ainsi obtenu mais de diminuer le taux de bitume dans le liant routier. L'idée nouvelle développée dans ce chapitre est l'introduction d'huile végétale dans le bitume, sous la forme d'une émulsion directe ou inverse d'huile et d'eau.

Au contact du bitume chaud, l'eau présente dans l'émulsion se vaporise. La maniabilité du liant est alors améliorée par l'expansion du mélange sous la forme d'une mousse bitume/huile. Le liant peut ainsi être utilisé à des températures moins élevées que le mélange bitume/huile classique. Outre une diminution d'émission de gaz à effet de serre due à une diminution de la température requise lors de l'enrobage des granulats, l'utilisation d'un liant routier sous forme de mousse permet un meilleur enrobage tout en augmentant le volume apparent du liant. De plus, l'utilisation d'une huile végétale, sous toutes ses formes aussi bien non modifiée qu'oxydée, permet de diminuer le taux de bitume dans le liant donc de diminuer les émissions de COV. En effet, employé à chaud, le bitume est une source importante d'émissions de COV. Les avantages liés aux enrobés basse énergie et à l'utilisation de produits dérivés des agroressources sont alors complémentaires.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser d'un point de vue bibliographique aux émulsions et aux mousses. Nous étudierons ensuite la formation de mousse en présence d'une phase aqueuse, puis finalement, en présence d'une émulsion d'huile végétale. Quelques caractéristiques de la mousse pourront alors être étudiées.

III.1. Rappel bibliographique sur les émulsions et les mousses

III.1.1. Généralités sur les émulsions

Cette étude bibliographique est certes sommaire mais permet de définir les principaux termes utilisés tout au long de ce chapitre. Elle constitue par ailleurs un support scientifique à la formulation de l'émulsion d'huile végétale qui sera ajoutée au bitume.

III.1.1.1. Définition

III.1.1.1.1. Description des émulsions

L'émulsion correspond à une dispersion d'un liquide dans un autre liquide. Les deux liquides considérés ne sont pas miscibles. Cette dispersion peut être stabilisée par un émulsifiant. L'émulsion est un système thermodynamiquement instable, mais, sa stabilité cinétique peut atteindre un stade avancé.

Le terme d'émulsion s'applique à des systèmes dont la taille des gouttelettes¹⁴² est comprise entre 0,1 μm et 100 μm . Pour des diamètres de goutte inférieurs à 100 nm, il s'agit de mini (ou nano) émulsions¹⁴³.

Il existe trois types d'émulsion :

- ✓ Les émulsions directes : la phase continue est l'eau, l'huile est dispersée sous forme de gouttelettes.
- ✓ Les émulsions inverses : la phase aqueuse est dispersée dans une phase hydrocarbonée continue.
- ✓ Les émulsions multiples : il s'agit d'une émulsion d'émulsion du type eau/huile/eau ou huile/eau/huile.

L'émulsion a les caractéristiques physicochimiques de la phase continue. Ainsi une émulsion directe est conductrice et soluble dans l'eau. Une émulsion inverse ne conduit pas l'électricité. Elle est soluble dans les phases hydrocarbonées dans lesquelles la phase continue est soluble. Le rapport volumique maximum d'une phase dispersée par rapport à la phase continue dans une émulsion monodisperse est de 0,74. Cette valeur peut être facilement dépassée, par polydispersité ou par déformation des gouttelettes, pour produire des émulsions dites concentrées¹⁴⁴.

Lors de la préparation d'une émulsion, la fragmentation de la phase dispersée en gouttelettes s'accompagne d'une forte augmentation de l'aire interfaciale entre la phase dispersée et la phase continue. Cette dispersion nécessite un apport d'énergie, éventuellement mécanique. Sous l'action du cisaillement, l'interface est déformée jusqu'à formation des gouttelettes.

III.1.1.1.2. Caractérisation

La première étape de la caractérisation d'une émulsion consiste en l'identification de la phase continue. Plusieurs moyens peuvent alors être employés : la coloration d'une des deux phases par ajout d'un colorant, la dilution de l'émulsion, ou la mesure de la conductivité de la solution¹⁴⁴. En effet, une émulsion inverse a une conductivité de l'ordre de $10^{-6} \Omega^{-1}$ alors que la conductivité d'une émulsion directe peut atteindre $10^{-3} \Omega^{-1}$.

III.1.1.2. Les tensioactifs

III.1.1.2.1. Nature de l'interface

La non miscibilité de la phase continue et de la phase dispersée provient d'une différence de nature des interactions majoritairement responsables de la cohésion de chaque phase¹⁴⁴. Une des caractérisations importantes de l'interface est la tension superficielle de surface. Il s'agit de la force par unité de longueur qui se manifeste dans le travail fourni pour augmenter la surface d'un liquide de manière isotherme et réversible¹⁴⁵. En présence des deux phases non miscibles, la tension interfaciale est trop importante pour créer une émulsion stable. Il est nécessaire d'ajouter un tensioactif. Ce dernier s'adsorbe à l'interface et diminue l'énergie de surface. Plus la couche de tensioactifs est dense, plus la réduction de tension superficielle est importante¹⁴⁶.

III.1.1.2.2. Définition

Le terme tensioactif est un terme générique se rapportant à des espèces chimiques qui occupent des régions interfaciales. D'un point de vue phénoménologique, les tensioactifs sont des composés capables de diminuer la tension superficielle d'un liquide même lorsqu'ils sont

employés à de très faibles concentrations. D'un point de vue structural, ce sont des molécules amphiphiles à tête polaire et queue hydrophobe. La tête hydrophile est capable de mettre en jeu des interactions acide-base, électrostatiques, alors que la partie hydrophobe ne met en jeu que des interactions de Van der Waals. De par leur structure, les tensioactifs se placent préférentiellement à l'interface des deux liquides. L'interface satisfait ainsi aux interactions polaires et apolaires¹⁴⁷.

Les tensioactifs peuvent être différenciés en quatre familles, suivant leur structure chimique : les tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères.

III.1.1.2.3. Mode d'action des tensioactifs

L'agent émulsifiant a deux rôles différents mais complémentaires :

- ✓ il diminue la tension interfaciale,
- ✓ il stabilise l'émulsion par inhibition des phénomènes de ruptures.

En effet, de par son caractère amphiphile, il s'accumule dans les zones interfaciales. Il s'adsorbe à l'interface et lui confère de nouvelles propriétés. Il existe plusieurs types d'interactions à l'interface¹⁴⁸. Celles-ci se concrétisent au niveau :

- ✓ du pôle lipophile du tensioactif/phase grasse,
- ✓ du pôle hydrophile du tensioactif/phase polaire,
- ✓ des interactions tensioactif/tensioactif,
- ✓ de la cohésion de la chaîne grasse,
- ✓ de la cohésion de la chaîne polaire.

La courbure de l'interface est le résultat de la compétition entre les interactions hydrophiles et les interactions hydrophobes. Elle est indirectement une conséquence de la structure chimique du tensioactif.

III.1.1.2.4. Notion de Concentration Micellaire Critique (CMC)

A faible concentration dans le milieu, les tensioactifs sont totalement dispersés dans la solution sous forme de monomères. Ils se concentrent en particulier à l'interface air/solution ou entre deux phases. Au delà d'une certaine concentration, la concentration micellaire critique (CMC), l'interface est saturée en tensioactifs. Les molécules d'agents de surface, dispersées au sein de la solution, s'organisent sous forme de micelles, il y a existence

simultanée de la micelle et des monomères. La micelle contient de 50 à 100 unités de monomères. Son rayon est proche de la longueur de la chaîne hydrocarbonée pour les micelles directes¹⁴⁶. Lorsque la concentration en tensioactifs atteint la CMC, la tension superficielle chute brusquement. La fabrication de l'émulsion est alors plus aisée. Les gouttelettes de phase dispersée sont emprisonnées dans la micelle. La dispersion est donc stabilisée. La concentration micellaire critique est liée à l'activité de surface, les propriétés telles que le moussage, le mouillage, l'émulsification, évoluent. La solution acquiert alors de nouvelles propriétés.

La CMC dépend en grande partie, non seulement de la structure du tensioactif mais aussi de la température du milieu. La mesure de la CMC s'effectue par l'étude de l'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration en tensioactifs dans la phase considérée. De nombreuses études ont été menées sur la relation entre la structure des tensioactifs et leur CMC. Ainsi, Paubert¹⁴⁵ a mis en évidence que pour une même famille de tensioactifs, l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée diminue la CMC. Ainsi, pour les composés ioniques, elle diminue d'un facteur 2 par ajout d'un groupement méthyle. Une augmentation du nombre d'insaturations, sur une chaîne hydrocarbonée, a pour effet, quant à elle, d'augmenter la CMC. Pour des chaînes volumineuses telles que les acides gras à longue chaîne, l'influence du contre-ion se révèle négligeable.

III.1.1.2.5. Balance hydrophile lipophile (HLB) et règle de Bancroft

III.1.1.2.5.1. Balance hydrophile lipophile

La méthode HLB (hydrophilic lipophilic balance) a été mise au point par Griffin dans les années 40. Il l'a définie lui-même comme l'expression de l'attraction relative d'un tensioactif pour la phase aqueuse ou pour la phase organique¹⁴⁹. Il s'agit plus généralement du rapport de poids et de force entre l'entité hydrophile et l'entité hydrophobe du tensioactif. Pour faciliter les études, on assigne à chaque tensioactif une valeur numérique : le HLB qui les classent par hydrophilie croissante de 1 à 20. Pour des tensioactifs de HLB inférieur à 9, l'émulsion est généralement inverse. Pour des HLB supérieurs à 11, l'émulsion est généralement directe.

Le HLB d'un mélange de tensioactifs correspond à la moyenne pondérée de leur HLB. Si la notion de HLB est longtemps restée purement empirique, nécessitant une

expérimentation longue et fastidieuse, des méthodes de calcul ont été mises au point pour l'évaluation du HLB, notamment celle des tensioactifs non ioniques¹⁵⁰.

La notion de HLB rend aussi compte de certaines propriétés propres au tensioactif considéré (Tableau III-1)¹⁵¹.

<i>Propriétés du tensioactif</i>	<i>Valeurs HLB</i>	
	<i>Minimale</i>	<i>maximale</i>
<i>Antimousse</i>	1,5	3
<i>Emulsifiant eau dans huile</i>	3	6
<i>Mouillante et moussante</i>	7	9
<i>Emulsifiant huile dans eau</i>	8	13
<i>Détergente</i>	13	15
<i>Peptisante-solubilisante</i>	15	18

Tableau III-1 : Propriétés des tensioactifs en fonction de leur HLB.

III.1.1.2.5.2. Balance Hydrophile Lipophile Requisite (RHLB)

Si le tensioactif est caractérisé par son HLB, le système est caractérisé par la balance hydrophile lipophile requise (RHLB : Required Hydrophilic Lipophilic Balance). Cette valeur de RHLB correspond à la valeur optimale de HLB que devrait présenter un tensioactif ou un mélange de tensioactif pour être très efficace lors de l'émulsification du système. Prenons le cas d'une émulsion directe, pour une phase polaire fixée, le RHLB caractérise la phase organique. Pour émulsionner cette phase grasse, le formulateur choisira de préférence un tensioactif ou un mélange de tensioactifs de HLB voisin du RHLB. Le HLB optimal ne correspond pas forcément à la tension interfaciale la plus faible¹⁴². La méthode de Griffin se base sur deux concepts forts, la notion de HLB optimale et le type chimique du tensioactif utilisé pour formuler.

Les RHLB fournis dans les tables caractérisent des émulsions directes. La valeur attribuée aux émulsions inverses est inférieure de 7 unités au RHLB d'une émulsion directe. La méthode HLB n'est pas le seul outil de formulation que nous possédons.

III.1.1.2.5.3. Les limites de la méthode HLB

Bancroft a énoncé que la phase continue est celle dans laquelle le tensioactif est le plus soluble¹⁴⁸. Cette règle, valable pour de nombreuses émulsions, associée à la méthode HLB constitue une bonne approche qualitative de la formulation.

La méthode HLB connaît cependant quelques limites¹⁴². En effet, pour Brochette, la méthode HLB simplifie les interactions en ne tenant compte que des interactions dues au tensioactif. Les interactions entre le tensioactif et la phase continue ou entre le tensioactif et la phase dispersée sont négligées. Le HLB ne tient pas compte non plus de l'augmentation de l'hydrophilie du tensioactif avec la température. Si la balance hydrophile lipophile correspond effectivement à une propriété du tensioactif, les propriétés du système à l'équilibre dépendent aussi d'autres paramètres tels que la concentration des électrolytes, la présence d'un co-tensioactif, la composition du système ainsi que la température. Malgré ces inconvénients, tous les formulateurs s'accordent à dire que la méthode HLB constitue une première approche efficace de la formulation.

III.1.1.3. Stabilité et rupture des émulsions

L'émulsion est un système thermodynamiquement instable, ce dernier évolue à plus ou moins long terme vers la séparation des phases¹⁴². La stabilité de l'émulsion est gouvernée par une combinaison de différents facteurs :

- ✓ des critères purement géométriques concernant les gouttes de phase dispersée,
- ✓ des critères physiques,
- ✓ les propriétés du tensioactif,
- ✓ la performance du procédé pour réaliser la dispersion.

Pour parvenir à une meilleure stabilité chaque goutte de phase dispersée doit exister en tant qu'entité unique. En revanche, il existe de nombreux facteurs de déstabilisation : haute proportion de phase dispersée, différence importante de masse volumique ou de viscosité entre les phases, tailles trop élevées de gouttelettes.

Deux phénomènes gouvernent la rupture de l'émulsion :

- ✓ des phénomènes réversibles de migration de gouttelettes : il s'agit de la floculation, de la sédimentation ou du crémage,
- ✓ des phénomènes irréversibles de variation de la taille des gouttelettes : il s'agit du mécanisme de coalescence.

Brochette a classé les différents mécanismes de déstabilisation par ordre croissant de gravité : le mûrissement d'Ostwald, la floculation, la sédimentation/crémage, la coalescence.

III.1.1.3.1. Mûrissement d'Ostwald

Il dépend de la granulométrie de l'émulsion et de la loi de Laplace qui donne la différence de pression entre deux milieux dont la surface de séparation est incurvée. Elle est traduite, dans l'émulsion, par la formule :

$\Delta P = 2\gamma/r$ dans laquelle γ est la tension superficielle, r le rayon de la goutte et ΔP la différence de pression entre l'intérieur de la goutte et le milieu extérieur.

L'émulsion n'est jamais entièrement monodisperse. Dans chaque classe de taille, la différence de pression varie et sera d'autant plus grande que la goutte est petite. Ainsi, un retour à l'équilibre implique un flux de matière des petites gouttes vers les grosses. La granulométrie s'en trouve modifiée par disparition des gouttelettes de plus petite taille¹⁴². Ce phénomène est en général peu gênant.

III.1.1.3.2. Floculation

Les gouttes de phase dispersée sont animées d'un mouvement brownien. Il provoque des chocs entre elles. Si une interaction attractive suffisamment forte existe entre les gouttelettes ainsi en contact, elles resteront associées. La compétition entre agitation thermique et attractions de Van der Waals augmente l'adhésivité des gouttelettes entre elles. Les gouttelettes n'existent plus en tant qu'entité élémentaire mais se regroupent sous forme de grappes.

III.1.1.3.3. Sédimentation ou crémage

Ces deux mécanismes résultent de la pesanteur. Le système est en équilibre cinétique, les gouttelettes sont toujours animées d'un mouvement brownien, induit par les molécules de la phase continue. Mais les gouttelettes sont aussi soumises au champ de pesanteur, le mouvement aura lieu vers le bas (sédimentation) ou vers le haut (crémage), suivant les rapports de densité entre la phase continue et la phase dispersée. Il y a ainsi compétition entre les deux mouvements. Il en résulte une inhomogénéité de l'émulsion.

III.1.1.3.4. Coalescence

Il s'agit de la phase ultime de dégradation des émulsions. Elle correspond à l'étape inverse de la dispersion. Un film de phase dispersée se crée entre deux gouttelettes qui peuvent alors fusionner pour en donner une plus grosse. Il s'agit de l'étape irréversible qui mène l'émulsion à la rupture.

III.1.1.4. Préparation des émulsions

Le formulateur doit tenir compte des caractéristiques physiques et chimiques des matériaux¹⁵². La formulation regroupe à la fois le choix et la proportion des tensioactifs ainsi que le rapport des différentes phases. Chacun de ces critères a une importance capitale sur les caractéristiques finales de l'émulsion. En outre, la coalescence peut débiter immédiatement après la formation des gouttelettes, il convient de bien choisir le tensioactif pour limiter cette déstabilisation¹⁵³.

Brochette a proposé une stratégie sommaire de formulation. Il s'agit dans un premier temps de déterminer le type d'émulsion souhaitée, puis de choisir les tensioactifs. Les règles de Bancroft et du HLB, sont alors particulièrement utiles.

Par ailleurs, outre ces considérations chimiques, deux paramètres mécaniques favorisent l'émulsification :

- ✓ un cisaillement permet la dispersion, dans la phase continue, de la phase non continue sous forme de gouttelettes.

- ✓ la circulation et un transport suffisant de phase dispersée, au sein de la phase dispersante, assurent une meilleure homogénéité de l'émulsion¹⁴².

Le formulateur doit tenir compte de tous les paramètres du système pour la mise au point de l'émulsion.

Un cas particulier des émulsions concerne la dispersion de molécules de gaz dans une matrice liquide. Il s'agit des mousses. En première approximation, elles suivent des règles voisines de celles qui gouvernent les émulsions.

III.1.2. Généralités concernant les mousses aqueuses

Par définition, la mousse est une dispersion instable de bulles d'air dans une phase aqueuse. Les équations chimiques qui décrivent les propriétés des films minces des émulsions et des mousses sont les mêmes¹⁵⁴. Gibbs¹⁵⁵ a démontré d'un point de vue thermodynamique qu'une mousse de liquide pur est thermodynamiquement instable. Elle est donc éphémère. On considère donc qu'un liquide pur ne peut pas mousser.

La plupart des articles concernant les mousses décrivent :

- ✓ des mousses aqueuses dans lesquelles la phase continue est une phase aqueuse et la phase dispersée est constituée d'air,
- ✓ des mousses organiques notamment les mousses polyuréthanes dans lesquelles le gaz dispersé est le dioxyde de carbone créé à partir d'une réaction chimique qui a lieu dans la phase continue de la mousse.

Les mousses dans lesquelles le gaz est la vapeur d'eau telles que les mousses de bitume, sont très peu décrites d'un point de vue théorique. Ces mousses seront nommées inverses par analogie avec les termes « inverses » et « directes » utilisés pour qualifier les émulsions.

III.1.2.1. Formation de mousse aqueuse

Comme pour les émulsions, une notion clé dans la formation de mousse est la tension superficielle. S'il existe différentes causes de production de mousse, une des plus fréquemment rencontrées est l'introduction d'agents abaisseurs de tension au sein du liquide, même s'ils ont une faible activité¹⁵⁶.

L'habilité à mousser consiste en la capacité du fluide dispersant à résister à l'amincissement d'une membrane de liquide¹⁵⁷. La surface du fluide doit donc posséder une certaine élasticité. Toute perturbation engendrant un amincissement doit être contrebalancée par des forces restauratrices générées durant le transport du matériau.

Il n'y a pas de relation entre la capacité de former une mousse et la capacité de l'entretenir.

III.1.2.2. Structure des mousses : notion de bord de Plateau

La notion de structure de la mousse est importante car toute contrainte ou fluctuation ponctuelle d'une partie du réseau est transmise au reste de la mousse via les bords dits de Plateau¹⁵⁸. Le bord de Plateau est une région de l'espace, à la périphérie des films de mousse qui assure la continuité entre le film et la phase liquide génératrice.

III.1.2.3. Stabilisation

La structure des mousses est rarement figée. Lors de leur formation, les bulles se bousculent dans le cadre d'un aménagement provisoire. Le drainage du liquide et le rapprochement des bulles provoquent un réajustement de l'organisation du système. La taille des bulles diffère, ainsi la pression est différente de l'une à l'autre. Il n'y a donc pas d'équilibre stable. Le drainage et la différence de pression sont les deux facteurs les plus importants de la déstabilisation de la mousse¹⁵⁸.

III.1.2.3.1. Effet Gibbs

Gibbs a élaboré une théorie qui lie la variation de la tension superficielle d'un film liquide à la variation correspondante de son aire¹⁵⁷. Toute augmentation d'aire d'une surface revient à la diminution ponctuelle de la concentration en tensioactifs à la surface. Cette diminution de la concentration du tensioactif implique une augmentation de tension interfaciale. Ainsi si un film mince de solution contenant un soluté à activité de surface est soumis à un étirement local, la tension de surface de cette partie augmente. La notion d'élasticité de surface correspond à l'énergie emmagasinée par la surface à cause d'une contrainte extérieure dans laquelle :

$E=2*(d\gamma/d(\ln A))$ E est l'énergie de la surface, γ la tension superficielle et A l'aire considérée.

Pour les liquides purs $E=0$, la présence du tensioactif est justifiée. Si la présence d'un tensioactif est nécessaire pour la stabilité thermodynamique du film, elle ne suffit pas à en assurer la persistance.

III.1.2.3.2. Effet Marangoni,

Marangoni a mis en évidence le fait qu'un gradient de tension interfaciale provoque un mouvement des fluides adjacents. Ainsi il résulte de la déformation ponctuelle une force résultante qui tend à protéger le film d'un amincissement local. La théorie de Gibbs et celle de Marangoni sont étroitement liées et se complètent parfaitement¹⁵⁷.

L'effet Gibbs-Marangoni décrit le mécanisme d'élasticité du film. Pour qu'une solution mousse, il faut que le tensioactif lui confère une élasticité de surface importante. Les tensioactifs qui ont cette propriété, ont un pouvoir moussant important.

III.1.2.4. Influence des tensioactifs sur la formation et sur la stabilisation de la mousse

La concentration micellaire critique est un très bon indicateur de formation de mousse. Le taux optimum de mousse est atteint lorsque la concentration en tensioactifs dans la phase continue est voisine de la CMC¹⁵⁴. Au delà de la CMC, l'interface est saturée en tensioactifs, les tensioactifs dispersés dans la solution ne participent pas directement au moussage. L'augmentation de la concentration au-delà de la CMC ne permet pas d'augmenter la formation de mousse.

Le taux de mousse produit par une même famille de tensioactifs augmente dans le même sens que la longueur de la chaîne hydrophobe. Ainsi, plus la chaîne est longue, plus la CMC est faible et plus la tension interfaciale diminue rapidement¹⁵⁴. Par ailleurs à nombre d'atomes de carbones égal, la tension interfaciale diminue d'autant plus rapidement que la chaîne est ramifiée.

Les tensioactifs ioniques stabilisent la mousse par création d'une double couche électronique qui peut interagir avec l'autre interface sous la forme de pression de disjonction. Les bulles de gaz se trouvent repoussées les unes des autres.

D'après Paubert, l'oléate de sodium est le tensioactif qui a le meilleur pouvoir moussant dans les mousses aqueuses, puisqu'il confère à l'interface la meilleure stabilité. Il abaisse fortement la tension interfaciale de l'eau¹⁴⁵.

Les mousses décrites dans la littérature, sont, généralement, des mousses aqueuses ou des mousses organiques telles que les mousses polyuréthanes. Le milieu continu, l'eau, présente de nombreuses liaisons hydrogène et une faible viscosité. Ceci lui confère une haute

tension de surface que l'ajout de tensioactifs permet de diminuer. Pour un solvant non aqueux, ces tensions superficielles sont beaucoup plus faibles. La réduction de la tension superficielle par ajout de tensioactifs est, par conséquent, plus difficile.

De nombreuses études ont pourtant prouvé l'efficacité du tensioactif¹⁵⁹ sur des solutions à faible tension superficielle. Dans le cas du bitume, lors de la mise en contact de l'eau avec le bitume chaud, l'interface est soumise à une variation de surface due à la vaporisation de l'eau. Sa vaporisation entraîne une importante augmentation de volume. La surface des particules d'eau dispersées augmente. L'interface subit ainsi une contrainte importante, le volume de vapeur atteint pouvant être 1000 fois supérieur au volume initial. La notion d'élasticité du film devient incontournable dans l'étude de la mousse de bitume. Un travail important doit être mené sur le système et notamment sur le choix des tensioactifs. L'hypothèse de travail consiste à considérer que les mousses de bitume suivent les mêmes lois que les mousses aqueuses.

Nous allons donc à partir de ces éléments, qui positionnent le sujet, étudier successivement la formation de mousse de bitume en présence d'une phase aqueuse puis en présence d'une émulsion d'huile végétale.

III.2. Etude expérimentale de la formation de mousse de bitume par addition de phase aqueuse

Le terme « moussage » concerne l'introduction dans un latex synthétique ou naturel d'un courant d'air permettant d'obtenir une texture cellulaire ou spongieuse. Par analogie, nous utiliserons le terme « moussage » pour définir l'introduction d'une solution aqueuse dans le bitume en vue de créer une mousse de bitume. Il est important de rappeler que, pour être utilisable en technique routière, la mousse de bitume doit présenter un coefficient d'expansion (noté ER_m) supérieur à 8.

Nous allons dans un premier temps nous intéresser à la formation de mousse par introduction d'une phase aqueuse. Il est nécessaire au préalable de caractériser la mousse de bitume afin de sélectionner les paramètres d'étude pertinents.

III.2.1. Caractéristiques de la mousse de bitume

La mousse de bitume est créée par le changement d'état, à 100°C, de l'eau dispersée dans le bitume. Le bitume doit fournir suffisamment d'énergie à la phase aqueuse pour permettre, d'une part, l'élévation de la température de l'eau à 100°C et, d'autre part, sa vaporisation (Tableau III-2). Ainsi, en négligeant l'apport d'énergie dû à l'agitation, ainsi que l'influence du milieu extérieur, un calcul thermodynamique simple montre que pour vaporiser une quantité de 5 % d'eau à 50°C, il est nécessaire de chauffer le bitume à une température supérieure à 160°C.

<i>Composé</i>	<i>Capacité calorifique massique</i>	<i>Chaleur latente de vaporisation</i>
<i>Bitume</i>	2,09 kJ/kg/°C	
<i>Eau</i>	4,2 kJ/kg/°C	2 257 kJ/kg

Tableau III-2 : Caractéristiques calorifiques de l'eau et du bitume.

De plus, le bitume doit aussi être suffisamment fluide pour permettre l'expansion de la mousse de bitume. A une température inférieure à 160°C, la plupart des bitumes sont trop visqueux pour mousser, l'expansion de la mousse est alors réduite. A une température supérieure à 180°C, la structure chimique du bitume risque d'être altérée. Lors de l'expérimentation, le bitume doit donc être chauffé à une température comprise entre 160°C et 180°C.

La masse volumique de la vapeur d'eau est largement inférieure à celle de l'eau liquide. A 100°C, la masse volumique de l'eau liquide est 958 kg/m³ et celle de l'eau, à l'état vapeur, est 0,6 kg/m³, si bien que pour une même quantité d'eau, le volume de vapeur est nettement supérieur à celui de l'eau liquide. Cette augmentation de volume est responsable de l'augmentation du volume de tout le système et donc de l'expansion de la mousse. Ainsi, lors de l'introduction de l'eau dans le bitume chauffé, le changement d'état de l'eau provoque un étirement de la membrane de bitume entourant les bulles de vapeur jusqu'à ce qu'elle forme un film de bitume⁶² d'une épaisseur de 0,01 mm. Certains tensioactifs tels que les résines malténiques, initialement présents dans le bitume, favorisent cette formation de mousse. L'ajout d'un ou plusieurs agents moussants peut toutefois s'avérer nécessaire pour augmenter le volume de mousse créée ou pour stabiliser cette mousse.

La mousse de bitume est caractérisée par :

- ✓ le temps de demi-vie, $\tau_{1/2}$, qui définit la stabilité de cette mousse. Ce dernier paramètre n'est pas toujours évaluable dans notre système,
- ✓ le coefficient d'expansion, ERm, qui rend compte de l'expansion du mélange eau/bitume/(tensioactif éventuel). Il est défini comme le rapport du volume de mousse maximal par rapport au volume de liant bitumineux initial. Il est influencé par la composition du système et la qualité du bitume. La mousse n'est utilisable que si son coefficient d'expansion¹⁶⁰ est supérieur à 8.

Ces notions acquises, nous allons désormais nous intéresser à la formation d'une mousse par ajout d'une phase aqueuse pour expliquer les mécanismes qui gouvernent la formation de la mousse de bitume

III.2.2. Etude d'une mousse de bitume obtenue par ajout d'une phase aqueuse

III.2.2.1. Moussage du bitume en présence d'eau pure

L'expansion de la mousse de bitume résulte de la vaporisation de l'eau lorsque le système {bitume/phase aqueuse} atteint une température de 100°C sous pression atmosphérique. Placin et coll.⁷³ ont mis en évidence le fait que des tensioactifs intrinsèques au

bitume, les résines malténiques polaires, ont un pouvoir moussant. Ces résines permettent, d'après les auteurs, l'expansion de la mousse de bitume. Nous avons ainsi voulu évaluer cette formation de mousse sur un bitume de classe 70/100 (Tableau III-3).

	<i>Essai : 5% d'eau dans le bitume</i>			<i>Essai : 8% d'eau dans le bitume</i>	
	<i>Essai 1</i>	<i>Essai 2</i>	<i>Essai 3</i>	<i>Essai 1</i>	<i>Essai 2</i>
<i>Taux d'eau dans le système bitume/eau</i>	4,8 %	5,0 %	5,0 %	8,3 %	8,4 %
<i>Coefficient d'expansion</i>	4,3	5,5	4,3	5,4	5,9
<i>Moyenne des coefficients d'expansion</i>	4,7			5,7	

Tableau III-3 : Moussage du bitume en présence d'eau pure.

Avec un ajout voisin de 5 % et 8 % d'eau dans le bitume, l'expansion de la mousse de bitume débute après une période d'induction de l'ordre de 30 s. Elle reprend faiblement après l'arrêt de l'agitation. Les coefficients d'expansion des mousses ainsi créées restent inférieurs à 6 alors que l'objectif est d'atteindre une valeur de 8. Le coefficient d'expansion augmente certes légèrement avec l'augmentation de la quantité d'eau apportée au bitume, mais ces résultats ne sont pas satisfaisants pour une utilisation en technique routière.

Le film de bitume ne semble pas suffisamment élastique pour emprisonner les bulles de gaz à l'intérieur de la membrane bitumineuse. Si le film de bitume se rompt, il laisse échapper les bulles de vapeur d'eau. La formation de mousse est inhibée. L'ajout d'un tensioactif convenablement choisi devrait pallier à cet inconvénient. La première étape de notre travail consistera donc à choisir un tensioactif ou un mélange de tensioactifs adéquats pour permettre un bon moussage et atteindre ainsi un coefficient d'expansion supérieur à 8.

III.2.2.2. Formation de mousse en présence d'eau et de tensioactifs

III.2.2.2.1. Choix des tensioactifs

Le tensioactif ou le mélange de tensioactifs adaptés aux mousses de bitume, doit avoir plusieurs propriétés :

- ✓ Présenter un fort pouvoir moussant envers le bitume
- ✓ Supporter des températures élevées (160°C)

✓ Etre compatible avec des émulsions huile végétale/eau, l'objectif final de cette étude étant d'ajouter une émulsion d'huile végétale et d'eau dans le bitume pour permettre la formation de mousse. En effet, l'huile végétale remplace une partie de la fraction malténique du bitume et diminue donc la quantité de bitume dans le liant routier.

Le terme « pouvoir moussant » d'un tensioactif est employé pour caractériser l'influence du tensioactif sur le coefficient d'expansion de la mousse. Il est défini comme la capacité d'un tensioactif à augmenter l'élasticité du film de bitume et indirectement à augmenter le coefficient d'expansion de la mousse de bitume.

Plusieurs tensioactifs peuvent ainsi être testés suivant leur HLB et leur structure chimique.

III.2.2.2.1.1. Tensioactifs lipophiles

D'après la loi de Bancroft, la phase continue d'une émulsion est, en général, celle dans laquelle le tensioactif est le plus soluble. En extrapolant cette loi aux mousses de bitume dans lesquelles la phase continue est le bitume, le tensioactif utilisé pour former cette mousse devrait être soluble dans le bitume. Il devrait donc présenter un caractère lipophile fort. C'est le cas du monooléate de sorbitan ou span 80 (Figure III-1). Il s'agit d'un dérivé d'huile végétale particulièrement adapté aux émulsions entre les huiles végétales et l'eau. De HLB 4,3 inférieur à 7, ce tensioactif a un caractère lipophile très marqué. Pour cette valeur de HLB, le tensioactif ne figure pas dans le domaine des antimoussants (Tableau III-1 page 106).

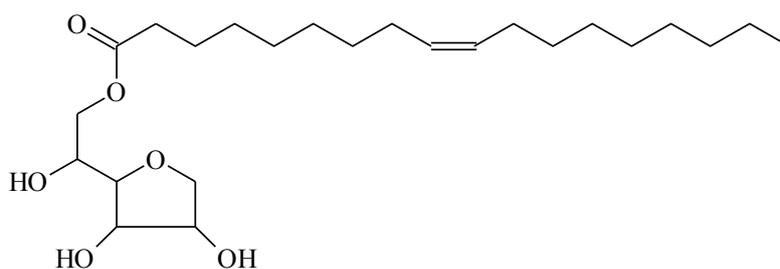


Figure III-1 : Structure chimique du span 80 (monooléate de sorbitan).

La concentration micellaire critique du span 80, qui indique la concentration du tensioactif pour laquelle le moussage sera optimal, n'a pu être mesurée dans le bitume. Nous avons donc choisi d'évaluer, par l'expérience, le pouvoir moussant du span 80 en étudiant l'évolution du coefficient d'expansion de la mousse en fonction de la concentration de span 80 dans le bitume. (Figure III-2).

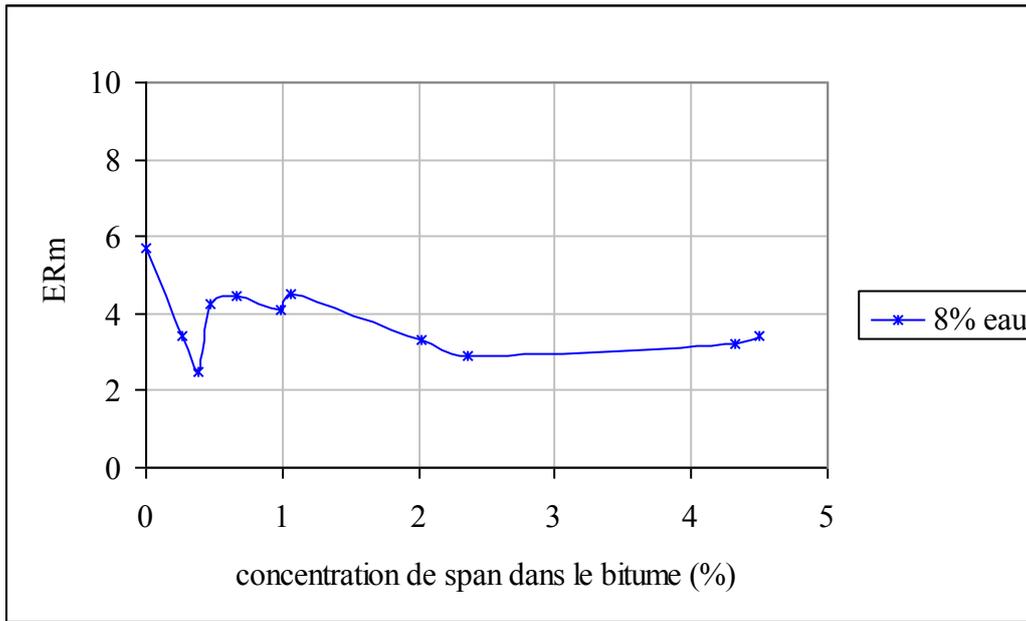


Figure III-2 : Influence de la concentration en span 80 sur la formation de mousse de bitume.

Pour réaliser cette expérience, le tensioactif lipophile est préalablement dissout dans le bitume. L'éprouvette contenant le mélange est chauffée à 165°C. Une quantité d'eau représentant 8 % en masse du mélange bitume/eau est ajoutée au bitume. L'agitation mécanique est maintenue 1 minute.

On constate que, quelque soit la quantité de tensioactifs ajoutée, le coefficient d'expansion de la mousse de bitume contenant 8 % d'eau, ne dépasse pas, en présence de span 80, la valeur de 5. Le coefficient d'expansion d'une mousse contenant 8 % d'eau pure, en l'absence de tout tensioactif, atteignait la valeur 5,7. Les résultats obtenus avec le span sont par conséquent moins bons que ceux obtenus avec l'eau pure en raison probablement de la dégradation thermique du tensioactif.

L'utilisation, dans un bitume chauffé à 160°C, de tensioactifs est, d'évidence, délicate. Nous utiliserons donc de préférence, des tensioactifs hydrophiles qui, dissous dans la phase aqueuse, ne seront pas soumis à de fortes contraintes thermiques.

III.2.2.2.1.2. Tensioactifs hydrophiles

Le HLB donne, généralement, quelques idées sur les propriétés spécifiques d'un tensioactif. Ce critère est à prendre, ici, avec précautions. En effet, les tensioactifs de HLB

compris entre 7 et 9 ont un fort pouvoir moussant alors que, paradoxalement, c'est l'oléate de sodium dont le HLB est 18, qui est considéré comme un des meilleurs agents moussants¹⁴⁵ en phase aqueuse. De plus, les tensioactifs à chaîne hydrocarbonée contenant de 12 à 14 atomes de carbone, comme le laurate de sodium, possèdent aussi un pouvoir moussant important. Nous avons donc choisi de nous intéresser à l'oléate de sodium, au linoléate de sodium et au laurate de sodium, en tant qu'agent moussant.

III.2.2.2.1.2.1 Provenance des tensioactifs

Deux des carboxylates de sodium testés sont issus de la saponification de deux huiles végétales :

- ✓ L'huile de lin riche en acide linoléique. Le tensioactif obtenu par saponification, est nommé par le nom du plus important de ses constituants, à savoir le linoléate de sodium.
- ✓ L'huile de colza riche en acide oléique. Le tensioactif obtenu par saponification, est nommé par le nom du plus important de ses constituants, à savoir l'oléate de sodium.

Le troisième tensioactif testé est un tensioactif commercial, le laurate de sodium, qui provient, quant à lui, de l'huile de noix de coco. Ces trois tensioactifs diffèrent par le nombre d'insaturations présentes sur la chaîne grasse et/ou par la longueur de la chaîne grasse (Tableau III-4). La méthode incrémentielle mise au point par Davies permet d'évaluer le HLB des différents tensioactifs testés

$$HLB = \Sigma \text{ des groupes hydrophiles} + 7 + \Sigma \text{ des groupes hydrophobes.}$$

<i>Acide gras</i>	<i>Longueur de la chaîne grasse</i>	<i>Nombre d'insaturations</i>	<i>HLB</i>
<i>Acide laurique</i>	12 atomes de carbone	0	20
<i>Acide oléique</i>	18 atomes de carbone	1	18
<i>Acide linoléique</i>	18 atomes de carbone	3	18

Tableau III-4 : Caractéristiques des tensioactifs testés

Nous allons maintenant tester, dans notre système de mousse de bitume, le pouvoir moussant de chacun de ces trois tensioactifs.

III.2.2.2.1.2.2 Comparaison du pouvoir moussant des tensioactifs

Une phase aqueuse contenant tout d'abord 0,4 % puis 0,8 % de tensioactifs, est ajoutée au bitume pour former une mousse contenant 5 % d'eau. Le coefficient d'expansion maximal de la mousse de bitume permet d'évaluer le pouvoir moussant du tensioactif considéré (Figure III-3).

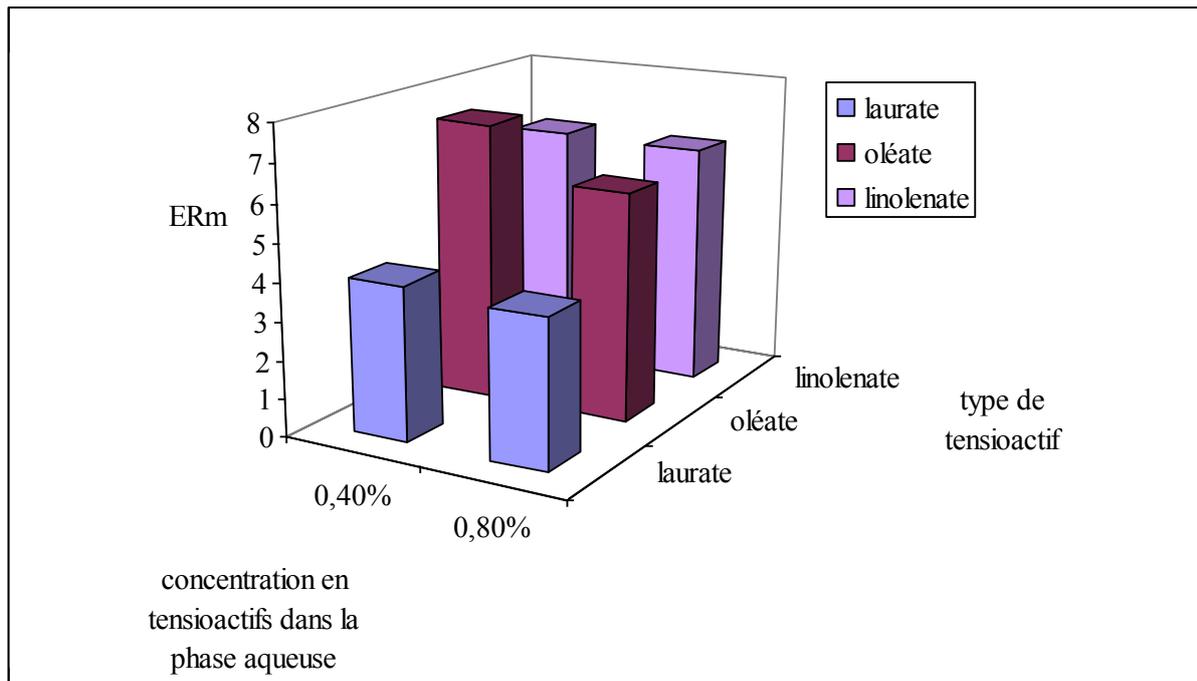


Figure III-3 : Influence du type de tensioactif sur le moussage.

Ainsi, nous pouvons constater que les coefficients d'expansion obtenus avec 0,4 et 0,8 % de laurate de sodium dans la phase aqueuse, sont inférieurs à 5, valeur voisine de celle obtenue pour un moussage d'eau pure. A ces concentrations, le laurate de sodium n'a donc aucun pouvoir moussant.

En revanche, aux mêmes concentrations de tensioactifs dans la phase aqueuse, les mousses contenant du linoléate et de l'oléate de sodium présentent des coefficients d'expansion de l'ordre de 7 à 8. Ces valeurs sont nettement supérieures à celles obtenues avec l'eau pure, le span 80 et le laurate de sodium. De plus, il est intéressant de noter que dans ce cas, l'expansion de la mousse débute immédiatement après l'ajout de la phase aqueuse dans le système.

La suite de l'étude de moussage sera donc menée à partir de l'oléate de sodium qui est disponible industriellement à un coût raisonnable. Nous allons ainsi étudier l'influence des

différents paramètres que sont la quantité d'eau, la concentration en tensioactifs et le grade du bitume sur le coefficient d'expansion de la mousse.

III.2.2.2.2. Formation de mousse avec l'oléate de sodium

III.2.2.2.2.1. Influence de l'eau

L'évolution du coefficient d'expansion est étudiée en fonction de la quantité d'eau ajoutée au bitume, selon que :

✓ le taux de tensioactifs est maintenu constant dans la phase aqueuse (Figure III-4). 4 séries d'essais sont menées avec 4 concentrations différentes en tensioactifs dans la phase aqueuse,

✓ le taux de tensioactifs est maintenu constant par rapport à la quantité de bitume dans le milieu (Figure III-5). 4 séries d'essais sont menées avec 4 concentrations différentes en tensioactifs dans le bitume.

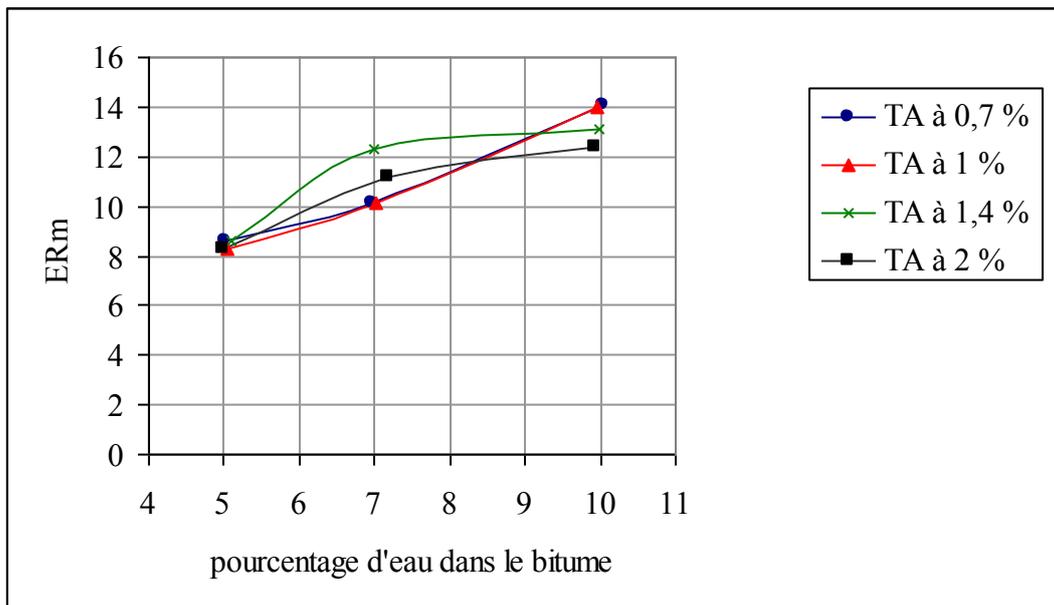


Figure III-4 : Variation du coefficient d'expansion en fonction de la quantité d'eau ajoutée à taux fixe de tensioactifs dans la phase aqueuse

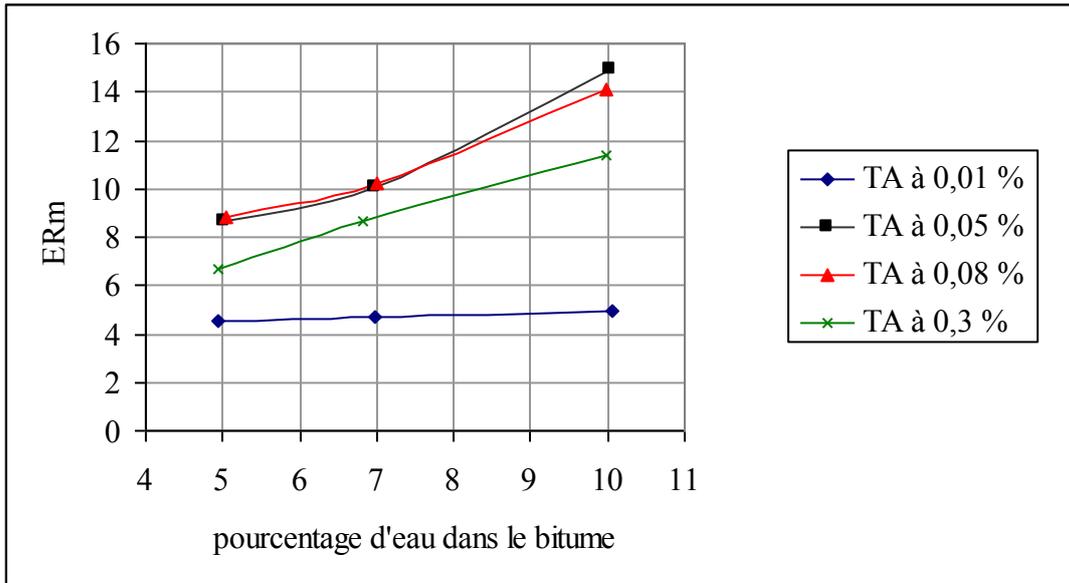


Figure III-5 : Variation du coefficient d'expansion en fonction de la quantité d'eau ajoutée à taux fixe de tensioactifs dans le bitume

Il apparaît dans la Figure III-4 et dans la Figure III-5 que le coefficient d'expansion augmente avec la quantité d'eau ajoutée.

Dans la Figure III-4, le taux de tensioactifs est maintenu constant dans la phase aqueuse, pour chaque série d'essais. On constate que les courbes obtenues avec un taux de tensioactifs de 0,7 % et de 1 % dans la phase aqueuse sont confondues. Les coefficients d'expansion augmentent régulièrement avec le pourcentage d'eau ajoutée au bitume. En revanche, les courbes obtenues avec un taux de tensioactifs de 1,4 % et 2 % en phase aqueuse, présentent un comportement différent. Le coefficient d'expansion augmente de 3 à 4 unités pour une augmentation de la quantité d'eau dans la mousse de 5 à 7 % puis semble stagner au-delà de cette dernière valeur.

Dans la Figure III-5, le taux de tensioactifs est maintenu constant dans le bitume, pour chaque série d'essais. Les courbes présentent une évolution plus régulière que celle de la Figure III-4. Il apparaît, tout d'abord, qu'une quantité de tensioactifs de 0,01 % dans le bitume, n'est pas suffisante pour former une mousse de bitume, quelque soit la quantité d'eau ajoutée dans le bitume. En effet, le coefficient d'expansion reste constant autour d'une valeur 5, valeur obtenue pour un moussage en présence d'eau pure.

En revanche, les coefficients d'expansion obtenus avec des taux de 0,05, de 0,08 et de 0,3 % de tensioactifs dans le bitume augmentent quasiment linéairement avec la quantité

d'eau ajoutée. En outre, quelque soit la quantité d'eau ajoutée, la quantité de mousse formée est plus importante avec un taux de 0,05 et de 0,08 % de tensioactifs dans le bitume, que lorsque ce taux est de 0,3 %. Il semble, par conséquent, exister un taux optimal de tensioactifs dans le bitume, taux compris dans l'intervalle [0,05-0,08] pour lequel le coefficient d'expansion de la mousse est le plus élevé. Ce taux de tensioactifs dans le bitume semble de plus être indépendant de la quantité d'eau ajoutée.

Il ressort donc de cette étude trois points essentiels :

✓ L'oléate de sodium obtenu à partir d'huile de colza est particulièrement adapté au moussage du bitume par ajout d'une phase aqueuse. Des coefficients d'expansion largement supérieurs à 8 ont été obtenus.

✓ L'expansion de la mousse dépend largement de la quantité d'eau ajoutée à taux de tensioactifs fixé dans le bitume. Il est ainsi préférable de travailler avec une quantité d'eau dans le bitume voisine de 10 %, de manière à obtenir un coefficient d'expansion très élevé.

✓ Il semble exister un taux de tensioactif dans le bitume pour lequel l'expansion paraît maximale, hypothèse que nous allons tenter de confirmer.

III.2.2.2.2. Influence du taux de tensioactifs

Il s'agit donc d'étudier l'influence de la quantité de tensioactifs sur le coefficient d'expansion de la mousse de bitume. Deux études sont menées parallèlement :

- ✓ Dans une première série d'expériences, la mousse contient 5 % d'eau,
- ✓ Dans la seconde série d'expériences, la mousse contient 10 % d'eau.

Les résultats obtenus sont analysés de deux manières différentes :

✓ La concentration massique (exprimée en pourcentage) en tensioactifs est calculée par rapport à l'eau (Figure III-6). On emploie le terme concentration de tensioactifs car l'oléate de sodium est parfaitement soluble dans l'eau.

✓ Le taux de tensioactifs est calculé par rapport au bitume (Figure III-7). On emploie, dans ce cas, le terme « taux de tensioactifs » car l'oléate de sodium a peu d'affinité pour le bitume vu son caractère hydrophile, il n'y est pas soluble. Les tensioactifs se concentrent essentiellement à l'interface bitume-eau.

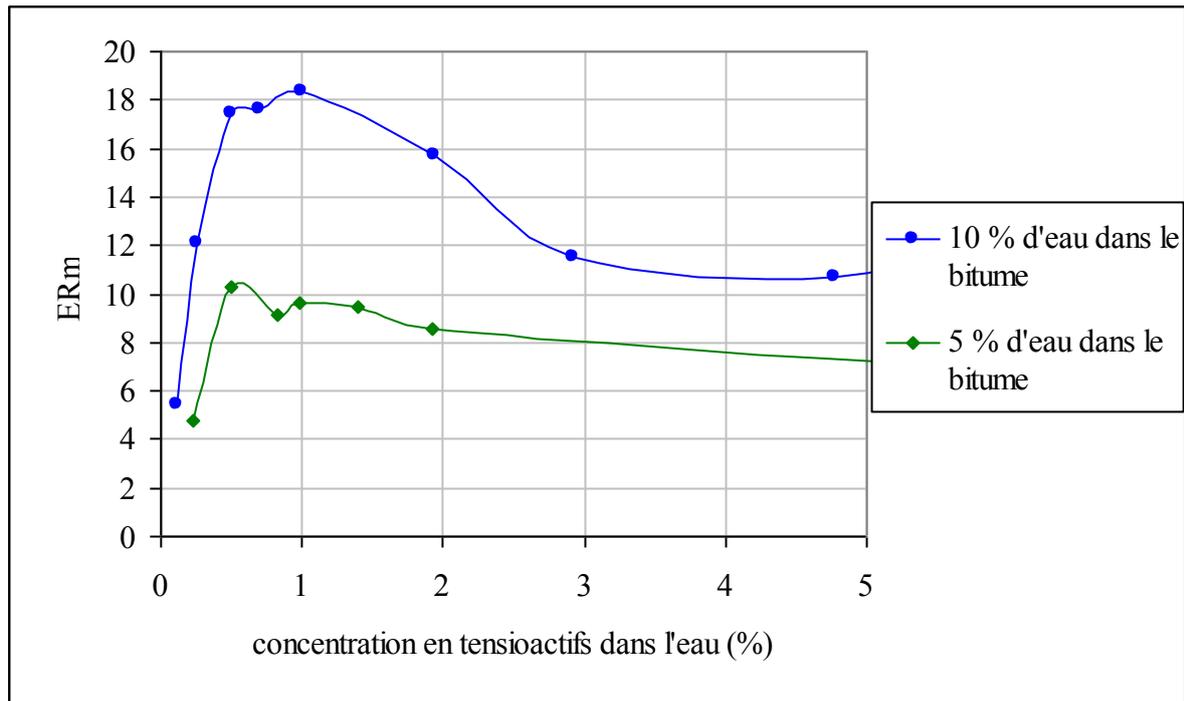


Figure III-6 : Evolution du coefficient d'expansion de la mousse de bitume en fonction de la concentration massique du tensioactif dans la phase aqueuse.

Les coefficients d'expansion d'une mousse de bitume contenant 5 % d'eau sont toujours inférieurs à ceux obtenus avec une mousse contenant 10 % d'eau.

Les courbes de la Figure III-6 sont des courbes à maximum. Il existe, pour chaque pourcentage d'eau, un intervalle de concentration en tensioactifs dans la phase aqueuse pour lequel le coefficient d'expansion de la mousse de bitume est maximal (Tableau III-5).

Pourcentage d'eau	Concentration en tensioactifs dans la phase aqueuse (en gramme de tensioactifs pour 100 grammes d'eau)	Coefficient d'expansion maximum
5 %	0,3-2	8-11
10 %	0,3-1,94	16-18

Tableau III-5 : Intervalle de concentration massique en tensioactifs dans la phase aqueuse pour lequel le coefficient d'expansion est maximum

En comparant les résultats obtenus lors d'un ajout de 5 % d'eau avec ceux obtenus lors d'un ajout de 10 % d'eau dans le bitume, on constate que les intervalles de concentration en tensioactifs pour lesquels l'expansion de la mousse de bitume est maximale se recoupent.

Nous allons donc chercher à déterminer la concentration minimale de tensioactifs, efficace pour le moussage (Tableau III-6).

<i>Pourcentage d'eau dans la mousse</i>	<i>Concentration de tensioactifs dans l'eau (%)</i>	<i>Coefficient d'expansion</i>
10 %	0,1	5
	0,25	12
5 %	0,25	4,5
	0,5	10

Tableau III-6 : taux minimum de tensioactif en phase aqueuse efficace pour le moussage

Ainsi, employés à une concentration inférieure à 0,1 % en phase aqueuse, les tensioactifs n'ont aucun effet sur la formation d'une mousse contenant 10 % d'eau. En effet, le coefficient d'expansion atteint seulement une valeur de 5. En revanche, lorsque la concentration en tensioactifs atteint une valeur de 0,25 % en phase aqueuse, le coefficient d'expansion de la mousse de bitume atteint une valeur de 12. Les tensioactifs sont alors suffisamment concentrés pour jouer leur rôle d'agent moussant à l'interface.

En revanche, une concentration de 0,25 % de tensioactifs en phase aqueuse, ne permet pas d'obtenir une valeur supérieure à 4,5 du coefficient d'expansion d'une mousse de bitume contenant 5 % d'eau. Lorsque la concentration en tensioactifs est de 0,5 % dans la phase aqueuse, le coefficient d'expansion de la mousse atteint 10. Le tensioactif devient, alors, efficace dans le phénomène de moussage.

Ainsi, il apparaît que la concentration minimale de tensioactifs nécessaires à l'augmentation du coefficient d'expansion de la mousse est différente suivant la quantité d'eau ajoutée dans le bitume. Cette différence de concentration minimale efficace de tensioactifs dans l'eau souligne que le tensioactif n'a pas d'effet sur l'eau. **L'expansion maximale de la mousse ne peut donc pas être corrélée avec la CMC de l'oléate de sodium dans l'eau.** Il est nécessaire, par conséquent, de vérifier le rôle du tensioactif sur le bitume.

Les courbes de la Figure III-7 sont, elles aussi, des courbes à maximum.

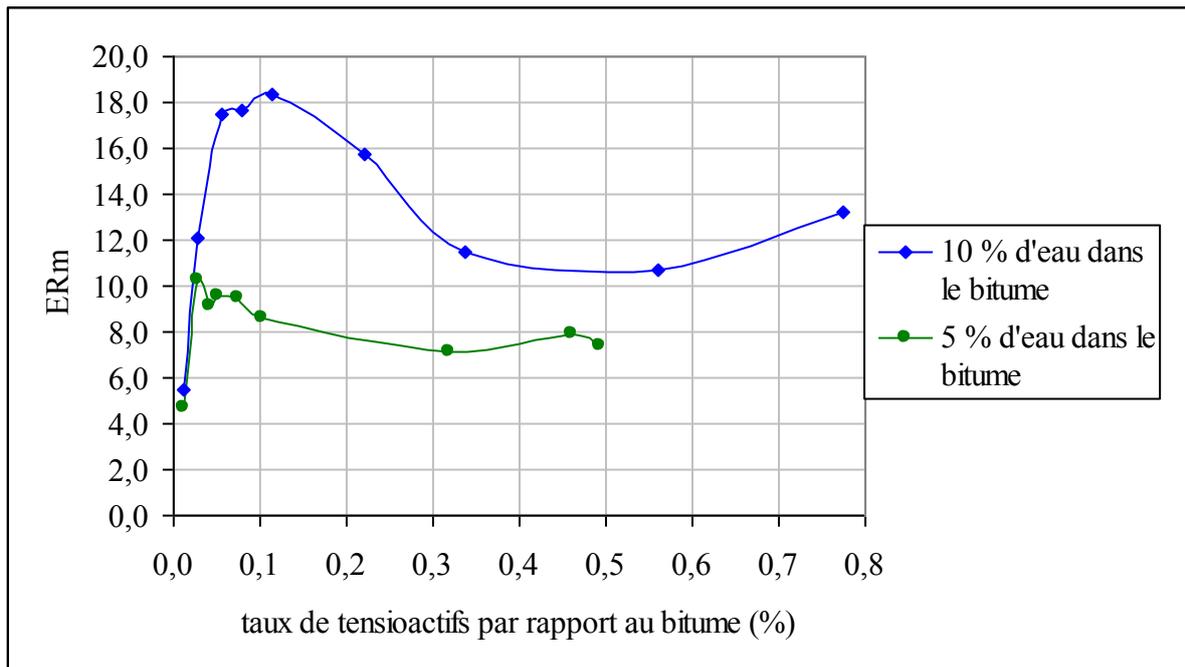


Figure III-7 : Evolution du coefficient d'expansion de la mousse de bitume en fonction du taux de tensioactifs dans le bitume.

Les intervalles de taux de tensioactifs ajoutés dans le bitume pour lesquels l'expansion est optimale sont donnés dans le Tableau III-7.

<i>Pourcentage d'eau dans le système bitume/eau</i>	<i>Taux de tensioactifs dans le bitume (%)</i>	<i>Coefficient d'expansion</i>
5 %	0,02-0,1	8-11
10 %	0,05-0,22	16-18

Tableau III-7 : Intervalle de taux de tensioactifs dans le bitume pour lequel le coefficient d'expansion est maximal

Les résultats obtenus montrent comme dans le cas précédent que les intervalles de taux de tensioactifs pour lesquels le moussage est maximal coïncident parfaitement (Tableau III-7).

Déterminons maintenant le taux minimal de tensioactifs efficace pour le moussage du bitume (Tableau III-8).

<i>Pourcentage d'eau dans la mousse</i>	<i>Taux de tensioactifs dans le bitume (%)</i>	<i>Coefficient d'expansion</i>
10 %	0,012	5
	0,028	12
5 %	0,012	4,5
	0,028	10

Tableau III-8 : taux minimum de tensioactif en phase bitume efficace pour le moussage

Il apparaît, de plus, que pour une quantité de 0,012 % de tensioactifs dans le bitume, le coefficient d'expansion n'excède pas 5, quelque soit la quantité d'eau introduite. Mais pour des taux de tensioactifs de 0,028 % dans le bitume, les coefficients d'expansion de la mousse augmentent largement quelque soit la quantité d'eau ajoutée dans le bitume. Le tensioactif est alors suffisamment concentré pour jouer son rôle d'agent moussant. Il existe ainsi un taux minimal de tensioactifs dans le bitume à partir duquel le tensioactif joue son rôle d'agent moussant. Le tensioactif a donc une action directe sur le bitume et sur l'élasticité de la membrane de bitume qui entoure les bulles de vapeur. **Il existe donc un taux critique de tensioactifs dans le bitume qui engendre une expansion maximale de la mousse de bitume.** Ce taux critique est compris entre 0,05 % et 0,17 % de tensioactifs dans le bitume.

Chaque bitume ayant une composition chimique différente, la réponse à l'action de tensioactifs peut donc être différente d'un bitume à l'autre.

III.2.2.2.3. Influence de la classe du bitume

Nous allons donc étudier l'influence du taux de tensioactifs sur le coefficient d'expansion d'une mousse de bitume de grade 10/20 contenant 10 % d'eau. Cette évolution est comparée aux résultats précédemment obtenus avec le bitume de classe 70/100 utilisé dans l'étude précédente (Figure III-8). Le taux d'oléate de sodium introduit dans le bitume varie entre 0,01 % et 0,3%.

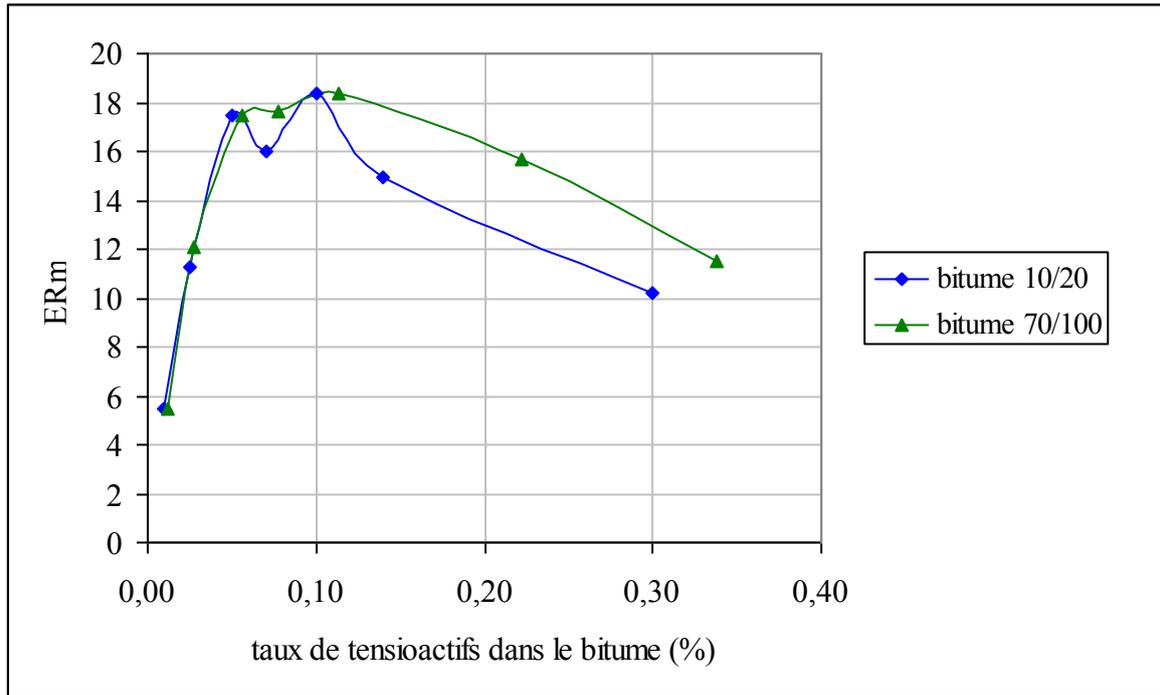


Figure III-8 : Evolution du coefficient d'expansion de la mousse d'un bitume de classe 10/20 en fonction du taux de tensioactifs dans le bitume

La courbe obtenue représentant la variation de ERm en fonction du taux de tensioactifs introduits dans un bitume 10/20 est également une courbe à maximum. Il existe à nouveau un intervalle critique de taux de tensioactifs dans le bitume pour lequel l'expansion de la mousse est maximale (Tableau III-9).

<i>Grade de bitume</i>	<i>Taux de tensioactifs dans le bitume</i>	<i>Coefficient d'expansion</i>
10/20	0,05-0,13 %	16-18
70/100	0,05-0,22 %	16-18

Tableau III-9 : Comparaison des intervalles de taux critiques de tensioactif dans le bitume, suivant le grade du bitume

Pour des mousses de bitume de grade 10/20 et 70/100 contenant 10 % d'eau, les intervalles de taux de tensioactifs dans le bitume, engendrant une expansion maximale du bitume (>16) sont tout à fait comparables. Les coefficients d'expansion des deux mousses sont, de plus, du même ordre de grandeur. Les intervalles pour lesquels le taux de tensioactifs correspond à un moussage optimal sont globalement les mêmes, il semble simplement que l'intervalle correspondant à la plus forte efficacité de l'oléate de sodium sur le bitume soit

réduit pour un bitume 10/20. La classe de bitume n'a donc pas modifié ni le mécanisme d'expansion, ni l'importance de l'expansion.

D'autres tensioactifs, tels que le linoléate de sodium peuvent maintenant être étudiés pour connaître leur comportement en tant qu'agent moussant.

III.2.2.2.3. Comparaison avec l'utilisation d'autres tensioactifs

Une première étude a été menée avec le tween 80 : monooléate de sorbitan polyéthoxylé de HLB 15. Sur l'intervalle de concentration étudié 0,01-0,1 % de tensioactifs par rapport au bitume, avec un taux d'eau de 10 %, le coefficient d'expansion ne dépasse pas la valeur de 6. Il reste même constant (Tableau III-10).

<i>Taux de tensioactifs par rapport au bitume</i>	0,01 %	0,05 %	0,1 %
<i>ERm</i>	5,1	5,7	5,3

Tableau III-10 : Evolution du coefficient d'expansion en fonction du taux de tensioactif dans le bitume

Le tween 80 n'est, par conséquent, pas adapté au moussage, à ces concentrations pour causes de dégradation thermique.

Une seconde étude a été menée en utilisant le linoléate de sodium comme tensioactif. La quantité d'eau ajoutée, dans cette étude, est de 5 % par rapport au bitume (Figure III-9). Les résultats obtenus avec l'oléate de sodium et une mousse contenant 5 % d'eau sont en effet suffisamment élevés ($ERm > 8$), pour pouvoir être comparés avec ceux obtenus avec le linoléate de sodium.

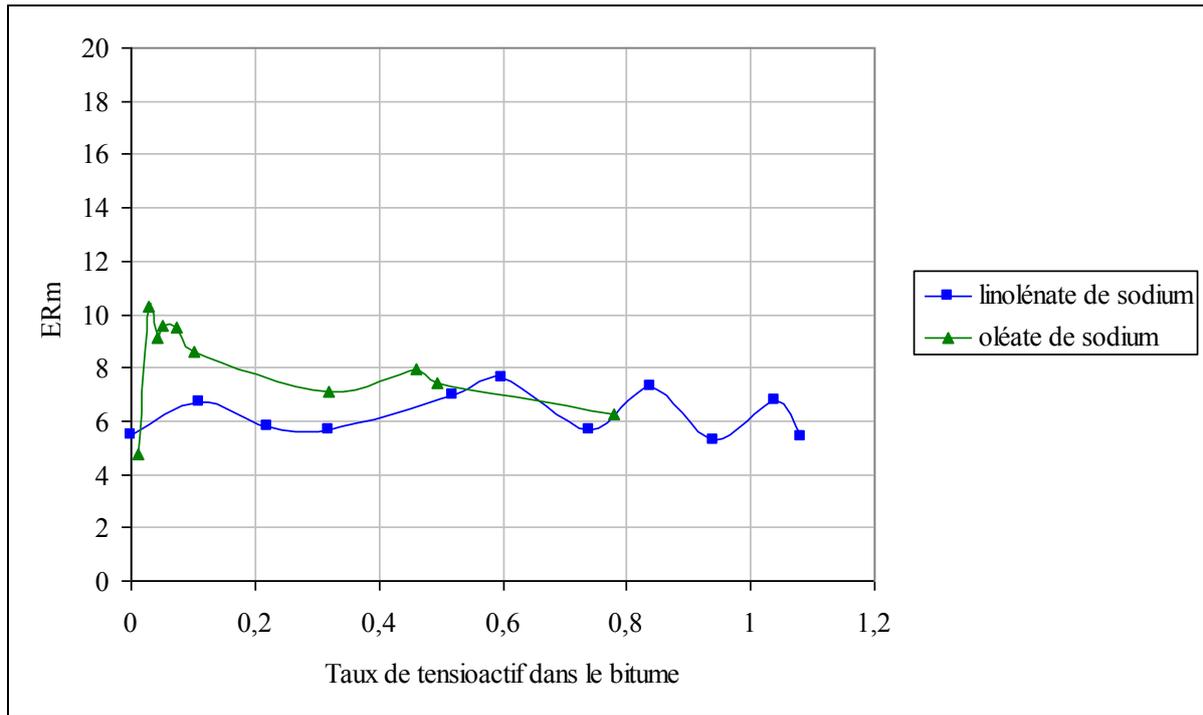


Figure III-9 : Influence d'un tensioactif à base d'huile de lin sur le moussage.

Les coefficients d'expansion les plus élevés obtenus pour un moussage en présence de linoléate de sodium atteignent des valeurs de 7 à 8, alors que ceux obtenus pour un moussage en présence d'oléate de sodium dépassaient la valeur de 9. Ainsi, le linoléate de sodium se révèle être un moins bon agent moussant que l'oléate de sodium.

Par ailleurs, il apparaît que l'augmentation du coefficient d'expansion en fonction du taux de tensioactifs requiert une quantité plus importante de linoléate de sodium que d'oléate de sodium. Le taux optimal de linoléate à ajouter dans le bitume pour obtenir une expansion maximale de la mousse varie entre 0,6 à 1 % dans le bitume.

La différence capitale qui existe entre ces deux carboxylates de sodium, réside dans le nombre d'insaturations présentes dans la structure du composé. Celle-ci est de 3 pour le linoléate et de 1 pour l'oléate (Tableau III-4). Or il est connu qu'une augmentation du nombre d'insaturations sur une chaîne hydrocarbonée se traduit par une augmentation de la concentration micellaire critique du tensioactif ionique considéré¹⁴⁵. Le coefficient d'expansion maximal de la mousse est ainsi logiquement atteint pour une quantité de linoléate de sodium dans le bitume plus importante que celle de l'oléate de sodium. Sur l'intervalle du taux de tensioactifs considérés, le linoléate a un pouvoir moussant inférieur à celui de l'oléate de sodium.

L'oléate de sodium, tensioactif hydrophile, se révèle donc un très bon agent moussant pour la formation de mousse inverse. C'est le meilleur que nous avons testé.

III.2.3. Conclusion

De cette étude relative à la formation de mousse par ajout de phase aqueuse, il ressort que deux paramètres jouent un rôle majeur dans l'expansion de la mousse de bitume :

- ✓ la quantité d'eau présente dans le système. Le moussage est ainsi meilleur avec une quantité d'eau de 10 % dans le bitume que lorsque celle-ci est de 5 %,
- ✓ la quantité d'oléate de sodium présent dans le bitume.

Ainsi, la mousse inverse de bitume suit le mécanisme des mousses aqueuses directes. Le coefficient d'expansion est d'autant plus important que le tensioactif est employé à un taux proche d'un taux critique, dans le bitume, définissable pour chaque tensioactif. Par leur caractère amphiphile, les tensioactifs ont une faible affinité pour le bitume. Ils s'adsorbent donc, de préférence, à l'interface bitume/eau, et confèrent à la surface bitumineuse l'élasticité nécessaire à l'expansion de la mousse. La notion de CMC de tensioactifs dans l'eau n'a plus de sens dans ces systèmes portés à des températures supérieures à 100°C puisqu'une grande partie de l'eau passe sous forme vapeur. Par ailleurs, il existe une valeur seuil de taux de tensioactifs dans le bitume : 0,01 %, au-dessous de laquelle le tensioactif est trop dilué pour exercer son pouvoir moussant. Le film de bitume qui entoure les bulles de vapeur d'eau ne peut s'étirer. Quelque soit la quantité d'eau ajoutée, l'expansion de la mousse est limitée.

L'oléate de sodium est particulièrement adapté à ce type de moussage. Les coefficients d'expansion sont suffisamment élevés pour envisager une utilisation en technique routière. Par la suite, l'oléate de sodium tiendra lieu de référence. Il sera utilisé en priorité dans les tests de moussage à l'émulsion et dans la formulation même de l'émulsion d'huile végétale ajoutée au bitume.

III.3. Etude expérimentale du moussage du bitume avec une émulsion d'huile végétale

Le bitume choisi pour cette nouvelle étude est un bitume de classe 20/30, une des classes utilisées, en général, lors de l'enrobage à chaud des granulats. Nous allons chauffer ce bitume à 165°C, puis lui ajouter une émulsion directe d'eau et d'huile végétale stabilisée par l'oléate de sodium comme tensioactif. Ceci va nous permettre d'étudier le mécanisme de moussage du bitume par ajout de cette émulsion.

Nous allons étudier plusieurs paramètres susceptibles d'influencer le moussage. Il s'agit de :

- ✓ la quantité de tensioactifs dans ce nouveau milieu,
- ✓ la quantité d'huile dans le système,
- ✓ la quantité d'eau dans le système.

Toutefois, ayant précédemment souligné l'influence de l'eau ajoutée au bitume sur le moussage, nous garderons constante, dans une première étude, la quantité d'eau présente dans la mousse.

Dans cette étude, le terme liant bitumineux regroupe le bitume et l'huile végétale à l'exclusion de l'eau, le terme « mousse » prend en compte l'huile, le bitume et l'eau.

III.3.1. Moussage à l'émulsion à taux d'eau constant dans le bitume

III.3.1.1. Fabrication d'une émulsion d'huile végétale à base d'oléate de sodium

L'émulsion est fabriquée à partir d'une huile de colza commerciale. Il convient de préciser que :

✓ Dans le cas d'une émulsion directe, le RHLB (paragraphe III.1.1.2.5.2) d'une huile végétale telle que l'huile de colza ou l'huile de tournesol, données dans les tables, est proche de 8. Il varie faiblement entre les huiles de colza et de tournesol. Le tensioactif le plus adapté à émulsionner une huile végétale doit donc présenter un HLB voisin de 8.

✓ Dans le cas d'une émulsion inverse, le RHLB de l'huile végétale considérée est voisin de 1. Un tensioactif adapté à ce système d'émulsion inverse doit donc présenter, de préférence, un HLB de 1.

Cependant, utiliser un tensioactif ou un mélange de tensioactifs pour lequel la valeur de HLB est de 1, n'est pas souhaitable dans notre système, car les tensioactifs de HLB compris entre 1,5 et 3 ont des propriétés antimoussantes (Tableau III-1). S'il se révèle adapté à l'émulsion inverse, ce type de tensioactifs ne l'est pas à la fabrication de mousse. Compte tenu de ces observations, nous allons donc préparer une émulsion directe d'huile de colza.

L'oléate de sodium a, quant à lui, un HLB de 18, très éloigné de la valeur 7-8, du RHLB de l'huile. Nous risquons donc de rencontrer des problèmes de stabilité de l'émulsion.

III.3.1.2. Essai préliminaire

Si la formulation d'une émulsion passe par une optimisation de tous les paramètres constituant le système, on considère généralement qu'un taux de 1% de tensioactif convenablement choisi dans le système est suffisant pour créer une émulsion stable.

III.3.1.2.1. Formulation de l'émulsion

Dans un premier temps, nous avons formulé les émulsions avec 1 % d'oléate de sodium dans le système huile/eau. On adoptera la notation H/E pour définir, dans une émulsion directe, le rapport massique entre l'huile et l'eau. Ainsi une émulsion notée 40/60, contiendra 40 g d'huile pour 60 g d'eau. Nous avons, au cours de cette étude préliminaire, fait varier les rapports H/E de l'émulsion afin d'étudier, d'une part, la faisabilité de l'émulsion et, d'autre part, sa stabilité. Les résultats rapportés proviennent, essentiellement, d'observations visuelles.

Il apparaît que, lorsque la quantité d'eau contenue dans le système est supérieure à 80 % en masse ou inférieure à 30 % en masse, l'oléate de sodium ne permet pas l'émulsion de l'huile même à grande vitesse de rotation du rotor de la turbine. Pour des quantités d'eau intermédiaires, comprises entre 30 et 80 %, le tensioactif permet cette émulsification.

Le sens de l'émulsion est aisément déterminé par la coloration, en rouge, de la phase aqueuse à l'aide du rouge congo. L'observation au microscope optique de l'émulsion obtenue a montré son sens direct dans la mesure où des gouttelettes jaune pâle sont dispersées dans une phase continue rouge.

Les mesures de stabilité effectuées à l'aide d'un appareillage Turbiscan quantifiant, par irradiation d'un échantillon d'émulsion, l'intensité de la lumière transmise et celle de la

lumière rétrodiffusée à travers l'émulsion. Ces mesures ont montré que les émulsions d'huile végétale dans l'eau fabriquées en présence d'oléate de sodium sont peu stables. En effet, une émulsion 50/50 contenant 1 % de tensioactif, présente une stabilité de l'ordre de 20 min, la même émulsion contenant un taux de tensioactif de 6 % présente, quant à elle, une stabilité de 10 min.

Même si elle est faible, cette stabilité est suffisante pour que l'émulsion soit rajoutée au bitume avant sa rupture. La stabilité n'est donc pas, pour l'instant, un critère essentiel pour le moussage, l'émulsion étant en outre détruite, dès son ajout dans le bitume, en raison de l'évaporation de l'eau.

III.3.1.2.2. Tests de moussage

La validation de la formulation de l'émulsion se fait par l'étude du coefficient d'expansion de la mousse obtenue lors de l'ajout de cette émulsion, au bitume chauffé à 160°C. Le coefficient d'expansion de la mousse de liant bitumineux résultante, ER_m, constitue, ainsi, le critère de sélection d'une émulsion. Il doit être supérieur⁶² à 8.

Plusieurs tests de moussage ont ainsi été menés (Tableau III-11). Ces tests permettent de définir les grands axes d'étude à développer pour comprendre la formation de mousse de liant bitumineux, par ajout d'une émulsion d'huile végétale, et pour optimiser ce moussage.

<i>essai</i>	<i>Emulsion</i>		<i>Mousse (bitume+émulsion d'huile)</i>		
	<i>H/E*</i>	<i>Taux de tensioactifs dans l'émulsion</i>	<i>Taux d'eau dans la mousse</i>	<i>Taux de tensioactifs dans le liant</i>	<i>ER_m</i>
<i>1</i>	70/30	1,0 %	5,0 %	0,17 %	2
<i>2</i>	70/30	3,0 %	5,0 %	0,61 %	2
<i>3</i>	50/50	5,0 %	8,0 %	0,8 %	7

Tableau III-11 : Essais préliminaires de moussage

* H/E : rapport de la masse d'huile par rapport à la masse d'eau dans l'émulsion

D'après les résultats précédemment obtenus pour le moussage par ajout d'une phase aqueuse au bitume (paragraphe III.2.2.2.2.2), le taux de tensioactifs dans le liant bitumineux correspondant à une expansion optimale de la mousse, doit être compris entre 0,02 et 0,17 %. L'essai 1 montre que malgré l'ajout de ce taux de tensioactifs et une quantité pourtant suffisante d'eau dans le bitume, le moussage est inhibé. Le coefficient d'expansion atteint est

de 2. Il est même inférieur à celui obtenu en présence d'eau pure. Le moussage n'est pas, non plus, amélioré dans l'essai 2 où la quantité de tensioactifs dans le liant est augmentée.

L'essai 3 est mené, quant à lui, avec des quantités de tensioactifs supérieures au taux critique de tensioactifs dans le bitume et des rapports H/E plus faibles que lors des essais 1 et 2. L'émulsion permet alors d'obtenir un coefficient d'expansion de 7. Ce résultat est à souligner car il est encourageant pour la suite de l'étude. En effet, **l'ajout d'une émulsion à un bitume semble donc parfaitement adapté au moussage du liant.**

La formulation de l'émulsion est importante pour le moussage. Comme nous venons de le voir, le taux de tensioactifs a un impact capital sur le coefficient d'expansion de la mousse de liant. Il est supérieur, pour la formation d'une mousse à partir d'une émulsion d'huile végétale, à celui préconisé pour la formation d'une mousse de bitume pur en présence d'une phase aqueuse. Mais d'autres paramètres, tel que le rapport H/E, pourrait également jouer un rôle significatif dans le mécanisme de moussage. Une étude plus approfondie de ces mécanismes s'avère donc nécessaire.

Nous allons, tout d'abord, nous intéresser à l'évolution du coefficient d'expansion de la mousse de liant bitumineux en fonction de la quantité de tensioactifs présents dans le système. Sachant que l'émulsion H/E 50/50 a donné un résultat intéressant, on choisit donc d'utiliser cette formulation d'émulsion pour suivre l'influence du taux de tensioactifs sur le moussage d'un bitume par ajout d'une émulsion directe d'huile végétale dans l'eau.

III.3.1.3. Etude de l'influence du taux d'oléate de sodium sur le coefficient d'expansion de la mousse

III.3.1.3.1. Influence du taux de tensioactifs dans le liant bitumineux sur le coefficient d'expansion

III.3.1.3.1.1. Résultats

Comme nous l'avons vu lors du moussage d'une phase aqueuse, l'oléate de sodium joue un rôle déterminant, sur le bitume qui constitue la phase continue de la mousse. En effet, il augmente l'élasticité de la surface du bitume et améliore donc le moussage.

Notre système ne contient plus, désormais, uniquement du bitume et de l'eau, mais également de l'huile qui peut perturber le milieu. En effet, la nouvelle phase continue de la mousse semble être un mélange de bitume et d'huile végétale. C'est pourquoi nous allons étudier l'influence du taux de tensioactifs sur le coefficient d'expansion de la mousse de liant bitumineux. Ce taux de tensioactifs est donc calculé par rapport à la phase continue de la mousse constituée par le mélange bitume/huile. Les résultats sont rapportés dans la Figure III-10. Deux études sont ainsi menées en parallèle :

- ✓ dans la première étude, la mousse contient 5 % d'eau,
- ✓ dans la seconde étude, la mousse contient 10 % d'eau.

Les deux courbes sont des courbes à maximum. Les intervalles de taux de tensioactifs pour lesquels les coefficients d'expansion atteignent les valeurs les plus élevées sont répertoriés dans le Tableau III-12.

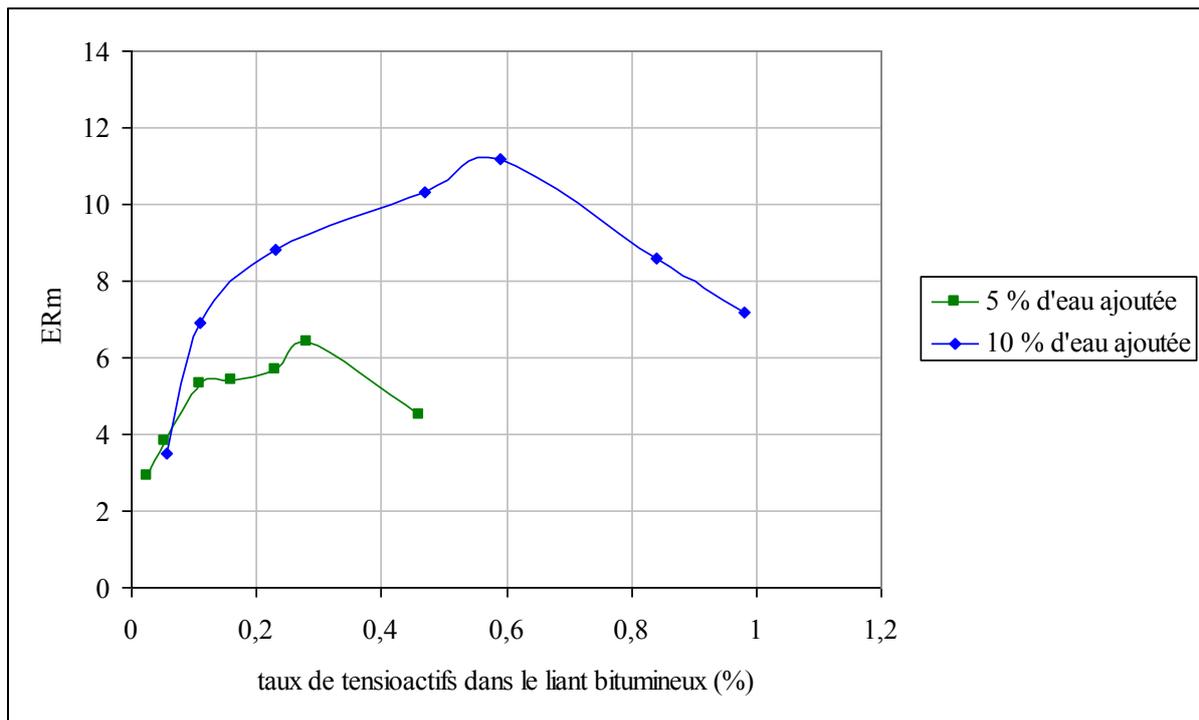


Figure III-10 : Influence du taux de tensioactifs dans le liant bitumineux sur le coefficient d'expansion à taux d'eau et d'émulsion fixe dans le liant bitumineux.

Rapport H/E : 50/50

<i>Taux d'eau dans le liant</i>	<i>Intervalle de taux critique de tensioactifs dans le bitume, correspondant à un moussage optimal</i>	<i>ERm</i>
5 %	0,1-0,4 %	5 à 6,5
10 %	0,4-0,8 %	9 à 11

Tableau III-12 : Intervalle de taux de tensioactifs dans le liant bitumineux pour lequel le coefficient d'expansion de la mousse de liant bitumineux est maximal

D'après ces résultats, une mousse de bitume contenant 10 % d'eau et donc 10 % d'huile peut présenter des coefficients d'expansion atteignant des valeurs supérieures à 9. Le moussage par ajout d'une émulsion d'huile végétale est donc parfaitement adapté à une utilisation en techniques routières, pour lesquelles le coefficient d'expansion doit être supérieur à 8.

III.3.1.3.1.2. Discussion

Quelque soit la quantité d'eau ajoutée au bitume, 5 ou 10 %, les valeurs de ERm obtenues pour les taux de tensioactifs les plus faibles, valeurs inférieures à 0,06 % dans le liant, sont voisines de 3 pour un moussage de liant obtenu par ajout, au bitume chaud, d'une émulsion d'huile végétale dans l'eau. Elles sont largement inférieures à la valeur 5-6 obtenue lors du moussage de 5 à 8 % d'eau pure dans le bitume (paragraphe III.2.2.2.1). En outre, selon la quantité d'eau que contient la mousse, les intervalles de taux critique de tensioactifs pour lesquels le coefficient d'expansion de la mousse est maximal sont disjoints (Tableau III-12). La théorie de l'existence d'un taux critique de tensioactifs dans le liant bitumineux, avancée pour le moussage du bitume en présence d'une phase aqueuse, n'est donc plus valable lorsque la mousse est formée par ajout, au bitume, d'une émulsion d'huile dans l'eau.

Nous allons maintenant comparer les coefficients d'expansion les plus élevés obtenus lors d'un moussage du bitume par ajout d'une phase aqueuse, d'une part, et par ajout d'une émulsion d'huile végétale, d'autre part. Nous nous intéressons ici uniquement aux mousses contenant 10 % d'eau (Tableau III-13).

<i>TYPE DE MOUSSAGE</i>	<i>Intervalle de taux de tensioactifs dans le liant pour lequel ERm est maximal</i>	<i>ERm</i>
<i>Moussage avec une émulsion d'huile dans l'eau*</i>	0,4-0,65 %	9 à 11
<i>Moussage avec une phase aqueuse**</i>	0,04-0,27 %	14 à 17

Tableau III-13 : Intervalles de taux de tensioactifs pour lesquels l'expansion de la mousse de liant bitumineux est maximale suivant le type d'ajout.

* le taux de tensioactifs est calculé par rapport au liant bitumineux (bitume+huile)

** le taux de tensioactifs est calculé par rapport au bitume

Il s'avère que les coefficients d'expansion les plus élevés d'une mousse obtenue par l'ajout d'une émulsion huile/eau dans un bitume sont inférieurs de 5 unités en moyenne à ceux d'une mousse obtenue par l'ajout d'une phase aqueuse.

De plus, la quantité de tensioactifs nécessaires à l'expansion maximale de la mousse de liant, lors d'un ajout d'émulsion, quantité comprise dans l'intervalle 0,4 et 0,65 % est largement supérieure à la quantité de tensioactifs nécessaire à l'expansion maximale de la mousse lors d'un ajout de phase aqueuse, quantité est comprise entre 0,04 et 0,27 %. Ainsi, lors de l'ajout d'une émulsion d'huile végétale, le système ne suit plus le même mécanisme de moussage que lors d'un moussage d'une phase aqueuse seule. Deux hypothèses peuvent alors être proposées :

✓ *Hypothèse 1* : Le système est considéré comme une émulsion multiple : l'émulsion d'huile est dispersée dans la matrice bitumineuse.

✓ *Hypothèse 2* : Deux mécanismes d'expansion entrent en compétition : une dispersion d'une partie de la vapeur d'eau dans l'huile, et une dispersion d'une seconde partie de la vapeur d'eau dans le bitume.

Hypothèse 1 : le système se comporte comme une émulsion multiple

Le système se comporterait comme une émulsion d'huile dispersée dans l'eau, elle-même dispersée dans le bitume. Considérons donc une émulsion multiple huile dans eau dans huile (H/E/H). La première émulsion à fabriquer est une émulsion directe d'huile dispersée dans une matrice aqueuse. Elle nécessite, en général, un tensioactif hydrophile pour la stabiliser. La quantité de tensioactifs nécessaire à cette stabilisation est voisine de la CMC de

ce tensioactif dans la phase continue considérée, à la température de l'expérience. L'émulsion multiple est créée par ajout d'une phase lipophile à l'émulsion directe précédemment préparée. Cette phase lipophile doit contenir une quantité de tensioactifs, en général lipophiles, suffisante pour stabiliser la dispersion de l'émulsion directe dans cette seconde phase lipophile.

Dans notre système huile végétale/eau/bitume, les tensioactifs utilisés dans la phase hydrophile et dans la phase lipophile sont les mêmes. Il s'agit de l'oléate de sodium. Si l'on adapte notre système à l'exemple d'émulsion multiple, explicité précédemment, les tensioactifs présents dans l'eau sont tout d'abord utilisés à l'interface huile végétale/eau. Ils ne sont donc plus disponibles pour stabiliser l'interface eau/bitume. Le milieu contenant une quantité de tensioactifs insuffisante, la surface du bitume ne peut pas être saturée en tensioactifs et ne présente donc pas l'élasticité suffisante pour s'étirer et former une mousse. Il devient évident que la quantité de tensioactifs nécessaire à la formation de la mousse de bitume pur n'est pas suffisante pour former cette émulsion multiple huile végétale/eau/bitume.

Si l'hypothèse est vérifiée, la quantité finale de tensioactifs nécessaire à ce moussage est une somme algébrique de la quantité d'oléate de sodium nécessaire pour atteindre le taux critique de tensioactifs dans le bitume pur et de la quantité d'oléate de sodium nécessaire pour atteindre la CMC du tensioactif dans l'eau liquide à 95°C. **Mais, ce système ne peut être qu'un système intermédiaire qui n'existe qu'à l'instant $t=0$ avant la vaporisation de l'eau et l'expansion de la mousse.**

Hypothèse 2 : Deux mécanismes d'expansion sont en compétition

Lors de l'ajout de l'émulsion au bitume, la température de l'émulsion augmente rapidement jusqu'à 100°C. A cette température, l'eau liquide se transforme en vapeur d'eau. Le mécanisme qui a précédemment permis de former une mousse de bitume peut s'adapter à l'huile végétale pour créer une mousse d'huile végétale. Le tensioactif se place à l'interface huile/eau sous forme vapeur et confère à la surface huileuse, l'élasticité nécessaire à l'expansion de la mousse. A ce mécanisme s'ajoute également l'expansion de la mousse de bitume. L'agitation mécanique du milieu permet l'homogénéisation du système {bitume/huile}.

Avec cette hypothèse, la quantité de tensioactifs est aussi une somme algébrique mais de :

✓ la quantité d'oléate de sodium à rajouter au bitume pour atteindre le taux critique dans le bitume pur, taux qui correspond à une expansion maximale de la mousse de bitume utilisé sans huile,

✓ la quantité d'oléate de sodium à rajouter à l'huile pour atteindre le taux critique de l'oléate de sodium dans l'huile végétale à 100°C.

La différence des intervalles de concentration est, dans ce cas, pleinement justifiée d'un point de vue qualitatif.

Les hypothèses 1 et 2 expliquent parfaitement la diminution des coefficients d'expansion observée entre un moussage obtenu par ajout de phase aqueuse et un moussage obtenu par ajout d'émulsion. **Il ne s'agit plus uniquement du moussage du bitume mais aussi du moussage de l'huile.** Ces deux mécanismes peuvent être séparés. Ce raisonnement fournit aussi une interprétation au décalage observé entre les taux critiques de tensioactifs des courbes à 10 % et 5 % du Tableau III-12.

Nous venons dans cette étude de considérer que la phase continue de la mousse est constituée de bitume et d'huile. Cependant, les tensioactifs dans l'émulsion directe d'huile végétale et d'eau sont essentiellement concentrés autour des gouttelettes d'huile dispersées dans l'eau. Il est alors nécessaire d'étudier l'action du tensioactif sur l'huile végétale seule. Cette huile pourrait effectivement constituer, à elle seule, la phase continue de la mousse. Pour cela nous allons reprendre l'étude précédente, en adoptant une nouvelle approche : la quantité de tensioactifs est calculée par rapport à l'huile seule. On étudie donc, par la suite, la variation du coefficient d'expansion en fonction de ce nouveau paramètre.

III.3.1.3.2. Influence du taux de tensioactifs dans l'huile sur le coefficient d'expansion

III.3.1.3.2.1. Résultats

Dans cette étude, on ne considère plus l'action de l'oléate de sodium par rapport au liant bitumineux mais par rapport à l'huile seule. Ainsi, le taux de tensioactifs est désormais calculé par rapport à la quantité d'huile dans le système et non plus par rapport à la quantité de liant (bitume/huile). Les courbes représentant la variation de ER_m en fonction du taux de

tensioactifs dans l'huile (Figure III-11) sont ainsi construites à partir des résultats obtenus lors de l'analyse précédente. Le calcul du taux de tensioactifs est seul modifié dans cette étude.

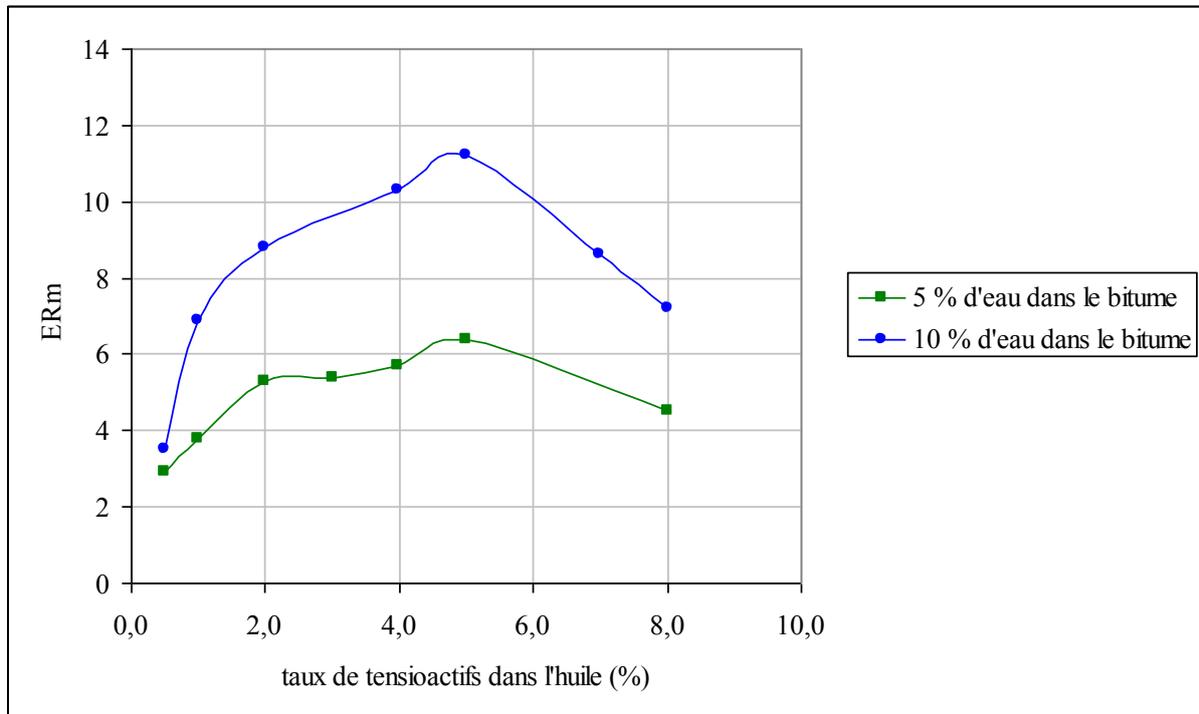


Figure III-11 : Influence du taux de tensioactifs dans l'huile sur le coefficient d'expansion (quantité d'eau fixe dans le bitume).

Les intervalles de taux de tensioactifs dans l'huile, pour lesquels le coefficient d'expansion est maximum, sont rapportés dans le Tableau III-14.

<i>Taux d'eau dans le bitume</i>	<i>Intervalle de taux de tensioactifs dans l'huile</i>	<i>ERm</i>
5 %	2 à 7 %	5 à 6,5
10 %	2 à 7 %	9 à 11

Tableau III-14 : Intervalle de taux de tensioactifs dans l'huile pour lequel le coefficient d'expansion de la mousse est maximum

III.3.1.3.2.2. Discussion

Contrairement à ce qui a été observé dans la Figure III-10, le Tableau III-14 montre que les mousses contenant 5 et 10 % d'eau et donc 5 et 10 % d'huile, présentent une évolution similaire des coefficients d'expansion en fonction de la concentration en tensioactifs dans l'huile. En effet, les intervalles de taux de tensioactifs pour lesquels le moussage est optimal sont les mêmes. Il semble donc que, dans ce système de mousse de liant, la concentration optimale en tensioactifs doit être calculée par rapport à l'huile.

Ainsi, il existe un intervalle de taux critique de tensioactifs dans l'huile pour lequel l'expansion de la mousse de liant bitumineux est maximale. Le rapport TA/H est alors compris entre 2 et 7 % par rapport à la masse d'huile. Le coefficient d'expansion d'une mousse contenant 10 % d'eau est alors supérieur à 9. Il est même possible d'affiner cet intervalle. En effet, pour un rapport TA/H compris entre 4 et 6 %, le coefficient d'expansion d'une mousse contenant 10 % d'eau est supérieur à 10, celui de la mousse contenant 5 % d'eau est, quant à lui, supérieur à 5,9.

Ces observations conduisent à émettre une nouvelle hypothèse selon laquelle seule une mousse d'huile serait créée.

Hypothèse 3 : Il y a uniquement un moussage d'huile

Lors de l'ajout de l'émulsion au bitume, l'eau s'évapore en créant une mousse dont la phase continue est l'huile végétale. Tout se passe comme si l'émulsion d'huile végétale s'inversait lors de l'augmentation de température. La phase continue devient ainsi l'huile, la phase dispersée, l'eau, la mousse peut alors se former par évaporation des gouttelettes d'eau dans la matrice lipophile. Par l'agitation mécanique et par l'agitation due à l'expansion du système, la mousse d'huile rentre en contact avec le bitume et l'entraîne. Le moussage paraît généralement homogène et une mousse de liant bitumineux est ainsi créée.

Certains phénomènes observés ponctuellement tendent à promouvoir cette hypothèse. Ainsi, lors du moussage du bitume chauffé à 160°C par ajout d'une émulsion, on a pu observer, de manière ponctuelle, une mousse blanche, couleur initiale de l'émulsion d'huile, dans laquelle sont dispersées de fines particules noires de bitume. La mousse ainsi créée n'est donc pas une mousse de bitume dans laquelle sont dispersées des bulles de vapeur d'eau mais une mousse d'huile végétale dans laquelle sont dispersées des bulles de vapeur d'eau. Le moussage de l'huile avec la vapeur d'eau précède l'homogénéisation du mélange bitume/huile.

Avec cette hypothèse, la quantité de tensioactifs nécessaire au moussage correspond au taux critique de tensioactifs dans l'huile de colza utilisée, engendrant un moussage optimal. Cette analyse est parfaitement cohérente avec les résultats présentés dans la Figure III-11.

L'hypothèse la plus vraisemblable d'après les essais menés avec une émulsion 50/50, semble être l'hypothèse 3 faisant état d'un moussage de l'huile uniquement. Cependant cette hypothèse est formulée à partir d'une émulsion contenant 50 % d'huile. Il est donc nécessaire d'étudier la variation de la quantité d'huile dans le milieu, afin de généraliser ces résultats.

III.3.1.4. Variation du taux d'huile dans l'émulsion à taux de tensioactifs constant dans le liant bitumineux

III.3.1.4.1. Résultats

L'évolution du coefficient d'expansion est étudiée en fonction du rapport massique de l'eau par rapport à l'huile (noté E/H). La quantité d'eau étant maintenue constante dans la mousse, nous allons faire varier la quantité d'huile dans deux mélanges (Figure III-12) :

✓ Dans la première série d'essais, le taux d'eau dans le mélange bitume/émulsion est de 10 %. Le taux de tensioactifs est de 0,5 % par rapport au liant bitumineux.

✓ Dans la seconde série d'essais, le taux d'eau dans le mélange bitume/émulsion est de 5 %. Le taux de tensioactifs est de 0,25 % par rapport au liant bitumineux.

Lors de cette étude, le rapport massique entre le tensioactif et l'eau est constant. Ainsi, la Figure III-12 représente non seulement la variation du coefficient d'expansion en fonction du rapport E/H mais aussi en fonction du rapport TA/H.

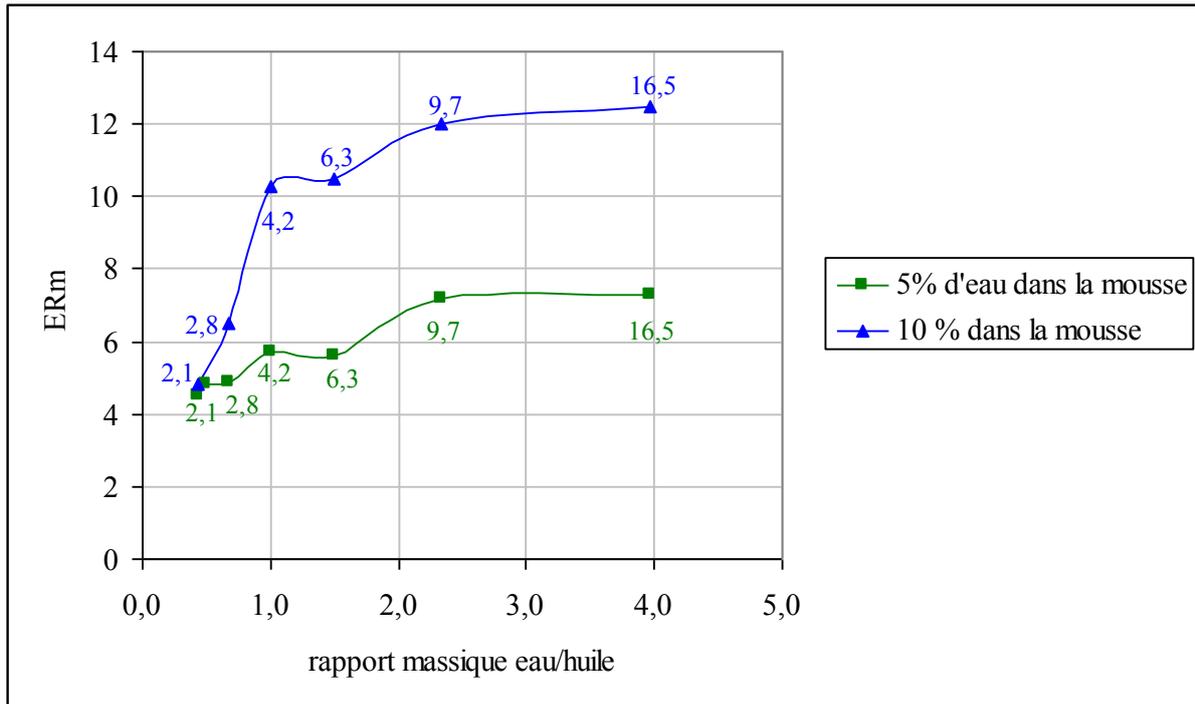


Figure III-12 : Evolution du coefficient d'expansion en fonction du rapport E/H à taux d'eau constant dans la mousse et taux de tensioactifs constants dans le liant bitumineux.

Les valeurs rapportées sur les courbes correspondent au rapport massique tensioactif / huile. Ces valeurs sont exprimées en pourcentage.

Les deux courbes ont des comportements asymptotiques. Ainsi, la courbe représentant les variations du coefficient d'expansion d'une mousse contenant 10 % d'eau tend vers une valeur de 12, alors que celle qui représente les variations du coefficient d'expansion d'une mousse contenant 5 % d'eau tend vers une valeur de 8, pour des rapports E/H supérieurs à 2,5. Les deux courbes évoluent grossièrement de la même manière.

III.3.1.4.2. Discussion

Le Tableau III-15 présente une comparaison des résultats de cette étude avec ceux obtenus lors du suivi de l'influence sur le coefficient d'expansion de la mousse, du taux de tensioactifs dans l'huile (Figure III-11). Notre discussion portera ici uniquement sur les mousses contenant 10 % d'eau.

<i>Rapport massique tensioactif/huile (TA/H)</i>	<i>Rapport massique eau/huile (E/H)</i>	<i>ERm</i>
2	1	9
2,1	0,43	5
8	1	7
8	2	11,5

Tableau III-15 : Comparaison entre de l'influence du rapport E/H à rapport TA/H constant

Ainsi, à quantité constante d'eau ajoutée dans le liant (10 %) et un rapport TA/H constant, les coefficients d'expansion de la mousse dépendent du rapport E/H (Tableau III-15). Le rapport TA/H n'est, par conséquent, pas le seul paramètre limitant du moussage :

- ✓ quand E/H est inférieur à 1, l'huile est en quantité trop importante par rapport à l'eau et le moussage est limité.
- ✓ Pour des rapports E/H supérieurs à 2, le coefficient d'expansion de la mousse est supérieur à 11,5. Le moussage est facilité.

On a vu que :

- ✓ Le bitume peut mousser seul en présence d'eau et de tensioactifs.
- ✓ Quand on ajoute une émulsion d'huile végétale au bitume, le moussage est en priorité dû à la dispersion de vapeur d'eau dans l'huile.

Cependant, dans le cas présent, lorsque la quantité d'huile est très faible par rapport à la quantité d'eau (rapport E/H > 2,3), le coefficient d'expansion reste supérieur à 12 (Figure III-12) alors que la valeur maximale obtenue avec un rapport E/H de 1 (Figure III-11) était de 11. Cette différence de coefficient d'expansion peut s'interpréter par le fait que le bitume prend le relais du moussage et donc qu'une partie de la mousse est une mousse de bitume. Il y a donc coexistence dans le milieu d'une mousse d'huile et d'une mousse de bitume. Le moussage a donc lieu avant l'homogénéisation du mélange bitume/huile. Ce phénomène est confirmé par une observation visuelle.

Ainsi, pour un rapport E/H supérieur à 1, l'hypothèse 3, concernant un moussage unique de l'huile, n'est plus adaptée à ces résultats, l'hypothèse 2 est la plus conforme : il y a présence d'une mousse d'huile et d'une mousse de bitume. Les deux hypothèses ne sont pas incompatibles. L'hypothèse 3 est en fait un cas particulier de l'hypothèse 2 : tant qu'il y a suffisamment d'huile pour faire mousser toute la vapeur d'eau, une mousse d'huile

est créée. Quand l'huile n'est plus en quantité suffisante pour assurer le moussage, un moussage du bitume peut avoir lieu.

III.3.1.5. Influence du rapport E/H à taux de tensioactifs constant dans l'émulsion

Nous allons à nouveau étudier l'effet du rapport E /H sur le coefficient d'expansion de la mousse, mais cette fois-ci, en maintenant un taux constant de tensioactifs dans l'émulsion. Ceci nous permettra d'étudier, en outre, l'influence du tensioactif pour des rapports E/H supérieurs à 1.

La quantité d'eau dans la mousse est, elle aussi, maintenue constante à 5 % pour la première série d'essais et à 10 % pour la seconde (Figure III-13). Le taux de tensioactifs dans l'émulsion est fixé à 2 %. Ainsi, le rapport entre la masse de tensioactifs et la masse d'huile est compris entre 2,9 et 6,7 % (Figure III-13), conformément à l'intervalle de taux critique défini au paragraphe III.3.1.3.2. pour lequel le taux de tensioactifs doit varier entre 2 et 7 %.

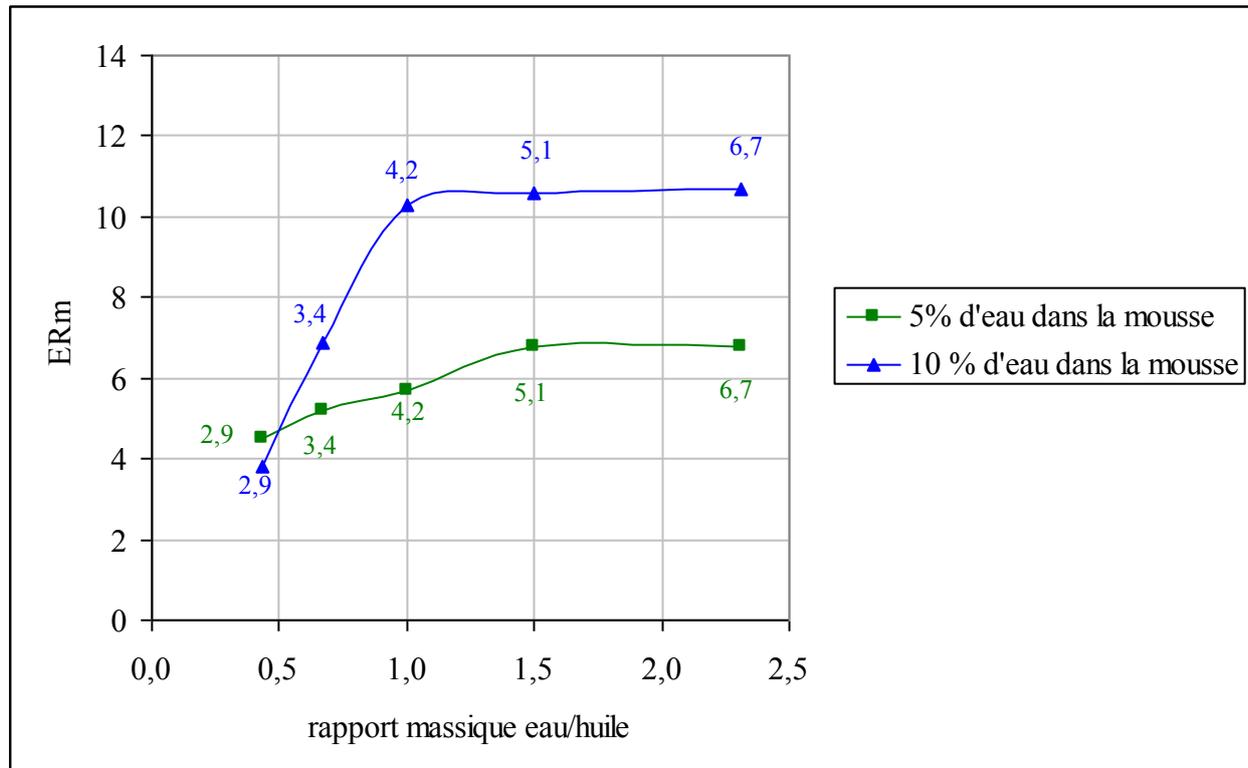


Figure III-13 : Evolution du coefficient d'expansion en fonction du rapport E/H à taux d'eau fixe dans le mélange bitume/émulsion et taux fixe de tensioactifs dans l'émulsion d'huile végétale

Les valeurs rapportées sur les courbes correspondent au rapport massique tensioactif / huile. Ces valeurs sont exprimées en pourcentage.

III.3.1.5.1. Discussion

Les courbes ont, à nouveau, un comportement asymptotique. La valeur du coefficient d'expansion d'une mousse contenant 10 % d'eau, tend vers une valeur voisine de 11 lorsque le rapport E/H est supérieur à 1. Celle d'une mousse contenant 5 % d'eau, tend vers une valeur de 7 lorsque le rapport E/H est supérieur à 1,5. Ces résultats ainsi que ceux obtenus lors de l'étude de l'évolution du coefficient d'expansion en fonction du taux de tensioactifs dans une émulsion E/H = 1 (Figure III-11) sont rapportés à titre de comparaison dans le Tableau III-16.

<i>Pourcentage d'eau dans la mousse</i>	<i>E/H</i>	<i>TA/H</i>	<i>ERm</i>
10 %	1	3	9
	0,43	3	4
	1	6,7	9
	2,3	6,7	11

Tableau III-16 : Comparaison des coefficients d'expansion obtenus suivant la valeur du rapport E/H

On constate à nouveau que les coefficients d'expansion diffèrent selon la valeur de E/H.

Il devient alors nécessaire, pour mieux comprendre le phénomène de moussage dans notre milieu, de comparer l'influence des rapports TA/H sur les coefficients d'expansion d'une mousse. On vient de montrer que le rapport E/H a une influence importante sur le coefficient d'expansion de la mousse de bitume. Ainsi, pour étudier l'influence du rapport TA/H sur ERm, il est nécessaire de nous fixer un rapport E/H. Nous allons donc comparer les valeurs de ERm obtenues à un même rapport E/H lors d'une variation des rapports TA/H. Les valeurs comparées dans le Tableau III-17 sont issues de la Figure III-12 et de la Figure III-13.

<i>Pourcentage d'eau dans la mousse</i>	<i>E/H</i>	<i>TA/H</i>	<i>ERm</i>
10 %	0,67	2,8	6,5
		3,4	6,9
	2,33	9,7	12
		6,7	10,7

Tableau III-17 : Influence du rapport TA/H sur le coefficient d'expansion de la mousse

De l'étude de ce tableau, on constate que le rapport TA/H influe sur la valeur de ERm, pour un rapport E/H constant. Ainsi, le paramètre limitant du système semble être non seulement le rapport E/H, mais également le rapport TA/H. En effet, plus TA/H est élevé, plus la quantité de tensioactifs disponibles pour le moussage du bitume est importante. Au cours du moussage, les tensioactifs nécessaires à la saturation de l'interface huile/eau, restent à cette interface et ne vont pas migrer à l'interface bitume/eau. Il est donc nécessaire pour permettre également un moussage du bitume que les tensioactifs soient en excès par rapport au taux critique de tensioactifs dans l'huile.

Lors de l'augmentation du rapport E/H, la proportion d'huile diminuant dans le milieu, la quantité de tensioactifs nécessaire à la saturation des interfaces huile/eau diminue elle-aussi. Ainsi, à taux de tensioactif constant, l'augmentation du rapport E/H implique une augmentation de la quantité de tensioactifs disponibles pour saturer l'interface eau/bitume. Les paramètres E/H et TA/H sont par conséquent intimement liés.

Ainsi, à chaque valeur de rapport E/H correspond une concentration de tensioactifs optimale pour obtenir un coefficient d'expansion optimal. On a vu que :

- ✓ si E/H est inférieur à 1, seul le moussage de l'huile a lieu, la concentration en tensioactifs est donc le taux critique de tensioactifs nécessaires à un moussage optimal de l'huile,
- ✓ pour un rapport E/H beaucoup plus élevé, notamment supérieur à 2, le taux de tensioactifs tend vers le taux critique de tensioactifs nécessaire à un moussage optimal du bitume seul, puisque plus la quantité d'huile diminue, moins l'huile participera au moussage.

Par ailleurs, en faisant varier le rapport E/H, à taux d'eau constant dans le liant, la quantité d'émulsion ajoutée varie de manière importante. Le moussage peut alors être limité par des transferts énergétiques. Le principe du moussage étant basé sur l'évaporation de l'eau,

si l'énergie thermique fournie par le bitume n'est pas suffisante pour chauffer l'émulsion à 100°C et pour permettre l'évaporation d'une grande quantité d'eau, l'expansion risque fortement d'être limitée. Il est donc nécessaire pour éliminer ce paramètre de travailler à taux d'émulsion constant dans le système.

III.3.2. Formation de mousse à taux constant d'émulsion dans la mousse

III.3.2.1. Résultats

Les deux études, relatives à l'expansion de la mousse en fonction de l'évolution du rapport du TA/H, sont menées en maintenant constante la quantité d'émulsion ajoutée au bitume ainsi que la quantité de tensioactifs introduit dans le liant bitumineux (Figure III-14).

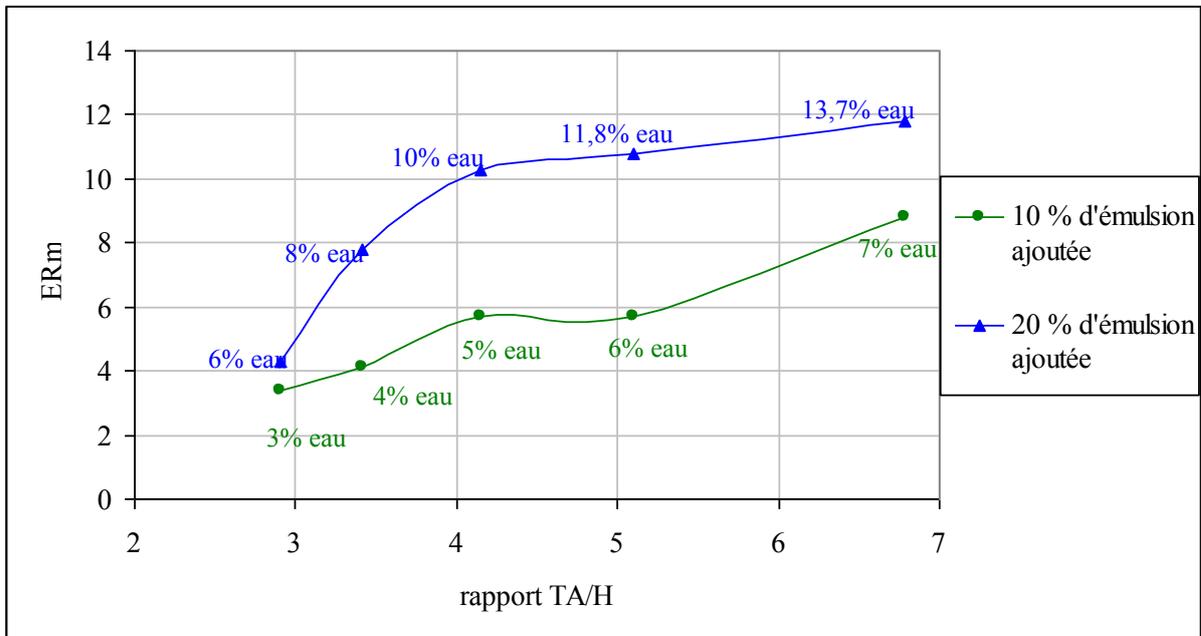


Figure III-14 : Evolution du coefficient d'expansion de la mousse en fonction du rapport tensioactif/huile à taux d'émulsion et de tensioactifs fixe dans le liant bitumineux, rapport exprimé en pourcentage
Les valeurs affichées sur le graphique correspondent à la quantité d'eau présente dans la mousse de bitume.

Deux séries d'essais sont menées pour cette étude :

✓ La première série d'essais consiste à ajouter, au bitume, une quantité d'émulsion équivalente à 20 % du mélange bitume/émulsion. Le tensioactif est introduit à hauteur de 0,5 % dans le liant bitumineux.

✓ La seconde étude consiste, quant à elle, à ajouter, au bitume, une quantité d'émulsion équivalente à 10 % du mélange bitume/émulsion. Le tensioactif est introduit à hauteur de 0,23 % dans le liant bitumineux.

La quantité d'émulsion ajoutée étant constante, la quantité d'eau contenue dans la mousse, varie dans cette étude.

III.3.2.2. Discussion

Les courbes obtenues à partir de l'ajout de 20 % ou de 10 % d'émulsion dans le bitume ne présentent pas les mêmes évolutions. En effet, la courbe obtenue à partir d'un ajout de 20 % d'émulsion dans le bitume a un comportement asymptotique qui tend vers une valeur 12, alors que la courbe obtenue avec un ajout de 10 % d'émulsion dans le bitume présente une augmentation permanente du coefficient d'expansion de la mousse. Pour pouvoir interpréter ces observations, nous allons comparer les résultats obtenus à partir de ces deux courbes pour des mousses contenant 6 % d'eau puis 7 % d'eau. (Tableau III-18).

<i>Quantité d'émulsion dans le bitume</i>	<i>Taux d'eau dans la mousse</i>	<i>E/H</i>	<i>TA/H</i>	<i>ERm</i>
20 %	<i>6 % eau</i>	0,43	2,91	4,3
10 %		2	5,1	5,7
20 %	<i>7 % eau</i>	0,5	3,2	5
10 %		2,33	6,79	8,8

Tableau III-18 : variation du coefficient d'expansion en fonction du rapport TA/H

Il apparaît, dans ce tableau, que, pour les rapports E/H considérés, les coefficients d'expansion des mousses obtenus lors d'un ajout de 20 % d'émulsion sont inférieurs d'une à quatre unités, aux coefficients obtenus lors d'un ajout de 10 % d'émulsion et ceci pour une même quantité d'eau ajoutée.

De plus, lors de l'ajout de 20 % d'émulsion au liant bitumineux, pour des mousses contenant 6 % et 7 % d'eau dans le liant bitumineux, la limitation des coefficients d'expansion ne peut être due à un problème de transfert thermique. En effet, si le problème venait d'une limitation de l'énergie nécessaire à l'augmentation de la température et au changement d'état de l'eau, ce phénomène serait d'autant plus marqué lorsque les mousses

contiennent 8 % et 10 % d'eau. Or ce n'est pas le cas, la courbe de la Figure III-14 montre, en effet, que le coefficient d'expansion continue d'augmenter pour ces pourcentages d'eau.

La limitation du coefficient d'expansion pour des rapports TA/H inférieurs à 4 est bien due, comme nous l'avons vu précédemment, à une trop faible quantité de tensioactifs disponibles pour le bitume.

En ce qui concerne la courbe représentant les variations de ER_m lors de l'ajout de 20 % d'émulsion, lorsque TA/H est supérieur à 4 et le rapport E/H supérieur à 1, toutes les conditions sont réunies, d'après les études précédentes, pour obtenir un moussage optimal. Une augmentation de la quantité d'eau dans le système devrait avoir comme conséquence une augmentation du volume de bulles de gaz et donc une augmentation du volume de mousse créée et du coefficient d'expansion de cette mousse. Or dans le système considéré à TA/H supérieur à 4 et E/H supérieur à 1, une augmentation de la quantité d'eau de 10 % à 13,7 % dans la mousse augmente faiblement le coefficient d'expansion, de 10,3 à 11,8, soit 1,5 unité. La quantité d'eau présente dans le système est donc aussi être un paramètre limitant. Ceci peut être dû à un transfert énergétique trop faible pour permettre l'évaporation de toute l'eau. La quantité d'eau correspondant à un moussage optimal, semble donc être de l'ordre de 10 %, lorsque le bitume est chauffé à 165°C.

III.3.3. Etudes succinctes de l'effet d'autres agents moussants

Le problème des émulsions à base d'oléate de sodium réside essentiellement dans leur faible stabilité. Nous allons tenter, tout d'abord, d'utiliser de nouveaux tensioactifs adaptés au moussage et qui confèrent à l'émulsion une meilleure stabilité. Nous généraliserons ensuite, ce système à l'utilisation d'autres huiles et d'autres bitumes.

III.3.3.1. Modification du tensioactif

III.3.3.1.1. Utilisation d'un mélange de tensioactifs

III.3.3.1.1.1. Choix du composé

Une émulsion directe d'huile végétale est censée être d'autant plus stable que le HLB du tensioactif ou du mélange de tensioactifs est proche du RHLB de l'huile contenue dans

l'émulsion soit 7-8. L'oléate de sodium a un HLB de 18 très éloigné du RHLB de 8 de l'huile de colza. Pour réduire le HLB de ce tensioactif et sachant que le HLB du mélange final est la moyenne pondérée des HLB des tensioactifs présents dans le mélange, il est nécessaire de lui ajouter un tensioactif lipophile de HLB beaucoup plus faible. Le composé choisi est le span 80. Le span 80, monooléate de sorbitan est généralement utilisé pour stabiliser des émulsions d'huile végétale. Son HLB est de 4,7. Ainsi un mélange de tensioactifs contenant 2/7 portion d'oléate de sodium et 5/7 portion de span a un HLB voisin de 8, qui correspond au RHLB de l'huile.

III.3.3.1.1.2. Influence de la composition du mélange sur la stabilité de l'émulsion

La formulation d'une émulsion contenant plusieurs tensioactifs différents est complexe. Quatre paramètres sont à prendre en compte pour l'étude de cette nouvelle formulation :

- ✓ le taux d'oléate de sodium,
- ✓ le taux d'eau,
- ✓ le taux d'huile,
- ✓ le rapport span/oléate de sodium.

Nous allons tester plusieurs émulsions d'un point de vue de leur stabilité et du moussage lors de leur introduction dans un bitume chaud.

La première constatation concerne la stabilité de l'émulsion. Si celle-ci est faible, elle est néanmoins supérieure à celle des émulsions fabriquées avec l'oléate de sodium seul. En effet, ces émulsions peuvent être stables sur une durée excédant 1 heure.

Nous avons choisi d'évaluer l'expansion d'une mousse de bitume créée par ajout d'une émulsion de rapport H/E 50/50 contenant 5 % d'un mélange de tensioactifs span 80/oléate de sodium (1 : 1) (Tableau III-19). Le coefficient d'expansion de la mousse contenant 7 % d'eau atteint la valeur 7,2. Ce coefficient est largement supérieur aux coefficients d'expansion 5,7 obtenus lors de moussage avec l'eau pure.

Emulsion	Rapport eau/huile	1
	Rapport Span80/oléate	1
	Taux de tensioactifs dans l'émulsion	5
Mousse de bitume	Taux d'eau dans la mousse	7,2 %
	Taux d'huile dans le liant	7,7 %
	Taux de tensioactifs dans le bitume	0,43%
	ERm	7,2

Tableau III-19 : Essai préliminaire de moussage de bitume en présence d'une émulsion

Ces résultats, confirmés par d'autres expériences non rapportées ici, montrent que l'utilisation d'un mélange span 80/ oléate de sodium est tout à fait envisageable.

III.3.3.1.2. Tests d'autres tensioactifs

Il nous a semblé intéressant de tester certains tensioactifs dont le HLB est proche de 7-9. Ces tensioactifs sont réputés pour leur pouvoir moussant (Tableau III-1). La lécithine de soja, représentée dans la Figure III-15, qui présente un HLB de 9,5, devrait donc se montrer efficace pour obtenir un moussage important. Toutefois, elle peut être sensible à la température et se dégrader à chaud donc lors de son contact avec le bitume.

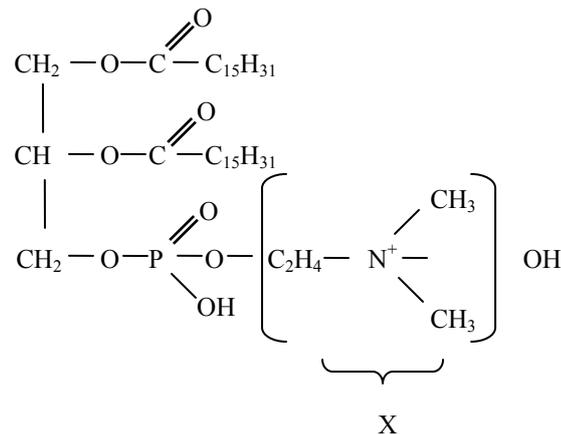


Figure III-15 : Structure de la lécithine de soja

L'observation au microscope, de l'émulsion d'huile de colza et d'eau, stabilisée par la lécithine de soja et colorée au rouge congo, montre une dispersion de gouttelettes transparentes dans une phase continue rouge. L'émulsion est donc directe, elle est de plus particulièrement stable pour des rapports H/E de 60/40 à 10/90. Les stabilités peuvent même atteindre plusieurs jours.

Deux essais de moussage ont été menés avec la lécithine. Les résultats ne sont pas concluants (Tableau III-20).

<i>Emulsion</i>		<i>Mousse de bitume</i>			
<i>Rapport H/E</i>	<i>Taux de lécithine dans l'émulsion</i>	<i>Taux d'eau dans la mousse</i>	<i>Taux d'huile dans le liant</i>	<i>Taux de lécithine dans le bitume</i>	<i>ERm</i>
30/70	7,0 %	13,3 %	6,7%	1,7%	4
47/53	5,0 %	7,2%	7,1%	0,8%	4

Tableau III-20 : Moussage du liant bitumineux en présence d'une émulsion de lécithine de soja

Nous avons choisi de ne pas nous attarder sur ce composé. L'optimisation du moussage avec la lécithine impose une nouvelle étude complète du taux de tensioactif optimal. De plus, il est fortement probable que la lécithine se soit dégradée à cause de la température dès sa mise en contact avec le bitume. Elle ne peut alors jouer son rôle d'agent moussant.

Outre des modifications au niveau des tensioactifs, il est également possible de changer la nature du bitume.

III.3.3.2. Modification des matières premières

Des essais complémentaires menés sur d'autres bitumes, notamment un BmP réticulé au soufre, ainsi qu'avec des huiles de tournesol montrent que le moussage de l'émulsion, est envisageable pour d'autres bitumes ainsi que des huiles différentes (Tableau III-21).

	<i>E/H</i>	<i>Taux eau dans le bitume</i>	<i>Span/oléate</i>	<i>Taux TA dans bitume</i>	<i>ERm</i>
<i>Bitume réticulé au soufre</i>	2,33	11,35%	1,5	0,5	9,2
<i>Bitume 20/30</i>	1,67	9,4 %	1	0,4	8,0
<i>Bitume 20/30 + huile et savon à base de tournesol</i>	1	8,0 %	1,5	0,5	8,1

Tableau III-21 : Moussage à partir de bitume ou d'huiles différents

Cette formation de mousse de bitume est donc adaptable à d'autres bitumes ainsi qu'à d'autres huiles. Par ailleurs, une émulsion à base de span 80 et d'oléate de sodium peut parfaitement être utilisée pour permettre un moussage. Il sera néanmoins nécessaire de

reconduire une nouvelle étude pour proposer une formulation optimisée de l'émulsion en vue d'obtenir un moussage du bitume adapté à une utilisation routière.

III.3.4. Conclusion

Le moussage du bitume par ajout d'une phase aqueuse ou par ajout d'une émulsion est largement favorisé par la présence de l'oléate de sodium. Cependant, en présence d'une émulsion directe d'huile végétale, les paramètres influants sur l'expansion de la mousse sont plus nombreux qu'en présence d'une phase aqueuse seule. Les études effectuées ont montré que trois paramètres essentiels gouvernent le moussage :

- ✓ La quantité d'eau présente dans le liant bitumineux. Sa valeur optimale est d'environ 10 % dans la mousse.
- ✓ Le taux de tensioactif présent dans le système.
- ✓ Le rapport E/H dans l'émulsion.

Suivant la quantité d'huile et de tensioactifs présents dans l'émulsion, le moussage est uniquement dû à l'huile ou est dû conjointement à l'huile et au bitume. Dans ce dernier cas la quantité de tensioactifs doit être optimisée de manière à satisfaire les critères de moussage de l'huile et à celles du bitume.

Si ces critères sont satisfaits, une partie des bulles de vapeur sont dispersées dans une matrice huile entourée par le bitume et l'autre partie de la vapeur est dispersée dans une matrice bitume. L'agitation engendrée par le moussage permet un mélange intime de l'huile et du bitume. Le moussage du liant bitumineux en présence d'une émulsion d'huile ne semble donc pas être homogène.

III.4. Caractéristiques de la mousse de bitume

III.4.1. Microscopie optique

Une mousse obtenue lors du moussage d'une phase aqueuse contenant de l'oléate de sodium à un taux supérieur à 0,2 % dans le bitume a pu être observée au microscope électronique à balayage. La mousse étudiée est décrite dans le Tableau III-22.

<i>Bitume</i>	70/100
<i>Taux d'eau dans le bitume</i>	8,4 %
<i>Taux de tensioactifs dans le bitume</i>	0,7 %
<i>Coefficient d'expansion de la mousse</i>	9,1

Tableau III-22 : Formulation de la mousse étudiée

Cette mousse n'est pas une mousse liquide ou visqueuse même à haute température mais une mousse solide. Elle a acquis une stabilité importante. Contrairement aux mousses contenant une quantité moins importante de tensioactifs mais montrant un coefficient d'expansion plus important, l'expansion est lente, supérieure à 30 s. En tant que mousse solide, elle a pu être observée au microscope électronique à balayage MEB (Figure III-16).

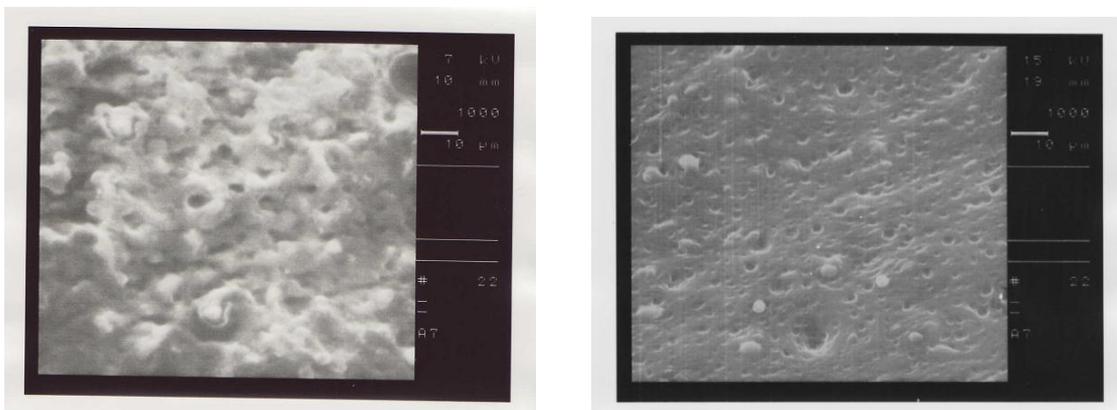


Figure III-16 : Observation de la mousse solide de bitume au MEB grandissement * 1000

Il apparaît, dans cette mousse, des cavités de l'ordre de 1 μm de diamètre, alors qu'un bitume pur présente une surface lisse et brillante.

Il semble donc, qu'après refroidissement à une température inférieure à 100°C, la mousse de bitume se rétracte par liquéfaction de l'eau. Mais les gouttes d'eau liquide restent emprisonnées dans la matrice bitumineuse.

Ainsi lors du réchauffage de cette mousse, à des températures supérieures à 100°C, l'eau emprisonnée dans la matrice bitumineuse, peut à nouveau changer d'état. L'expansion de la mousse reprend, alors, de manière plus faible. Une étude rhéologique est menée sur ce système bitume/eau obtenu lors du refroidissement d'une mousse.

III.4.2. Mesures rhéologiques

La viscosité est mesurée par un rhéomètre dynamique muni d'un plan Peltier. La mesure de la viscosité est suivie sur une plage de températures comprises entre 80 et 120°C puis de 120°C à 80°C. Elle est mesurée par application d'une contrainte. Deux échantillons sont testés : un échantillon de bitume pur et un échantillon de mousse de bitume (Figure III-17).

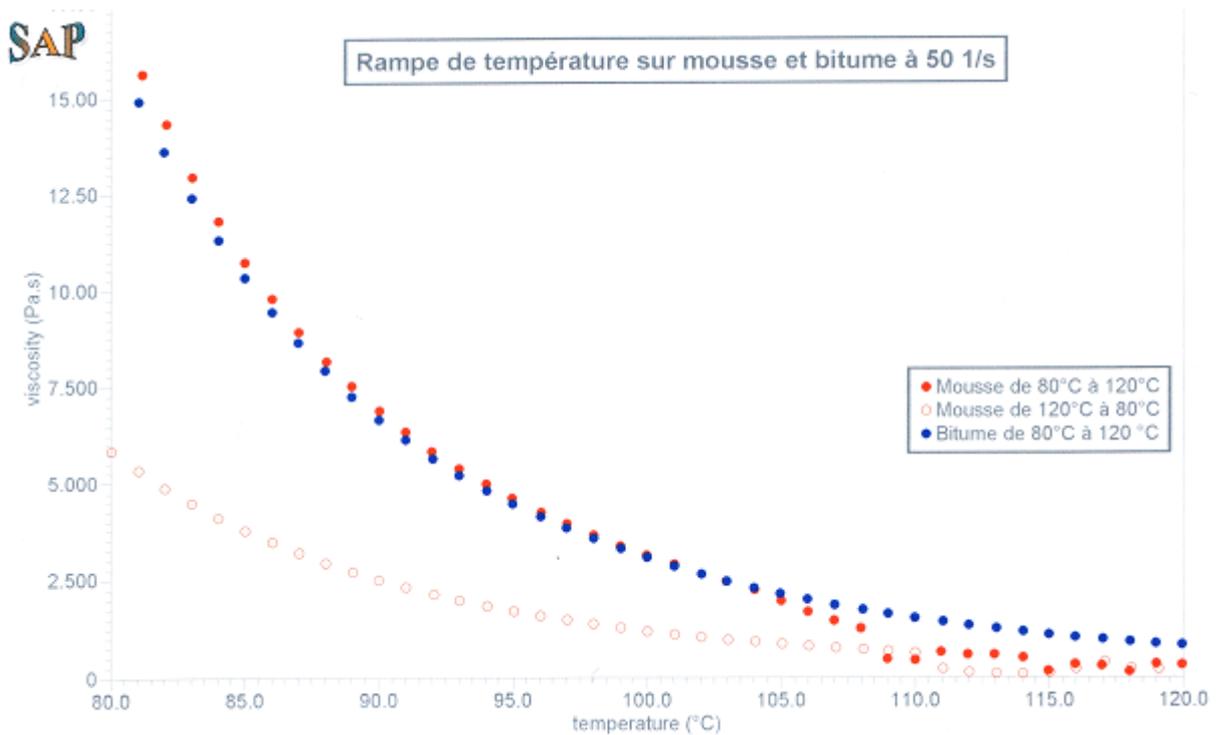


Figure III-17 : Evolution de la viscosité d'un échantillon de bitume et d'un échantillon de mousse, par rapport à l'évolution de la température.

Les deux échantillons, de mousse et de bitume, présentent une évolution similaire de la viscosité pour une augmentation de température de 80 à 109°C. A 109°C, la viscosité de la mousse chute brutalement. L'écart entre la viscosité du bitume et celle de la mousse entre 109°C et 120°C tend à se réduire faiblement. Dans le cas du bitume, la courbe d'évolution de la viscosité du bitume pour une diminution de la température de 120°C à 80°C et celle de

l'évolution de la viscosité du bitume pour une augmentation de la température de 80°C à 120°C sont parfaitement superposables. Ce n'est pas le cas pour la courbe de refroidissement de la mousse. En effet à 80°C, la viscosité de la mousse refroidie est de 6 Pa.s alors qu'elle était supérieure à 15 Pa.s au départ de l'analyse à 80°C.

La chute de viscosité ne correspond pas à la température de vaporisation de l'eau. L'expérience a été menée avec un plan Peltier qui n'est pas chauffé sur le dessus. L'échantillon est chauffé uniquement par le bas, et n'est pas agité. Il est difficile d'avoir un matériau homogène car le bitume a une grande inertie en température. Ainsi, lors du chauffage du système bitumineux, il existe un gradient de température entre le haut et le bas de l'échantillon. La différence de température entre les surfaces supérieures et inférieures de l'échantillon peut atteindre 10°C. Ainsi, il est parfaitement envisageable que, pour obtenir un matériau de température globale de 100°C, température d'expansion de la mousse, il faille chauffer la surface inférieure de l'échantillon à une température de 109°C.

Par ailleurs, il est intéressant de constater que la viscosité de la mousse de bitume à 109°C est largement inférieure à la viscosité du bitume à 120°C. **Il est donc parfaitement envisageable d'utiliser un bitume modifié à l'émulsion d'huile végétale à des températures inférieures à celle d'utilisation d'un bitume classique.** Utilisé lors d'un enrobage, ce nouveau liant permet d'enrober les granulats à plus faible température et de répandre le nouvel enrobé à une température plus faible. Ceci présente deux avantages :

- ✓ Une diminution de la température de chauffage des granulats qui implique une diminution de l'émission de gaz à effet de serre, lors de l'enrobage,
- ✓ Une diminution de la température de répandage sur chantier, qui implique une diminution de l'émission de gaz à effet de serre et de COV.

CONCLUSION

Le moussage du bitume par ajout d'une émulsion d'huile végétale est un phénomène complexe. Tous les constituants présents ont une influence significative. La formulation de l'émulsion adaptée au moussage est tout aussi compliquée :

✓ La première étape consiste en un choix d'un tensioactif adapté. L'oléate de sodium est particulièrement efficace, son pouvoir moussant est important. Il confère à la surface lipophile l'élasticité nécessaire à l'emprisonnement des bulles de vapeur, créant ainsi la mousse de liant bitumineux.

✓ La quantité d'eau doit être suffisante pour permettre une expansion maximale.

✓ Il est également indispensable d'évaluer la quantité de tensioactifs nécessaire à un moussage optimal, de tous ces composés.

Il ne s'agit ici que d'une première approche de la formulation. L'émulsion adéquate dépend du système et doit être validé à partir d'expériences pratiques sur chaque bitume considéré. Des études complémentaires devraient permettre d'affiner l'utilisation du mélange oléate de sodium-span 80, voire de proposer de nouveaux tensioactifs pour parvenir à une émulsion plus stable qui permettrait aussi un bon moussage.

La valeur des coefficients d'expansion est suffisamment importante pour utiliser cette mousse en technique routière notamment à des températures plus faibles que celles des enrobés à chaud traditionnels. Selon les premières mesures de viscosité, des températures d'enrobage de l'ordre de 120°C voire inférieures sont parfaitement envisageables. Ainsi dans le chapitre suivant, ce procédé de moussage à l'émulsion sera appliqué à l'enrobage de granulats et au recyclage de certains granulats d'enrobés.

CHAPITRE 4 :
APPLICATION DES MOUSSES A
L'ENROBAGE ET AU RECYCLAGE

APPLICATION DES MOUSSES A L'ENROBAGE

ET AU RECYCLAGE

La mousse obtenue par ajout d'une émulsion d'huile végétale à un bitume chaud présente une viscosité suffisamment faible pour être utilisable lors de l'enrobage des granulats à une température comprise entre 100 et 120°C.

Ajoutée, via l'émulsion, à un bitume dur, l'huile augmente le grade de ce bitume. Comme elle est employée sans siccatif, elle ne durcit pas à court terme, surtout si l'huile considérée est une huile semi-siccative telle que l'huile de colza. Elle est ainsi utilisée en tant que substitut de la fraction malténique du bitume et fait donc partie intégrante du liant. Elle permet donc d'obtenir, à partir d'un bitume dur, un liant de grade intermédiaire utilisable pour la fabrication d'enrobés routier.

Une source importante de bitume dur se trouve dans les routes vieillies. Les granulats d'enrobé provenant du rabotage de ces routes vieillies sont composés de granulats entourés de liant vieilli, ce dernier présente en général un grade 10/20. Dans le cadre du développement durable, il est intéressant de réutiliser ces granulats d'enrobés en régénérant, si possible, le bitume vieilli.

Nous allons donc nous intéresser dans ce chapitre, tout d'abord, à la mise au point d'un mode opératoire d'enrobage de granulats neufs par un bitume dur associé à une émulsion d'huile végétale. La technique retenue sera appliquée, ensuite, au recyclage d'enrobés vieillies dans le but de régénérer, à une température inférieure à 120°C, le bitume vieilli qui entoure les granulats et fabriquer ainsi un nouvel enrobé, ayant les mêmes propriétés qu'un enrobé neuf.

IV.1. Enrobage

Cette étude de l'enrobage a pour objectif principal de déterminer un mode opératoire permettant d'adapter la mousse de bitume et d'huile, à l'enrobage de granulats neufs.

Dans tout ce chapitre, nous utiliserons comme granulats neufs, des granulats, issus des Sablières des Pyrénées (groupe Malet). Nous avons choisi ces granulats essentiellement pour leur disponibilité. Chaque échantillon prélevé aux Sablières est caractérisé par une analyse granulométrique.

La mousse de bitume que nous utiliserons pour le moussage, est formulée conformément aux spécifications du chapitre 3. Au bitume chauffé à une température supérieure à 160°C, on ajoute une émulsion d'huile de colza stabilisée soit par l'oléate de sodium soit par un mélange oléate de sodium/span 80. Les caractéristiques de l'émulsion sont fixées pour chaque essai, en effet, elles dépendent du liant à fabriquer et du procédé envisagé.

Le terme liant regroupe à nouveau l'ensemble {bitume/huile}. La quantité de liant peut être exprimée de deux manières :

- ✓ En taux externe : il s'agit du rapport de la masse de liant bitumineux par rapport à la masse minérale
- ✓ En taux interne : on s'intéresse alors au rapport de la masse de liant par rapport à la masse de la totalité de l'enrobé (liant bitumineux et fraction minérale).

IV.1.1. Méthodologie d'étude

L'enrobé bitumineux est un mélange contenant 94 à 96 % de granulats et 4 à 6 % de liant. Lors de cette étape d'enrobage par la mousse de liant, plusieurs critères sont à respecter :

- ✓ Le moussage doit être visible et suffisamment important pour permettre l'enrobage de la totalité du squelette granulaire. Ainsi, le volume de mousse créé doit, de préférence, atteindre le volume occupé par la fraction minérale.
- ✓ L'enrobé doit être homogène. On ne doit pas constater de ségrégation au niveau des granulats.
- ✓ L'enrobé doit être suffisamment maniable. Un enrobé trop peu maniable ne permettra pas une mise en oeuvre correcte sur la chaussée.

Aucun essai ne permet d'évaluer la qualité de l'enrobage. Nous nous baserons donc essentiellement sur des observations visuelles pour qualifier l'enrobage et sur des perceptions sensorielles (facilité à mélanger l'enrobé) pour évaluer la maniabilité.

Cependant, la qualité de l'enrobage et la maniabilité à une température de 120°C sont inhérentes à la formation d'une quantité importante de mousse. C'est pourquoi dans un premier essai, nous allons nous intéresser au moussage du liant bitumineux lors du contact avec les granulats.

IV.1.2. Essais préliminaires à partir d'un bitume 70/100

Les notions de maniabilité de l'enrobé et de qualité de l'enrobage ne sont pas abordées, dans cette première étude. Seule la formation de mousse lors l'enrobage du squelette granulaire est étudiée. Cette étude est donc uniquement basée sur des observations visuelles. Les enrobés sont ainsi préparés avec un bitume de grade 70/100 plus aisé à travailler.

IV.1.2.1. Formulation de l'enrobé

Aucun test mécanique n'étant effectué sur ces enrobés, nous avons choisi, de travailler sur une formulation moyenne, non optimisée, d'un Béton Bitumineux Semi-Grenu de granulométrie 0/10 (noté BBSG 0/10) soit :

- ✓ 40 % de granulats de classe 0/2
- ✓ 20 % de granulats de classe 2/6
- ✓ 40 % de granulats de classe 6/10

Le taux de liant externe est fixé à 6 %.

Le liant de l'enrobé est un mélange de bitume et d'huile de colza obtenu par moussage d'un bitume à partir de l'ajout d'une émulsion directe d'huile de colza de rapport H/E 47/53, contenant 4,8 % d'oléate de sodium. La quantité d'émulsion est ajustée de manière à ce que la quantité d'eau ajoutée au bitume atteigne 8 % du liant. Cette formulation du liant est en parfaite adéquation avec les conditions de moussage précisées au chapitre 3. L'émulsion est chauffée à 80°C avant d'être ajoutée au bitume chauffé à 165°C.

IV.1.2.2. Résultats

Plusieurs procédés ont été testés pour suivre la quantité de mousse produite, lors de l'étape d'enrobage. On définit :

✓ *l'enrobage total* comme étant un enrobage au cours duquel la totalité de la fraction granulaire est chauffée à la même température T1. La mousse est formée avant l'enrobage soit par mélange préalable de l'émulsion et du bitume soit par ajout simultané, sur les granulats, de l'émulsion et du bitume de manière à ce que les flux des 2 fluides se rencontrent avant l'entrée en contact avec les granulats,

✓ *l'enrobage séquentiel* comme étant un enrobage dans lequel le squelette granulaire est séparé en deux fractions F1 et F2 chauffées à deux températures T1 et T2 différentes. La fraction F1 est enrobée par l'émulsion. On lui ajoute alors le bitume chauffé à 165°C. Après expansion de la mousse de liant bitumineux, la fraction granulaire F2 est introduite dans ce nouveau mélange.

✓ *le double enrobage séquentiel* comme étant un enrobage dans lequel le squelette granulaire est séparé en deux fractions F1 et F2 chauffées à deux températures T1 et T2 différentes. La fraction F1 est enrobée par l'émulsion. La fraction F2 est enrobée par le bitume. Les fractions F1 et F2 sont alors mélangées.

Les différents essais sont répertoriés dans le Tableau IV-1.

La quantité de mousse produite est évaluée de manière visuelle. Ainsi nous avons pu établir une classification des différents procédés suivant la quantité de mousse produite :

✓ Si le volume de mousse produite recouvre le squelette granulaire, on considère alors que le moussage est bon. C'est le cas des essais 2 et 3.

✓ Si la mousse existe mais son volume n'est pas suffisant pour recouvrir l'intégralité du squelette granulaire, dans ce cas, on considère que le moussage est faible. C'est le cas des essais 4, 5, 6 et 7.

✓ Dans un dernier cas, celui de l'essai 1, aucune mousse n'est formée.

	Mode opératoire	Fraction 1		Fraction 2		Qualité de la mousse
		Type	T1 °C	Type	T2 °C	
1	<i>Enrobage total</i>	100 %	95 °C			pas de mousse
2	<i>Enrobage séquentiel</i>	10 % squelette	95°C	90 % squelette	120°C	bon moussage
3	<i>Enrobage séquentiel</i>	25 % squelette	95 °C	75 % squelette	120 °C	bon moussage
4	<i>Enrobage séquentiel</i>	50 % squelette	95 °C	50 % squelette	120 °C	faible moussage
5	<i>Enrobage séquentiel</i>	classe 6/10 soit 40 % squelette	95 °C	classe 0/6	120°C	faible moussage
6	<i>Double enrobage séquentiel</i>	50 % de la fraction 2/6	95 °C	classe 0/2 et 6/10 et 50 % de la classe 2/6	120°C	faible moussage
7	<i>Double enrobage séquentiel</i>	classe 2/6	95 °C	classe 0/2 et 6/10	120°C	faible moussage

Tableau IV-1 : Bilan du moussage observé lors de différents procédés d'enrobage d'un squelette granulaire avec un liant modifié par une émulsion d'huile de colza

* T1°C : température de la fraction minérale 1

** T2°C : température de la fraction minérale 2

IV.1.2.3. Analyse

Aucune mousse n'est formée dans l'essai 1. Il est donc impossible d'enrober un squelette granulaire chauffé à 95°C par le liant sous forme de mousse. La température de chauffage des granulats est trop faible pour permettre une évaporation de l'eau.

Par ailleurs, il apparaît que, seuls les essais 2 et 3 présentent une expansion importante de la mousse de liant. La technique alors utilisée est une technique d'enrobage séquentiel dans laquelle au plus 25 % du squelette granulaire est chauffé à 95°C. Lorsque la quantité des granulats chauffés à 95 °C excède 40 % (essais 4 et 5), l'expansion de la mousse est largement réduite. Il existe donc une quantité maximale de granulats séchés à 95°C au-delà de

laquelle l'expansion de la mousse de liant est réduite. Au-delà de cette concentration, l'énergie fournie par le bitume (Tableau IV-2) n'est pas suffisante pour permettre :

- ✓ le chauffage des granulats à une température seuil de 100°C,
- ✓ le chauffage de l'émulsion à une température seuil de 100°C,
- ✓ l'évaporation de l'eau contenue dans l'émulsion.

Les données thermodynamiques du Tableau IV-2 montrent bien que la température de chauffage des granulats est un facteur limitant important.

<i>capacité calorifique du bitume</i>	2 090 J/kg/°C
<i>capacité calorifique de l'eau</i>	4 190 J/kg/°C
<i>capacité calorifique des granulats</i>	Environ 900 J/kg/°C
<i>capacité calorifique de l'huile</i>	4 200 J/kg/°C
<i>chaleur la tente de vaporisation de l'eau</i>	2 257 kJ/kg

Tableau IV-2 : Constantes thermodynamiques des constituants du système

Ainsi en considérant le cas d'un enrobage séquentiel dans lequel le bitume est chauffé à 160°C, l'émulsion à 80°C, une partie des granulats à 95°C et l'autre partie à 120°C, il n'est pas envisageable avec une formulation contenant 6 % de liant bitumineux dans l'enrobé, d'évaporer toute l'eau de l'émulsion si la fraction F1 contient plus de 50 % de la fraction minérale. Ce calcul simple a été fait en considérant le système isolé. Au laboratoire routier, il ne l'était pas, ainsi des pertes supplémentaires dues aux échanges inévitables avec le milieu extérieur sont à comptabiliser. Ces calculs montrent donc bien les limites de l'enrobage séquentiel. Il faut, en effet, respecter des contraintes importantes :

- ✓ de température des fractions granulaires,
- ✓ de la quantité de fraction granulaire chauffée à plus faible température.

Les essais de double enrobage séquentiel, essais 6 et 7, ne sont pas concluants. Malgré une faible quantité de granulats chauffés à 95°C, 10 % dans l'essai 6 et 20 % dans l'essai 7, l'expansion de la mousse est très limitée, il semblerait même qu'une émulsion de bitume soit créée plutôt qu'une mousse. L'énergie apportée par le bitume et la fraction F2 des granulats, est trop faible pour permettre l'évaporation de l'eau de la fraction F1. Cette technique de double enrobage n'est pas adaptée à notre système.

Il apparaît dans cette étude préliminaire que la formation de mousse peut parfaitement avoir lieu en présence de granulats neufs chauffés à une température inférieure à 120°C. Cette mousse représente alors un volume suffisamment important pour recouvrir la totalité du squelette granulaire.

Le liant utilisé, dans cette étude préliminaire, était un mélange de 93 % de bitume mou et de 7 % d'huile de colza. La TBA de ce liant est d'environ 33°C d'après les résultats obtenus au chapitre 2. Cette faible consistance du liant favorise largement l'enrobage des granulats à une température inférieure à 120°C. La qualité de l'enrobage n'a donc pas été évaluée dans cette étude. De nouveaux tests sont ainsi menés avec des bitumes plus durs, de grade 10/20 et 20/30, qui, une fois fluxés, acquièrent des grades 35/50 voire 50/70, grades généralement utilisés dans les enrobages à chaud des granulats.

IV.1.3. Essais d'enrobage à partir de bitume 20/30 et 10/20

IV.1.3.1. Résultats

Des essais similaires sont menés à partir de bitume de grade 20/30 et 10/20. La formulation du squelette granulaire et de l'émulsion utilisée sont les mêmes que celles utilisées pour l'étude précédente. Ainsi, le liant de l'enrobé est constitué de 93 % de bitume 10/20 ou 20/30 selon l'essai et de 7 % d'huile de colza. La mousse, quant à elle, contient une quantité d'eau voisine de 8 %. La température bille-anneau d'un bitume 20/30 fluxé par 7 % d'huile de colza est d'environ 45°C, celle d'un 10/20 atteint une valeur d'environ 50°C.

Outre le moussage, on peut désormais évaluer la qualité de l'enrobage, en nous intéressant, essentiellement, à la quantité de granulats non enrobés. On considère qu'il y a ségrégation, lors de l'enrobage, si une partie des granulats conservent leur couleur d'origine. Trois niveaux d'enrobage peuvent alors être différenciés visuellement :

- ✓ Un bon enrobage : une quantité voisine de 100 % des granulats est enrobée. Il n'y a pas de ségrégation, l'enrobé est noir.
- ✓ Un enrobage correct : une quantité supérieure à 80 % des granulats est enrobée. On constate une faible ségrégation.
- ✓ Un mauvais enrobage : une quantité inférieure à 80 % des granulats est enrobée, la ségrégation apparaît importante

Les résultats de cette étude sont reportés dans le Tableau IV-3.

<i>Essai</i>	<i>Mode opératoire</i>	<i>Fraction 1</i>		<i>Fraction 2</i>		<i>Moussage</i>	<i>Enrobage</i>
		<i>Type</i>	<i>T1 °C*</i>	<i>Type</i>	<i>T2 °C**</i>		
<i>1</i>	<i>Enrobage séquentiel</i>	20 %	90°C	80 %	120°C	Bon	Mauvais
<i>2</i>	<i>Enrobage séquentiel</i>	25 %	90°C	75 %	120°C	Bon	Mauvais
<i>3</i>	<i>Enrobage séquentiel</i>	25 %	95 °C	75 %	120°C	Bon	Bon et rapide
<i>4</i>	<i>Enr. Total</i>	100 %	120 °C			Bon	Bon et rapide
<i>5</i>	<i>Enr. Total</i>	100 %	105 °C			Bon	Bon et rapide

Tableau IV-3 : Bilan du moussage observé avec différents procédés d'enrobage d'un squelette granulaire avec un bitume 20/30 modifié par une émulsion d'huile de colza

* T1°C : température de la fraction minérale 1

** T2°C : température de la fraction minérale 2

Lors des essais 1 et 2 menés avec le bitume 20/30, l'enrobage long et difficile, nécessite un malaxage intense. La maniabilité de l'enrobé est donc limitée car la mousse ne joue pas son rôle. Les procédés d'enrobage séquentiel utilisés dans ces 2 essais ne sont pas adaptés à notre système. En revanche, lors de l'essai 3 pour lequel un enrobage séquentiel est aussi appliqué, l'enrobage est amélioré. L'enrobé ne présente pas de ségrégation. La fraction F1 enrobée par l'émulsion est chauffée à une température légèrement supérieure à celle des fractions F1 des essais 1 et 2. Pour obtenir un enrobé correct par un procédé d'enrobage séquentiel, il est donc nécessaire de chauffer, la fraction granulaire enrobée par l'émulsion à une température supérieure à 95°C mais inférieure à 100°C.

Lors des essais 4 et 5, la totalité du squelette est chauffé à la même température, 120°C pour l'essai 4 et 105°C pour l'essai 5. On ne constate alors ni ségrégation ni mauvais moussage.

Pour les essais d'enrobage total, l'enrobage est de bonne qualité alors que la totalité des granulats peut être portée à une température de 105°C (essai 5). Pour l'essai 3, seul 25 % du squelette granulaire est chauffé à 95°C, alors que les 75 % restant sont chauffés à 120°C. Le gain d'énergie est ainsi plus important pour un enrobage total que pour un enrobage séquentiel. Nous travaillerons désormais à partir d'un enrobage total du squelette granulaire.

Des essais d'enrobage total sont menés à partir d'un bitume de classe 10/20 (Tableau IV-4).

<i>Essai</i>	<i>Formation de la mousse</i>	<i>Température des granulats</i>	<i>Moussage</i>	<i>Enrobage</i>
1	<i>Ajout de l'émulsion dans le bitume</i>	120°C	Bon	Bon
2	<i>Mélange bitume/émulsion au batteur électrique</i>	95 °C	Bon	Mauvais
3	<i>Mélange bitume/émulsion au batteur électrique</i>	120 °C	Bon	Correct
4	<i>Mélange des flux d'émulsion et de bitume</i>	100 °C	Bon	Bon

Tableau IV-4 : Bilan du moussage observé avec différents procédés d'enrobage d'un squelette granulaire avec un bitume 10/20 modifié par une émulsion d'huile de colza

La mousse de bitume 10/20 fabriquée dans les essais 2 et 3 est obtenue par battage au batteur mécanique du bitume avec l'émulsion d'huile végétale, celle de l'essai 4 est, quant à elle, obtenue par mélange des flux d'émulsion et de bitume lors de l'ajout des composés sur les granulats. Le moussage, dans les essais 1, 3 et 4, a permis un bon enrobage et la maniabilité de l'enrobé est satisfaisante.

IV.1.3.2. Discussion

Le procédé d'enrobage total de la fraction granulaire par une mousse de bitume/huile ne peut être utilisé à une température de chauffage des granulats inférieure à 100°C.

Le moussage est particulièrement important lorsque la mousse est obtenue par mélange des flux d'émulsion et de bitume avant l'entrée en contact avec les granulats (essai 4 avec le bitume 10/20). Ceci est particulièrement intéressant en vue d'une application industrielle. En effet, la formation de la mousse dans une première étape impliquerait la présence dans la centrale d'enrobage d'une chambre d'expansion de la mousse dans laquelle seraient mélangés bitume et émulsion. La centrale devrait alors être modifiée, alors que dans le cas d'un mélange des flux de matière, seul un tuyau propulsant l'émulsion à la sortie de la conduite d'alimentation en bitume est nécessaire. Ce kit est d'ailleurs proposé par les équipementiers

de centrale d'enrobage. Cette deuxième technique qui implique donc une modification bien moins importante de la centrale, est donc nettement moins onéreuse.

Cette étude montre que notre procédé est parfaitement adaptable à un enrobage total du squelette granulaire chauffé à une température inférieure à 120°C par une mousse de liant obtenue par mélange des flux d'un bitume dur et d'émulsion au niveau du malaxeur. Ces résultats d'un point de vue de l'enrobage et de la maniabilité sont très encourageants. Des tests mécaniques peuvent maintenant être envisagés sur des enrobés de formulation optimisée.

IV.1.4. Etude d'un Béton Bitumineux Semi-Grenu de granulométrie 0/10.

IV.1.4.1. Formulation de l'enrobé de référence

Ces notions d'enrobage acquises, une étude plus approfondie concernant les caractéristiques mécaniques de l'enrobé peut être menée à partir d'une formulation optimisée de béton bitumineux semi grenu. La granulométrie du squelette granulaire est comprise dans l'intervalle 0/10 (BBSG 0/10).

Les bétons bitumineux, divisés en différentes classes, de ultramince à semi-grenu, sont des enrobés riches en bitume, utilisés essentiellement en couche de roulement. Les classes de ce type d'enrobé se différencient par l'épaisseur de la couche qu'ils vont constituer sur la chaussée. Ainsi, un BBSG est appliqué en couche de 6 à 14 cm en moyenne, sur la chaussée.

La formulation proposée par le laboratoire de contrôle Malet est donnée dans le Tableau IV-5. Cette formulation a été mise au point après une étude et une optimisation des propriétés mécaniques de l'enrobé.

Liant	<i>Grade</i>	35/50
	<i>TBA</i>	50,8
	<i>Dosage en liant externe</i>	5,6 %
Granulats	<i>0/2</i>	24 %
	<i>2/6</i>	22 %
	<i>6/10</i>	51,5 %
	<i>filler</i>	2,5 %

Tableau IV-5 : formulation d'un BBSG 0/10

La proportion des différentes classes de granulats ainsi que leur courbe granulométrique permet d'établir la courbe granulométrique de référence de l'enrobé que nous allons préparer.

Nous nous intéresserons, dans un premier temps, uniquement aux résultats donnés par l'essai Duriez, essai mécanique le plus simple à mettre en place. En effet, les essais PCG et d'orniérage nécessitent une quantité plus importante de matériau, ainsi que la mobilisation de moyens matériels plus importants. Les essais Duriez vont nous donner les premiers renseignements pour optimiser notre procédé.

L'essai Duriez permet de mesurer la tenue à l'eau d'un enrobé. Ainsi, on mesure le rapport de la résistance à la compression d'une série d'éprouvettes d'enrobé conservée 7 jours à 18°C, notée R à celle d'une seconde série conservée 7 jours immergée dans l'eau, notée r. La résistance est mesurée par application progressive d'une force sur l'éprouvette. La force croissante appliquée par un piston qui descend à vitesse constante, augmente jusqu'à ce que l'éprouvette rompe. L'éprouvette n'oppose alors plus aucune résistance. La résistance à la compression correspond au rapport de cette force appliquée à la rupture par rapport à la surface de l'éprouvette.

Nous pouvons utiliser les résultats de cet essai Duriez d'une manière différente. En effet, la résistance à la compression d'éprouvettes d'enrobé conservée à l'air traduit la fragilité de cet enrobé. Plus la résistance est forte, moins il est fragile. Cette caractéristique est capitale pour l'enrobé. En effet, si une éprouvette conservée à l'air ne résiste pas à la compression ou résiste faiblement (R inférieure à 10 MPa) il est fortement probable que l'enrobé répandu sur la route résistera faiblement aux différentes contraintes auxquelles il sera soumis une fois répandu : contraintes de trafic, orniérage. Il sera vraisemblablement déformable. Même si cette spécification n'apparaît dans aucune norme, on considère, en général, que **la résistance à la compression d'éprouvettes Duriez conservées à l'air, R, doit être supérieure à 10 MPa.**

IV.1.4.2. Fabrication de l'enrobé

IV.1.4.2.1. Formulation granulométrique

Après une étude granulométrique de chacune des classes granulaires à notre disposition, nous avons pu optimiser la formulation du squelette granulaire (Figure IV-1).

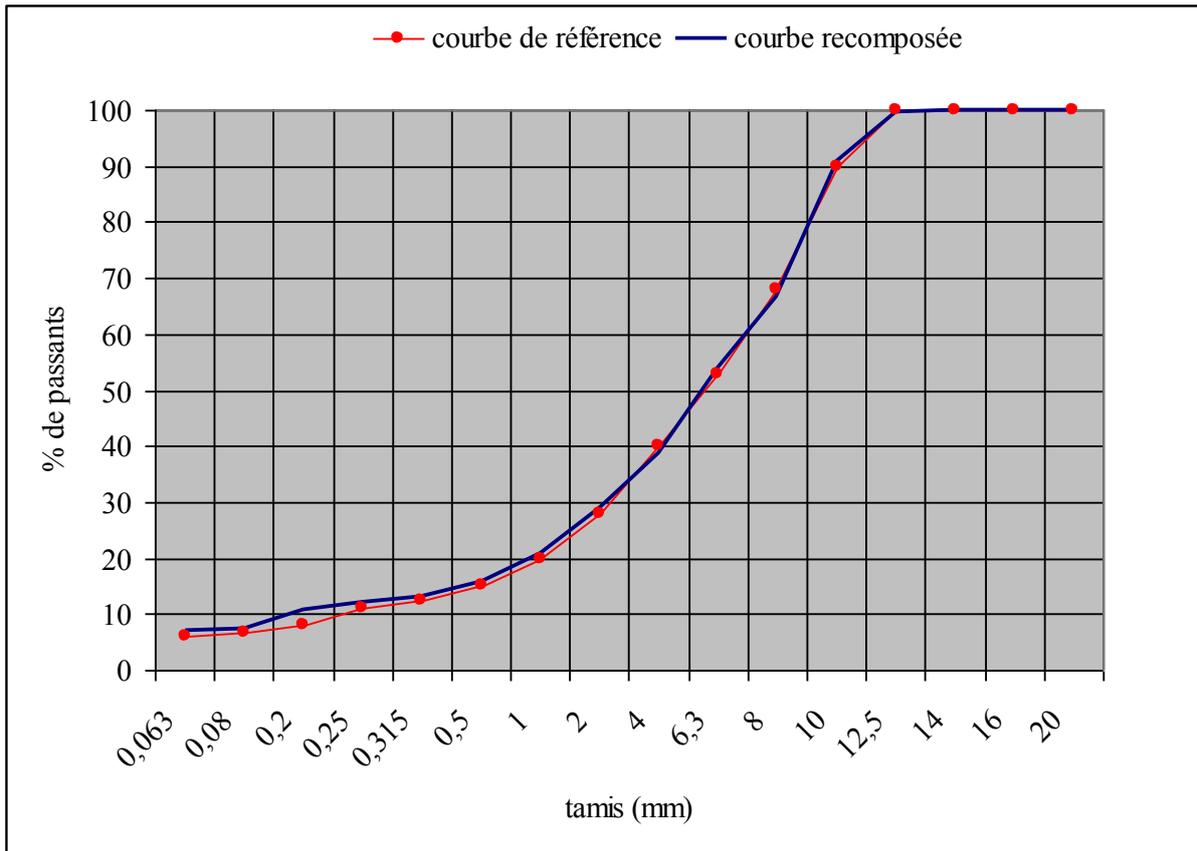


Figure IV-1 : Comparaison de la courbe granulométrique de référence et de la courbe granulométrique formulée à partir de nos granulats

Le formulation du squelette granulaire alors utilisée pour l'enrobé est donnée dans le Tableau IV-6.

<i>Classe granulaire 6/10</i>	43,0 %
<i>Classe granulaire 2/6,13</i>	25,5 %
<i>Classe granulaire 0/2</i>	29,0 %
<i>Filler*</i>	2,5 %
<i>Taux de bitume externe</i>	5,6 %

Tableau IV-6 : Formulation du squelette granulaire

* Le filler est un granulat fin de 0 à 125 μm , essentiellement utilisé comme charge de remplissage pour notamment augmenter la compacité du matériau

IV.1.4.2.2. Formulation du liant

Le liant dans l'enrobé de référence présente un grade 35/50 et une TBA de 52°C. Le liant que nous utilisons dans l'enrobé est composé de bitume de grade 10/20 et de TBA

65,3°C et d'une huile de colza. Pour atteindre les caractéristiques de référence, il est nécessaire de rajouter au bitume une quantité d'huile variant entre 5 et 7,9 %. Le bitume ainsi modifié atteint une TBA de 50 à 55°C (d'après les relations données au paragraphe II.2.2.3.1 page 81).

Contrairement à ce qui a été observé lors des essais préliminaires, nous avons choisi de travailler avec une émulsion de rapport H/E 20/80. Les tests de moussage ont effectivement montré que l'expansion de la mousse est plus importante lorsque la quantité d'huile dans l'émulsion est réduite. Pour des raisons de stabilité, le tensioactif utilisé est un mélange (1 :1) d'oléate de sodium et de span 80, mélange dosé à 4 % dans l'émulsion. On obtient ainsi, pour une fabrication de 8 kg d'enrobés, une formulation présentée dans le Tableau IV-7.

<i>Masse squelette granulaire</i>	7580 g
<i>Masse bitume</i>	390 g
<i>Masse émulsion</i>	161 g
<i>Température de chauffage des granulats</i>	110°C

Tableau IV-7 : Formulation de l'enrobé.

IV.1.4.3. Résultats et analyse

Les quantités réelles des différents constituants utilisés dans cet essai sont détaillées dans le Tableau IV-8.

<i>Masse squelette granulaire</i>	7580 g
<i>Masse bitume</i>	465 g
<i>Masse émulsion</i>	161 g

Tableau IV-8 : Formulation expérimentale de l'enrobé fabriqué

L'ajout de bitume et d'émulsion a lieu simultanément sur les granulats, et de manière suffisamment rapide pour éviter une chute de température au sein de l'enrobé. Il est donc difficile d'ajuster la quantité de bitume versée sur les granulats. Dans notre cas, la quantité de bitume ajouté est trop élevée, le taux de liant est donc largement surévalué : 6,5 % par rapport à la valeur escomptée de 5,6 %. La TBA du liant final est de 52°C, (TBA d'un bitume 35/50). 4 éprouvettes Duriez ont été confectionnées, 2 ont été conservées 7 jours à l'air, deux immergées dans l'eau. Les résultats obtenus ont été comparés avec les résultats de l'enrobé de

référence fabriqué à 160°C avec un bitume de grade 35/50, par le laboratoire routier (Tableau IV-9).

<i>Caractéristiques</i>	<i>Enrobé de référence</i>	<i>Enrobé à la mousse de bitume</i>
<i>R moyen (MPa)</i>	12,2	6,87
<i>r moyen (MPa)</i>	9,8	5,1
<i>r/R</i>	0,8	0,74

Tableau IV-9 : Comportement de l'enrobé de référence et de l'enrobé à la mousse à l'essai Duriez

Les valeurs de résistance à la compression obtenues à partir de l'enrobé à la mousse sont particulièrement faibles. Elles sont non seulement inférieures à celles de l'enrobé de référence mais aussi largement inférieures à 10 MPa, valeur minimale acceptable. La quantité trop importante de bitume peut expliquer, en partie, ce phénomène. En effet, le bitume est un fluide viscoélastique. Ainsi un fort taux de bitume dans l'enrobé implique une déformabilité des éprouvettes et donc une résistance à la compression et une rigidité de l'enrobé plus faibles. Il convient de rappeler qu'il existe un taux optimal de liant pour lequel les propriétés mécaniques de l'enrobé sont optimales. Ce taux est largement dépassé ici. De nouvelles études devraient permettre de maîtriser l'ajout de bitume et d'obtenir ainsi des résultats plus pertinents.

IV.1.5. Conclusion

L'enrobage d'un squelette granulaire à une température inférieure à 120°C, est parfaitement envisageable par utilisation d'une mousse de bitume, formée par ajout au bitume chaud, d'une émulsion d'huile végétale. La mousse est, de préférence, formée par ajout simultané du bitume et de l'émulsion de manière à ce que les deux fluides se mélangent avant l'entrée en contact avec les granulats. Il est nécessaire de mener des études complémentaires pour optimiser parfaitement ce procédé.

Cependant, dans un cadre du développement durable, il est parfaitement envisageable à ce stade de l'étude d'appréhender une nouvelle approche du recyclage en utilisant notre mousse en tant qu'agent régénérant du bitume vieilli entourant les granulats issus d'une route rabotée.

IV.2. Recyclage

Il existe différentes manières de recycler des granulats d'enrobés issus de routes rabotées :

✓ soit le granulats d'enrobé est considéré, dans sa globalité, granulats et bitume vieilli qui l'entoure, comme un nouveau granulats. Le bitume vieilli fait alors parti du squelette granulaire, on ne cherche pas à le régénérer, mais à le recycler en même temps que le granulats.

✓ soit le granulats d'enrobé est considéré comme un granulats entouré de bitume vieilli. On cherche alors à régénérer également le bitume entourant ce granulats. Le bitume vieilli fera partie du liant du nouvel enrobé.

Nous allons essentiellement nous intéresser à ce deuxième type de recyclage afin de :

✓ régénérer le bitume présent sur les granulats grâce à l'introduction d'huile de colza,
✓ procéder à ce recyclage à fort taux de granulats d'enrobés (> 50 %) à des températures réduites grâce à l'intervention de la mousse de bitume.

Nous avons, pour cela, choisi de tester une formulation de grave-bitume puis une formulation de béton bitumineux semi grenu.

Dans toute cette étude de recyclage, le terme granulats d'enrobé défini le granulats ou l'agglomérats de granulats entourés de bitume vieilli, provenant d'une route rabotée.

IV.2.1. Fabrication d'une grave-bitume par recyclage d'enrobés

Une grave-bitume est un enrobé à faible teneur en bitume destiné essentiellement aux couches de fondation d'une chaussée. Dans ce premier exemple, nous avons cherché à recycler une quantité maximale de granulats d'enrobé.

IV.2.1.1. Formulation

IV.2.1.1.1. Squelette minéral

Les granulats d'enrobés étudiés ont différentes origines. Il est nécessaire de conduire une étude complète de ces derniers, à savoir

✓ une étude du liant vieilli entourant les granulats (pénétrabilité, température bille-anneau et proportion de liant vieilli dans l'enrobé raboté),

✓ une étude granulométrique du squelette minéral de l'enrobé.

Dans notre cas, les granulats désenrobés provenant de la route rabotée présentent une granulométrie 0/14. Nous allons donc nous intéresser à la fabrication d'une grave-bitume 0/14 de formulation granulométrique optimisée et contenant, en taux externe, 4,7 % de bitume de grade 35/50.

Nous avons, à partir de l'analyse granulométrique des différentes classes de granulats neufs ainsi que de celle du squelette minéral désenrobé, optimisé la formulation du nouveau squelette (Tableau IV-10) de manière à être en adéquation avec la courbe granulométrique de l'enrobé escompté (Figure IV-2). Un ajout de granulats neufs s'avère nécessaire pour correspondre au mieux à la courbe granulométrique de référence.

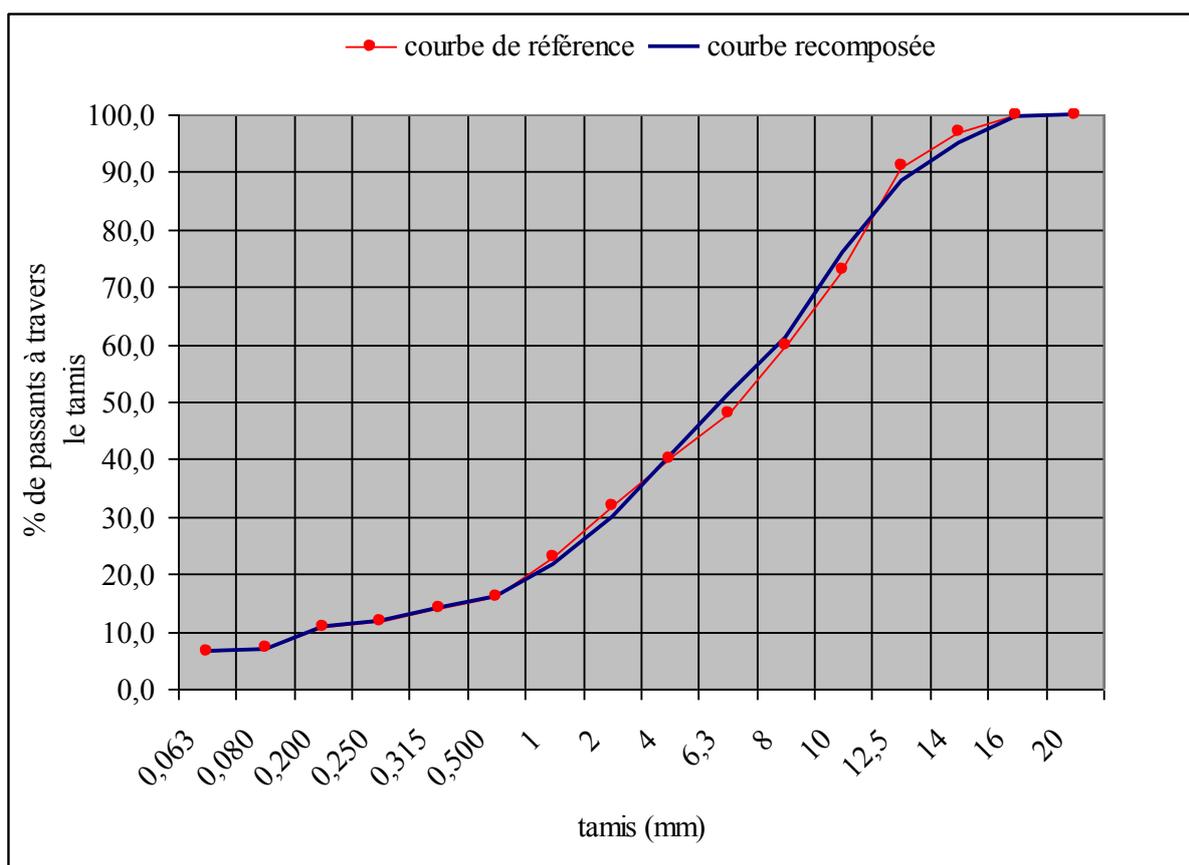


Figure IV-2 : Comparaison de la courbe granulométrique de référence et de la courbe granulométrique formulée pour une grave-bitume 0/14

<i>Granulats d'enrobé</i>	70,0 %
<i>Classe 10/14 de granulats neufs</i>	18,0 %
<i>Classe 6/10 de granulats neufs</i>	12,0 %

Tableau IV-10 : Formulation de la courbe granulométrique

IV.2.1.1.2. Liant

La formulation proposée implique l'enrobage d'un squelette granulaire par 4,7 % d'un bitume 35/50.

Le bitume vieilli représentant, lui aussi, 4,7 % de l'enrobé raboté, a une TBA de 72°C et une pénétrabilité de 10 dmm. Outre le bitume vieilli, le liant utilisé dans la nouvelle grave-bitume contient :

✓ un bitume neuf, de classe 35/50, grade préconisé dans la formulation de l'enrobé. Il permet de combler la lacune de liant dans la grave-bitume à fabriquer. Il doit aussi servir à former la mousse lors de l'ajout de l'émulsion d'huile végétale.

✓ de l'huile de colza. Cette huile est incluse dans l'émulsion. Elle est nécessaire pour diminuer le grade du bitume vieilli. La quantité d'huile de colza est ajustée de manière à ce que la TBA du mélange bitume vieilli/bitume neuf/huile végétale atteigne 52°C, TBA du bitume dans l'essai de référence.

L'émulsion choisie est une émulsion H/E 40/60 contenant 4 % d'un mélange (1 :1) de span 80 et d'oléate de sodium. La composition du liant final est donnée dans le Tableau IV-11.

<i>Liant vieilli</i>	63 %
<i>Bitume neuf</i>	29 %
<i>Huile de colza</i>	8 %

Tableau IV-11 : Composition du liant de l'enrobé

IV.2.1.2. Résultats et analyse

Trois essais ont été menés suivant trois modes opératoires différents (Tableau IV-12).

<i>Caractéristique</i>	<i>Essai 1</i>	<i>Essai 2</i>	<i>Essai 3</i>
<i>Température</i>	120 °C	120 °C	120 °C
<i>Taux de liant externe</i>	5,0 %	5,0 %	5,0 %
<i>TBA du liant</i>	52,2 °C	52,0 °C	52,1 °C
<i>Mode opératoire</i>	Moussage puis ajout de tous les granulats	Moussage puis enrobage des neufs puis ajout des granulats d'enrobés	Moussage puis enrobage des granulats d'enrobés puis ajout des granulats neufs
<i>remarques</i>	Ségrégation des neufs	Pas de ségrégation observée	Ségrégation des neufs

Tableau IV-12 : Recyclage en vue de la fabrication d'une grave-bitume

La couleur des granulats neufs après malaxage des granulats avec le liant bitumineux permet d'évaluer l'efficacité de l'étape d'enrobage. Pour les essais 1 et 3, on observe une ségrégation importante de granulats neufs, lors de l'enrobage. Beaucoup de ces granulats restent gris, leur couleur d'origine. En ce qui concerne l'essai 3, les granulats neufs sont ajoutés après l'enrobage de la fraction à régénérer. Ainsi, une partie importante du liant est déjà mobilisée par la fraction de granulats d'enrobé.

Dans l'essai 2, la première fraction ajoutée à la mousse est la fraction de granulats neufs, présents en faible proportion, 30 % du squelette minéral. Elle est logiquement enrobée par la mousse sans aucune ségrégation. Les granulats d'enrobé sont ensuite ajoutés au mélange préenrobé. Ces derniers sont déjà noirs avant l'enrobage. Ainsi, il n'y a pas de différence de couleurs entre la matière recyclée non enrobée par le liant neuf et la matière recyclée enrobée par le liant neuf. On ne peut donc conclure quant à une éventuelle ségrégation lors de cet essai.

Même si le moussage a lieu, il semble que la teneur en liant neuf soit trop faible pour pouvoir appliquer notre procédé. Une grave-bitume contient un taux réduit de bitume, ainsi la quantité de mousse formée est réduite, l'enrobage est plus compliqué. Il est préférable de

travailler avec des enrobés contenant une quantité plus importante de bitume, comme des bétons bitumineux semi grenus.

IV.2.2. Fabrication d'un BBSG 0/14

IV.2.2.1. Essais préliminaires à partir de granulats neufs

Nous avons choisi, à partir des mêmes granulats d'enrobé, de nous intéresser à une formulation de BBSG 0/14 optimisée par le laboratoire Malet. L'enrobé contient 5,3 % de bitume 35/50.

Un essai préliminaire est mené avec des granulats neufs. L'enrobage du squelette granulaire décrit sur la Figure IV-3, a lieu à 160°C avec un bitume de grade 35/50 chauffé à 160°C. La formulation utilisée est donnée dans le Tableau IV-13.

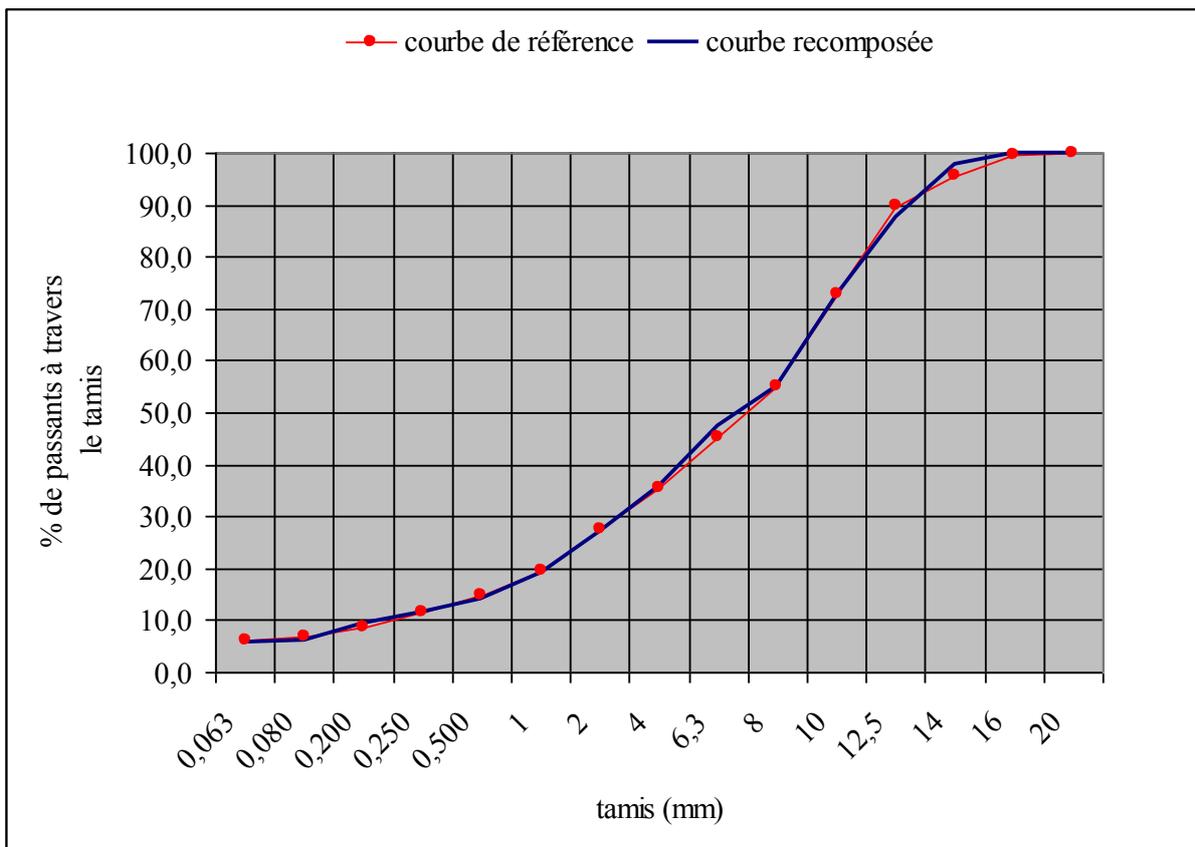


Figure IV-3 : Comparaison de la courbe granulométrique de référence et de la courbe granulométrique formulée pour un BBSG 0/14 contenant des granulats neufs

<i>Classe granulaire 10/14</i>	30,0 %
<i>Classe granulaire 6/10</i>	20,0 %
<i>Classe granulaire 2/6</i>	20,0 %
<i>Classe granulaire 0/2</i>	29,0 %
<i>filler</i>	1,0 %
<i>Taux externe de bitume</i>	5,3 %

Tableau IV-13 : Formulation d'un BBSG 0/14 sans granulats

Cet enrobé est maniable. Deux éprouvettes Duriez sont confectionnées et conservées à l'air 7 jours. La valeur moyenne de la résistance à la compression est alors de 10,35 MPa. Cette mesure sert de référence pour analyser les enrobés contenant de la matière recyclée.

IV.2.2.2. Essais à partir de granulats d'enrobés

Lors de ces études, trois paramètres sont à considérer :

- ✓ la qualité de l'enrobage,
- ✓ la qualité du moussage,
- ✓ la résistance à la compression des enrobés mesurée par l'essai Duriez.

Les proportions de chaque classe granulaire sont optimisées de manière à être en parfaite adéquation avec la courbe granulométrique (Figure IV-3). Le procédé suivi est un procédé d'enrobage total, la mousse est formée, dans la mesure du possible, par ajout simultané d'émulsion et de bitume.

Le liant final est constitué d'un mélange de :

- ✓ bitume SHELL de classe 35/50 et de TBA 53°C,
- ✓ bitume vieilli de TBA 72°C, entourant les granulats d'enrobés,
- ✓ une émulsion directe d'huile de colza et d'eau. Les caractéristiques de cette émulsion, notamment sa teneur en eau feront l'objet d'une étude particulière. Le mélange de tensioactifs (span/oléate 1 :1) représente 4 % de l'émulsion. Nous allons tout d'abord nous intéresser à l'influence de la quantité de matière à recycler dans l'enrobé.

IV.2.2.2.1. Variation du taux de granulats d'enrobés

IV.2.2.2.1.1. Essais à fort taux de granulats recyclés

Pour coller au mieux à la courbe granulométrique (Figure IV-3), nous constatons que le taux maximum de matière minérale issus des granulats d'enrobés utilisables dans le BBSG sélectionné est de 70 %. Le reste du squelette minéral est composé de granulats neufs nécessaires à l'obtention d'une courbe granulométrique proche de la courbe de référence.

Nous allons donc étudier trois enrobés contenant respectivement 70 %, 50 % et 25 % de matière minérale issue des granulats d'enrobés. Les résultats obtenus sont rapportés dans le Tableau IV-14

<i>Caractéristiques</i>		<i>Essai 1</i>	<i>Essai 2</i>	<i>Essai 3</i>
Granulats	<i>Matière minérale recyclée</i>	70 %	50 %	25 %
	<i>10/14</i>	20 %	21 %	27 %
	<i>6/10</i>	10 %	18 %	18 %
	<i>2/6</i>	0	5 %	11 %
	<i>0/2</i>	0	5 %	18 %
	<i>Filler</i>	0	1 %	1 %
Liant	<i>% bitume neuf*</i>	1,6 %	2,6 %	3,9 %
	<i>% liant neuf**</i>	2,0 %	2,9 %	4,0 %
	<i>% liant total***</i>	5,3 %	5,3 %	5,3 %
Emulsion	<i>H/E</i>	40/60	40/60	40/60
	<i>% d'eau dans le bitume neuf</i>	37,9 %	15,3 %	4,9 %
Température	<i>Squelette minéral</i>	120°C		
	<i>Bitume</i>	160°C		
Duriez	<i>R MPa</i>	5,88	5,76	8,37
	<i>r MPa</i>	4,91	4,92	6,67
	<i>r/R</i>	0,83	0,85	0,8

Tableau IV-14 : Composition des différents enrobés testés (variation du taux de granulats)

(*) : pourcentage de bitume 35/50 par rapport aux granulats

(**) : pourcentage de bitume 35/50 et d'huile de colza par rapport aux granulats

(***) : pourcentage de bitume 35/50, d'huile de colza et de bitume vieilli par rapport aux granulats

Pour ces trois essais aucune ségrégation n'est constatée. L'enrobé semble homogène, mais il est peu maniable à la sortie du malaxeur.

Pour les essais à 25 et 50 % de matériaux recyclés, 4 éprouvettes Duriez ont été confectionnées : 2 éprouvettes sont conservées 7 jours à l'air, les 2 autres sont conservées immergées dans l'eau pendant 7 jours. Pour l'essai à 70 % de matériau recyclé, 3 éprouvettes sont conservées à l'air et 3 à l'eau. On retient uniquement les valeurs moyennes des résistances à la compression.

Lors des essais de fabrication d'enrobé contenant 50 % et 70 % de matière recyclée, on constate une forte condensation d'eau au niveau de la partie supérieure du malaxeur. Or, plus la quantité de granulats d'enrobé ajoutés est importante, plus la quantité d'huile nécessaire pour régénérer le bitume vieilli présent dans les granulats d'enrobé sera importante. Le rapport H/E de l'émulsion étant constant, lors de ces trois essais, plus la quantité d'huile à ajouter au bitume vieilli est élevée, plus la quantité d'eau ajoutée dans le milieu est importante.

Par ailleurs, le taux de liant final étant constant dans le nouvel enrobé pour les trois essais, plus le taux de liant vieilli donc d'huile est important, plus le taux de bitume neuf introduit dans le mélange est faible. Ainsi, la quantité d'eau ajoutée dans le bitume neuf est d'autant plus importante que la quantité de granulats d'enrobé introduits dans le nouvel enrobé est élevée. Ceci explique parfaitement la condensation d'eau observée sur la partie supérieure du malaxeur pour les essais 1 et 2 contenant 50 et 70 % de matière recyclée.

Ainsi dans l'essai 1, la quantité d'eau dans le bitume neuf est de 38 %, dans l'essai 2, elle est de 15 %. Lors de l'ajout de l'émulsion sur le squelette granulaire dans ces deux essais, une forte quantité d'eau pourrait être évaporée.

Pour chacun des trois essais, les résistances à la compression, R , d'éprouvettes conservées 7 jours à l'air sont inférieures à 10 MPa. Les enrobés contenant 50 et 70 % de granulats d'enrobés présentent même des résistances à la compression d'éprouvettes conservées à l'air inférieures à 6 MPa. Ces enrobés sont alors très fragiles.

Cette faible résistance à la compression peut être expliquée par le fait que le bitume vieilli n'est pas remobilisé. Ainsi, plus la quantité de granulats d'enrobés est importante dans le nouvel enrobé, plus la quantité d'huile végétale à ajouter sera élevée. Or si, malgré l'huile régénérante ajoutée via l'émulsion, le bitume vieilli n'est pas remobilisé, le liant neuf,

composé de bitume 35/50 et d'huile végétale, est le seul à assurer la cohésion de l'enrobé. Ce liant neuf est équivalent à un bitume 35/50 fluxé :

✓ dans l'essai 1, le liant neuf représente 2 % de l'enrobé, la TBA de ce dernier est de l'ordre de 20°C,

✓ dans l'essai 2, le liant neuf représente 2,9 % de l'enrobé, sa TBA est voisine de 35°C.

Ces taux de liant sont trop faibles pour assurer une cohésion correcte de l'enrobé. En effet, on considère qu'un enrobage de granulats par un liant bitumineux nécessite au moins 4 % de liant bitumineux. L'éprouvette soumise à l'essai Duriez risque fortement d'être friable, elle présente ainsi logiquement une faible résistance à la compression.

De plus, si le bitume vieilli n'est pas remobilisé, le liant neuf équivaut à un bitume de très faible température bille-anneau. Cette température bille-anneau n'évoluera pas puisque l'huile de colza semi-siccative est utilisée sans siccatif. Un bitume de températures bille-anneau, 20°C (essai 1) ou 35°C (essai 2), est trop mou pour conférer à l'enrobé une rigidité suffisante pour envisager une application en technique routière. Ainsi à 18°C, température à laquelle est effectuée l'essai Duriez, le liant, présentant une de ces TBA, est encore très mou. L'enrobé est donc fragile. Ainsi dans les essais 1 et 2, si le bitume vieilli n'est pas remobilisé, l'enrobé est peu cohésif et très fragile.

Ces inconvénients sont moins flagrants dans l'essai 3. Le liant neuf présent à 4 % dans l'enrobé atteint une TBA de 48°C. Le caractère viscoélastique du bitume à 18°C est largement moins prononcé que pour les essais 1 et 2. Ainsi, avec une quantité de liant plus importante, et un liant plus dur, l'enrobé de l'essai 3 est plus cohésif et plus rigide que les enrobés 1 et 2. La résistance à la compression, 8,37 MPa, même si elle reste un peu faible, est effectivement bien meilleure que celles des enrobés 1 et 2.

L'essai 1 a été analysé de manière plus complète par une analyse PCG. La PCG indique l'évolution de la compacité de l'enrobé lors du répandage de cet enrobé sur la route. La compacité se traduit, ici, en terme de pourcentages de vides de l'enrobé.

La norme NF P 98130 concernant le BBSG 0/14, précise que :

✓ à 10 girations, la compacité de l'éprouvette PCG doit être supérieure à 11 %.
L'éprouvette PCG testée présente une compacité de 13,6 %,

✓ à 80 girations, la compacité de l'éprouvette PCG doit être comprise entre 4 et 9 %.
L'éprouvette testée a une compacité de 5,7 %.

En ce qui concerne l'essai Duriez, la même norme impose un rapport r/R supérieur à 0,75. Pour l'essai 1, il est de 0,83.

L'enrobé entre donc parfaitement dans le cadre des spécifications imposées par la norme en ce qui concerne l'essai PCG et l'essai Duriez, pourtant, il n'est pas applicable tel quel :

- ✓ il est trop fragile,
- ✓ sa maniabilité est trop faible aux températures d'application considérées.

Il est donc nécessaire de considérer de nouveaux essais d'enrobés contenant une quantité de granulats d'enrobé réduite.

IV.2.2.2.1.2. Essais à faible taux de granulats recyclés

Nous allons ainsi nous intéresser à des enrobés contenant 10 et 20 % de granulats d'enrobés. Il est nécessaire d'adapter la quantité d'eau à la quantité de matière recyclée présente dans le nouvel enrobé et surtout à la quantité de bitume neuf ajouté. Ainsi, le rapport H/E de l'enrobé sera modifié par rapport aux essais précédents. Les tests à 10 et 20 % de granulats d'enrobés sont effectués avec une émulsion de rapport H/E 20/80 contenant 4 % de tensioactifs. Pour un rapport H/E plus élevé, la quantité d'eau dans le bitume serait trop faible pour permettre un moussage conséquent.

Comme nous venons de le voir, la résistance à la compression est le paramètre du système essentiel à optimiser. Ainsi, dans cette nouvelle étude, nous allons nous intéresser uniquement aux résistances à la compression d'éprouvettes conservées à l'air. Deux éprouvettes Duriez ont donc été confectionnées, pour chaque essai, elles sont conservées 7 jours à l'air. Le bilan de ces deux essais est regroupé dans le Tableau IV-15.

Pour ces deux essais, l'expansion de la mousse est importante et l'enrobé ne présente pas de ségrégation.

Les résistances à la compression d'éprouvettes contenant 10 % de granulats d'enrobés atteignent une valeur moyenne de 9,3 MPa, valeur proche de celle obtenue avec des granulats neufs. Mais il convient de rappeler qu'une utilisation de 10 % de matériau à recycler est largement connue dans le métier.

L'enrobé contenant 20 % de granulats d'enrobé présente une résistance à la compression de 8,1 MPa. Elle est plus faible que celle obtenue avec l'enrobé contenant 10 % de granulats d'enrobé.

<i>Caractéristiques</i>		<i>Essai 4</i>	<i>Essai 5</i>
<i>Granulats</i>	<i>Matière minérale recyclée</i>	20 %	10 %
	<i>10/14</i>	25 %	28 %
	<i>6/10</i>	22 %	19 %
	<i>2/6</i>	13 %	18 %
	<i>0/2</i>	19 %	24 %
	<i>Filler</i>	1 %	1 %
<i>bitume</i>	<i>% bitume neuf</i>	3,9 %	4,6 %
	<i>% liant neuf</i>	4,1 %	4,7 %
	<i>% liant total</i>	5,1 %	5,2 %
<i>Emulsion</i>	<i>H/E</i>	20/80	20/80
	<i>% d'eau dans le bitume neuf</i>	10,5 %	4,8 %
<i>Température</i>	<i>Squelette minéral</i>	120°C	
	<i>Bitume</i>	160°C	
<i>Duriez</i>	<i>R MPa</i>	8,08	9,27

Tableau IV-15 : Composition des enrobés contenant 10 à 20 % de granulats d'enrobés

En comparant tous les essais de variation de quantité de matière à recycler dans l'enrobé, il apparaît que plus la quantité de granulats d'enrobé dans l'enrobé neuf est importante, plus la résistance à la compression des éprouvettes est faible. Il semble effectivement que le problème se situe toujours au niveau du bitume vieilli. Il est nécessaire d'étudier d'autres paramètres tels que la température de chauffage des granulats pour vérifier cette hypothèse.

IV.2.2.2.2. Etude de l'influence de la température

Les essais de variation de la température de chauffage des granulats sont menés à partir du même BBSG 0/14. La fraction minérale recyclée représente 20 % du squelette granulaire de l'enrobé. La formulation de la fraction minérale est la même que celle de l'essai 4 (Tableau IV-15). Le bitume est chauffé à 160°C. Les résultats sont rapportés dans le Tableau IV-16.

<i>Caractéristiques</i>		<i>Essai 4</i>	<i>Essai 6</i>	<i>Essai 7</i>
<i>bitume</i>	<i>% bitume neuf</i>	3,9 %	4,3 %	3,8 %
	<i>% liant neuf</i>	4,1 %	4,5 %	3,9 %
	<i>% liant total</i>	5,1 %	5,4 %	4,9 %
<i>Emulsion</i>	<i>H/E</i>	20/80		
	<i>% d'eau dans le bitume neuf</i>	10,5 %	10,7 %	12,0 %
<i>Température</i>	<i>Squelette minéral</i>	120°C	140°C	160°C
<i>Duriez</i>	<i>R MPa</i>	8,1	8,8	9,6

Tableau IV-16 : Composition des enrobés fabriqués à 120°C, 140°C et 160°C

Malgré un faible taux de bitume neuf et donc de liant final dans l'enrobé 7, les éprouvettes d'enrobés fabriquées à 160°C présentent les meilleures résistances à la compression : 9,6 MPa. Ces résistances sont proches de celles de 10,4 MPa obtenues lors de l'essai de référence fabriqué sans granulat d'enrobé. La température élevée permet, notamment, de ramollir la pellicule de bitume présente sur les granulats d'enrobés. Le mélange bitume vieilli/liant neuf en est facilité. Le liant de l'enrobé deviendrait ainsi le mélange attendu, composé de bitume neuf, de bitume vieilli et d'huile de colza. Ce mélange présente une TBA de 53°C. Il est alors suffisamment dur pour assurer la rigidité de l'enrobé. De plus, présent à raison de 4,9 %, dans l'enrobé, sa concentration est suffisamment importante pour en assurer la cohésion. Les propriétés de résistance à la compression sont ainsi logiquement améliorées.

A 140°C, l'effet est moins marqué, la résistance : 8,8 MPa étant plus faible. Le liant vieilli est peu remobilisé.

On constate que plus la température de fabrication de l'enrobé est élevée, meilleure est la résistance à la compression. La température joue donc un rôle important sur l'enrobage et

notamment sur la remobilisation du bitume vieilli présent sur les granulats d'enrobé, paramètre limitant du recyclage à la mousse.

Cependant, il n'est pas envisageable, en centrale d'enrobage, de chauffer la matière à recycler à si haute température. En effet à 160°C, le bitume vieilli est ramolli et provoque une pollution des installations en centrale. Par ailleurs une telle augmentation de température n'est pas cohérente avec les objectifs de recyclage à température modérée que nous nous sommes fixés. Il est donc nécessaire de travailler sur d'autres paramètres, tels que la quantité d'eau ajoutée au bitume neuf et donc le rapport H/E de l'émulsion.

IV.2.2.2.3. Etude de l'influence de la classe de l'émulsion sur la résistance à la compression

Deux enrobés dont le squelette minéral contient 20 % de matière recyclée sont fabriqués à l'aide de deux émulsions différentes et comparés à l'enrobé de l'essai 4 (Tableau IV-17). Seul le rapport H/E de l'émulsion est modifié : si la quantité d'huile est maintenue constante, la quantité d'eau varie dans l'émulsion.

<i>Caractéristiques</i>		<i>Essai 4</i>	<i>Essai 8</i>	<i>Essai 9</i>
<i>Liant</i>	<i>% bitume neuf</i>	3,9 %	4,3 %	4,2 %
	<i>% liant neuf</i>	4,1 %	4,5 %	4,3 %
	<i>% liant total</i>	5,1 %	5,5 %	5,3 %
<i>Emulsion</i>	<i>H/E</i>	20/80	40/60	60/40
	<i>% d'eau dans le bitume neuf</i>	10,5 %	3,8 %	1,9 %
<i>Température</i>	<i>Squelette minéral</i>	120°C		
<i>Duriez</i>	<i>R MPa</i>	8,1	8,2	9,2

Tableau IV-17 : Composition des enrobés fabriqués à partir de différents rapports H/E dans l'émulsion d'huile végétale

Les enrobés obtenus ne présentent aucune ségrégation. Ils sont de plus assez maniables. Les résistances à la compression sont voisines pour l'essai 4 et l'essai 8, environ 8 MPa. Elles sont plus élevées pour l'essai 9 alors qu'il contient moins d'eau.

Cette évolution peut s'expliquer si l'on considère que la totalité de l'eau n'est pas évaporée lors de l'enrobage. Ainsi, il reste d'autant plus d'eau dans l'enrobé que l'émulsion présentait un rapport H/E faible. L'eau résiduelle va s'évacuer au cours du temps et les propriétés mécaniques de l'enrobé vont évoluer comme c'est le cas pour les enrobés à l'émulsion. La résistance à la compression peut donc éventuellement augmenter avec l'évacuation de l'eau. Les enrobés à la mousse nécessitent, par conséquent, une période de mûrissement supplémentaire.

Ainsi malgré la présence de mousse et d'huile de colza, le bitume vieilli n'est pas remobilisé de façon satisfaisante. Nous allons de ce fait mener une nouvelle étude qui consiste à ajouter de nouveaux produits dans le bitume neuf, afin d'augmenter l'adhésivité et donc la compatibilité des deux bitumes.

IV.2.2.2.4. Ajout de promoteurs d'adhésivité

Les problèmes rencontrés semblent provenir d'un manque d'affinité entre le bitume neuf et le bitume vieilli. Nous avons choisi de travailler à partir de la Polyram L200, et du CECABASE RT92, agents qui favorisent l'enrobage des granulats.

✓ Le Polyram L200, dope d'adhésivité, permet d'augmenter l'adhésivité du bitume sur les granulats. Il est utilisé dans le but d'améliorer l'affinité des deux bitumes.

✓ Le CECABASE RT92, en plus de dopes d'adhésivité, contient des tensioactifs qui facilitent l'enrobage. Ce composé a été détaillé dans le premier chapitre (paragraphe I.2.2.2.2 page 47) comme un agent qui, ajouté au bitume, permet de diminuer la température de fabrication de l'enrobé. Ce produit est utilisé par l'entreprise Malet pour fabriquer sa gamme d'enrobés tièdes. Cet additif est, dans notre cas, utilisé dans le but de stabiliser la mousse de bitume.

Les additifs sont dosés à 4 kg/t dans le rapport au bitume neuf selon les spécifications du fournisseur. Le squelette contient 50 % de matière minérale recyclée. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux de l'essai 2, la formulation du squelette granulaire est la même pour ces trois essais. Les résultats sont rapportés dans le Tableau IV-18.

Utiliser une émulsion de classe 20/80 n'est pas intéressant ici. En effet, la quantité d'eau ajoutée au bitume neuf, serait supérieure à 15 %. Or nous avons montré, dans le chapitre 3, qu'un tel taux d'eau dans le bitume ne permettrait pas d'augmenter le volume de mousse. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de travailler avec une émulsion de rapport H/E : 40/60.

<i>Caractéristiques</i>		<i>Essai 2</i>	<i>Essai 10 Polyram L200</i>	<i>Essai 11 CECABASE</i>
<i>Liant</i>	<i>% bitume neuf</i>	2,6 %	2,6 %	2,6 %
	<i>% liant neuf</i>	2,9 %	3,0 %	3,0 %
	<i>% liant total</i>	5,3 %	5,3 %	5,3 %
<i>Emulsion</i>	<i>H/E</i>	40/60	40/60	40/60
	<i>% d'eau dans le bitume neuf</i>	15,3 %	15,6 %	15,1 %
<i>Température</i>	<i>Squelette minéral</i>	120°C		
<i>Duriez</i>	<i>R (MPa)</i>	5,76	4,62	4,62
	<i>r (MPa)</i>	4,92	4,24	4,03
	<i>r/R</i>	0,85	0,92	0,87

Tableau IV-18 : Composition des enrobés fabriqués à partir de différents additifs

Les enrobés obtenus ne présentent pas de ségrégation, ils sont assez maniables. Mais, les résistances à la compression ne sont pas améliorées par ajout de ces produits. Au contraire, les résistances à la compression des essais 10 et 11 sont même inférieures à celles de l'essai 2, alors que le taux de bitume présent dans l'enrobé est le même pour les trois essais. A taux de liant neuf et TBA égaux, la résistance a diminué d'une unité. L'ajout de tels produits dans le bitume semble même néfaste.

IV.2.2.2.5. Interprétation des résultats

On constate qu'une augmentation du taux de granulats d'enrobés de 10 % à 70 % dans le nouvel enrobé diminue la résistance à la compression de 9,3 MPa à 5,8 MPa (Tableau IV-14 et Tableau IV-15).

Par ailleurs, les différents essais réalisés ont montré que :

✓ une augmentation, de 120°C à 160°C, de la température de séchage des granulats neufs et vieillis augmente la résistance à la compression de 8,1 MPa à 9,6 MPa (Tableau IV-16),

✓ une augmentation de la quantité d'eau dans le bitume de 1,9 % à 10,5 % permet une meilleure expansion de la mousse mais diminue la résistance à la compression de l'enrobé d'une valeur de 1,2 MPa (Tableau IV-17),

✓ un ajout d'un dope d'adhésivité n'a aucun effet positif puisque les résistances à la compression sont alors inférieures à 5 MPa (Tableau IV-18).

Ainsi, le problème essentiel semble venir de la remobilisation du bitume vieilli. En effet, ce bitume de classe 10/20 est très dur. A des températures de 120°C, le bitume 10/20 n'est pas suffisamment fluide pour permettre un mélange homogène avec le bitume neuf.

Un procédé a été mis au point par Mahé de la Villègle⁵⁹. Il concernait un procédé d'enrobage séquentiel :

✓ Dans un premier temps, une partie du squelette granulaire est préenrobé à chaud par un liant bitumineux dur de telle manière qu'après refroidissement l'enrobé ne soit pas cohésif.

✓ Dans un second temps, la seconde partie du squelette minéral est ajoutée et l'enrobage a lieu à froid à l'aide d'une émulsion contenant un liant mou.

Il y a combinaison : enrobage à chaud avec un liant dur et enrobage à froid avec un liant mou. Cette alliance confère au nouvel enrobé des caractéristiques mécaniques renforcées, mais une période de mûrissement est nécessaire comme pour tous les enrobés à l'émulsion. Durant cette période, des interactions fortes doivent se créer à l'interface entre le bitume dur enrobant la première partie des granulats et le bitume mou. Ceci pourrait aussi expliquer l'évolution des propriétés mécaniques observée.

En appliquant cette approche à notre système, il est possible de considérer les granulats d'enrobé comme l'enrobé non cohésif tel que l'a défini Mahé de la Villègle. Dans notre procédé, la deuxième étape consiste en l'ajout d'une fraction granulaire neuve permettant d'améliorer la courbe granulométrique du squelette minéral et d'une mousse de liant mou. L'ajout d'huile de colza au bitume confère au nouveau liant le caractère mou, et la présence de mousse augmente le volume apparent du liant tout comme le fait l'émulsion à 60 % de bitume utilisée par Mahé de la Villègle. Cette mousse confère par ailleurs à l'enrobé une maniabilité suffisante pour permettre l'enrobage à 110°C.

Pour notre part, nous avons évalué la résistance à la compression selon les normes des enrobés à chaud, à 7 jours. Cependant pour d'autres enrobés tels que les grave-émulsions ou celui que décrit Mahé de la Villègle, un délai supplémentaire est nécessaire car le mûrissement de l'enrobé est plus long. La résistance est donc mesurée après 15 jours de conservation à l'air ou à l'eau. Si la différence de viscosité entre le liant neuf et le bitume à

recycler est un obstacle à leur mélange, une période de mûrissement plus longue peut permettre un meilleur mélange des deux liants. Ainsi la période de mûrissement permet :

- ✓ l'évacuation de l'eau résiduelle,
- ✓ le mélange intime des deux bitumes.

Il sera donc intéressant d'effectuer de nouveaux tests après un délai de mûrissement plus long.

CONCLUSION

Deux applications de notre procédé ont été testées dans ce chapitre, la première en enrobage et la seconde en recyclage. Il en ressort que le liant obtenu à partir du moussage dans un bitume d'une émulsion d'huile végétale est parfaitement adapté à l'enrobage d'un squelette granulaire à une température réduite comprise entre 100 et 120°C. L'application de ce type de liant est de plus envisageable en centrale d'enrobage sans grande modification de l'installation.

L'émulsion d'huile doit simplement être injectée à la sortie du bitume. La mousse est créée avant le contact avec les granulats et permet ainsi un meilleur enrobage.

Des études complémentaires doivent maintenant être menées pour améliorer notamment les caractéristiques de l'enrobé obtenu à partir de ce liant.

En ce qui concerne le procédé utilisé pour le recyclage, les enrobés obtenus sont homogènes et assez maniabiles. Des études complémentaires doivent donc être menées de manière à augmenter la résistance à la compression de l'enrobé en considérant notamment un temps de mûrissement plus long, pour permettre une meilleure mise en contact du bitume vieilli et du bitume neuf.

Après avoir mené une étude sur des bitumes fluxés, sur des mousses de bitume, et sur les enrobés bitumineux, il semble intéressant d'étudier désormais le bitume lui-même d'un point de vue composition chimique. Ceci nous permettra de mieux connaître ce milieu extrêmement complexe.

CHAPITRE 5 :
ANALYSE SPECTROSCOPIQUE DU
BITUME

ANALYSE SPECTROSCOPIQUE DU BITUME

Le bitume est un matériau complexe. Sa composition chimique reste mal définie, malgré les progrès faits dans les techniques spectroscopiques.

L'approche analytique prendra d'abord une voie classique par la séparation après la précipitation des asphaltènes, des trois blocs de composants principaux des maltènes que sont les hydrocarbures saturés, les hydrocarbures aromatiques et les résines.

L'analyse spectroscopique, notamment la spectrométrie de masse, peu ou mal pratiquée jusqu'à ce jour, sera ensuite effectuée bloc par bloc.

V.1. Séparation des différents composés du bitume - Analyse SARA

V.1.1. Rappels généraux

L'analyse SARA (saturés, aromatiques, résines, asphaltènes) se déroule en deux étapes :

- ✓ tout d'abord une séparation des asphaltènes et des maltènes,
- ✓ puis une séparation des maltènes en trois familles : hydrocarbures saturés, hydrocarbures aromatiques et résines.

La séparation des asphaltènes et des maltènes est basée sur la différence de solubilité des deux familles dans les solvants de faible poids moléculaire. Ainsi, en présence de n-heptane ou du n-pentane les asphaltènes précipitent dans le solvant, alors que les maltènes restent en solution. Les asphaltènes sont récupérés par simple filtration (Figure I-2 page 11).

La séparation des maltènes par chromatographie est basée sur la différence de polarité des différentes familles : résines, aromatiques et saturés. Les éléments saturés sont apolaires, les résines très polaires. Il est donc possible de les séparer par chromatographie sur gel de silice en utilisant des éluants adéquats. Il est aussi envisageable d'effectuer des séparations par GPC ou HPLC. Ces deux techniques ne seront pas détaillées ici.

Il est important de préciser la méthode utilisée pour une analyse SARA. En effet, les résultats obtenus par analyse d'un même échantillon diffèrent d'une technique à l'autre, notamment les pourcentages relatifs de chaque famille¹⁶¹.

V.1.2. Analyse SARA

V.1.2.1. Récupération des asphaltènes

Deux essais sont réalisés :

- ✓ dans le premier essai, la précipitation a lieu dans le n-heptane,
- ✓ dans le second, elle a lieu dans le n-pentane.

Après lavage par le n-heptane ou le n-pentane, les asphaltènes sont filtrés sur un verre fritté de porosité 5 (la taille des pores est inférieure à 4,5 μm). Le produit est récupéré par dissolution dans le chloroforme. Ce solvant est ensuite évaporé, les asphaltènes sont obtenus sous forme d'une poudre brillante noire (Tableau V-1).

	<i>Précipitation dans le n-heptane</i>	<i>Précipitation dans le n-pentane</i>
<i>Asphaltènes (%)</i>	13 %	25 %
<i>Maltènes (%)</i>	87 %	75 %

Tableau V-1 : Bilan quantitatif de la précipitation des asphaltènes.

V.1.2.2. Séparation des maltènes

Les maltènes sont récupérés dans le n-heptane ou le n-pentane. Une étude préliminaire par CCM du mélange malténique avant chromatographie sur colonne a montré que :

✓ Après élution à l'aide de n-heptane, aucun produit ne semble avoir migré car aucune tâche n'est observée ni en lumière visible ni en éclairage UV à 264 nm et à 365 nm.

✓ L'utilisation du toluène comme éluant permet la migration de certains composés dans la mesure où une tâche marron apparaît au niveau de la ligne de front du solvant. Autour de cette tâche, apparaissent d'autres tâches révélées par irradiation à 365 nm et 264 nm. Une partie du produit n'a pas migré dans ces conditions opératoires et reste accroché à la ligne de base de la plaque.

✓ L'élution finale par un mélange dichlorométhane/méthanol permet la migration de la totalité des maltènes.

La chromatographie sur colonne permet donc la séparation :

- ✓ des composés saturés qui sont élués à l'aide n-heptane ou de n-pentane,
- ✓ des dérivés aromatiques qui migrent ensuite grâce au toluène, le profil chromatographique de cette fraction est présenté sur la Figure V-1,

✓ des résines qui requièrent pour leur part l'utilisation d'un mélange dichlorométhane/méthanol (1 :1) puis de dichlorométhane pur et enfin de méthanol pur.

La séparation d'une quantité voisine de 2 g de maltènes solubilisés dans le n-heptane ou le n-pentane a conduit aux résultats présentés dans le Tableau V-2 et dans le Tableau V-3.

<i>Fraction</i>	<i>Composés</i>	<i>Masse (g)</i>	<i>Eluant</i>	<i>Observations en CCM</i>	<i>caractéristiques</i>
<i>1</i>	Saturés et naphènes	0,28	n-heptane	Tâche violette révélée à 264nm	Huile jaune
<i>2</i>	aromatiques	1,12	toluène	Voir Figure V-1	Huile marron orangé
<i>3</i>	résines	0,43	Méthanol et dichlorométhane	Tout migre sur la plaque CCM	Solide noir

Tableau V-2 : Bilan des analyses CCM des différentes fractions séparées sur gel de silice à partir d'une élution au n-heptane

<i>Fraction</i>	<i>Composés</i>	<i>Masse (g)</i>	<i>Eluant</i>	<i>Observations en CCM</i>	<i>aspect</i>
<i>1</i>	Saturés et naphènes	0,25	n-heptane	Tâche révélée à 264 nm au niveau de la ligne de front	Huile jaune
		0,13		Tâche violette révélée à 264nm	
<i>2</i>	aromatiques	1,30	toluène	Voir Figure V-1	Huile orangé
<i>3</i>	résines	0,5	Méthanol et dichlorométhane	Tout migre sur la plaque CCM	Solide noir

Tableau V-3 : Bilan des analyses CCM des différentes fractions séparées sur gel de silice à partir d'une élution au n-pentane

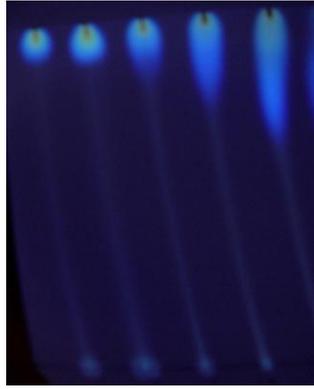


Figure V-1 : Profil chromatographique de la fraction éluée au toluène et révélée à 365 nm

La faible concentration des huiles saturées dans le brut explique l'absence de tâches révélées dans l'étude préliminaire lors de l'élution au n-heptane.

V.1.3. Interprétation des résultats

La composition du bitume suivant le solvant de précipitation choisi est donné dans le Tableau V-4.

	<i>Précipitation au n-heptane</i>	<i>Précipitation au n-pentane</i>
<i>Huiles saturées</i>	11 %	13 %
<i>Huiles aromatiques</i>	56 %	45 %
<i>Résines</i>	20 %	17 %
<i>Asphaltènes</i>	13 %	25 %

Tableau V-4 : Composition du bitume suivant la méthode de précipitation des asphaltènes dans le bitume

On constate que la quantité d'asphaltènes qui précipitent, varie du simple au double d'un solvant de précipitation à l'autre. Plus la chaîne carbonée du solvant utilisé pour la précipitation est longue, moins les asphaltènes précipitent. Ceci correspond parfaitement aux observations faites par Kharrat et coll.¹⁶¹.

On aurait pu penser que les asphaltènes qui n'ont pas précipité dans le n-heptane se retrouveraient après la séparation par chromatographie sur colonne de gel de silice, dans la fraction des résines. En effet, la silice est polaire et retient les composés les plus polaires que sont les résines et les asphaltènes. Or ce n'est pas le cas, puisque la somme des fractions résiniques et asphalténiques obtenues lors de la précipitation et de l'élution à l'heptane représente 33 % de la fraction bitumineuse étudiée, alors que celle obtenue lors de la

précipitation et de l'élution au n-pentane représente 42 % de l'échantillon étudié. Une partie de la fraction résine/asphaltène a donc probablement été éluee avec les composés aromatiques lors de l'utilisation de n-heptane.

Cette hypothèse semble confirmée dans la mesure où, lors d'une élution au n-pentane, la concentration en huiles aromatiques diminue de 11 unités par rapport à une élution au n-heptane.

Comme l'avait déjà souligné Kharrat, les proportions relatives des différentes fractions du bitume dépendent de la méthode de séparation utilisée. Dans notre cas, elles varient selon l'utilisation du n-heptane ou du n-pentane. Ces différentes fractions ont été analysées en infrarouge.

V.2. Analyse infrarouge des différentes fractions

Les analyses en spectroscopie infrarouge des différentes fractions sont présentées dans les Figure V-2 à 5. Les résines et les asphaltènes étant des solides, les analyses ont donc été réalisées en mode transmission. En ce qui concerne les huiles aromatiques et saturées, elles se présentent sous la forme de liquide plus ou moins visqueux, elles ont été analysées ces échantillons en mode ATR (Réflexion Totale Atténuée).

V.2.1. Analyse infrarouge des huiles saturées

L'analyse infrarouge des huiles saturées est visualisée sur la Figure V-2.

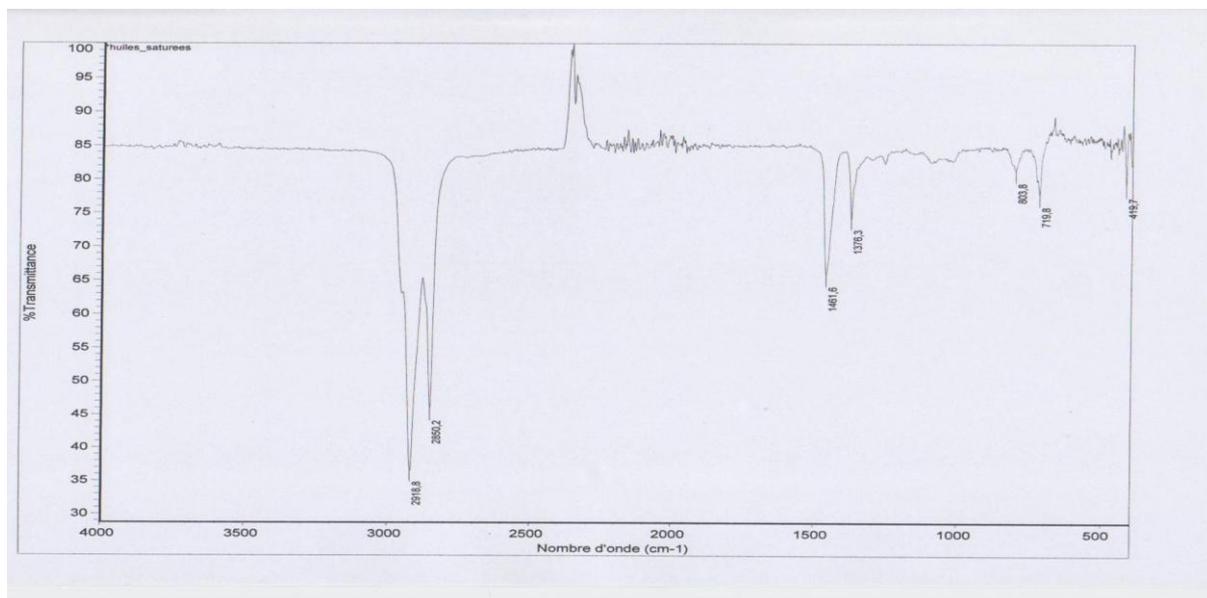


Figure V-2 : Spectre infrarouge de la fraction de plus faible polarité : les huiles saturées élues au n-heptane

Cette figure montre exclusivement des bandes caractérisant les vibrations de la liaison C-H dans CH₃ (2970 cm⁻¹ et 1376,3 cm⁻¹) et CH₂ (2918,8 cm⁻¹, 2850,2 cm⁻¹ et 1461,6 cm⁻¹). Par ailleurs, sur le spectre présenté, il n'apparaît aucune bande caractérisant les fonctions polaires ou un cycle aromatique.

Cette fraction semble contenir uniquement des composés saturés. Cependant, lors de l'analyse CCM, ces composés absorbent faiblement la lumière UV. Il est donc probable que certains composés soient également présents en faible concentration dans ces huiles. La faible

concentration en alcènes associée au faible pouvoir absorbant de ces fonctions en IR, ne permettent pas de conclure de façon certaine à leur présence.

Les deux fractions obtenues par élution au n-pentane présentent un spectre infra-rouge relativement similaire. Cependant on observe en plus, pour la première de ces fractions, une large bande de faible intensité entre 1500 et 1600 cm^{-1} , à cette bande s'ajoutent une bande à 720 et une bande à 803 cm^{-1} . Ces différentes bandes pourraient caractériser. Toutefois aucune bande d'absorption n'a pu être observée au-delà de 3000 cm^{-1} . Ces pics pourraient alors caractériser des doubles liaisons. Cette interprétation serait de plus cohérente avec le mode de séparation utilisé.

Le spectre IR obtenu pour la deuxième fraction éluee au n-pentane est sensiblement le même que celui de la première fraction. Ainsi, la présence d'un produit supplémentaire, dans les fractions éluees au n-pentane peut expliquer la différence de 2 % observée dans la répartition des différentes familles (Tableau V-4).

V.2.2. Analyse infrarouge des huiles aromatiques

L'analyse infrarouge des huiles aromatiques (Figure V-3) présente plus de pics que les huiles saturées précédentes.

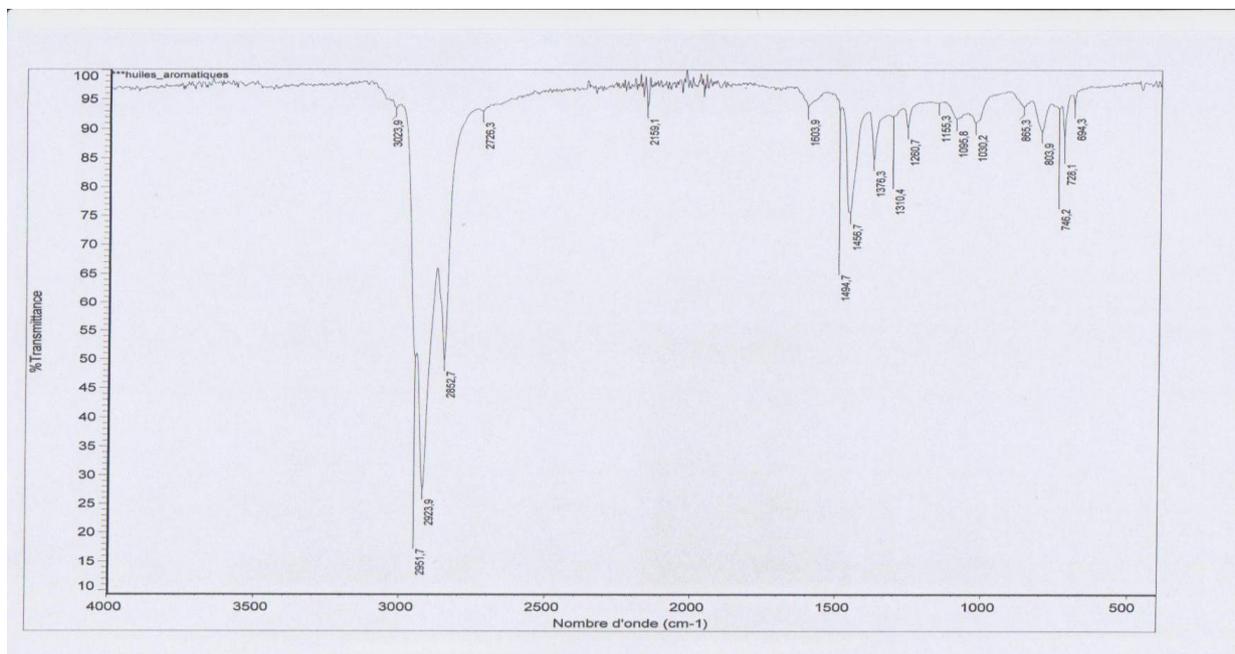


Figure V-3 : Spectre infrarouge de la fraction éluee au toluène : les huiles aromatiques

On peut ainsi identifier sur la Figure V-3 :

✓ 4 pics caractéristiques des vibrations de déformation hors du plan de la liaison C-H dans un composé aromatique: $694,3\text{ cm}^{-1}$, $728,1\text{ cm}^{-1}$, $803,9\text{ cm}^{-1}$, $865,3\text{ cm}^{-1}$. Ces bandes sont de faible intensité,

✓ 1 bande large de vibration de la liaison C-C d'un cycle aromatique : $1603,9\text{ cm}^{-1}$, et une seconde à $1494,7\text{ cm}^{-1}$. Ces bandes ont aussi une faible intensité,

✓ 1 pic à $2951,7\text{ cm}^{-1}$ caractérisant l'élongation asymétrique de la liaison C-H d'un CH_3 ainsi qu'un pic à $1376,3\text{ cm}^{-1}$ caractérisant la déformation dans le plan de la liaison C-H de CH_3 ,

✓ 2 pics l'un à $2852,7\text{ cm}^{-1}$ et l'autre à $2923,9\text{ cm}^{-1}$ caractérisant l'élongation de la liaison C-H d'un CH_2 et un pic à $1456,7\text{ cm}^{-1}$ caractérisant la déformation dans le plan de la liaison CH_2 ,

✓ 1 pic à $3023,9\text{ cm}^{-1}$ caractérisant la vibration C-H dans un cycle aromatique,

✓ aucun pic caractérisant les fonctions polaires n'est présent. En effet, aucun pic n'apparaît entre 3200 et 3500 cm^{-1} .

Les huiles aromatiques semblent donc contenir des chaînes hydrocarbonées saturées et des cycles aromatiques. Ceci est parfaitement cohérent avec l'étude bibliographique qui a montré que pour cette fraction d'huiles aromatiques, 30 % des atomes de carbone sont inclus dans des cycles aromatiques (I.1.1.2.1.). Les spectres obtenus après élution au n-pentane sont sensiblement les mêmes.

V.2.3. Analyse infrarouge des résines

Les résines sont des solides marrons noirs. Elles ont été analysées en mode transmission (Figure V-4).

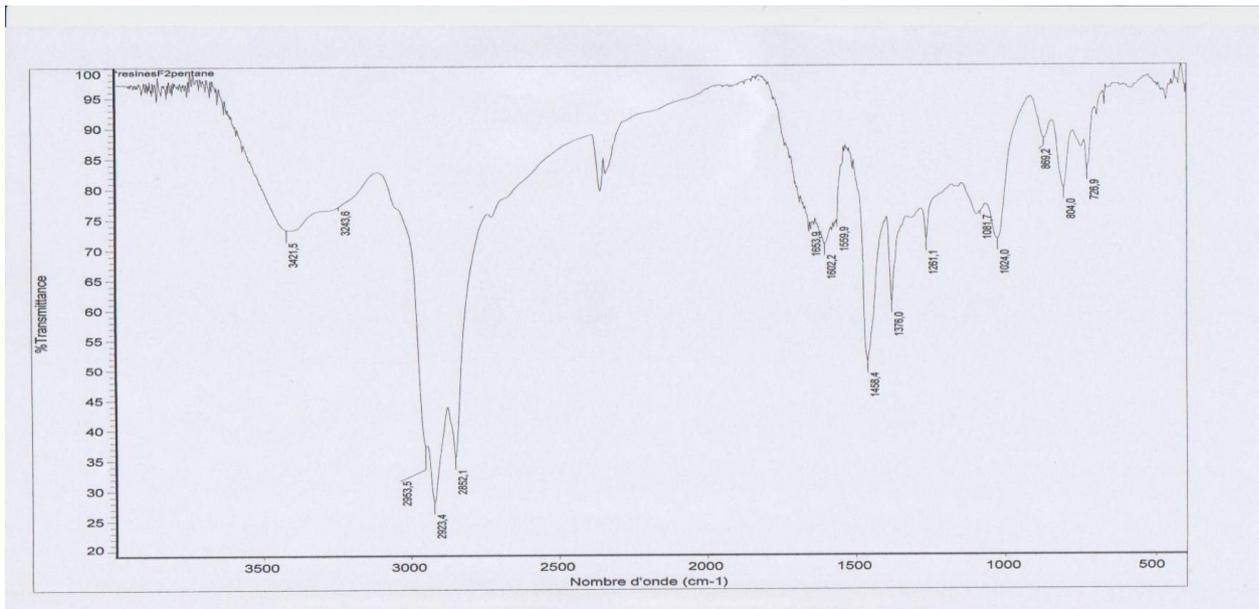


Figure V-4 : Spectre infrarouge de la fraction éluée au méthanol/dichlorométhane : les résines polaires

Il en résulte de cette analyse infrarouge:

- ✓ 3 pics caractéristiques des vibrations de déformation hors du plan de la liaison C-H dans un composé aromatique, ces pics apparaissent à des longueurs d'onde de 726,9, 804,0 et 869,2 cm^{-1} .
- ✓ Plusieurs pics entre 1375 et 1600 cm^{-1} difficilement séparables. Ils caractérisent la vibration de la liaison C=C dans un cycle aromatique. Ces vibrations sont assez importantes.
- ✓ 1 pic à 2852,1 cm^{-1} et un pic à 2923,4 cm^{-1} caractérisant l'élongation de la liaison C-H d'un CH_2 et un pic à 2953,5 cm^{-1} caractérisant l'élongation asymétrique de la liaison C-H d'un CH_3 et deux pics à 1458,3 et 1376,0 cm^{-1} caractérisant la déformation dans le plan de la liaison C-H d'un CH_2 .
- ✓ 1 pic large à 3421,5 cm^{-1} caractérisant les liaisons polaires OH

Ainsi les résines contiennent des composés polaires, des chaînes hydrocarbonées saturées et de cycles aromatiques. Les bandes caractérisant les fonctions saturées semblent être plus intenses que les bandes correspondant aux cycles aromatiques. Les fractions des résines traitées au n-pentane présentent un spectre infrarouge sensiblement identique.

V.2.4. Analyse infrarouge des asphaltènes

Les asphaltènes conduisent aux résultats observés dans la Figure V-5.

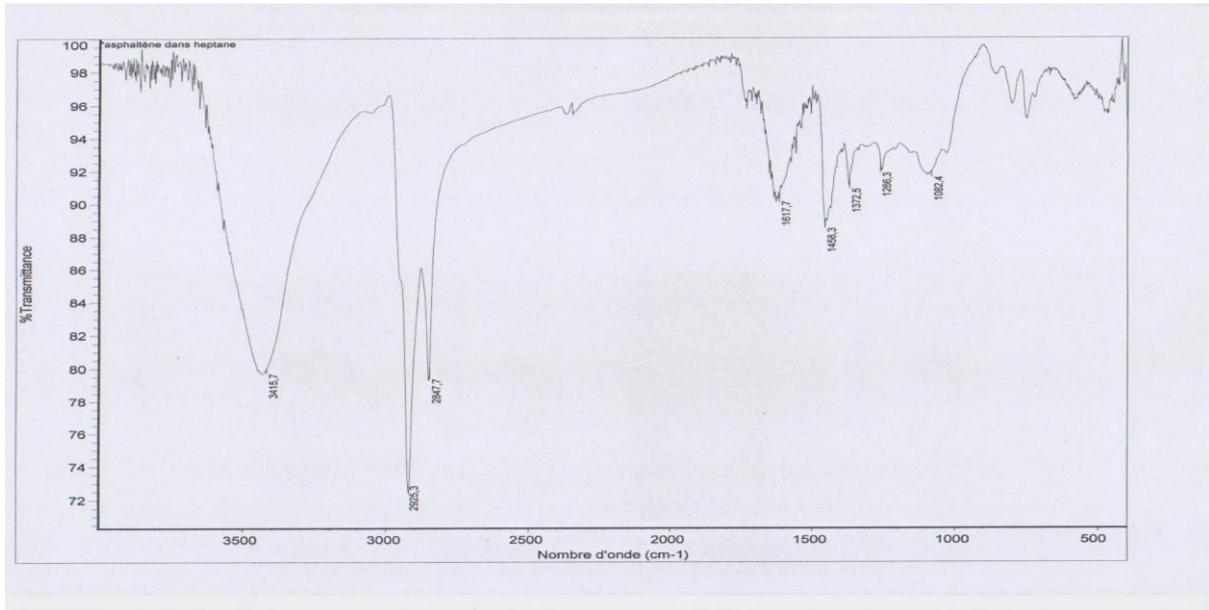


Figure V-5 : Spectre infrarouge des asphaltènes

L'analyse infrarouge montre ainsi :

✓ 4 pics caractéristiques des vibrations de déformation hors du plan de la liaison C-H dans un composé aromatique entre 700 et 1000 cm^{-1} . Mais ces pics sont de très faible intensité,

✓ Plusieurs pics entre 1380 et 1620 cm^{-1} difficilement séparables. Ils pourraient caractériser la vibration de la liaison C=C dans un cycle aromatique. Ces bandes sont assez importantes,

✓ 1 pic à 2847,7 cm^{-1} et un pic à 2925,3 cm^{-1} caractérisant l'élongation de la liaison C-H d'un CH_2 ,

✓ 1 pic large à 3415,7 cm^{-1} caractérisant les fonctions polaires OH.

Il convient également de préciser que les spectres obtenus à partir des asphaltènes précipités dans le n-pentane sont sensiblement identiques à ceux obtenus pour les asphaltènes précipités à l'aide de n-heptane.

Les pics correspondant aux vibrations C=C dans un cycle aromatique sont plus intenses que les pics correspondant aux vibrations C-H dans un cycle aromatique. Ces derniers sont difficilement détectables comme le pic à 3000 cm^{-1} caractéristique de l'élongation de la liaison C-H d'une fonction C-H aromatique. Ceci peut parfaitement s'expliquer si l'on considère que les cycles aromatiques dans les asphaltènes sont fortement condensés. Dans ce cas, la quantité de fonction C-H est bien inférieure à la quantité de fonctions C=C. Ceci est

parfaitement cohérent avec la composition chimique des asphaltènes proposée en I.1.1.2.1. En effet, le rapport atomique entre les atomes de carbone et les atomes d'hydrogène était de 1,1 et 90 % des atomes d'hydrogène étaient portés par des atomes de carbone saturés. Ces affirmations correspondent parfaitement aux spectres obtenus par spectroscopie infrarouge.

Par ailleurs, cette analyse confirme que la méthode utilisée est parfaitement adaptée à la séparation d'une part des asphaltènes et des maltènes et d'autre part des maltènes en 3 familles :

- ✓ les huiles saturées qui ne contiennent ni fonction polaire ni fonction aromatique,
- ✓ les huiles aromatiques qui ne contiennent pas de fonction polaire,
- ✓ les résines qui contiennent quant à elle des fonctions polaires et aromatiques.

Les analyses sont parfaitement cohérentes avec les observations faites par irradiation des différentes fractions en UV (365 nm et 264 nm).

D'autres analyses devraient permettre de décrire de manière plus complète ces différentes fractions. En effet, si ces analyses valident notre méthode de séparation, elles n'expliquent pas pour autant les différences observées entre la répartition des différentes familles dans un même échantillon en fonction du solvant utilisé pour la précipitation des asphaltènes et l'élution des huiles. C'est pourquoi ces fractions seront analysées en spectrométrie de masse.

V.3. Analyse en spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une méthode parfaitement adaptée à la détermination de structures moléculaires complexes, telles, par exemple, que nos différentes fractions malténiques et asphalténiques issues du bitume, même si elle ne fut pas à notre connaissance sérieusement appliquée à ce jour.

Dans un premier temps, la technique utilisée est la photoionisation chimique à pression atmosphérique (APPI-TOF-MS). Il s'agit d'une méthode d'ionisation douce. Par cette méthode, les molécules sont faiblement fragmentées, ainsi, les dégradations généralement observées en ionisation traditionnelle sont réduites. Cette première méthode, parfaitement adaptée à l'analyse de mélange de molécules, permet de déterminer la répartition des masses molaires des molécules présentes dans l'échantillon analysé. Appliquée à chacune des 4 familles du bitume, cette technique permet de déterminer les masses des molécules prépondérantes.

La seconde technique dite spectroscopie de masse tandem (MS/MS) utilise deux spectromètres de masse en série. Elle est parfaitement adaptée à l'identification de molécules complexes. En effet, le premier spectromètre de masse permet de filtrer les molécules suivant leur masse et ne permet le passage dans la cellule de collision que d'une molécule ou plusieurs dans le cas de molécules isobariques. Après le passage dans la chambre de collision qui permet une fragmentation plus importante de la molécule, les différents fragments sont analysés par le deuxième spectromètre de masse. Nous avons ainsi analysé les différentes fractions obtenues précédemment à partir de ces deux techniques.

V.3.1. Analyse des huiles saturées

L'analyse APPI (Figure V-7) a mis en évidence que les molécules de masse 287 g/mol et 418 g/mol, sont prépondérantes dans le mélange constituant les huiles saturées. A partir des spectres obtenus par la technique MS/MS, les structures de ces 2 molécules ont pu être identifiées (Tableau V-5). Par ailleurs, les structures des molécules de masse 360 g/mol et 408 g/mol, nous ont semblé intéressantes. Elles sont, par conséquent, aussi répertoriées dans ce tableau.

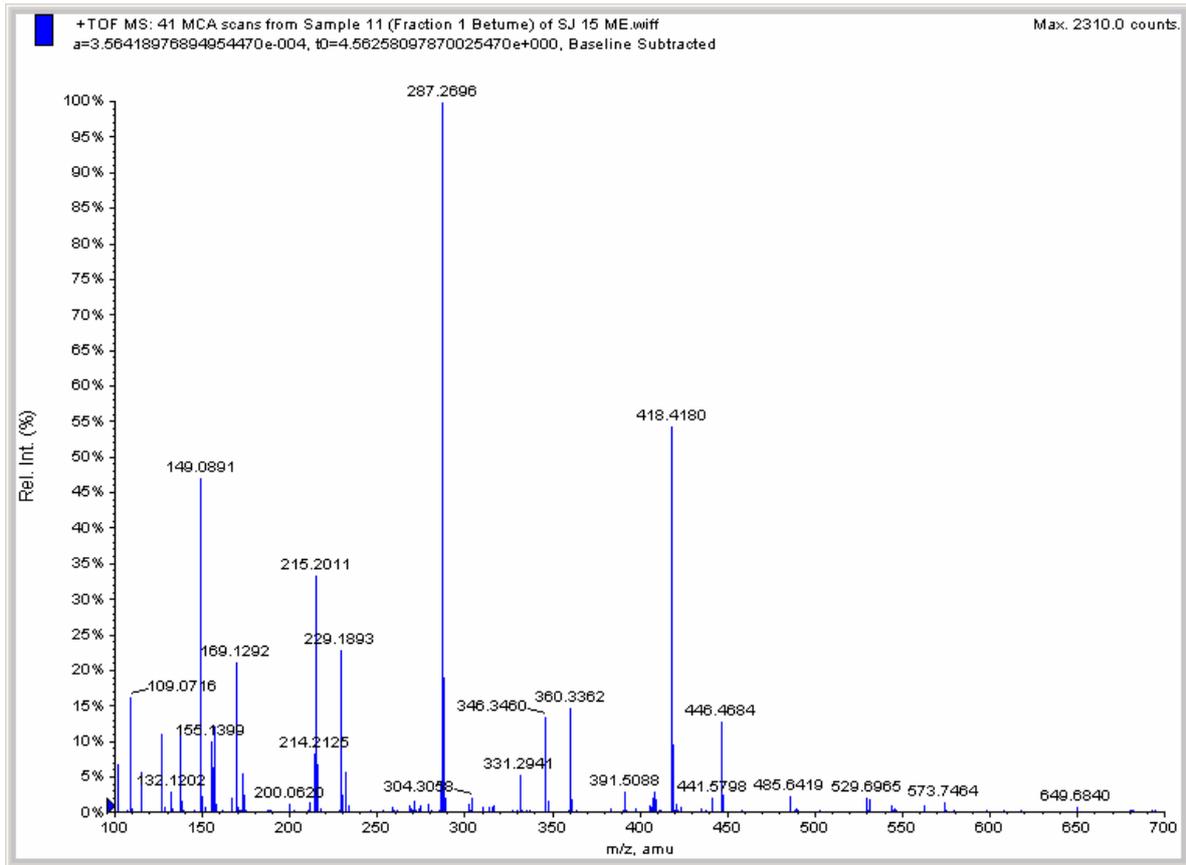


Figure V-6 : Spectre de masse de huiles saturées par la technique APPI

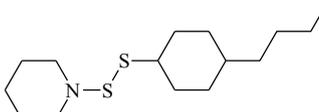
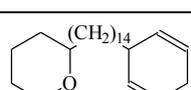
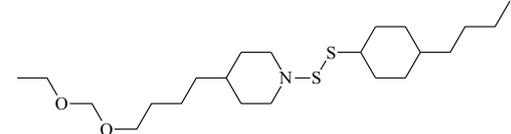
Structure identifiée de la molécule	Formule brute	m/z*
	$C_{15}H_{29}NS_2$	287,2623
	$C_{25}H_{44}O$	360,3389
$CH_3-(CH_2)_{27}-CH_3$	$C_{29}H_{60}$	408,6199
	$C_{22}H_{43}NO_2S_2$	418,4142

Tableau V-5 : Identification des molécules prépondérantes de la fraction 1 : huiles saturées

*m/z représente le rapport entre la masse moléculaire de la molécule et la charge portée par la molécule ionisée

Les quatre molécules principales ne présentent pas d'aromaticité et leur masse molaire moyenne est de l'ordre de 300 à 400 g/mol.

La molécule à 360 g/mol présente des insaturations, ce qui explique pourquoi cette première fraction absorbait le rayonnement ultraviolet. Ainsi, les huiles que l'on nomme « saturées » contiennent des insaturations.

V.3.2. Analyse des huiles aromatiques

Le spectre de masse de la fraction 2, obtenu par la technique APPI montre que la masse moyenne des molécules de la fraction 2 est comprise entre 400 et 500 g/mol (Figure V-7). Ce spectre met aussi en évidence le nombre important de molécules composant la fraction des huiles aromatiques.

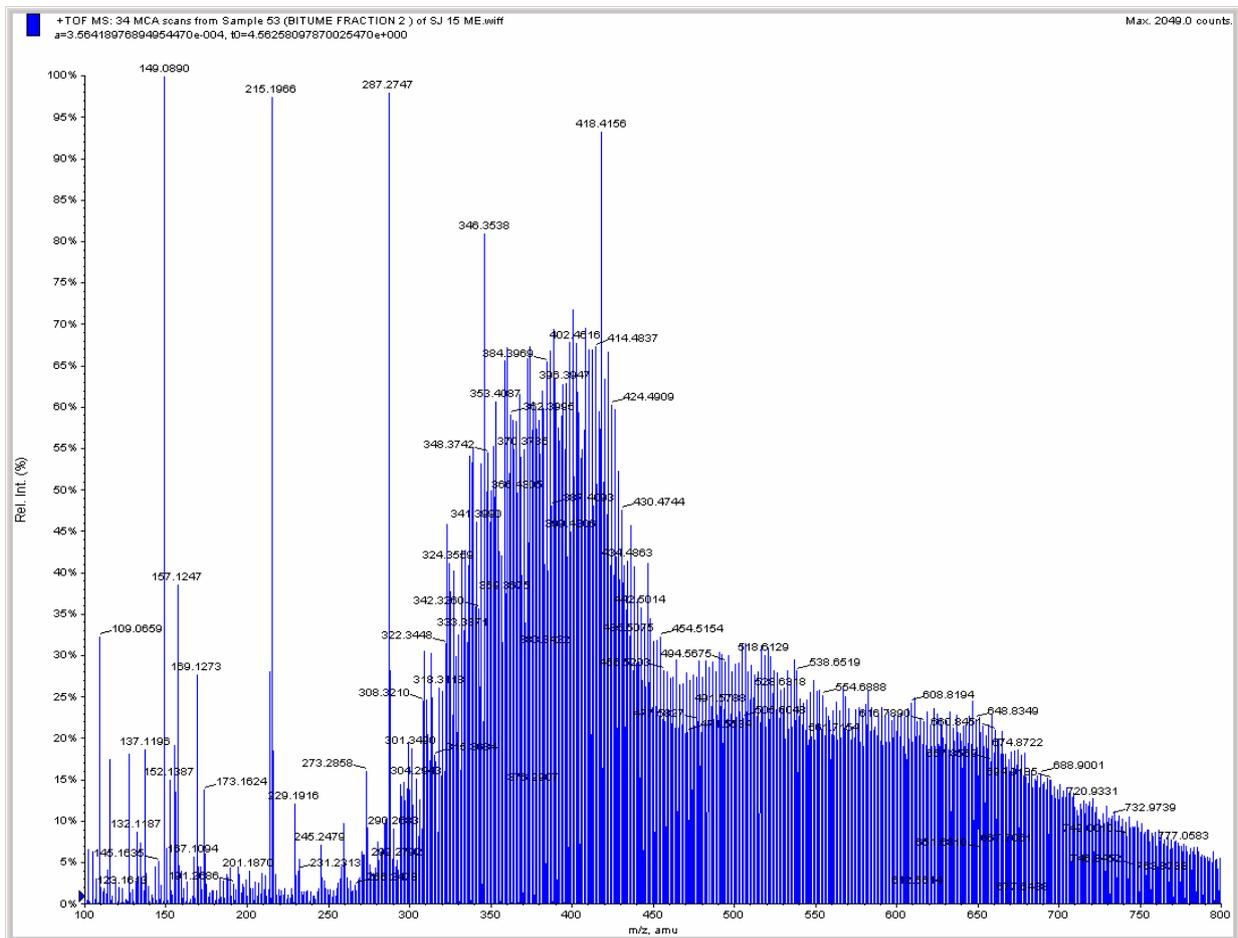


Figure V-7 : Spectre de masse des huiles aromatiques obtenu par la technique APPI.

A partir de ce spectre, nous avons choisi d'étudier par la technique MS/MS les molécules prépondérantes, de masse 215 g/mol, 287 g/mol, 346 g/mol et 418 g/mol (Tableau V-6).

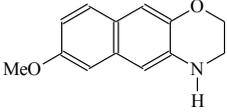
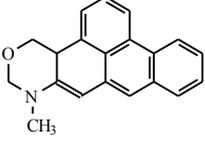
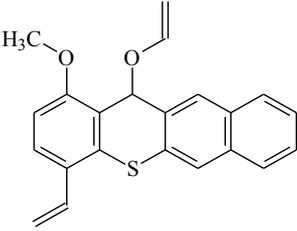
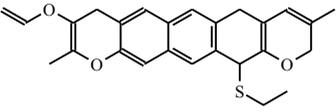
<i>Structure identifiée de la molécule</i>	<i>Formule brute</i>	<i>m/z*</i>
	C ₁₃ H ₁₃ O ₂ N Non détaillée	215,1915
	C ₂₀ H ₁₇ ON	287,3025
	C ₂₂ H ₁₈ O ₂ S Non détaillée	346,3562
	C ₂₆ H ₂₆ O ₃ S	418,4983

Tableau V-6 : Identification des molécules prépondérantes de la fraction 2 : huiles aromatiques

D'après les résultats obtenus en MS/MS, le caractère aromatique des molécules est fortement prononcé. Les molécules proposées ne contiennent pas de chaînes aliphatiques. Chaque molécule contient des hétéroatomes.

V.3.3. Analyse des résines

L'analyse APPI menée sur des masses molaires comprises entre 0 et 1000 g/mol a mis en évidence que les molécules de masse 287 g/mol, 346 g/mol, 391 g/mol, 418 g/mol et 515 g/mol sont prépondérantes dans les résines (Figure V-7).

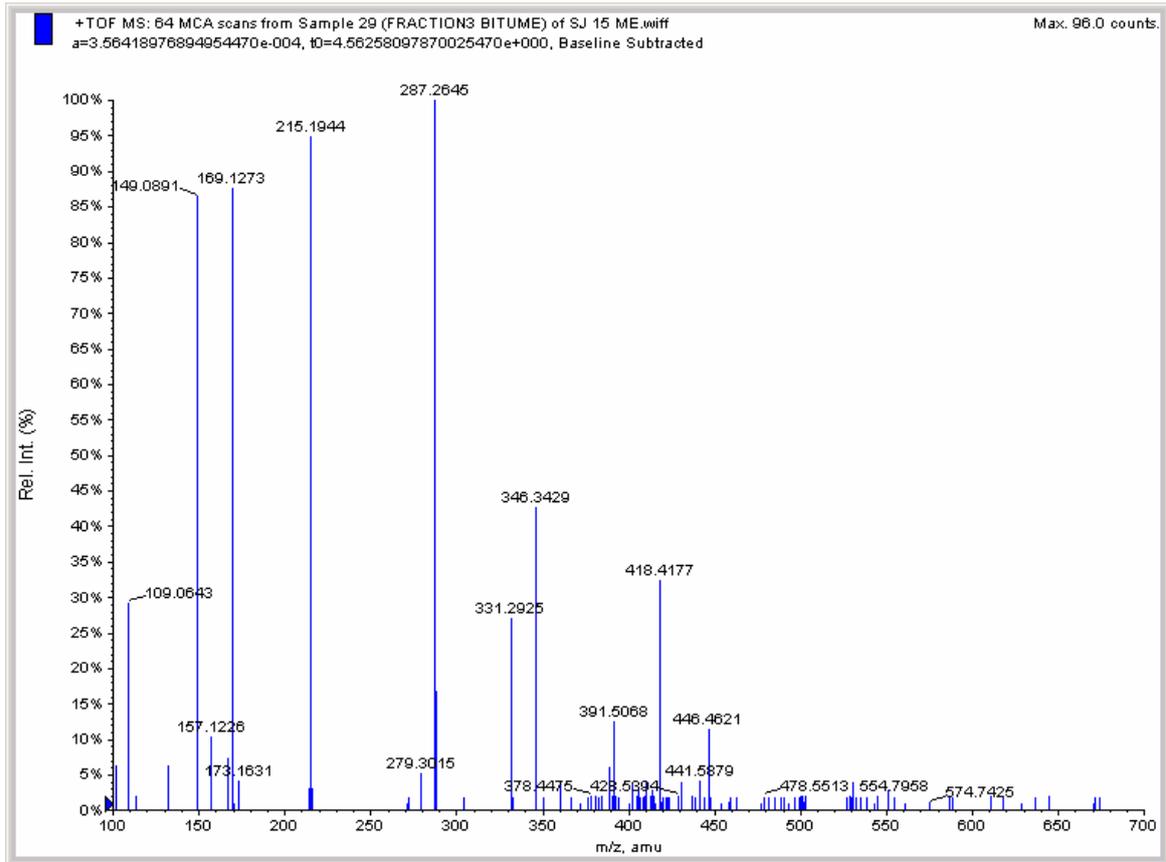


Figure V-8 : Spectre de masse des résines, obtenu par la technique APPI.

A partir des spectres obtenus par la technique MS/MS, les structures de ces 5 molécules ont pu être identifiées (Tableau V-5).

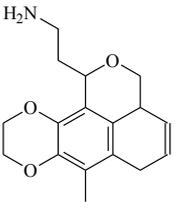
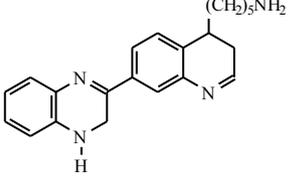
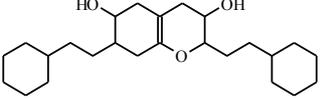
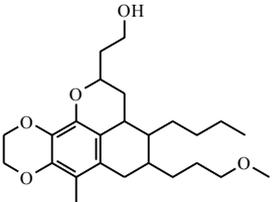
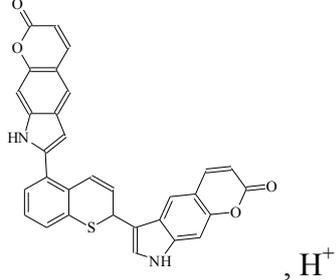
Structure identifiée de la molécule	Formule brute	m/z*
	C ₁₇ H ₂₁ O ₃ N	287,2619
	C ₂₂ H ₂₆ N ₄	346,3203
	C ₂₅ H ₄₂ O ₃	391,4859
	C ₂₅ H ₃₈ O ₅	418,3951
	C ₃₁ H ₁₈ N ₂ O ₄ S	515,6653

Tableau V-7 : Identification des molécules prépondérantes de la fraction 3 : résines

L'analyse des spectres de masses a mis en évidence que les molécules composant la fraction des résines contiennent des fonctions polaires et des d'hétérocycles azotés, oxygénés ou soufrés.

V.3.4. Analyse des asphaltènes

L'analyse APPI menée sur une plage de 0 à 800 g/mol a montré que les molécules présentées dans le Tableau V-8 sont prépondérantes sur cette plage massique (Figure V-7).

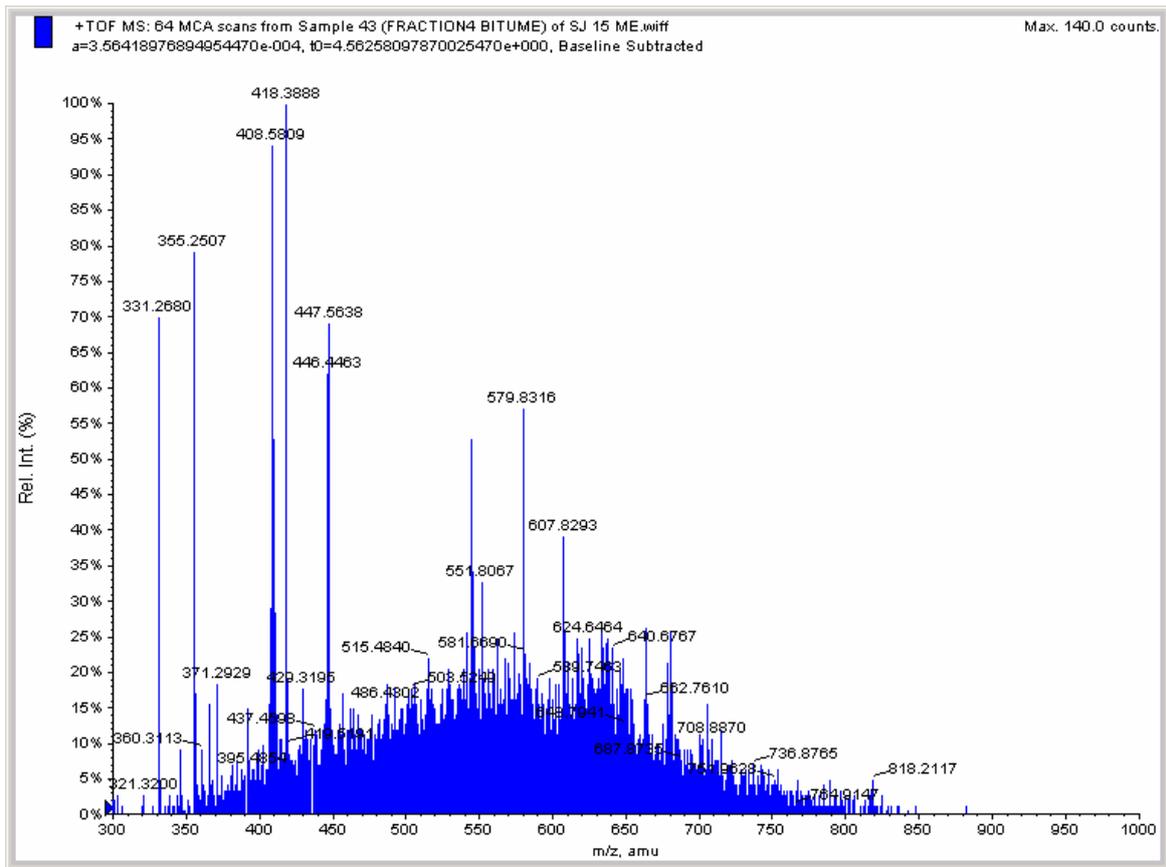


Figure V-9 : Spectre de masse des asphaltènes obtenus par la technique APPI.

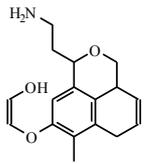
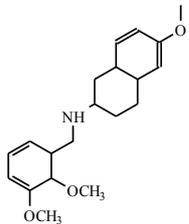
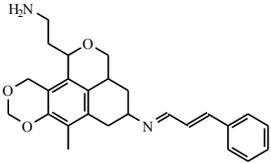
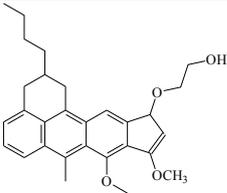
<i>Structure identifiée de la molécule</i>	<i>Formule brute</i>	<i>m/z*</i>
	C ₆ H ₁₃ NO	287,3649
	C ₂₀ H ₂₉ O ₃ N	331,3180
	C ₂₆ H ₃₀ N ₂ O ₃	418,4910
	C ₂₉ H ₃₄ O ₄	446,4437

Tableau V-8 : Identification des molécules prépondérantes de la fraction 4 : asphaltènes

L'étude des spectres de chacune des molécules a mis en évidence que les asphaltènes sont composés de molécules polaires et de cycles condensés. Une étude complémentaire sur cette fraction va permettre d'évaluer le profil massique au-delà des masses de 800 g/mol.

V.3.5. Mécanisme de fragmentation des différentes molécules

V.3.5.1. Huiles saturées

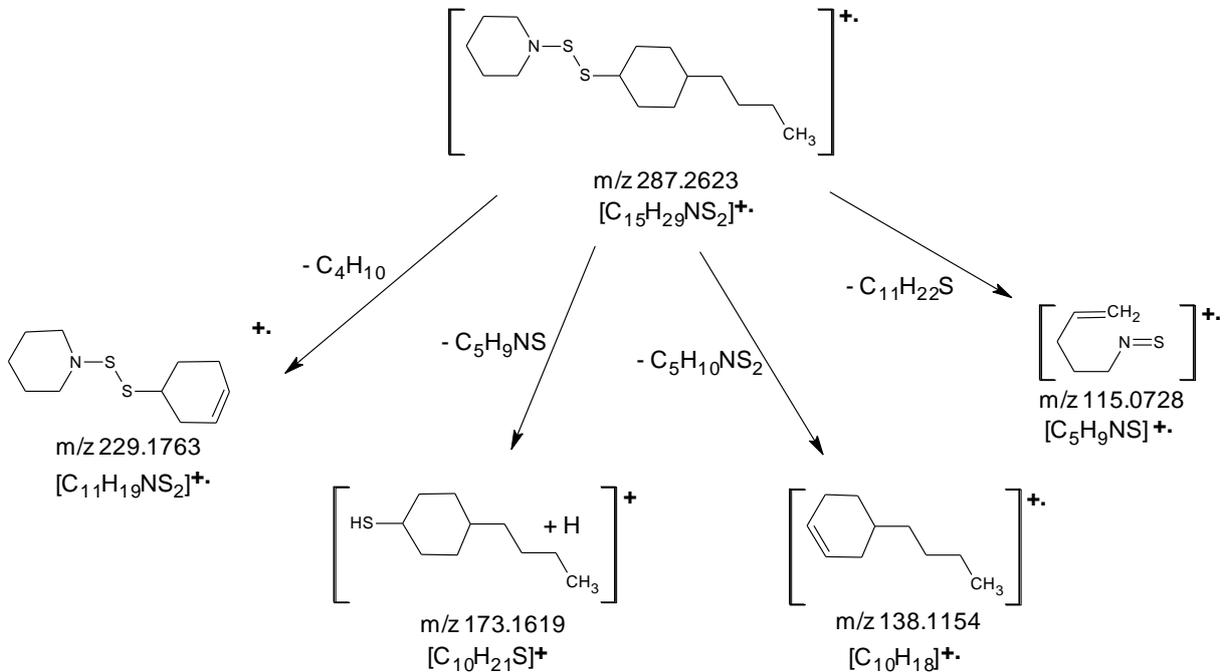


Figure V-10 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[C_{15}H_{29}NS_2]^+$ à m/z 287,2623

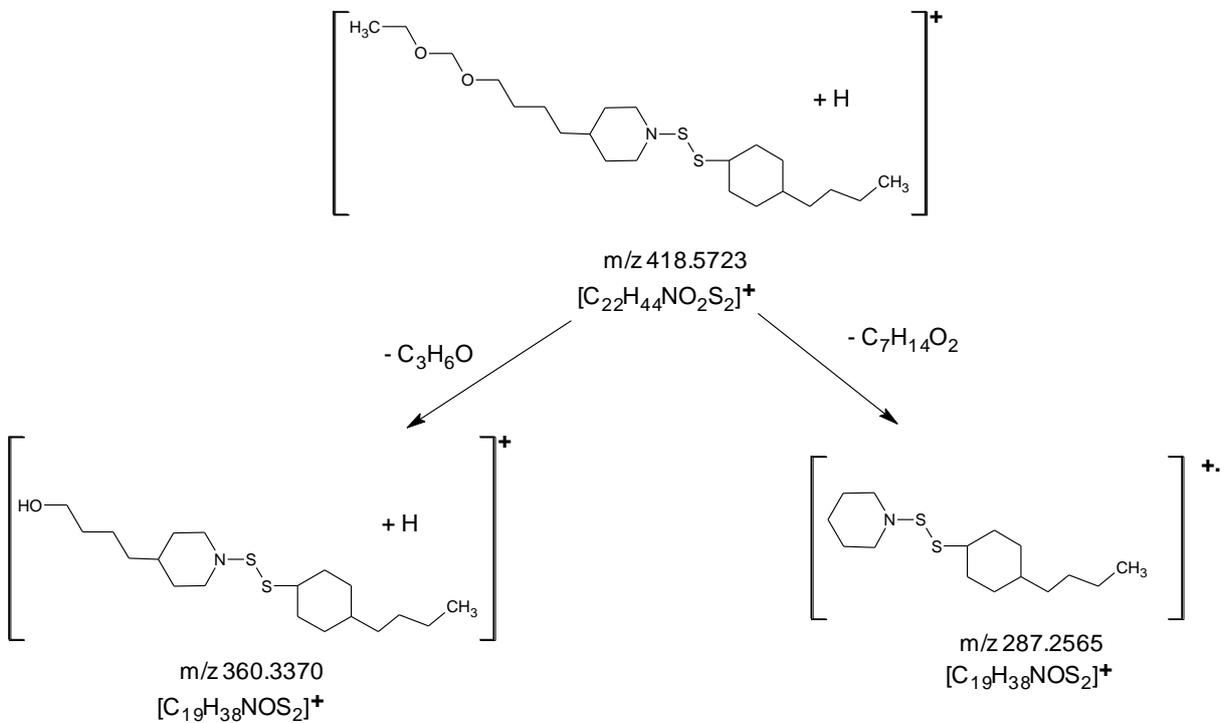


Figure V-11 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[C_{22}H_{44}NO_2S_2]^+$ à m/z 418,5723

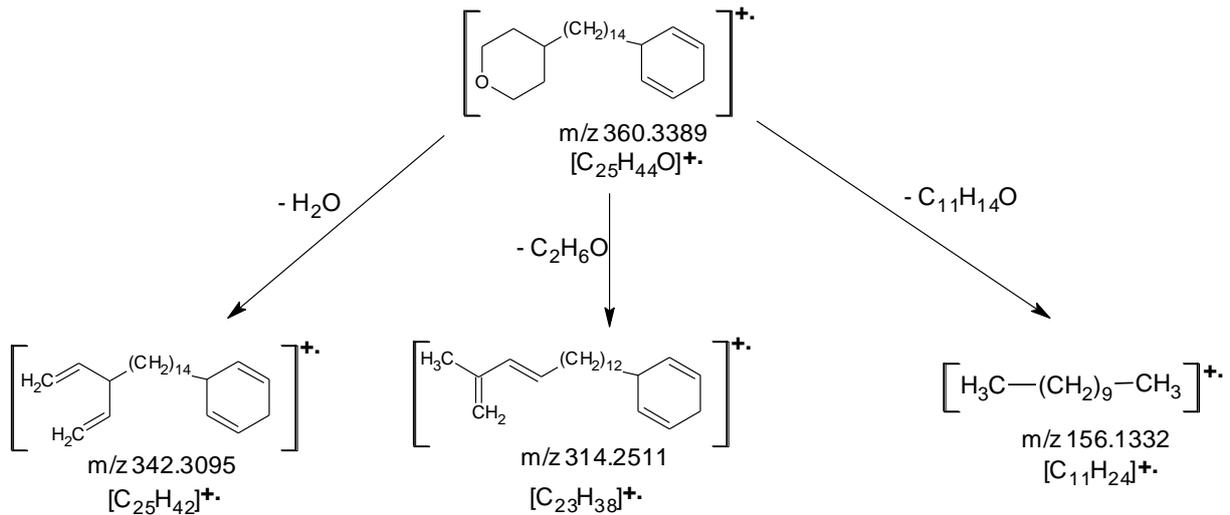


Figure V-12 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{O}]^+$ à m/z 360,3389

V.3.5.2. Huiles aromatiques

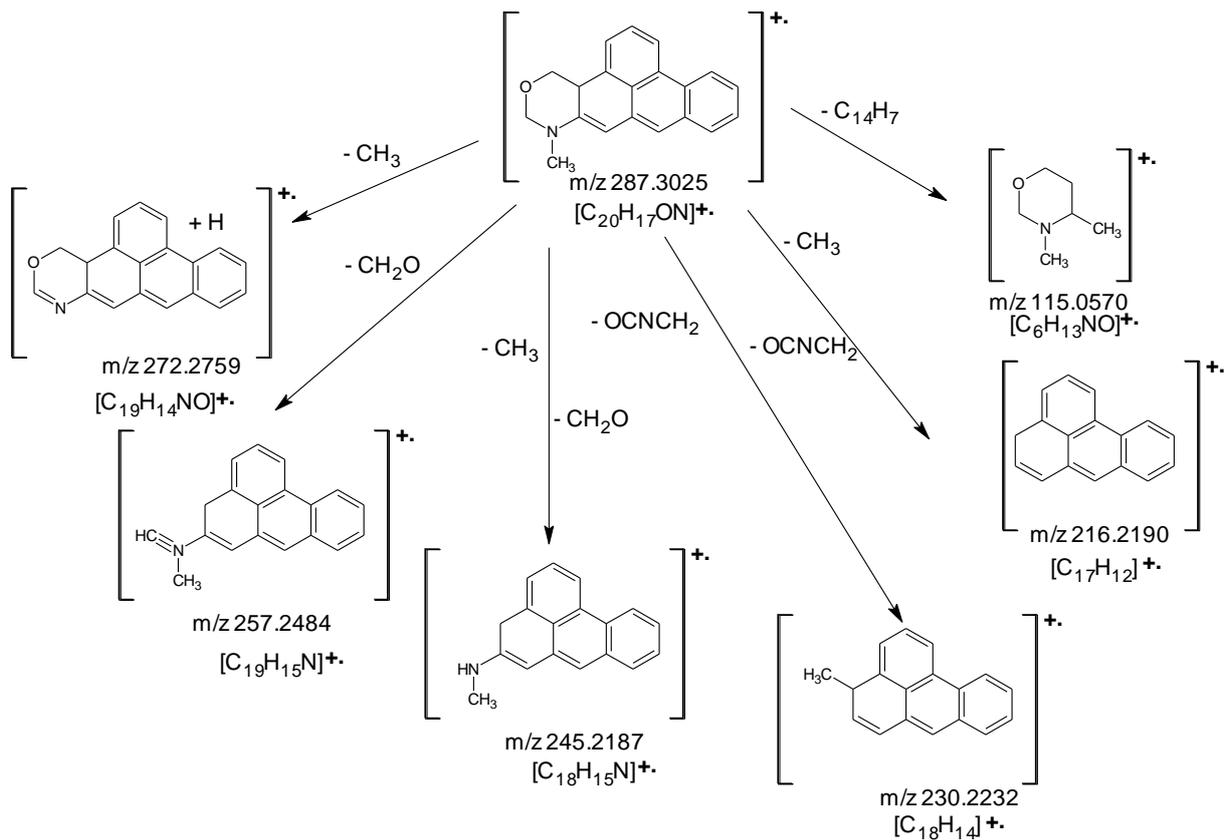


Figure V-13 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}]^+$ à m/z 287,3025

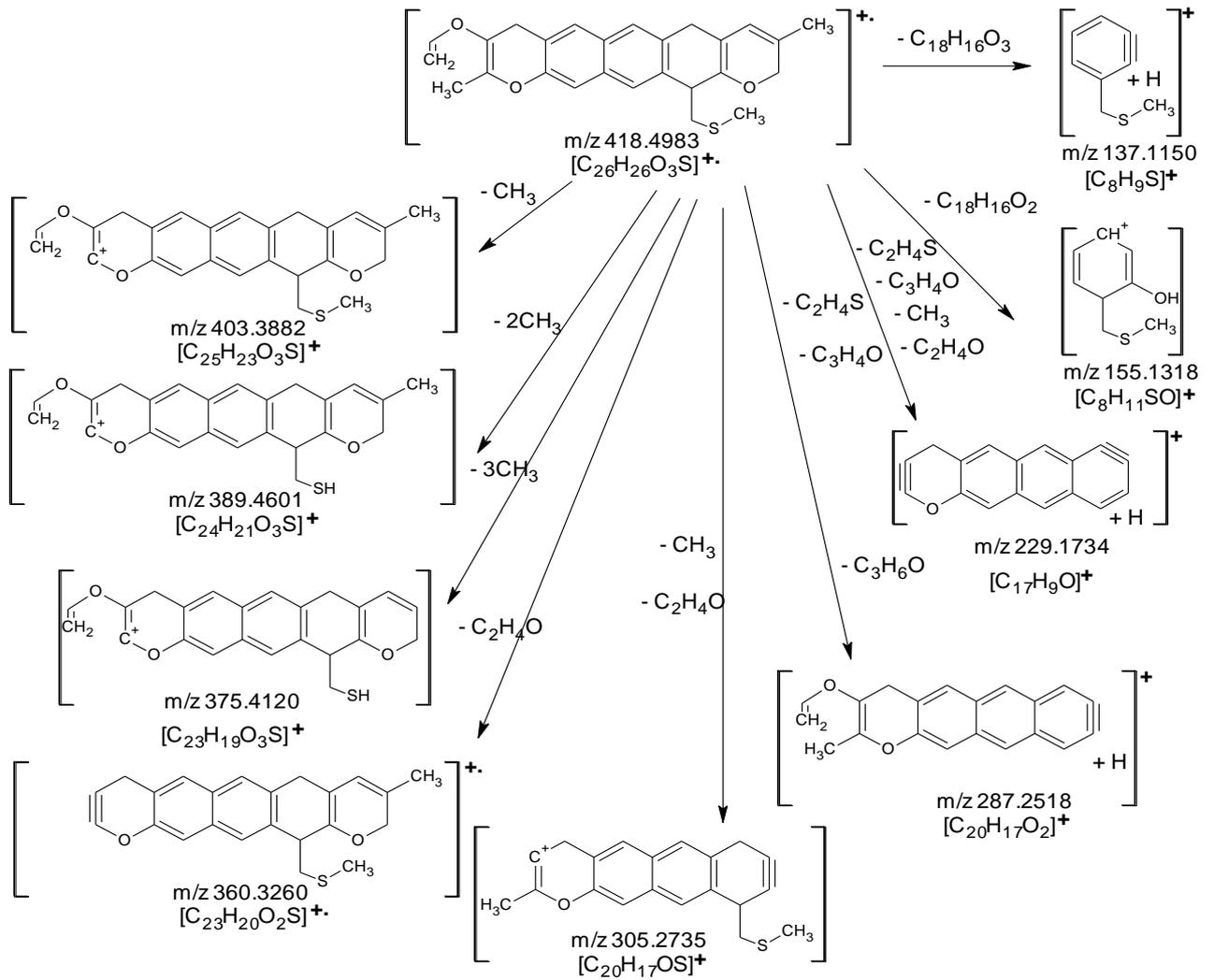
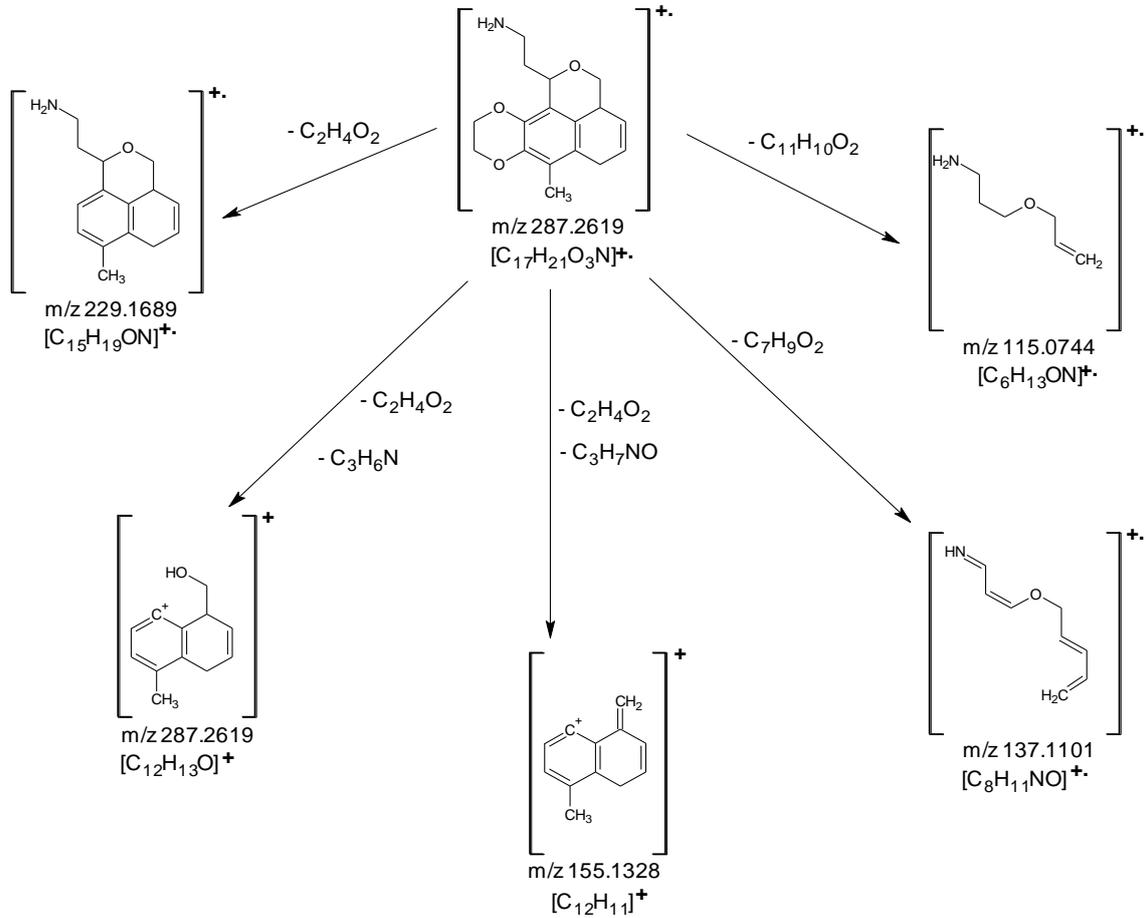
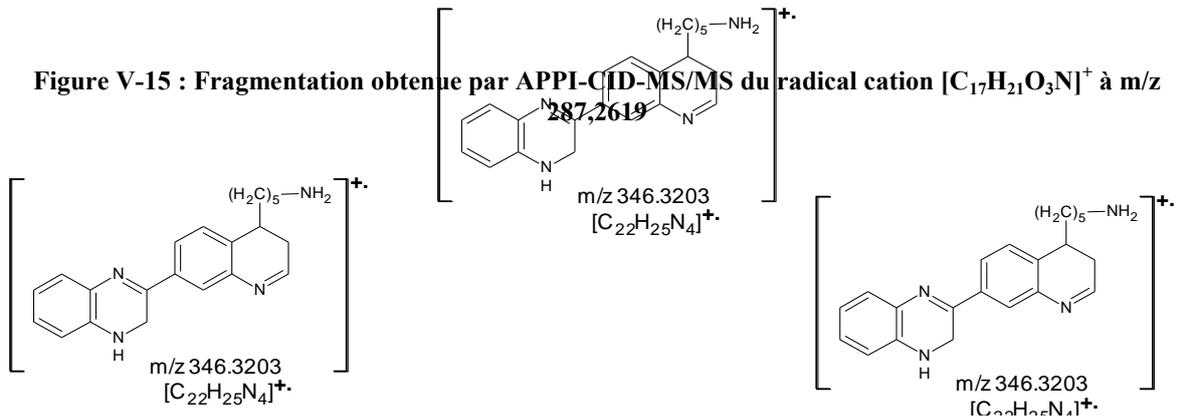


Figure V-14 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[C_{26}H_{26}O_3S]^+$ à m/z 418,4983

V.3.5.3. Résines

Figure V-15 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[C_{17}H_{21}O_3N]^{\bullet+}$ à m/z 287,2619

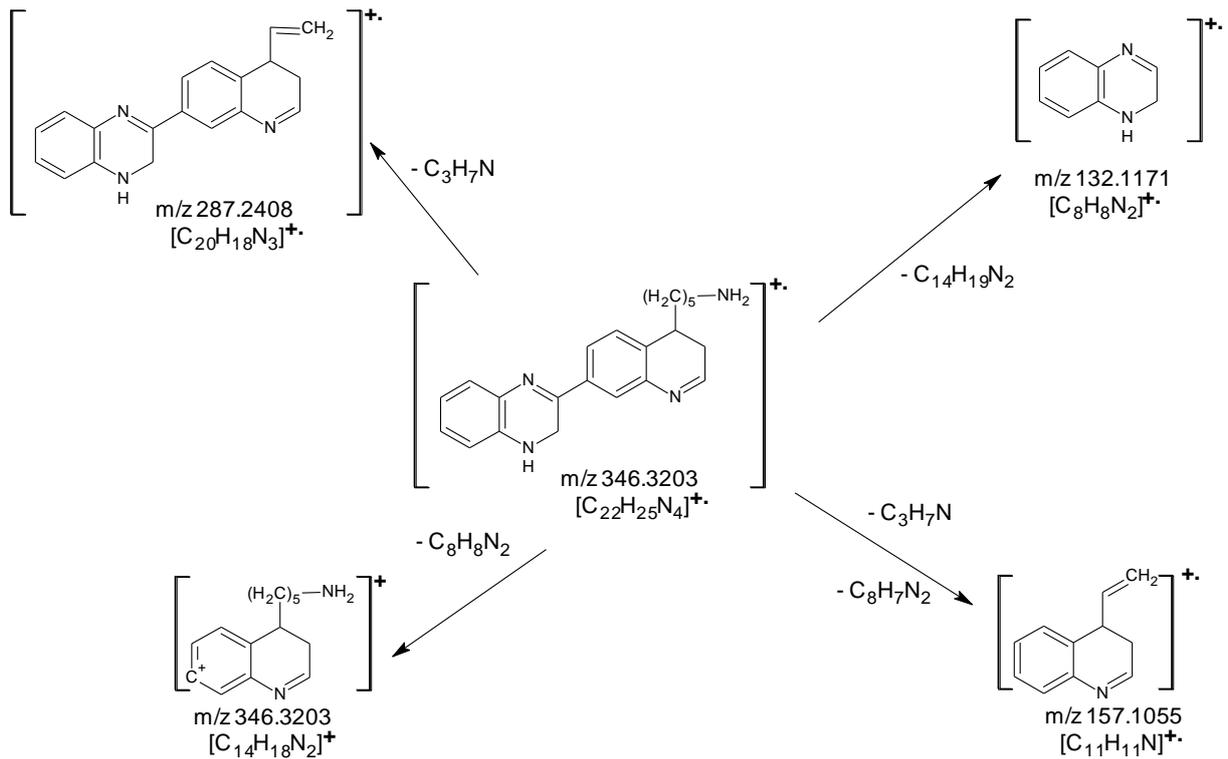


Figure V-16 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[C_{22}H_{25}N_4]^+$ à m/z 346,3203

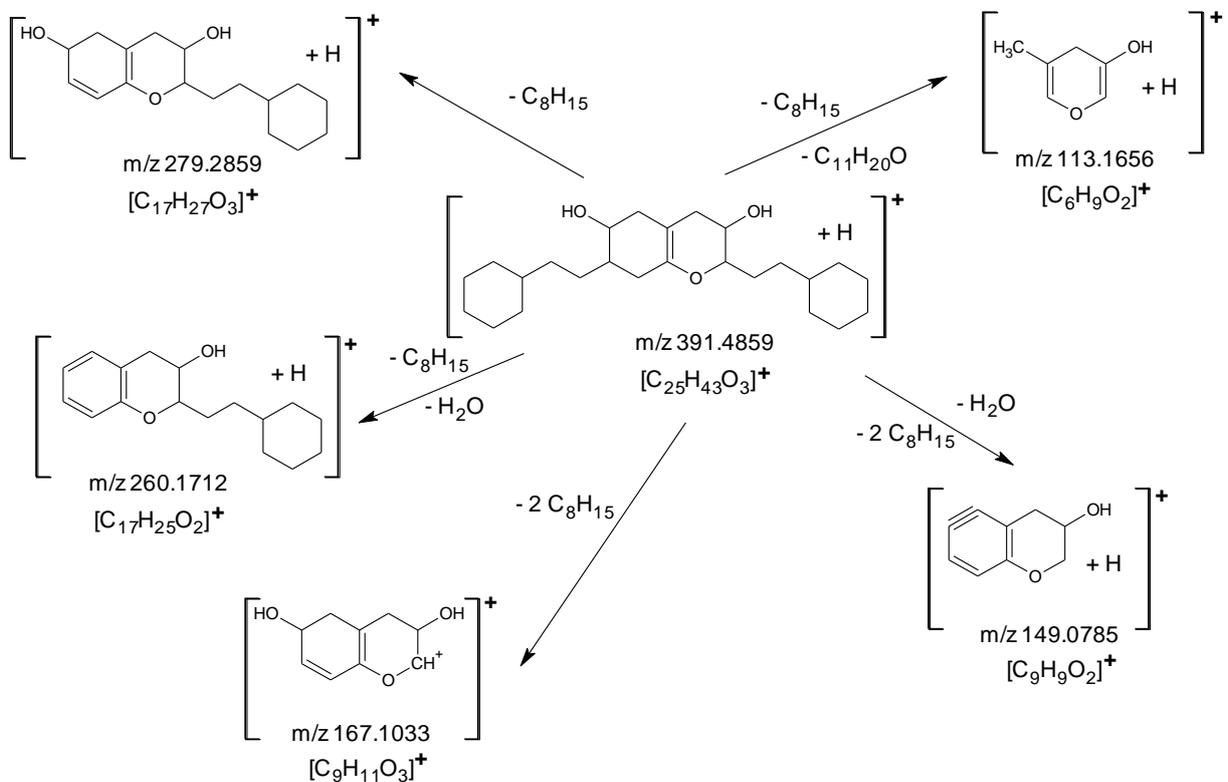


Figure V-17 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[C_{25}H_{26}O_3]^+$ à m/z 391,4859

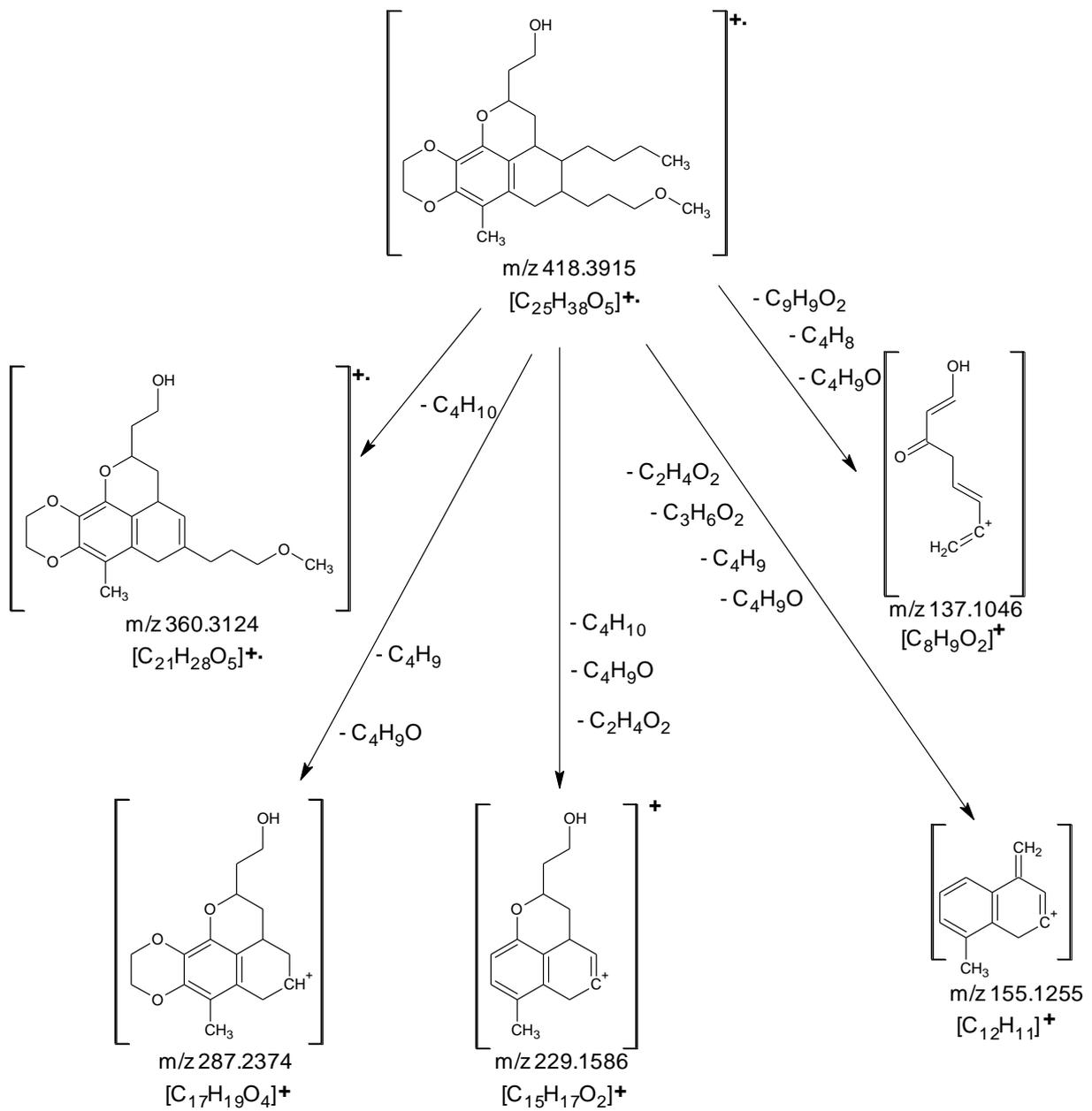


Figure V-18 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_5]^{\bullet+}$ à m/z 418,3915

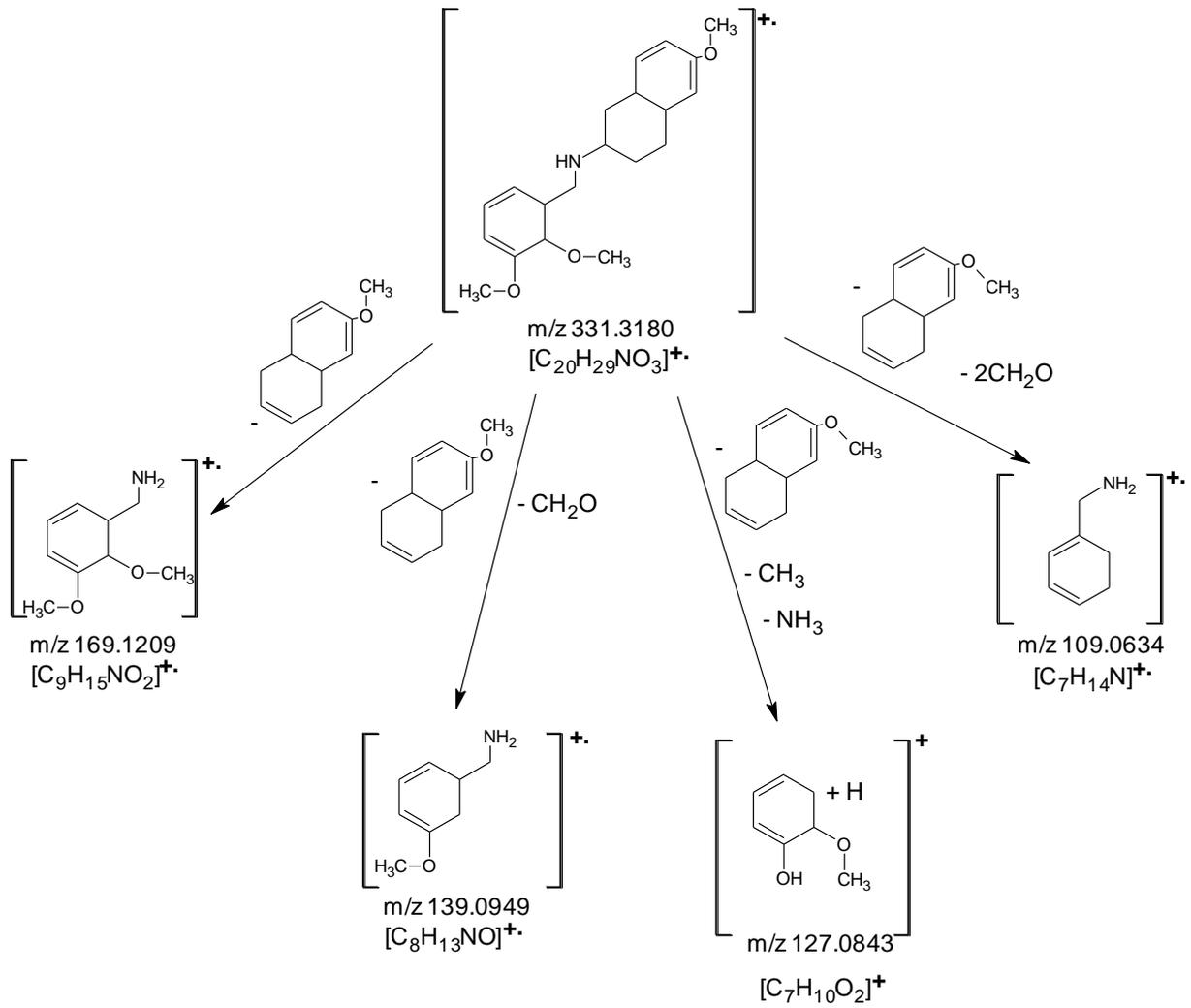
V.3.5.4. Asphaltènes

Figure V-19 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[C_{20}H_{29}O_3N]^+$ à m/z 331,3180

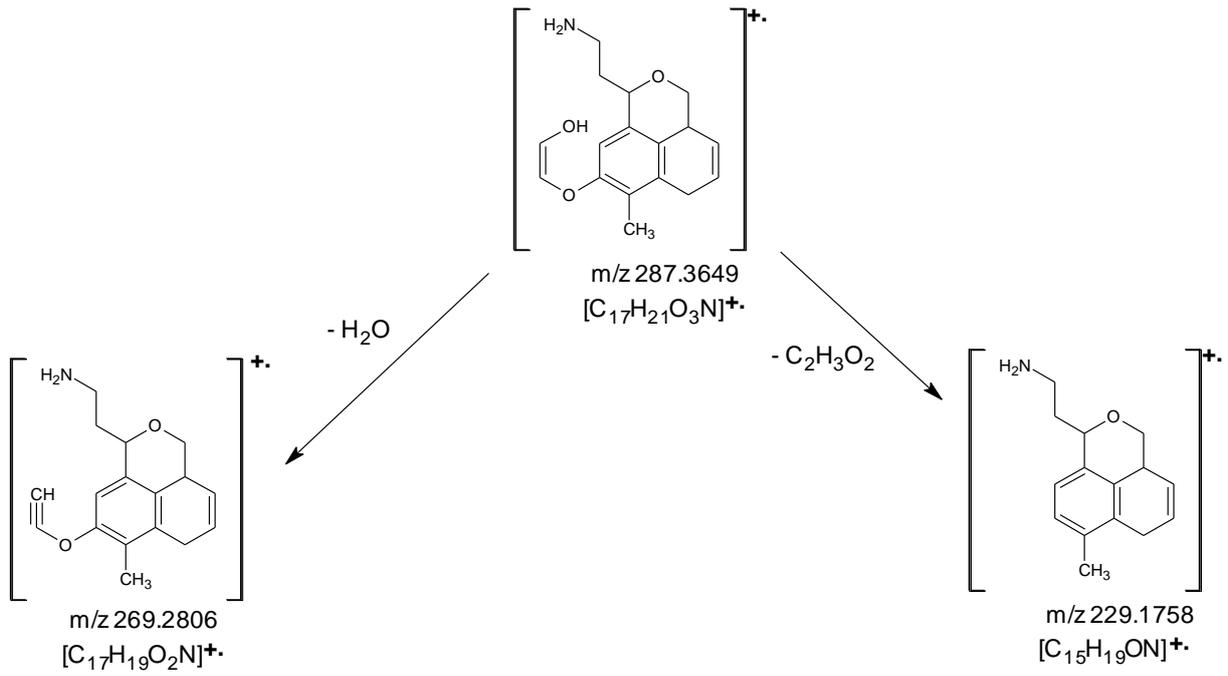


Figure V-20 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}]^{+\bullet}$ à m/z 287,3649

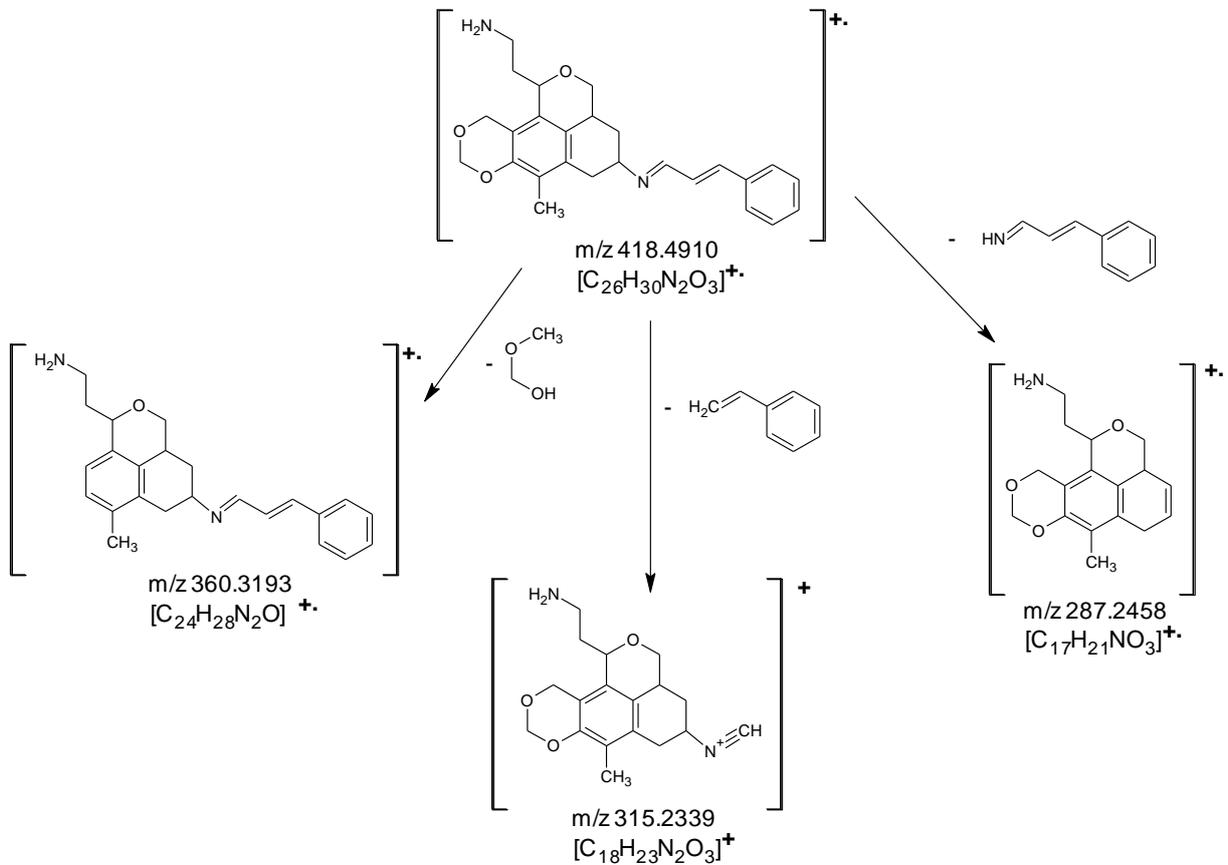


Figure V-21 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{N}_2]^{+\bullet}$ à m/z 418,4910

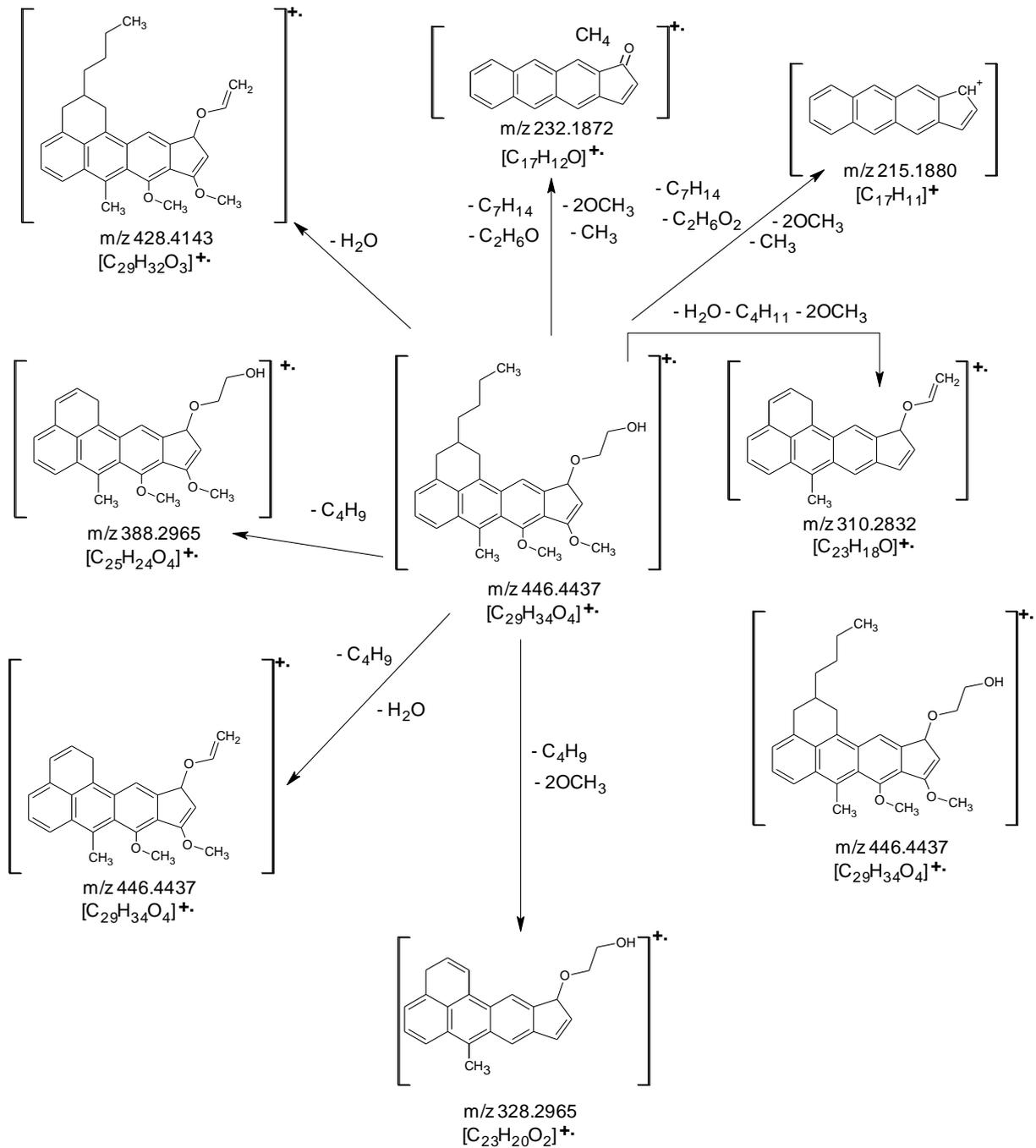


Figure V-22 : Fragmentation obtenue par APPI-CID-MS/MS du radical cation $[C_{29}H_{34}O_4]^+$ à m/z 446,4437

CONCLUSION

Les quatre familles chimiques, les huiles saturées, les huiles aromatiques, les résines et les asphaltènes, sont séparables par leur solubilité dans les solvants de bas poids moléculaires et par leur polarité.

Les analyses spectroscopiques des différentes fractions du bitume soulignent la complexité du matériau. La spectrométrie de masse a notamment mis en évidence le nombre important de molécules composant chaque fraction. Certaines d'entre elles, les plus importantes dans la fraction, ont pu être identifiées. Il ressort essentiellement de ces analyses que :

✓ Les huiles saturées sont formées de molécules de masse moléculaire moyenne de l'ordre de 400 g/mol. Elles sont constituées de chaînes aliphatiques et ne contiennent aucun cycle aromatique. Contrairement à leur nom, elles peuvent comporter des insaturations qui leur permettent de révéler sous un éclairage ultraviolet.

✓ Les huiles aromatiques contiennent un nombre important de cycles aromatiques éventuellement condensés. La masse moléculaire moyenne de cette fraction est de l'ordre de 400 à 500 g/mol.

Les résines et les asphaltènes présentent des fonctions polaires, et des cycles aromatiques condensés. Cependant, les analyses sur la plage de masse molaire de 0 à 800 g/mol peuvent ne pas être suffisantes pour expliciter la structure de ces deux familles. Des études complémentaires sont en cours notamment pour obtenir le profil massique des asphaltènes sur un intervalle de 0 à 2000 g/mol.

La spectrométrie de masse à haute résolution couplant APPI / MS / MS ouvre donc de nouveaux horizons à l'analyse structurale du bitume.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les premiers travaux expérimentaux traitant de l'influence de l'huile et de l'ester éthylique dérivé sur le bitume ont permis de montrer que:

✓ l'ajout d'huile permet une diminution significative de la consistance du bitume. Cette diminution de la viscosité est d'autant plus importante que le bitume de départ est un bitume dur,

✓ le mélange huile/bitume employé sans catalyseur d'oxydation, n'évolue pas. Un ajout de siccatif primaire ou d'un mélange de siccatifs accélère le durcissement du mélange bitume/huile, mais ce durcissement n'est pas contrôlé, ainsi le grade du mélange à 25 jours excède largement le grade du bitume de départ.

L'huile végétale peut donc être utilisée non pas en tant que fluxant du bitume mais en tant qu'agent modifiant du bitume. Ajoutée à un bitume dur, elle permet effectivement d'obtenir un liant de grade intermédiaire dans lequel le taux de bitume est diminué.

Une étude du moussage du bitume en présence d'un mélange eau/oléate de sodium a mis en évidence, dans un premier temps, que l'utilisation de l'oléate de sodium, en tant que tensioactif et agent moussant, permet d'augmenter l'élasticité de la surface du bitume à l'interface bitume/eau et augmente donc le volume de mousse de bitume créée.

Le moussage du bitume a ensuite été étudié en présence d'une émulsion directe d'huile végétale dans l'eau. L'émulsion est stabilisée par l'oléate de sodium. Il apparaît que les mécanismes de moussage sont beaucoup plus complexes. La mousse obtenue n'est pas une mousse homogène. Il y a effectivement une compétition entre deux moussages : un moussage du bitume et un moussage de l'huile. Le moussage est régi par deux paramètres : le rapport massique d'eau par rapport à l'huile et la quantité de tensioactifs présents dans le système :

✓ Pour un rapport E/H inférieur à 1, seule l'huile mousse.

✓ Pour un rapport E/H supérieur à 1, l'huile mousse, le bitume peut alors mousser si la quantité de tensioactifs dans le système est suffisamment importante pour saturer les interfaces bitume/huile.

Les mousses d'huile obtenues présentant un coefficient d'expansion inférieur à celui obtenu pour une mousse de bitume, il est nécessaire dans notre système de travailler avec des

rapports E/H supérieurs à 1. La mousse de bitume présente une viscosité inférieure à celle du bitume pur, à une température supérieure à 100°C.

A partir de ces considérations, une émulsion adaptée au moussage de différents bitumes a pu être mise au point pour effectuer différents tests d'enrobage des granulats et de recyclage de granulats d'enrobés.

Les tests d'enrobage ont montré que ce type de liant est parfaitement utilisable pour enrober des granulats à des températures inférieures à 120°C en modifiant légèrement la centrale d'enrobage. Des tests plus poussés doivent être menés pour optimiser les propriétés mécaniques des enrobés ainsi obtenus. L'application de ce liant pour recycler, à une température inférieure à 120°C, des enrobés issus de routes vieillies est envisageable mais reste à optimiser.

Les analyses en spectroscopie infrarouge et en spectrométrie de masse ont souligné toute la complexité du matériau. De plus, la spectrométrie de masse à haute résolution couplant APPI / MS / MS ouvre de nouveaux horizons à l'analyse structurale du bitume qui était restée, à ce jour, à un niveau de connaissance plus macroscopique que moléculaire.

Ainsi, le liant proposé entre parfaitement dans le cadre du développement durable. Il est nécessaire pour optimiser parfaitement ce liant de mener des études complémentaires :

- ✓ une étude du vieillissement de ce mélange bitume/huile végétale semi-siccative qui permettra d'évaluer le vieillissement de l'enrobé sur la route,
- ✓ une optimisation de l'émulsion à ajouter au liant pourrait être intéressante pour notamment proposer un compromis entre stabilité de l'émulsion d'huile végétale et moussage du bitume dans l'optique d'un développement industriel ultérieur,
- ✓ une étude des propriétés mécaniques des nouveaux enrobés contenant de l'huile végétale,
- ✓ de nouvelles études complémentaires concernant le recyclage devraient permettre de finaliser le mode opératoire à utiliser dans le cadre d'un enrobé vieilli afin de remobiliser au mieux le bitume de l'enrobé à recycler, notamment en allongeant la période de mûrissement du nouvel enrobé.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. TRANSFORMATION DES HUILES

I.1. Transestérification des huiles

Dans un ballon tricol, 100g d'huile de colza ou de lin, 30 g d'éthanol absolu et 1 g d'éthanoate de sodium sont portés à reflux sous agitation mécanique pendant 1h30. La solution est ensuite refroidie à température ambiante puis transvasée dans une ampoule à décanter. La solution est laissée à décanter pendant plusieurs jours, la phase ester est ensuite évaporée.

I.2. Saponification des huiles

Le mode opératoire est le même que précédemment, l'éthanoate de sodium est remplacé par la soude. 6 g de soude sont dissous dans 30 g d'éthanol à 95 %. L'huile est alors ajoutée. Le mélange est chauffé à reflux 2 h. Après refroidissement, le produit est filtré sous vide et lavé à l'éthanol pour éliminer le glycérol produit lors de la réaction. Le solide blanc est ensuite séché à l'air libre.

II. ETUDE DES EMULSIONS

II.1. Fabrication de l'émulsion

Après solubilisation totale des tensioactifs dans la phase aqueuse, les deux phases, la phase lipophile d'une part et l'eau et le tensioactif d'autre part, sont dispersées par un système de dispersion haute puissance. Il s'agit d'une turbine « Ultra Turrax T25 ». La vitesse de rotation du rotor varie entre 11000 tr/min et 24000 tr/min. L'agitation du milieu est maintenue pendant 2 minutes.

II.2. Caractérisation de l'émulsion

Le sens de l'émulsion est déterminé par coloration de la phase aqueuse au rouge congo. Le colorant est soluble uniquement dans la phase aqueuse. Lors de l'utilisation de ce colorant, la phase aqueuse apparaît donc rouge et la phase lipophile apparaît jaune pâle. Par observation

au microscope optique à fort grossissement, les phases continues et dispersées peuvent être différenciées. Une émulsion inverse verra se disperser des gouttelettes rouges. En revanche, la phase continue d'une émulsion directe apparaît rouge.

La stabilité de l'émulsion est déterminée à l'aide d'un appareillage Turbiscan. L'analyse est basée sur le principe de la diffusion multiple de la lumière. L'échantillon est soumis à un balayage vertical de lumière. Lors de ce balayage, un détecteur en transmission mesure le flux transmis à travers l'émulsion et un détecteur en rétrodiffusion mesure le flux rétrodiffusé par l'émulsion. Ainsi, les phénomènes de déstabilisation et l'inhomogénéité de l'échantillon analysé peuvent être identifiés voire même quantifiés.

III. ANALYSE DU BITUME

III.1. Mesure de la pénétrabilité NF EN 1426 (juin 2007)

La mesure de la pénétrabilité à l'aiguille permet de déterminer la consistance exprimée en terme de profondeur, correspondant à la pénétration verticale d'une aiguille de référence dans un échantillon d'essai du matériau dans des conditions prescrites de charge, de température et de durée d'application de charge. La pénétrabilité est exprimée en dixième de millimètre. La température de l'essai est de 25°C, la charge est de 100g pour une durée d'application de 5 s. ceci n'est valable que pour des bitumes traditionnels de pénétrabilité inférieure à 330 dmm.

Mode opératoire :

Un échantillon de liant bitumineux est prélevé et homogénéisé dans un récipient adéquat. Le matériau est chauffé à une température de 90°C supérieure à la TBA du liant. Le récipient d'essai est choisi de telle manière qu'après remplissage avec le liant à analyser, la profondeur du liant dans le récipient soit supérieure d'au moins 10 mm à la profondeur de pénétration de l'aiguille attendue.

Après remplissage le récipient est couvert, il refroidit alors de 60 à 90 min à température ambiante pour les pénétrabilités jusqu'à 45 dmm, et de 90 min à 120 min pour les pénétrabilités de 45 à 60 dmm. Ces échantillons sont ensuite placés dans un bain-marie de température fixée à 25°C, pendant une durée égale à celle du refroidissement. L'essai peut alors être effectué. L'essai est répété trois fois à partir du même échantillon.



Figure 1 : Détermination de la pénétrabilité d'un échantillon de bitume

III.2. Mesure de la température bille-anneau (norme NF EN 1427 (janvier 2000))

La mesure de la température de ramollissement par la méthode bille-anneau permet de déterminer, sur la plage de température 30-150°C, la température à laquelle un liant bitumineux atteint une certaine consistance.

Deux disques horizontaux de bitume, moulés dans des anneaux en laiton sont chauffés dans un liquide de telle sorte que la vitesse d'élévation de la température soit réglée à 5°C/min. Le liquide est :

- ✓ l'eau si la TBA du bitume attendue est inférieure à 80°C,
- ✓ le glycérol si la TBA du bitume attendu est supérieure à 80°C.

Sur chaque anneau est déposé une bille d'acier de masse normalisée. La température bille-anneau correspond à la moyenne des températures pour les lesquelles les deux disques de bitume se ramollissent suffisamment pour permettre un enfoncement de la bille entourée de bitume d'une hauteur de 25,0 mm +/- 4mm.

Mode opératoire :

Le bitume est chauffé à une température d'environ 90°C supérieure à la température bille-anneau attendue. Il doit être suffisamment fluide pour être coulé dans les deux anneaux. Après coulage dans les anneaux chauffés à la même température que le bitume, sur une plaque enduite d'agent anti-adhésif, les échantillons refroidissent 30 minutes environ à température ambiante. Après refroidissement, l'excédent de bitume est enlevé avec une lame chauffée de manière à ce que chaque échantillon affleure le bord supérieur de l'anneau.

Les anneaux de bitume sont alors portés dans le bain de liquide à la température de l'essai soit 20°C pour le glycérol et 5°C pour l'eau. Après 15 minutes dans le bain, la bille d'acier est ajoutée au centre de chacun des anneaux. L'essai peut alors débuter.

L'appareil utilisé au laboratoire est un appareil automatique, l'agitation et la montée en température sont ainsi parfaitement maîtrisées. Cet appareillage est équipé d'un détecteur infrarouge qui détecte automatiquement l'enfoncement de la bille d'acier à la profondeur escomptée. La température bille-anneau du liant s'affiche alors.



Figure 2 : Appareillage bille-anneau automatique



Figure 3 : Montage bille-anneau à la fin de la mesure

III.3. Détermination de la viscosité des bitumes fluxés : NF EN 13357 (avril 2003)

Cette technique permet d'évaluer la viscosité d'un bitume fluxé ou fluidifié, c'est-à-dire sa résistance interne à l'écoulement en déterminant un temps d'écoulement.

Mode opératoire

L'échantillon de bitume à analyser est placé dans un récipient qui présente au centre de sa base un orifice bouché par un obturateur. Ce récipient est un tube en laiton cylindrique. L'obturateur est constitué d'une sphère fixée à une tige munie d'un ergot indicateur de niveau. Le diamètre de l'orifice est choisie de la manière suivante après un essai test à 25°C avec un orifice de 10 mm

Si $t < 15$ s	Si $15 \text{ s} < t < 500$ s	Si $t > 500$ s
$T = 25^\circ\text{C}$	$T = 25^\circ\text{C}$	$T = 40^\circ\text{C}$
Diamètre = 4 mm	Diamètre = 10 mm	Diamètre = 10 mm

Le tube en laiton contenant l'échantillon à analyser est placé dans un bain-marie régulé à la température de l'essai. Le système est laissé au repos durant 90 min de manière à ce que l'échantillon atteigne la température escomptée. Une éprouvette graduée, normalisée, est placée sous chaque orifice. Cette éprouvette est remplie d'huile minérale légère jusqu'à la graduation 20 mL. L'obturateur est alors relevé, le bitume s'écoule. Le chronomètre est déclenché quand la graduation 25 mL est atteinte et arrêté quand la graduation 75 mL est atteinte. On obtient ainsi le temps d'écoulement. S'il est supérieur à 500 s la mesure est rejetée.



Figure 4 : Viscosimètre à écoulement

IV. TEST DE MOUSSAGE EN LABORATOIRE

Le test de moussage en laboratoire est simple : une éprouvette graduée de 2L contenant une quantité connue correspondant à 100g de bitume est chauffée à une température de 160°C à 170°C (la densité à 160°C du bitume est de l'ordre de 0,95). La durée de chauffage du bitume dans l'éprouvette doit être supérieure à 1h30.

Une fois sorti de l'étuve, le bitume est agité mécaniquement à une vitesse de 1000 à 1500 tr/min par un agitateur à hélice. L'hélice est positionnée au niveau le plus bas de l'éprouvette. La phase aqueuse ou l'émulsion est alors ajoutée. L'agitation est maintenue 1 minute supplémentaire, le volume maximum d'expansion est lu sur l'éprouvette, l'aspect de la mousse et du produit final, et dans la mesure du possible le temps de demi-vie de la mousse sont évalués.

$$ERm = \frac{V_{max}}{V_{bitume} + V_{huile}}$$

V_{max} = volume maximal de mousse observé

V_{bitume} = volume de bitume à 100°C

V_{huile} = V_{huile} ajouté via l'émulsion d'huile

V. ENROBES BITUMINEUX

V.1. Analyse granulométrique d'un squelette granulaire NF EN 12697-2 A1 (Septembre 2007)

L'essai permet de déterminer la granularité d'un mélange granulaire issu d'un enrobé. La granularité du mélange est la distribution d'une prise d'essai de granulats exprimée en pourcentage de masses cumulées de passants au travers d'un ensemble spécifié de tamis.

La quantité minimale de granulats doit être de 50*D, où D est le diamètre des plus gros granulats présents dans l'enrobé. Le mélange est alors tamisé sur une colonne de tamis normalisé. La colonne contient les tamis de passants (mm) : 20, 16, 14, 12,5, 10, 8, 6,3, 4, 2, 1, 0,5, 0,25, 0,2, 0,08, 0,063.

Dans un premier temps les granulats sont séchés. Une fois secs, ils sont pesés. La masse granulaire est alors lavée de manière à ôter le maximum de fines. Après séchage de cette fraction minérale défillérisée, le mélange est pesé et tamisé de manière à obtenir la répartition

granulaire du squelette. On obtient d'une part la masse de fines et d'autre part la répartition granulaire de la fraction minérale.

V.2. Enrobage en laboratoire

Deux malaxeurs peuvent être utilisés suivant le volume d'enrobé à fabriquer. Le descriptif de ces deux malaxeurs est donné dans le Tableau 1

<i>Caractéristiques</i>	<i>Malaxeur Hobart 1</i>	<i>Malaxeur Hobart 2</i>
<i>Capacité</i>	< 8 kg	< 30 kg
<i>Température</i>	Non entretenue	Entretien
<i>Agitation</i>	Double rotation	Double rotation
<i>Durée</i>	2*1 min	variable

Tableau 1 : Caractéristiques des deux malaxeurs

Pour le malaxeur de faible capacité, les granulats sont chauffés à 110°C dans le bol du malaxeur avec le crochet d'agitation. Le bitume chauffé à 160°C, et l'émulsion sont ajoutés simultanément aux granulats pour permettre le moussage. L'expansion de la mousse est immédiate et très importante. Le mélange est agité en deux séquences d'1 minute à la vitesse 2 du malaxeur Hobart.

Pour le malaxeur de forte capacité Hobart 2, le mélange est agité en trois fois :

- ✓ Le squelette granulaire est homogénéisé pendant 2 min
- ✓ Le squelette granulaire et le liant sont mélangés pendant 2 min après l'addition conjointe de l'émulsion et du bitume, préparé séparément
- ✓ Une troisième séquence de 2 minutes d'agitation est menée pour éviter l'agglomération de fines sur la pale d'agitation ou sur le haut du bol.

V.3. Essais Duriez : NF P 98-252-1 (Septembre 2002)

L'essai Duriez permet en première approche d'évaluer la tenue à l'eau des éprouvettes d'enrobé. Cette évaluation est faite à partir de la réduction de la résistance à la compression d'éprouvettes conservées en immersion dans l'eau.

Mode opératoire suivi :

L'enrobé est préparé par malaxage des granulats avec le liant. Il est ensuite moulé dans des corps d'épreuve cylindriques. Les moules sont réchauffés de 30 min à 2 h de manière à remonter la température de l'enrobé à la température d'enrobage. La taille de ces moules est la masse d'enrobé introduite dépendent de la granulométrie de l'enrobé (Tableau 2)

<i>Granulométrie de l'enrobé</i>	<i>Diamètre du moule</i>	<i>Masse de l'enrobé</i>	<i>Charge appliquée</i>
<i>0/10</i>	80 mm	1 kg	60 kN
<i>0/14</i>	120 mm	3,5 kg	180 kN

Tableau 2 : Essai Duriez suivant la granulométrie de l'enrobé

Après réchauffage des moules, les éprouvettes d'enrobé sont confectionnées. Un piston est placé au niveau de la partie supérieure du moule. Sur ce piston, est appliquée une charge dont la force diffère selon la granulométrie de l'enrobé (Tableau 2). Cette charge est maintenue 300 s. Les éprouvettes sont alors conservées couchées dans leur moule, au moins 4h, de manière à ce que l'enrobé revienne à température ambiante. Elles sont alors démoulées. Après 1 dégazage d'une à 2 heures sous une pression de 50 kPa, les éprouvettes d'un premier lot sont conservées 7 jours immergées dans l'eau à 18°C. Un deuxième lot est conservé 7 jours à l'air à la même température. Après 7 jours de mûrissement, la résistance à la compression est mesurée à partir de la charge maximale à la rupture de l'éprouvette d'essai.

Un troisième lot d'éprouvettes peut être utilisé pour mesurer la masse volumique apparente par pesée hydrostatique.

V.4. Essais PCG : NF EN 12697-31 (septembre 2003)

Cet essai permet d'estimer le comportement de l'enrobé lors du compactage. Après fabrication de l'enrobé et maintien à une température voisine de la température d'enrobage, une quantité prédéterminée de mélange bitumineux est placée dans un moule cylindrique de diamètre 150 à 160 mm. Le compactage est mené par une double action :

- ✓ Une force de compression faible de l'ordre de 0,6 MPa
- ✓ Une déformation de l'éprouvette à laquelle on impose une déviation de son axe longitudinal. Ce dernier décrit alors un cône d'angle 2α alors que les deux surfaces extrêmes restent presque horizontales. L'angle α est d'environ 1° .

Ces actions provoquent des cisaillements à l'intérieur de l'enrobé. Le réarrangement granulaire est ainsi favorisé. Elles s'apparentent aux sollicitations imposées par les engins de chantier lors du compactage. L'essai consiste à mesurer la hauteur de l'éprouvette en fonction du nombre de girations. Le pourcentage de vides et donc la compacité de l'enrobé sont alors aisément déduits.



Figure 5 : presse à cisaillement giratoire

V.5. Analyse de l'enrobé par désenrobage au Kumagawa NF EN 12 697-1 (avril 2006)

Cette méthode est essentiellement appliquée pour déterminer la quantité de bitume présent dans un enrobé ou des granulats d'enrobé.

Le principe de cette méthode est simple :

- ✓ Le liant est extrait par dissolution dans un solvant chaud
- ✓ La matière minérale est séparée du liant
- ✓ Le liant est récupéré

Mode opératoire

L'enrobé ou les granulats d'enrobés préalablement séchés à l'étuve, sont placés dans une cartouche en cellulose, de masse **M_c**, séchée elle aussi à l'étuve. L'enrobé est pesé dans la cartouche en cellulose, on obtient la masse totale **M_{ce}**. Cette cartouche remplie d'enrobés quartés est ensuite placée dans un montage kumagawa de capacité 5 L. Le solvant d'extraction est le perchloroéthylène. Le bitume ou le liant bitumineux est extrait par

extraction solide/liquide, le bitume étant soluble dans le perchloroéthylène. Le système est chauffé à ébullition jusqu'à ce que le perchloroéthylène coule entièrement transparent.

La cartouche contenant uniquement la matière minérale est séchée à l'étuve à 115°C de manière à évaporer le solvant restant sur les granulats. Après séchage à l'étuve, la cartouche contenant la matière minérale est pesée, on obtient la masse **M_{cg}** comprenant la masse de la cartouche et celle des granulats retenus par la cartouche.

Le liant extrait est filtré sous vide, sur un papier filtre en cellulose, de masse **M_f**, préalablement séché à l'étuve et pesé. Sur ce filtre, sont récupérées les fines qui n'ont pas été retenues par la cartouche en cellulose. Ce filtre est alors séché à l'étuve de manière à évaporer le perchloroéthylène restant. Après séchage le filtre contenant les fines est pesé, on obtient la masse **M_{ft}** comprenant la masse du filtre et des fines.

On obtient facilement la masse minérale **M_{min}** présente dans l'enrobé selon la relation :

$$M_{min}=(M_{cg}-M_c)+(M_{ft}-M_f)$$

On en déduit alors la quantité de bitumen présente dans l'enrobé :

$$\text{Taux externe de bitume} =100*(M_{ce}-M_c-M_{min})/M_{min}$$

$$\text{Taux interne de bitume dans l'enrobé} =100*(M_{ce}-M_c-M_{min})/(M_{ce}-M_c)$$

V.6. Extraction du bitume NF EN 12697-3

Le liant peut aussi être analysé. Dans ce cas, le perchloroéthylène doit préalablement être évaporé conformément à la norme. Il s'agit d'une évaporation classique à l'évaporateur rotatif dans lequel le ballon d'évaporation est alimenté en continu par le perchloroéthylène contenant le bitume à extraire. La pression et la température sont régulées au cours de l'essai. L'évaporation a lieu en 2 étapes avec le perchloroéthylène :

✓ Une première phase durant laquelle la température du bain de chauffage est maintenue à 110°C et la pression à 400 mbar. Cette température est maintenue tant que tout le liant n'a pas été introduit dans le ballon d'évaporation.

✓ Une deuxième phase durant laquelle la température du bain atteint 160°C et la pression 20 mbar. Cette température et cette pression sont maintenues tant que l'évaporation du solvant n'est pas totale.

Le bitume est alors échantillonné en vue de procéder aux essais classiques de mesure de pénétrabilité et de température bille-anneau.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- J.F. Corté, H. Di Benedetto,
Matériaux routiers bitumineux 1, description et propriétés des constituants, ed. Lavoisier, 2005
- 2- Norme NF EN 1426 (juin 2007) : *Détermination de la pénétrabilité à l'aiguille*
- 3- Norme NF EN 1427 (janvier 2000) : *Détermination de la température de ramollissement*
- 4- Shell Bitumes, *Bitumes : techniques et utilisations*, juin 1991
- 5- Dron, R., Bestougeff, M., Voinovitch, I.A.,
Contribution à l'étude des états structuraux des bitumes, Rapport de recherche LPC n°75
- 6- Lesueur, D.,
Rhéologie, **2**, 1, 2002
- 7- Sauterey, R. ; Irastorza-Barbet, D. ; Depetrini, A. ; Ossola, M.F.
Les enrobés bitumineux, **volume 1**, Ed RGRA, 2001
- 8- Lesueur, D., Planche, P.,
Bull. Liaison. Labo. P et Ch. **229**, 3, nov-déc. 2000
- 9- Brûlé, B.,
Rev. gén. routes aérod., **758**, 7, 21 janvier 1998
- 10- Kennel, M.,
Bull. Liaison. Labo. P et Ch., **numéro spécial V**, p 73, décembre 1977
- 11- Groenzin, H., Mullins, O.,
J. Phys. Chem. A, **103**, 11237, 1999
- 12- Brion, Y.,
Structure colloïdale des bitumes. Relations entre composition structure-comportement-Rapports des Laboratoires, Série Physique et Chimie, **PC-4**, juin 1984
- 13- Groenzin, H., Mullins, O.C.,
Petroleum Sci. and Technology, **19 (1 et 2)**, 863, 2001
- 14- Badre, S., Goncalves, C.C., Norinaga, K., Gustavson, G., Mullins, O.C.,
Fuel, **85**, 1, 2006
- 15- Nellenstein, F.

J. Inst. Pet, **10**, p 311, 1924

16- Dickie, J.P., Yen, T.F.,
Anal Chem., **39**, p 1847, 14 décembre 1967

17- Brûlé, B.,
Bull. Liaison. Labo. P et Ch., **128**, pp 107-120, nov.-déc 1983

18- Mastrofini, D., Scarsella, M.,
Fuel, **79**, p 1005, 2000

19- Read, J., Whiteoak, D.,
The Shell Bitumen Handbook, 5ème édition, Ed Shell Bitumen, 2003

20- Ramond, G., Bononi, A., Pastor, M.,
Bull. Liaison. Labo. P et Ch., **168**, 47, juillet-août 1990

21- Ramond, G., Such, C.,
Bull. Liaison. Labo. P et Ch., **168**, 65, juillet-août 1990

22- Marvillet, J., Verschaeve, A.,
Contribution à l'étude de l'évolution des bitumes à l'enrobage, Eurobitume, 1981

23- Brion, B., Brûlé, B.,
Etude des mélanges bitumes-polymères Composition-Structure-Propriétés : Rapport des laboratoires série Physique chimie, **PC 6**, Juillet 1986

24- Olard, F., Di Benedetto, H., Eckmann, B.,
Bull. Liaison. Labo. P et Ch., **252-253**, 3, septembre 2004

25- Such, C. ; Ramond, G.,
Bull. Liaison. Labo. P et Ch., **200**, 3, 1995

26- Such, C., Ramond, G.,
Rev. gén. routes aérod., **730**, 57, juin 1995

27- Marciano, Y., Bassez, O., Ferraro Maia, A., Le Clerc, S.,
Rev. gén. routes aérod., **748**, 55, février 1997

28- Van de Poel, C.,
J. Appl. Chem, **4**, 221, 1954

29- Planche, J.P., Chaverot, P., Lesueur, D., Hines, M.L., King, G.N., Glita, S.,

Rev. gén. routes aérod., **739**, 34, avril 1996

30- Migliori, F., Durrieu, F., Ramond, G.,
Rev. gén. routes aérod., **711**, 23, octobre 1993

31- Brûlé, B.,
Rev. gén. routes aérod., **711**, 18, octobre 1993

32- Planche, J.P., Chaverot, P., Lesueur, D., Hines, M.L., King, G.N., Glita, S.,
Rev. gén. routes aérod., **739**, 34, avril 1996

33- Brulé, B.,
Liants modifiés par les polymères pour les enduits et enrobés spéciaux, Rapport des Laboratoires, **PC 6**, 8, Fev 1986

34- Donny, A.,
Liants bitume-polymères de la fabrication à la mise en œuvre, *Etudes et Recherches des LCPC série Chaussée*, **CR15**, décembre 1991

35- Donny, A., Durrieu, F.,
Bull. Liaison. Labo. P et Ch. **168**, 57, juillet août 1990

36- Brûlé, B.,
Rev. gén. routes aérod., **763**, 46, juin 1998

37- Eckmann, B., Mazé, M.,
Rev. gén. routes aérod., **814**, 67, fev. 2003

38- Lesage, J.
brevet n° FR 2 613 375, 07 octobre 1988

39- Wegan, V., Brûlé, B.,
Bull. Liaison. Labo. P et Ch., **221**, 3, janvier-février 1999

40- Chappat, M., Durand, G.,
Rev. gén. routes aérod., **767**, 48, octobre 1998

41- Brûlé, B.,
Rev. gén. routes aérod., **758**, 71, janvier 1998

42- Brûlé, B., Druon, M
Bull. Liaison. Labo. P et Ch., **79**, p 11, septembre-octobre 1975

- 43- Brûlé, B., Largeaud, S., Mazé, M.,
Rev. gén. routes aérod., **761**, 36, avril 1998
- 44- Orange, G., Martin, J.V., Such, C.,
Rev. gén. routes aérod., **833**, 75, novembre 2004
- 45- Puls, C.K., Schlame, K.
brevet n° GB 2 384 240, 20 novembre 2002
- 46- Planche, J.P., Germanaud, L., Nicol, P., Travers, F.,
brevet n°FR 2 688 795, 24 septembre 1993
- 47- Brule, B., Maze, M., Soliman, S., Sibaud, C.,
brevet n°EP 0 953 607, 03 novembre 1999
- 48- Ernst, B., Martin, L., Flat, J.J., Bonnet, E.,
brevet n° FR 2 819 818, 26 juillet 2002
- 49- Dempsey, S.P., Bellomy, R.C.,
brevet n°WO 00/73378, 7 décembre 2000
- 50- Shuey, M.W., Custer, R.S.,
brevet n°US 5578118, 26 novembre 1996
- 51- Sainton, A., Puiatti, D., Walter, D.,
Rev. gén. routes aérod., **770**, 61, février 1999
- 52- *Norme européenne : EN 12-697.31* (septembre 2007) : Mélanges bitumineux – Méthodes d’essai pour enrobés à chaud- Partie 31 : Confection d’éprouvettes à la presse à cisaillement giratoire
- 53- *Norme française : NF P 98 251.1* (septembre 2002) : Mélanges bitumineux – Méthodes d’essai pour enrobés à chaud : Essais Duriez sur mélange hydrocarboné à chaud
- 54- *Norme européenne : EN 12-697.22* : (septembre 2007) : Mélanges bitumineux – Méthodes d’essai pour enrobés à chaud : Essai d’orniérage
- 55- *Norme NF EN 13808* : (septembre 2005) : Cadre de spécifications pour les émulsions cationiques de liants bitumineux
- 56- Deneuvilliers, C., Poirier, J.E.
Rev. gén. routes aérod., **803**, 7, février 2002

- 57-** Lesueur, D., Le Roux, A., Odie, L., Leroux, C., Such, C., Druon, M., Touze, P., Legret, M., Delfosse, F., Potti, Castilla, J.F.,
Bull. Liaison. Labo. P et Ch. **246-247**, 19, septembre-octobre-novembre-décembre 2004
- 58-** Deneuvillers, C.,
Rev. gén. routes aérod., **754**, 29, septembre 1997
- 59-** Mahé de la Villègle, B.,
brevet n°FR 2 686 630, 30 juillet 1993
- 60-** Potti, J.J., Lesueur, D., Eckmann, B.,
Rev. gén. routes aérod., **805**, 38, avril 2002 ;
Verlhac, P.,
Rev. gén. routes aérod., **796**, 41, juin 2001
- 61-** Pugh, R.J.,
Adv. Colloid Interface Sci, **64**, 67, 1996
- 62-** Bonvallet, J.,
Rev. gén. routes aérod., **789**, 74, novembre 2000
- 63-** Csanyi, L.H.,
brevet n°US 2 917 395, 15 décembre 1959
- 64-** Wentzel, J., Aune, E.,
brevet WO 8702694, 07 mai 1987
- 65-** Hoad, L.,
brevet n°EP 1 177 250, 14 avril 2004
- 66-** Holthoff, H., Keup, M., Ballandies, J.,
brevet n° CA 2 443 833, 09 octobre 2003
- 67-** Cerino, J.P., Koenders G.B.,
brevet n°EP 1 398 351, 17 mars 2003
- 68-** Hendricks, H.E., Stoker, D.A.,
brevet n° WO 97/ 20890, 12 juin 1997
- 69-** Larsen, O. R., Robertus, C.,
brevet n°US 2004/0 244 646, 12 septembre 2004
- 70-** Smadja, R.,

brevet n°FR 2 553 125, 12 avril 1985

71- Crews, E., Dellicolli, H.T., de Oliveira, W., Jack, I.,

brevet n° WO 2005/081 775, 9 septembre 2005

72-

http://www.warmmixasphalt.com/submissions/13_20071127_EVALUATION_OF8EVOTHERM.pdf

73- Placin, F., Petiteau, C.,

brevet n°FR 2 862 653, 27 mai 2005

74-Mueller, K.H., Barthel, W.,

brevet n°US 4 371 400, 01 février 1983

75- Barthel, W., Von Devivere, M., Marchand, J.P.,

brevet n°US 2005/0 076 810, 14 avril 2005

76- Onfield, J.N.,

Route Actualité, **136**, 32, juillet-août 2004

77- Onfield, J.N.,

Route Actualité, **145**, 34, juillet-août 2005

78- Romier, A., Martineau, Y.,

brevet n°FR 2 853 918, 22 octobre 2004

79- Romier, A., Martineau, Y., David, J., Odeon, M.,

brevet n°US 2005018 530, 27 janvier 2005

80- Antoine, J.P., Olard, F., Huon, P.,

brevet n°FR 2 884 265, 13 octobre 2006

81- Dean, J.P., Jollet, S.,

brevet n°FR 2 878 856, 09 juin 2006

82- Hildebrand, G., Richter, F., Matthai, M., Iversen, B., Damm, K.W.,

brevet n°US 2003/0 002 920, 02 janvier 2003

83- Cowley, L.G, Fischer, R.G,

brevet n°US 2004/0102547, 27 mai 2004

84- Riebesehl, G., Hildebrand, G.,

brevet n°WO0153417, 26 juillet 2001

- 85-** Site internet de SASOL : http://www.sasolwax.com/Sasobit_Technology.html
- 86-** Hurley, G.C., Prowell, B.D.,
NCAT Report 05-06 : Evaluation of SASOBIT R for use in warm mix asphalt, june 2005
- 87-** Barreto, G., Fraboulet, L.,
brevet n°FR 2883882, 06 octobre 2006
- 88-** Onfield, J.N.,
Route Actualité, Spécial chaussée, **161**, 2007
- 89-** De la recherche pour du développement durable, *Bitume info*, p 14, janvier 2008, ; Le groupe Malet réduit la consommation d'énergie des enrobés, *Le Moniteur*, p 33, Février 2008,; Préserver l'environnement grâce aux enrobés tièdes, *BTP matériaux*, **5**, 59, septembre 2007
- 90-** Marcilloux, J., Claudel, D.,
brevet n°1 323 867, 04 juillet 2003
- 91-** Raynaud, G.
brevet n°FR 2 847 596, 21 novembre 2002
- 92-** USIRF, *Rapport d'études : Impacts sanitaires des fluxants, fluidifiants et produits anti-k*, juillet 2005
- 93-** Herczeg, J.L.,
brevet n°EP 0 568 757, 10 novembre 1993
- 94-** Joly, A., Frinault, T.,
brevet n°FR 2 701 021, 05 août 1994
- 95-** Raad, L.,
brevet n°WO 0 174 948, 11 octobre 2001
- 96-** Hackl, A., Eybl, L.,
brevet n°FR 2 721 043, 09 juin 1995
- 97-** Martineau, B.,
brevet n°FR 2 770 850, 14 mai 1999
- 98-** Pasquier, M.,
brevet n°FR 2 768 150, 12 mars 1999
- 99-** Van Loef, A.N., Verweij, M.R., Lommerts, B.J.

brevet n°CA 2 560 082, 15 septembre 2006

100- <http://www.appia.fr/docs/prod/bioflux.pdf>

101- Paez Dunas, A., Romero Palazon, E., Moreno Martinez, E.,
brevet n°EP 1 717 275, 11 février 2006

102- Menghetti, S.M.P., De Souza, R.F., Montero, A.L., De Souza, M.O.,
Progress in organic coatings, **33**, p 219, 1998

103- Lommerts, B.J., Van Loef, A.N., Ruitter, W.E., Nederpel, Q.A.,
brevet n°EP 1 482 012, 29 novembre 2007

104- Deneuvilliers, C., Hoang, L.C.,
brevet n°FR 2 876 382, 14 avril 2006

105- Deneuvilliers, C., Hoang, L.C.,
brevet n°FR 2 891 838, 13 avril 2007

106- Deneuvilliers, C., Harnois, S.,
brevet n°FR 2 898 604, 21 septembre 2007

107- Mentink, L., Bernaerts, J., Maze, M., Delfosse, F.,
brevet n°FR 2 879 611, 23 juin 2006

108- <http://www.ecopave.com.au/>,
<http://www.overhall.bigpondhosting.com>,
http://www.sfc.fr/Adit/2005/adit_materiau.htm

109- Ballie, M.,
brevet n°EP 1 466 878, 13 octobre 2004

110- Marmier, F.,
Rev. gén. routes aérod., **833**, 56, novembre 2004,
Ballié, M., Poirier, J.E., Delcroix, T.,
Rev. gén. routes aérod., **834**, 68, janvier 2005

111- Andersen, E.O.,
brevet n°WO 030/062 315, 31 juillet 2003

112- Marcilloux, J., Antoine, J.P.,
European roads review, **10**, 27, 2007

- 113- Irastorza Barbet, D., Ossola, M.F., Mariet-Lebel, I.,
Les enrobés bitumineux, **tome 2**, Editions RGRA
- 114- Bertaud, M. , Lavaud, J.P., Moneron, P.,
Rev. gén. routes aérod., **712**, 18, novembre 1993
- 115- Kazmierowski, T., Marks, P., Lee, S.,
Rev. gén. routes aérod., **Hors Série 2**, 1999
- 116- Cyna, M., Ossola, M.F., Fouchard, C.,
Les émulsions de bitume : généralités et applications, Ed RGRA
- 117- Onfield, J.N.,
Route Actualité **145**, 47, juillet-août 2005
- 118- Fabre, J.C., Lafon, J.F.,
Rev.gén. routes aérod., **730**, 60, juin 1995
- 119- Ballié, M., Pringuet, P., Thouret, D.,
Rev. gén. routes aérod., **781**, 31, fev. 2000
- 120- Jourdan, M., Delpas, P., Vaniscote, J.C.,
Rev. gén. routes aérod., **788**, 45, octobre 2000
- 121- Trinquigneaux, Valery, L.,
Rev. gén. routes aérod., **833**, 63, novembre 2004
- 122- Berger, P. Colin, J., Lagier, J.P.,
Rev. gén. routes aérod., **815**, 64, mars 2003
- 123- Godard, E.
Brevet n°FR 2 803 608, 07 janvier 2000
- 124- Mazé, M., Largeaud, S., Brûlé, B., Moussu, L.,
Rev. gén. routes aérod., **764**, 72, juillet-août 1998
- 125- Manuel des corps gras, vol 1 et 2, Tec et Doc Lavoisier, Paris
- 126- Coffey, S.,
J.Chem.Soc., Trans, **119**, 1152, 1921 ; *J.Chem.Soc., Trans.*, **119**, 1408, 1921
- 127- Farmer, S.H., Sutton, D.A.,
*J.Chem.Soc.***119**,122, 1949

128- Koley, S.N.

Indian Oil Soap J., **37 (3)**, 57, 1971

129- Mallégol, J.,

Séchage et comportement à long terme des huiles siccatives employées dans les peintures, Thèse de doctorat Université Blaise Pascal, Clermont Ferrand, 1999

130- Hutchinson, G.H.,

Rep. Prog. Appl. Chem., **54**, 600, 1969

131- Hancock, R.A., Leeves, N.J.,

Prog. Org. Coat., **17**, 321, 1989

132- Mallégol, J., Gardette, J.L., Lemaire, J.,

J. Am. Oil Chem. Soc., **77 (3)**, 249, 2000

133- Oyman, Z.O., Ming, W., Van Der Linde, R.,

Prog. Org. Coat., **54**, 198, 2005

134- Hutchinson, G.H.,

J. Oil Colour Chem. Assoc., **56**, 44, 1973

135- Gebauer-Fuelnegg, E., Konopatsch, G.,

J. Ind. Eng. Chem., **23**, 163, 1930

136- Middlemiss, R.G., Olszansky, D.J.,

Am. Paint. Coat. J., **78**, 35, 1993

137- Mallégol, J., Lemaire, J., Gardette, J.L.,

Prog. Org. Coat., **39**, 107, 2000

138- Houghton, R.P., Rice, C.R.,

Polyhedron, **15(11)**, 1893, 1996

139- Hellbardt, S., Patzschke, H.P.,

Drying oils, in Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, **Vol. A9**, VCH Ed., Weinheim, Allemagne, 1985, 55

140- Fillières, R.,

Les esters éthyliques d'huile de colza : un biocarburant potentiel d'origine agricole. Etude de l'influence de l'hydratation relative de l'éthanol sur la réaction de transésterification, Thèse de doctorat INP Toulouse, 1995

- 141-** norme EN13357 (avril 2003) : *Détermination du temps d'écoulement des bitumes fluidifiés et fluxés*
- 142-** Brochette, P,
Emulsification : élaboration et étude des émulsions, techniques de l'ingénieur, J 2150
- 143-** Salager, J.L., Anton, R., Aubry, J.M.,
Formulation des émulsions par la méthode HLD, techniques de l'ingénieur J 2158
- 144-** Canselier, J.P., Poux, M.,
Procédés d'émulsification : Mécanismes de formation des émulsions, techniques de l'ingénieur, J-2152
- 145-** Paubert, M.,
Préparation et étude d'agents tensio-actifs dérivés d'acides gras monomères, thèse INPT 1993
- 146-** Tadros, T.,
Surfactants, Kirk Othmer Encyclopedia of chemical technology, vol 24, 1, 2006
- 147-** Salager, J.L.,
Surfactifs : types et usages : <http://www.firp.ula.ve/cuadernos/F300A.pdf>,
- 148-** Poré, J.,
Emulsions, micro-émulsions, émulsions multiples, Edition technique des industries des Corps Gras, 1992
- 149-** Griffin, W.C.,
J. Soc. Cosmetic Chemists, **1**, 311, 1949
- 150-** Griffin, W.C.,
J. Soc. Cosmetic Chemists, **5**, 249, 1954
- 151-** Piccicuto, S., Blécher, C., Brohée, J.C., Mbampara, A., Logney, G., Deroanne, C., Paquot, M., Marlier, M.,
Biotechnologie agron. Soc. Enviro., **5 (4)**, 209, 2001
- 152-** Kostansek, E.,
Emulsions, Encyclopédie Kirk Othmer, Vol 10, 113, 2003
- 153-** Darnes, M.,
Gestion de procédés discontinus : Méthodologie de modélisation et d'optimisation d'opérations de dispersion liquide-liquide en cuve agitée, thèse de doctorat, INP Toulouse, 2005

154- Myers, D.,

Surfactant science and technology, foam theory and measurement, ed. VCH

155- Ross, S.,

Chem. Eng. Prog., **63 (9)**, 41, 1967

156- Poré, J.,

Les dispersions aqueuses : suspensions, emulsions, mousses, ed. Société de Publication « Le Cuir », 1976

157- Kitchener, J.A., Cooper, C.F.,

Quat. Rev., **13**, 71, 1959

158- Pugh, R.J.,

Adv. in Colloid and Int. Sci, **64**, 67, 1996

159- Schmidt, D.L.,

Foams : theory, measurements and application, chapitre 7, *Surfactant Science and technology*, **V 57**, ed. R.K. Prud'homme

160- P.J. Ruckel, S.M. Acott, R.H. Bowering,

Foamed Asphalt Paving mixtures : Preparation of design mixes and Treatment of Tests specimen, Asphalt Materials, Mixtures, Construction Moisture Effects and Surfaces. Washington D.C. Transportation Research Board 1982

161- Kharrat, A.M., Zacharia, J., Cherian, V.J., Anyantonwu, A.,

Energy and Fuels, **21**, 3618, 2007

RESUME

Après avoir étudié le bitume et son utilisation en technique routière, nous avons cherché à substituer les fluxants pétroliers par des composés issus des agroressources.

L'ajout au bitume chaud d'une émulsion d'huile végétale stabilisée par l'oléate de sodium permet une formation de mousse de liant bitumineux. En optimisant le taux de tensioactif, le rapport eau/huile et la quantité d'eau, nous avons mis au point une formulation de l'émulsion adaptée au moussage et qui permet d'augmenter le coefficient d'expansion de la mousse de bitume.

Ce liant sous forme de mousse est utilisé, à une température de 120°C, pour l'enrobage de granulats neufs ou à recycler. L'huile végétale présente dans le liant devrait permettre une régénération du bitume. Des tests effectués sur les granulats d'enrobé ont montré le potentiel de ce nouveau liant.

Une étude analytique poussée du bitume par spectrométrie de masse à haute résolution a également été réalisée.

SUMMARY

Bitumen and its use in road engineering have been studied to substitute flux oil by biomass byproducts.

Adding vegetable oil emulsion stabilized by sodium oleate to hot bitumen enables bituminous binder foam expansion. By optimizing surfactant rate, water to oil ratio and water quantity, we formulated an emulsion allowing formation of bituminous foam and expansion ratio increase.

This binder in foaming form, was used at a lower than 120°C temperature to prepare bituminous coatings or to reuse old bituminous coatings. The vegetable oil, part of the binder, should reactivate old bitumen. Some experiments carried out on old bituminous coatings have shown the potential of this new binder.

An advanced analytical study with high resolution mass spectrometry have been carried out.

Mots clés : Bitume, Huile végétale, Emulsion, Enrobé bitumineux, Mousse, Recyclage, Tensioactif