

LES ÉMULSIONS DE BITUME

GÉNÉRALITÉS, COMPOSITION ET
APPLICATIONS

Sabine Le Bec

Montréal, 17 novembre 2005

Sujets abordés

- Définitions des émulsions de bitume
- Comment obtenir une émulsion de bitume ?
 - Tension de surface
 - Les tensioactifs
 - La fabrication des émulsions de bitume
- Stabilité des émulsions de bitume
- Propriétés d'usage des émulsions de bitume
- Les essais de laboratoire
 - Normalisation
 - Contrôles des émulsions
- Les applications des émulsions de bitume

MATIÈRES DISPERSÉES ET COLLOÏDES

'' Le terme colloïde fait référence à un état de subdivision dans lequel les molécules dispersées dans un médium, ont au moins dans une direction, une dimension comprise entre le nanomètre (10^{-9} m) et le micromètre (10^{-6} m) ou que les discontinuités dans un système se trouvent distantes de cet ordre de grandeur. ''

(IUPAC, manual of symbols and terminology quantities and units, pure and applied chem., 1972)

MATIÈRES DISPERSÉES ET COLLOÏDES

Exemple de colloïdes

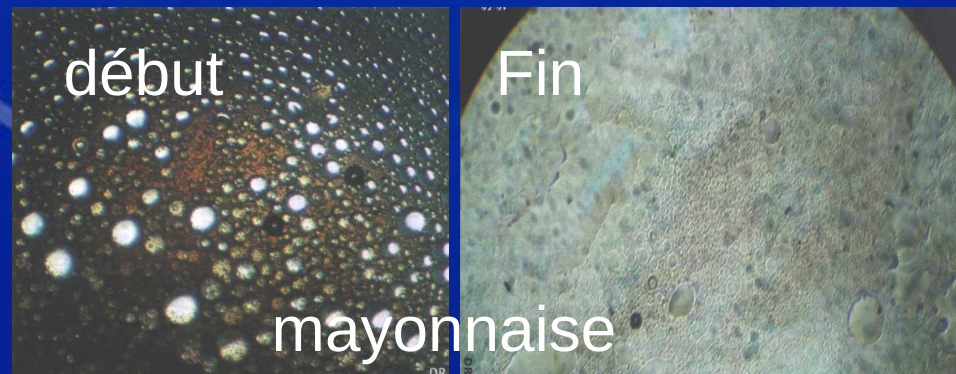
Catégories		Exemples
SOLS	Solide dans liquide	Pâte à dentifrice
EMULSIONS	Liquide dans liquide	Lait Mayonnaise
AÉROSOLS	Solide dans gaz Liquide dans gaz	Fumées Brouillard
GELS	Réseaux de molécules géantes	
MOUSSES	Gaz dans liquide Gaz dans solide	Mousse de savon Polystyrène expansé

UN EXEMPLE DE COLLOÏDES : LES ÉMULSIONS

Deux liquides non miscibles.

Dispersion sous forme de fines gouttelettes.

Système stabilisé par un émulsifiant.



UN EXEMPLE DE COLLOÏDES : LES ÉMULSIONS

 Ce qu'il faut retenir :

deux énergies sont nécessaires

- ☐ Une énergie mécanique
- ☐ une énergie chimique

pour obtenir une émulsion $\pm$ fine et $\pm$ stable

Classification Générale Des Émulsions De Bitume

■ Teneur en bitume / Fraction volumique

- % de bitume entre 55 et 70 %

■ Sens de l'émulsion

- W/ O : émulsion inverse
- Ou O / HW: émulsion directe

■ Granulométrie

- Taille moyenne, distribution,...

Par définition, la taille des gouttes est fixée à 0,1µm pour les émulsions conventionnelles. Pour une taille inférieure, on parle de micro-émulsions.

Le Rôle Des Émulsions Dans L 'Industrie

- ✚ Véhiculer une substance dans un milieu incompatible
- ✚ Masquer temporairement les propriétés d 'une substance
- ✚ Formuler un produit / propriétés d 'usage
- ✚ Localiser une réaction dans un espace restreint

En fragmentant sous forme de gouttes, la surface totale devient prépondérante.

- ☑ Favorise les transferts, l'adsorption, la réactivité,

COMMENT OBTENIR UNE ÉMULSION DE BITUME ?



Tension de surface :

- fournir une énergie pour vaincre les forces à l'interface



Les tensioactifs :

- qu'est ce que c'est ?
- À quoi servent-ils ?
- Comment agissent-ils ?

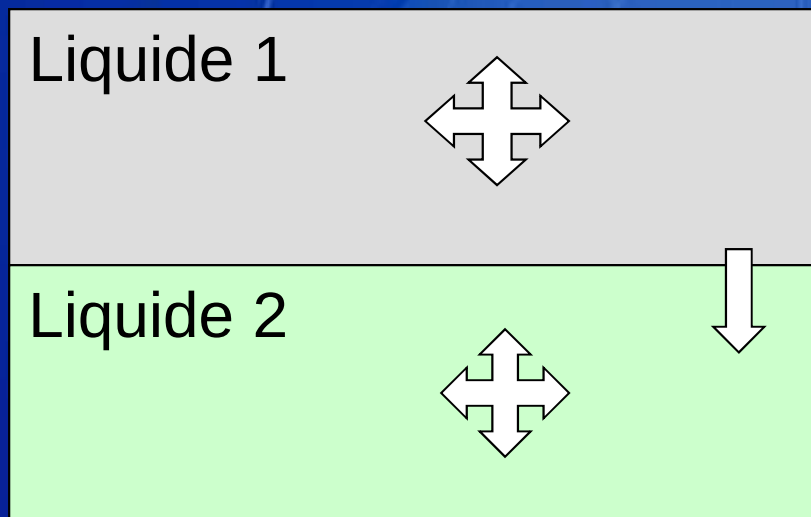


La fabrication des émulsions de bitume

COMMENT OBTENIR UNE ÉMULSION DE BITUME

Création d'une interface : la tension interfaciale

Pour obtenir une émulsion, il faut créer une grande interface ΔS et vaincre la tension interfaciale.



$$\Delta W = \gamma \Delta S$$

- La cohésion du liquide est assurée par les forces intermoléculaires.
- la résultante de cette force = tension interfaciale.

COMMENT OBTENIR UNE ÉMULSION DE BITUME ?

Création d'une interface

L'état d'équilibre correspond à un état d'énergie minimale.

$$\Delta W = \gamma \Delta S$$

2 solutions :

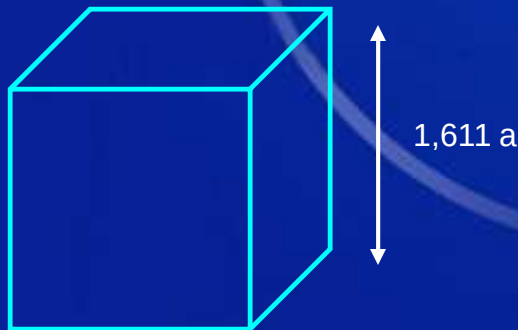
- ☑ Diminuer la surface de contact entre les deux liquides.
- ☑ Diminuer de la tension interfaciale entre les deux liquides.

COMMENT OBTENIR UNE ÉMULSION DE BITUME ?

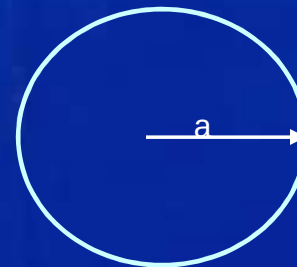
■ *Diminution de la surface de contact entre les deux liquides*

L'existence d'une énergie de surface associée au principe de minimisation de l'énergie impose que pour atteindre une valeur minimale de $\Delta W = \gamma \Delta S$, la géométrie du système tende à rendre le terme ΔS minimal.

Pour un **volume donné**, c'est la forme sphérique qui offre le moins de surface de contact.



$$S = 6(1,611)^2 a^2 = 15,57 a^2$$



$$S = 4 \pi a^2 = 12,57 a^2$$

COMMENT OBTENIR UNE ÉMULSION DE BITUME

 Diminution de la surface de contact entre les deux liquides

Autre cas de figure :

Si 2 gouttes se rencontrent, elles ont tendance à fusionner pour minimiser la surface de contact.

 Phénomène de démixion (coalescence)

Les émulsions sont donc essentiellement instables.

COMMENT OBTENIR UNE ÉMULSION DE BITUME ?

■ Création d'une interface : la tension interfaciale



Formation de sphères
(en l'absence de gravité)

Système air/eau
 $\gamma = 73 \text{ mN/m}$

COMMENT OBTENIR UNE ÉMULSION DE BITUME ?

Création d'une interface

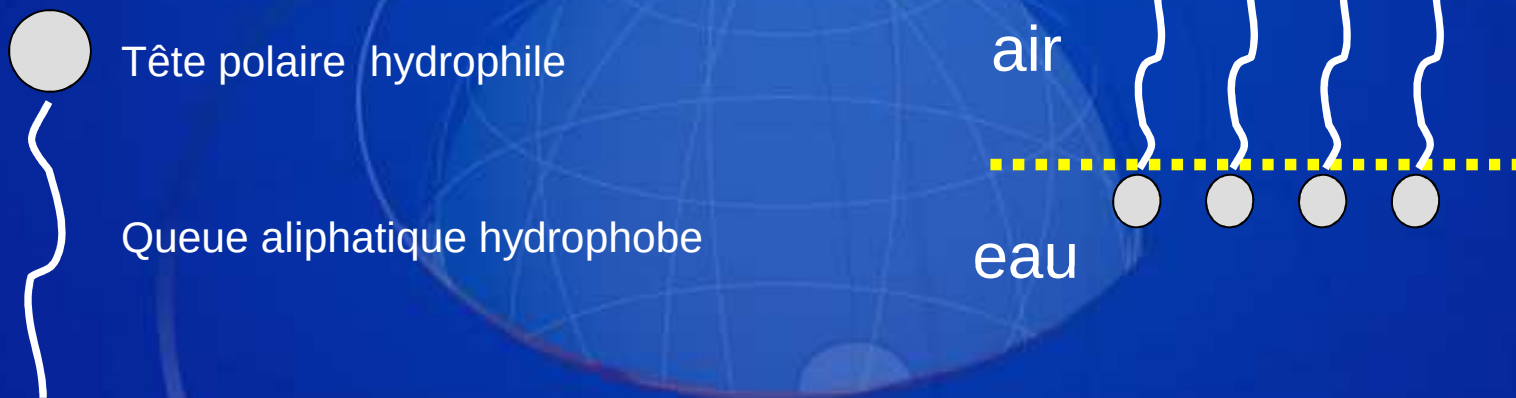
L'état d'équilibre correspond à un état d'énergie minimale.

$$\Delta W = \gamma \Delta S$$

- ☑ Diminuer la surface de contact entre les deux liquides.
- ☑ **Diminuer de la tension interfaciale entre les deux liquides.**

COMMENT OBTENIR UNE ÉMULSION DE BITUME ?

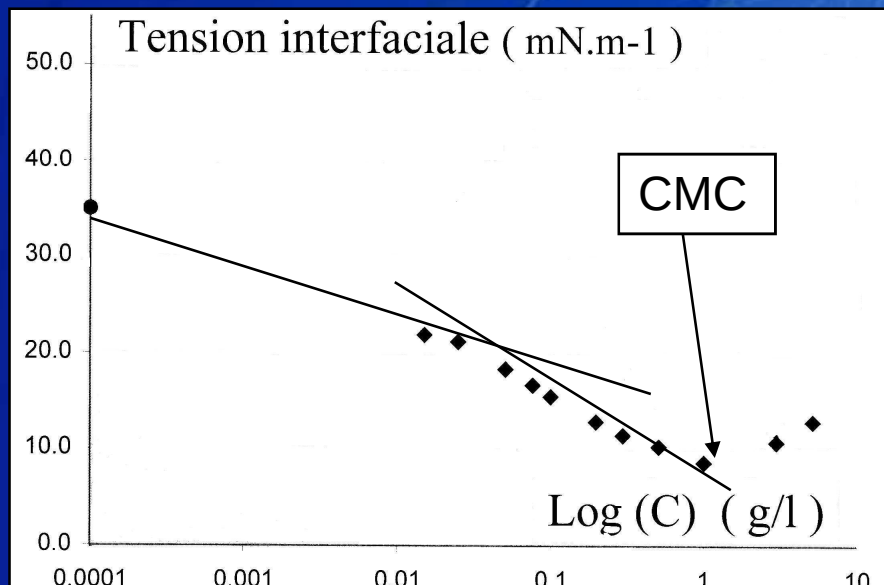
■ *Diminution de la tension interfaciale par ajout de tensioactifs*



Les propriétés des tensioactifs sont dues à leur caractère amphiphile (double affinité).

COMMENT OBTENIR UNE ÉMULSION DE BITUME ?

■ *Le tensioactif s'adsorbe à l'interface et diminue γ*



- Si $C < \text{CMC}$, adsorption à l'interface
- $C > \text{CMC}$, formation de micelles

Mesures réalisées par tensiomètre qui montrent que ces TA sont concentrés à l'interface bitume/eau et qu'elles permettent de modifier les tensions interfaciales, quand ajoutés en faible quantité.

COMMENT OBTENIR UNE ÉMULSION DE BITUME ?

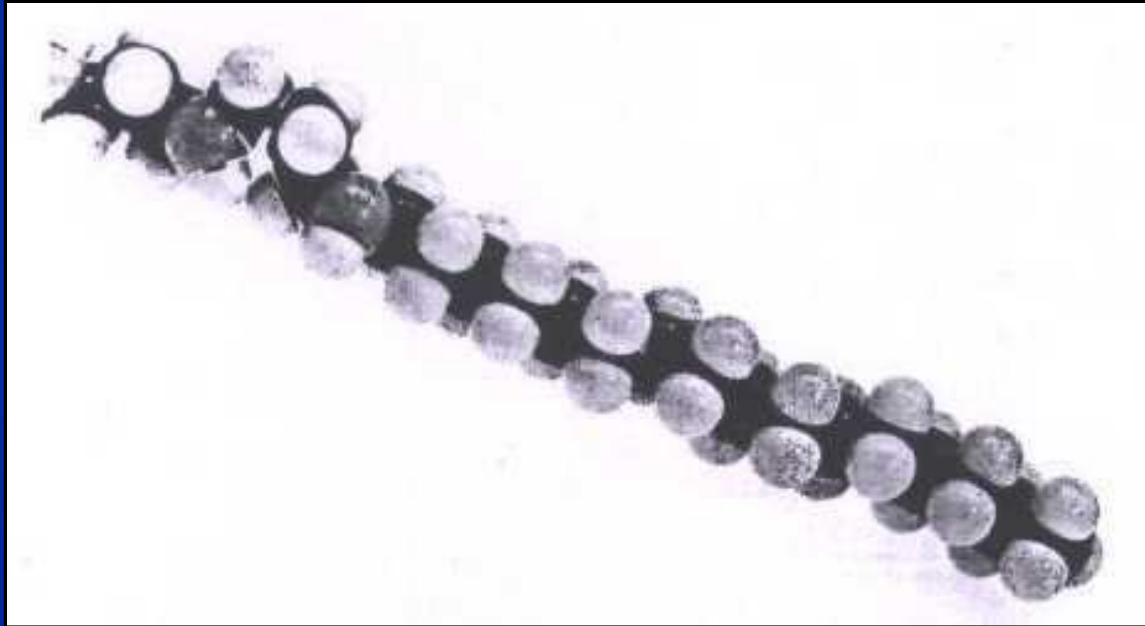
$C > \text{CMC}$, formation de micelles

- Quelle va être l'influence de ce trop plein d'émulsifiant lors du contact avec les granulats ?
- Avantage ou désavantage pour la stabilité de l'émulsion ?

LES TENSIOACTIFS

- Structure moléculaire et ionisation
- Processus de fabrication des émulsifiants
- Quelques éléments de formulation
- Rôle de l'émulsifiant

STRUCTURE MOLÉCULAIRE



Groupe hydrophobe :

longue chaîne hydrocarbonée C12 à C18
linéaire ou ramifiées

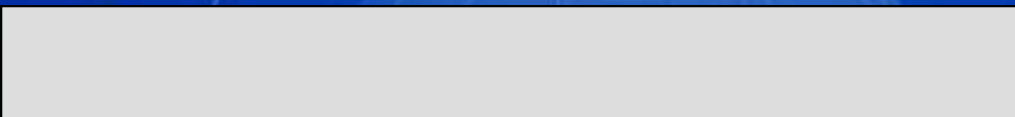
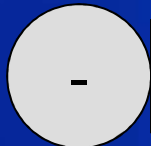
Groupe hydrophile :

constitué d'un ou plusieurs hétéroatomes.
Partie fortement polaire
s'ionise en présence d'eau

IONISATION

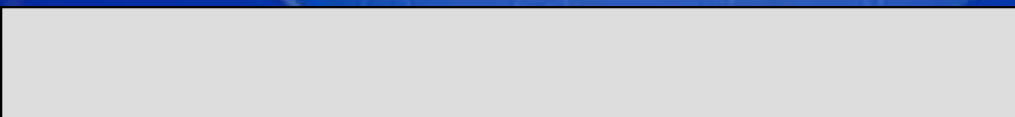
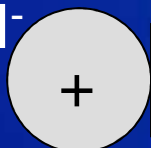
En présence d'eau : ionisation partielle dans le meilleur des cas

H^+

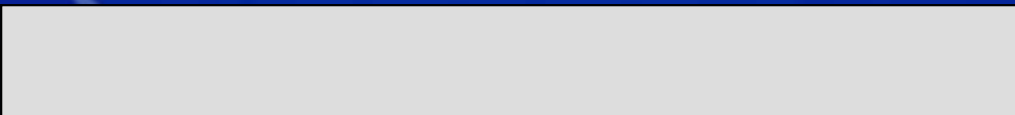
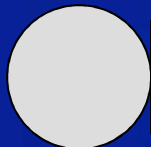


Anionique

OH^-

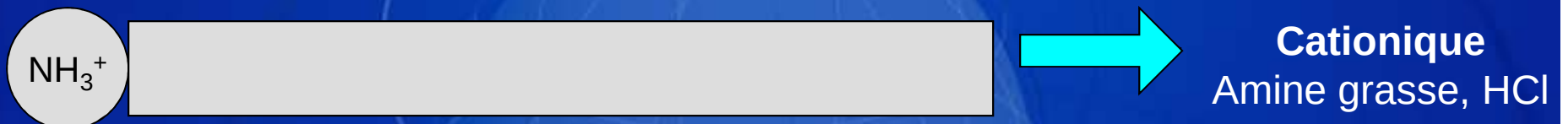
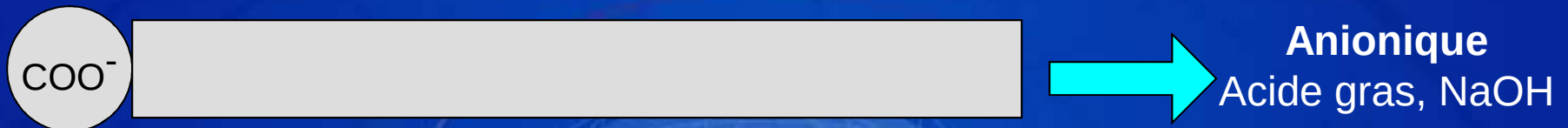


Cationique



non-ionique

EXEMPLES D'ÉMULSIFIANTS



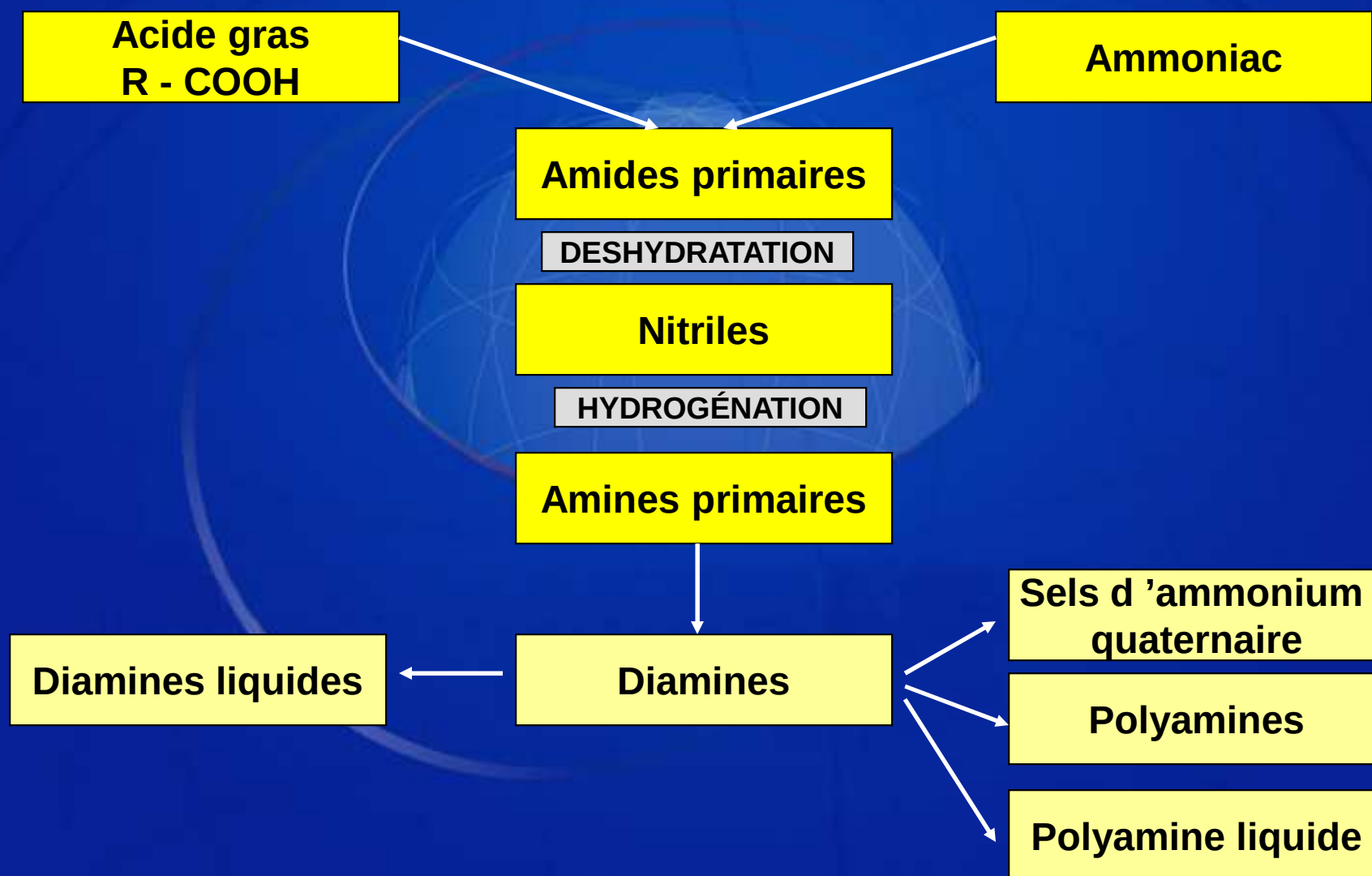
EXEMPLES D 'ÉMULSIFIANTS

Ce qu 'il faut retenir :

- pH acide pour les émulsions cationiques
- pH basique pour les émulsions anioniques

Le taux d 'ionisation est fonction du pH d 'où son rôle important dans la mise en émulsion, la stabilité au stockage, le processus de rupture et l 'adhésivité granulat / bitume.

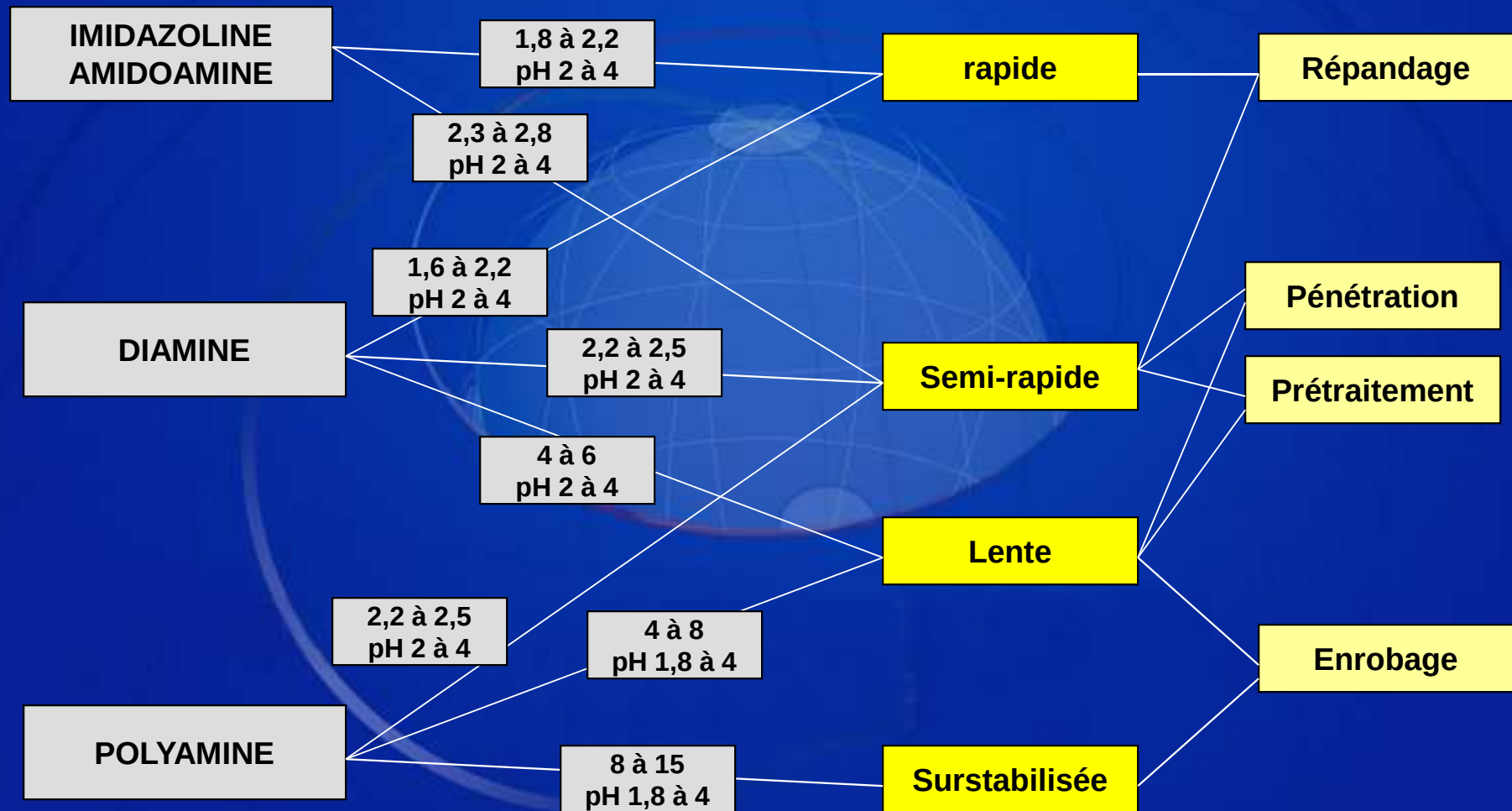
PROCESSUS DE FABRICATION DES AMINES



LES TENSIOACTIFS ANIONIQUES

- Acide gras RCOOH obtenu à partir des graisses animales et végétales
- Ex; Stéarate de sodium
- Les sulfonates obtenu à partir de noyaux aromatiques et des groupes SO_3 , H_2SO_4^-
- Durant le pulpage du bois, la lignine est solubilisée sous forme de sulfonates. La lignine représente 30% de la matière première non pétrolière des tensioactifs.

QUELQUES ÉLÉMENTS DE FORMULATION



RÔLE DE L'ÉMULSIFIANT

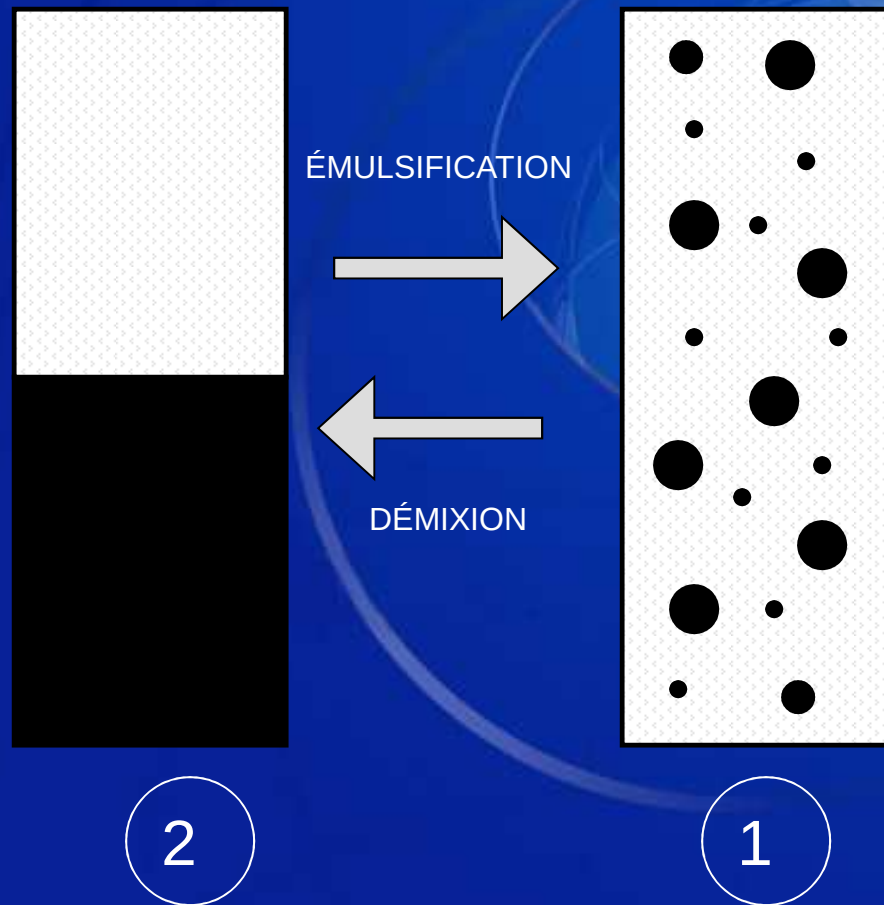
- Abaissement de la tension de surface
- Stabilisation de l'émulsion lors du stockage : répulsion entre les gouttes
- Adsorption sur d'autres surfaces

Sujets abordés

- Définitions des émulsions de bitume
- Comment obtenir une émulsion de bitume ?
 - Tension de surface
 - Les tensioactifs
 - La fabrication des émulsions de bitume
- **Stabilité des émulsions de bitume**
- Propriétés d'usage des émulsions de bitume
- Les essais de laboratoire
 - Normalisation
 - Contrôles des émulsions
- Les applications des émulsions de bitume

La stabilité des émulsions

une approche thermodynamique simplifiée



- homogène à l'œil nu
- thermodynamiquement instable

La stabilité des émulsions

une approche thermodynamique simplifiée

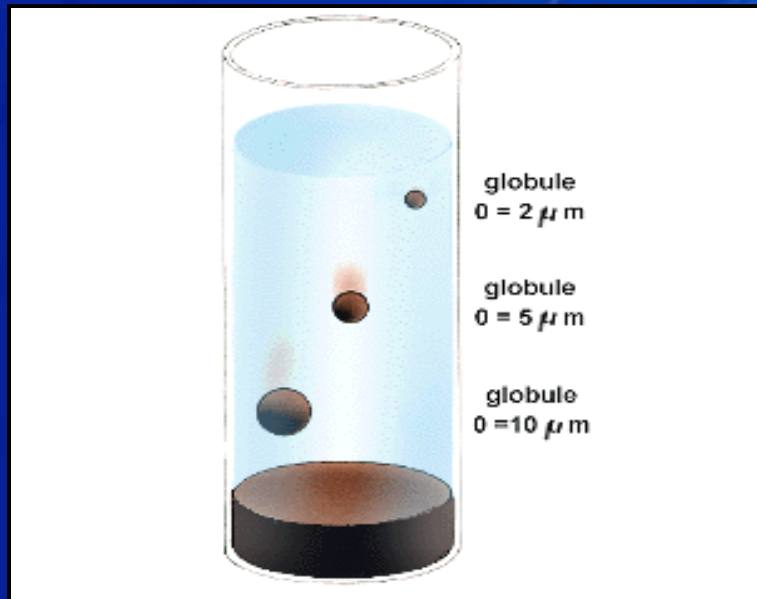
Toutes les applications des émulsions vont plutôt jouer sur le temps que vont mettre les particules à fusionner.

Il est plus facile de comprendre l'évolution d'une émulsion si elle est divisée en 3 étapes , appelées étapes de déstabilisation :

- Sédimentation
- Flocculation
- Coalescence

Les Étapes De La Destabilisation

Sédimentation / crémage



Effet de la pesanteur, g

Effet de la taille des gouttes, r

Effet de la densité des phases, ρ

$\neq$

Agitation thermique des gouttes, KT

$$\frac{4}{3}\pi\Delta\rho g a^3 \leq KT$$

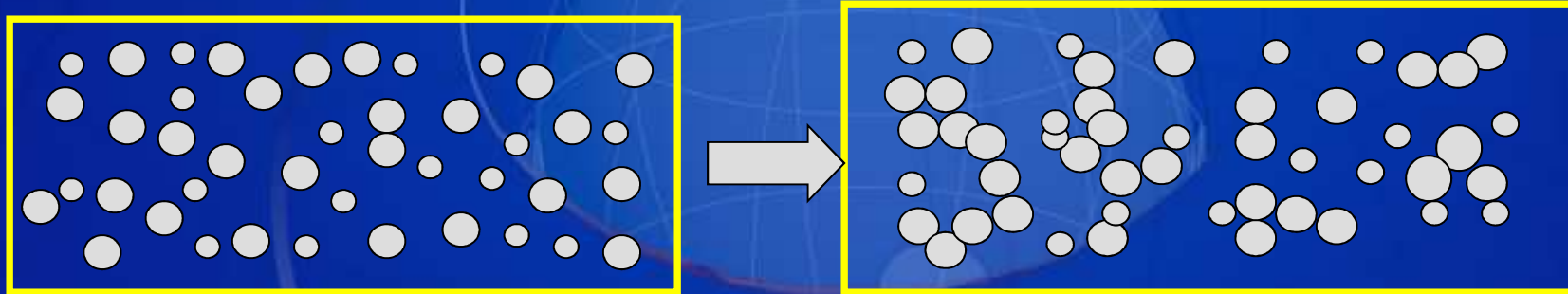
ou

$$\frac{4}{3}\pi\Delta\rho g a^3 \geq KT$$

Les Étapes De La Destabilisation

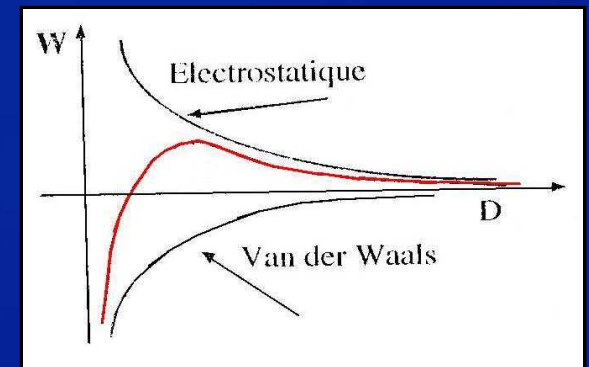
Floculation

Cette étape caractérise la tendance des gouttes à s'agréger, indépendamment de l'effet de la pesanteur



Elle est due à des interactions globalement attractives

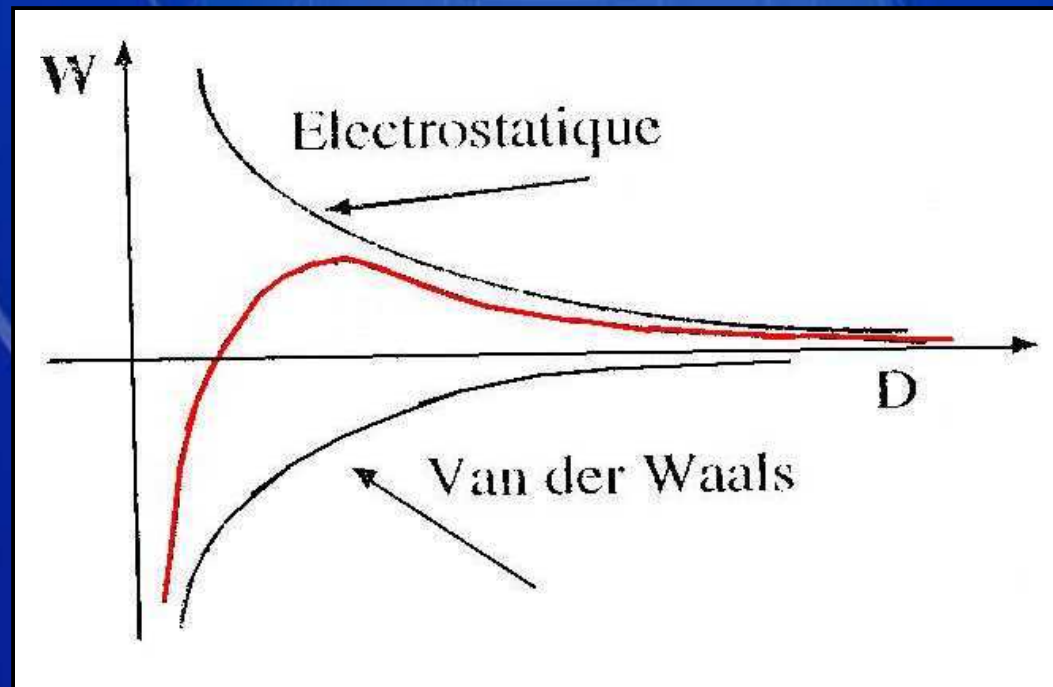
- Forces de van der Waals : forces attractives
- Forces électrostatiques : forces répulsives
- Forces stériques : forces répulsives



Les Étapes De La Destabilisation

Floculation

- Forces de van der waals : forces attractives
- Forces électrostatiques : forces répulsives
- Forces stériques : forces répulsives

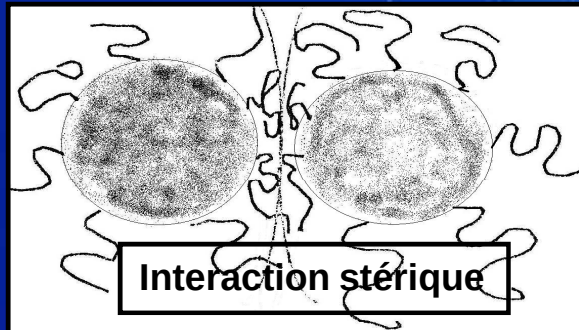


Les Étapes De La Destabilisation

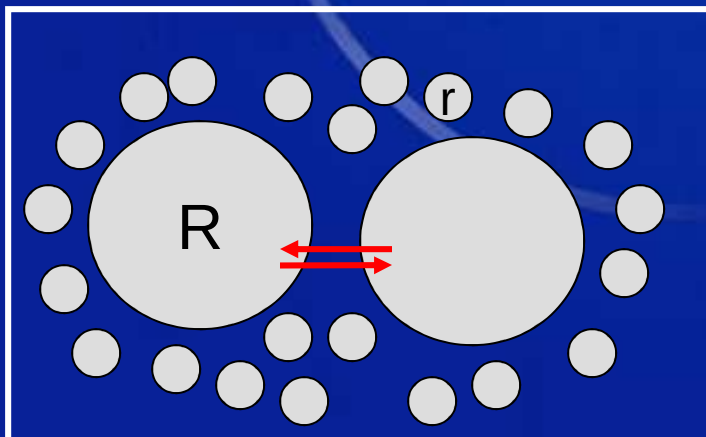
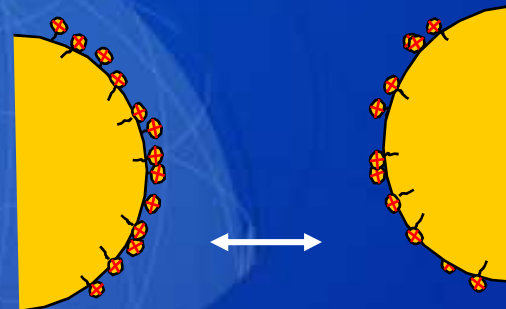
La floculation : quelques exemples d'interactions

Interaction stérique

Présence de polymère non-ionique



Interaction électrostatique



Interaction de déplétion (attractif)

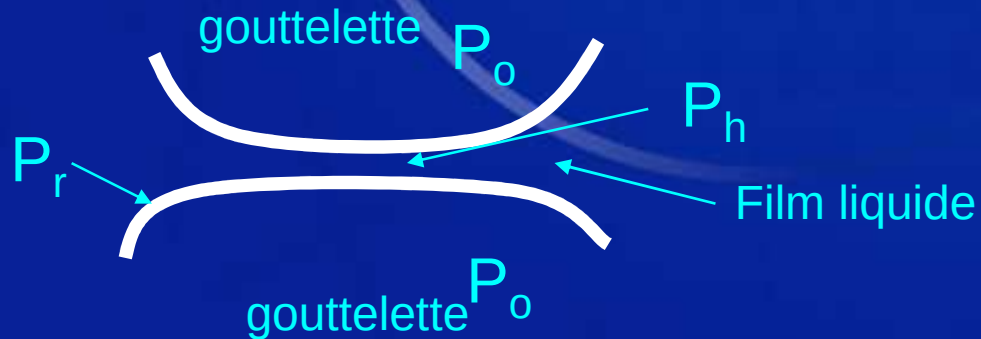
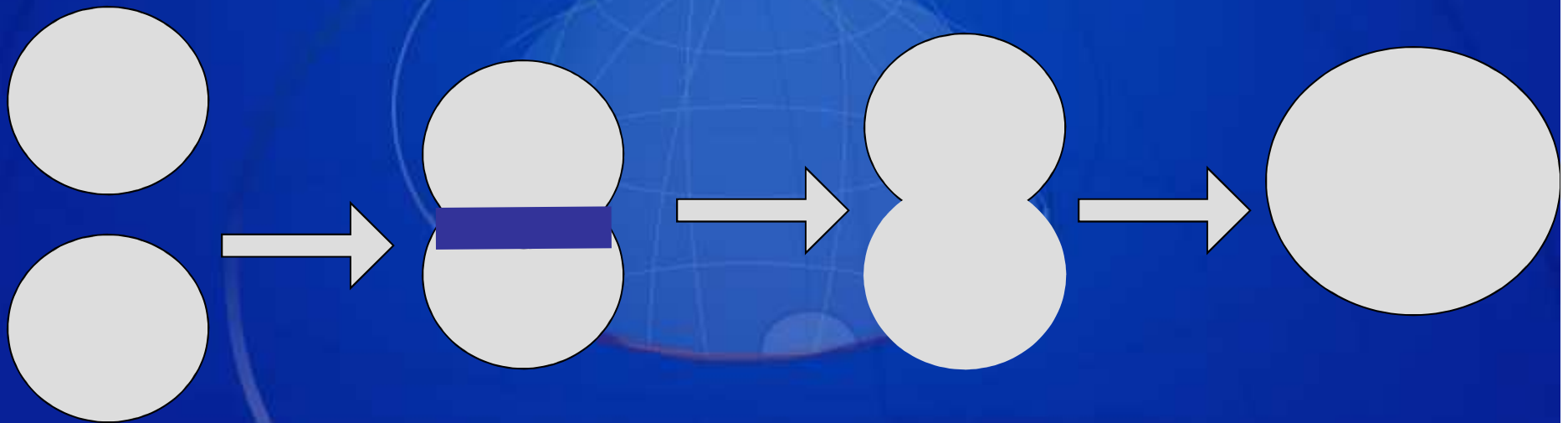
$$\Delta P = 2\gamma_i / r$$

- Émulsion polydisperse
- [] en TA (micelle)
- taille des gouttes

Les Étapes De La Destabilisation

 **Coalescence** : fusion des gouttes quand il y a déjà eu contact

Phénomène irréversible (rupture)



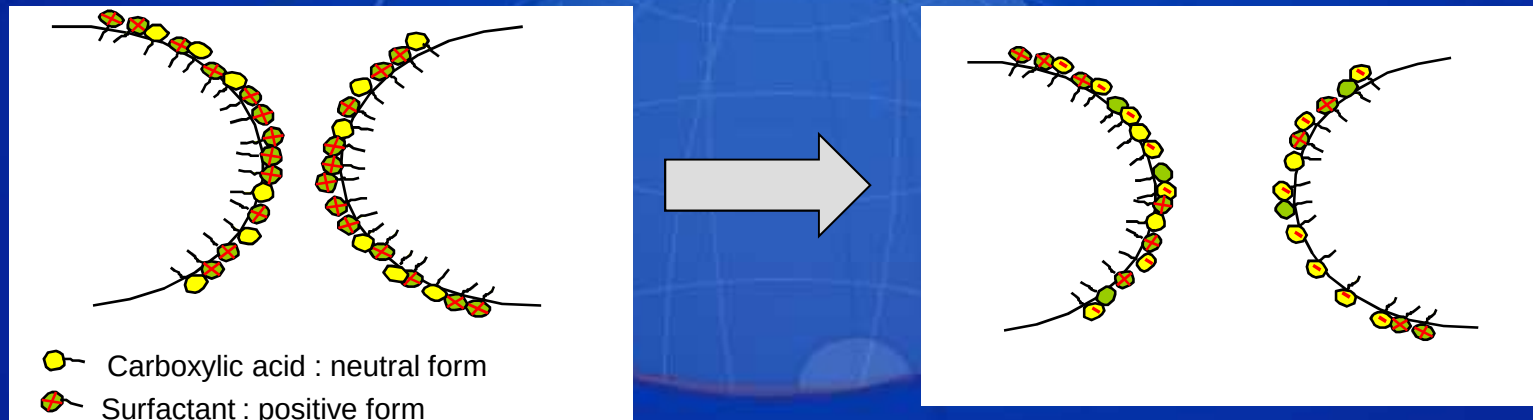
drainage spontané de la phase
liquide vers l'extérieur

- [] en TA à l'interface
- surface de l'interface
- nature des phases

Les Étapes De La Destabilisation

■ Les principales causes de la déstabilisation de l'émulsion

- Disparition de charges électrostatiques entre les gouttes (ph, sels,...)



pH acide ($\approx 2-3$)

Augmentation de pH ($\approx 7 - 12$)

- Concentration élevée en bitume (évaporation de l'eau)



La Signification De La Stabilité Des Émulsions

- Une émulsion absolument stable vis-à-vis des granulats ne serait aucun d'intérêt routier.
- Il est donc nécessaire de considérer deux sortes de stabilité :
 - La stabilité au stockage, que l'on considère aussi grande que possible.
 - La stabilité vis-vis des granulats, dont les limites supérieures et inférieures sont imposées par les techniques d'emploi. On parle plutôt de vitesse de rupture.
 - ▶ Les émulsions à rupture rapide pour les travaux d'épandage
 - ▶ Les émulsions à rupture lentes pour les travaux d'enrobage
 - ▶ Les émulsions à rupture contrôlée

La Signification De La Stabilité Des Émulsions

■ La vitesse de rupture est liée d'une part aux caractéristiques physico-chimiques de l'émulsion et d'autre part à celles du matériau minéral.

■ Facteurs liés à l'émulsion :

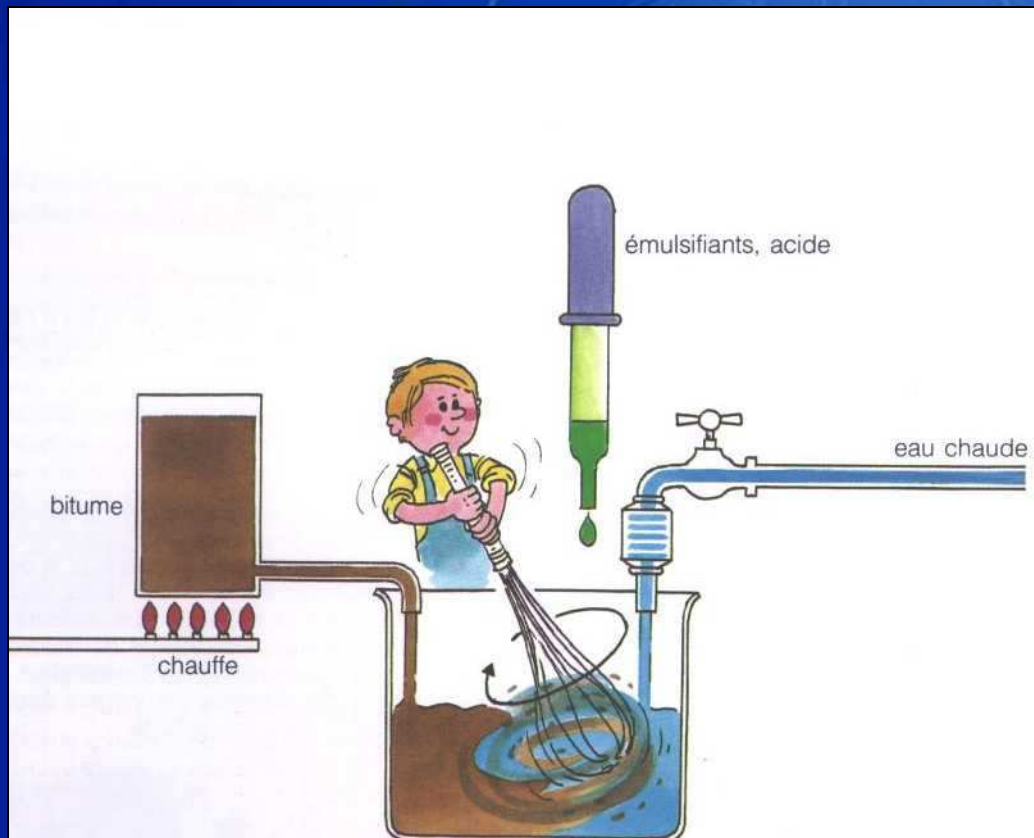
- Quantité d'émulsifiant (émulsifiant résiduel)
- Nature de l'émulsifiant (pouvoir ionique)
- Ph de l'émulsion
- Tailles des gouttes de bitume (granulométrie)
- Origine du bitume et concentration.

■ Facteurs liés aux granulats

- Granulométrie du granulat
- Nature des granulats (siliceux / calcaire)
- Réactivité des granulats (remontée de PH, échanges d'ions)

LA FABRICATION DES ÉMULSIONS DE BITUME

Les constituants des émulsions de bitume



- 2 phases
- Produits chimiques
- Énergie mécanique

LA FABRICATION DES ÉMULSIONS DE BITUME

Les matières premières

- **Phase dispersée peut être constituée de :**
 - ▶ Bitume pur
 - ▶ Bitume-polymère
 - ▶ Bitume fluxé
- **Phase aqueuse peut être anionique ou cationique**
 - ▶ Émulsifiants cationiques
 - ▶ Émulsifiants anioniques
 - ▶ Acide pour ioniser les cationiques
 - ▶ Base pour ioniser les anioniques

LA FABRICATION DES ÉMULSIONS DE BITUME

Contrôles de matières premières

■ Bitume

- ▶ Contrôle de la conformité aux spécifications
- ▶ Contrôle de la conformité à la commande
 - Sel
 - Acidité

■ Acide / base

- ▶ Nature
- ▶ Titre

■ Émulsifiant

- ▶ Nature
- ▶ Basicité

LA FABRICATION DES ÉMULSIONS DE BITUME

La mise en température

■ Principe

- ▶ La phase hydrocarbonée doit être aussi chaude que possible

■ Limitations

▶ Physiques

- Du mélange doit être inférieure au point d'ébullition à la pression utilisée
- De la phase aqueuse doit être suffisante pour éviter la formation d'un excès d'amas.

▶ Économiques :

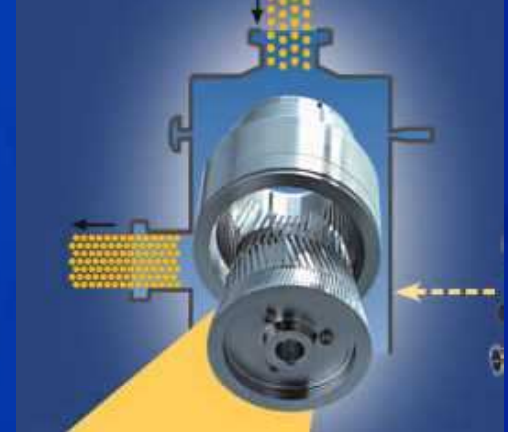
- Coût des calories et du système de pressurisation.

LA FABRICATION DES ÉMULSIONS DE BITUME

Turbine

- **Forme : rotor et stator**
 - ▶ Cylindrique ou conique
 - ▶ Cannelés ou non
- **Entrefer fixe ou réglable**
- **Vitesse de rotation**

Moulin colloïdal



Ultra-Turrax



LA FABRICATION DES ÉMULSIONS DE BITUME

Les dosages

■ La phase dispersée

60 à 65% en masse

■ Phase aqueuse

▶ Un ou deux émulsifiants

– Rupture rapide ou medium 1 à 3 kg/t

– Rupture lente ou surstabilisée 8 à 15 kg/t

▶ Acide : $\text{PH} < 3$

▶ Base : PH entre 11 et 12

▶ Additif (épaississant)

LA FABRICATION DES ÉMULSIONS DE BITUME

■ Les paramètres de fabrication

■ La phase dispersée

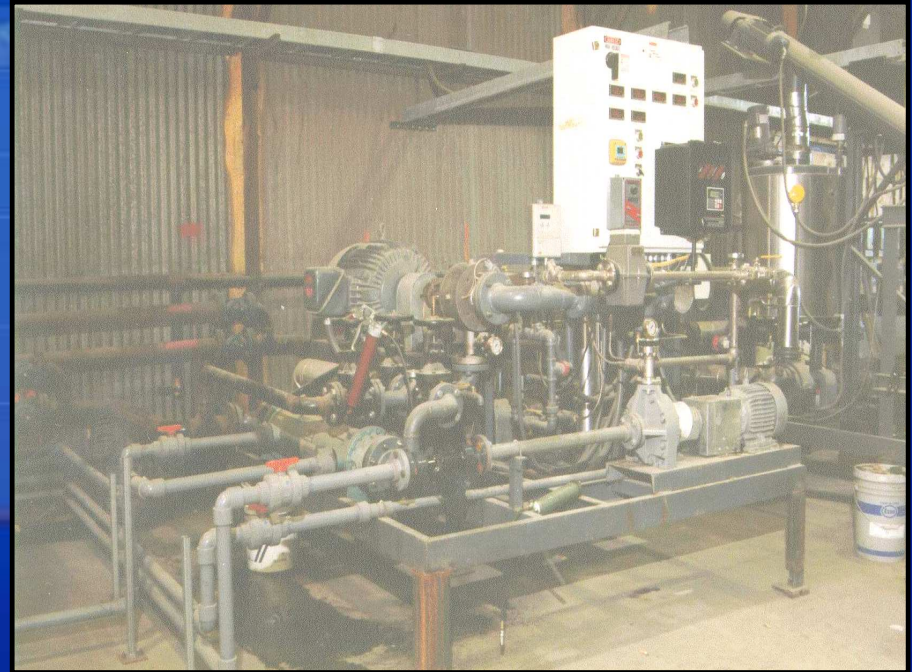
Température : 140 à 170°C

Pression de 0,5 à 2 bars

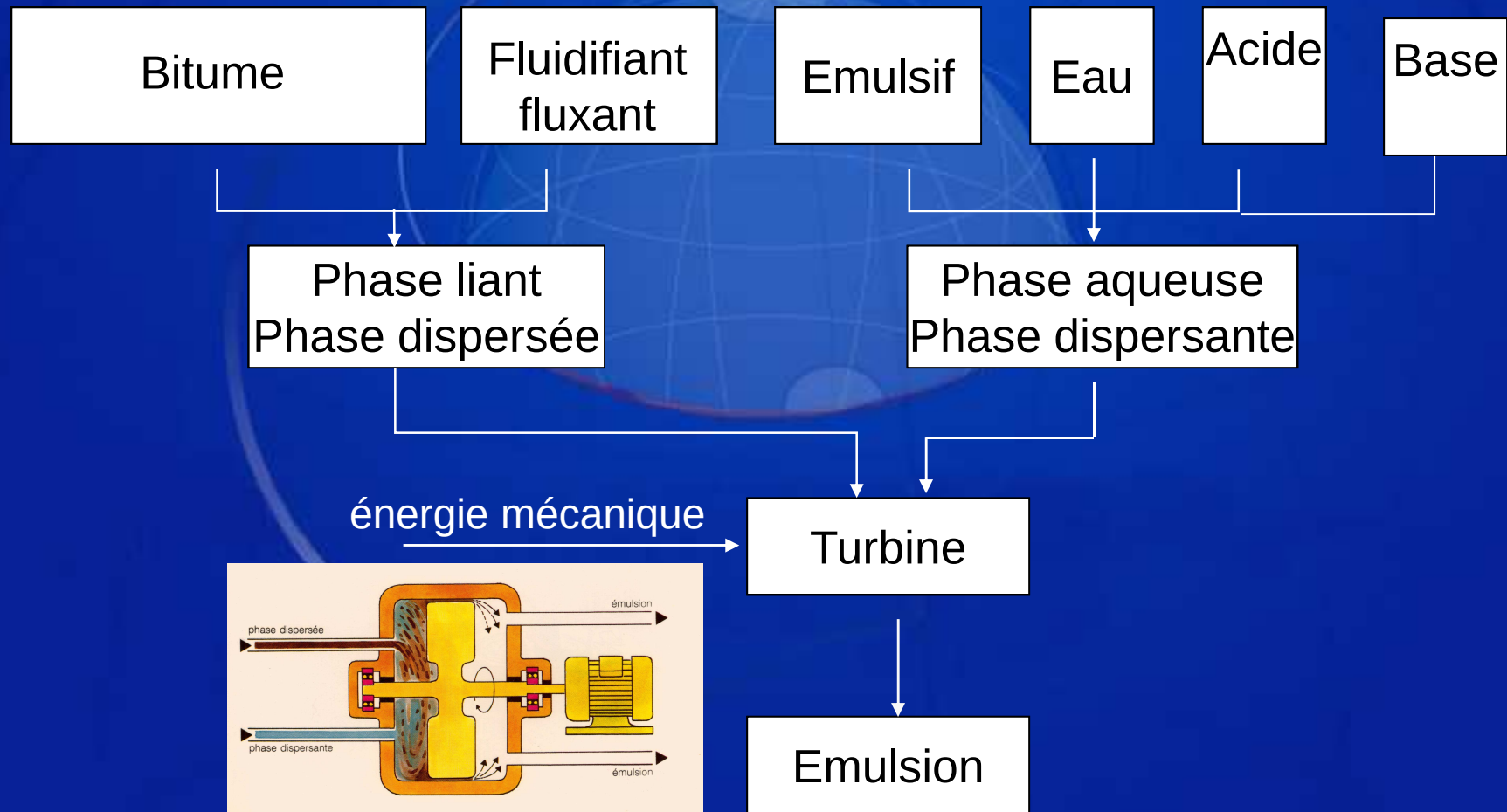
■ Phase aqueuse

▶ Température de 30 à 50°C

■ Refroidisseur en sortie pour l'émulsion



Fabrication D'une Emulsion Au Bitume Pur



Les Differentes Familles D 'Emulsions Modifiees

EMULSIONS MODIFIEES MONOPHASIQUES

Mise en émulsion d'un liant modifié

EMULSIONS MODIFIEES BIPHASIQUES

“Mélange” d'une émulsion de bitume pur et d'un latex

EMULSIONS DE LIANTS DE SYNTHÈSE

Mise en émulsion d'un liant de synthèse

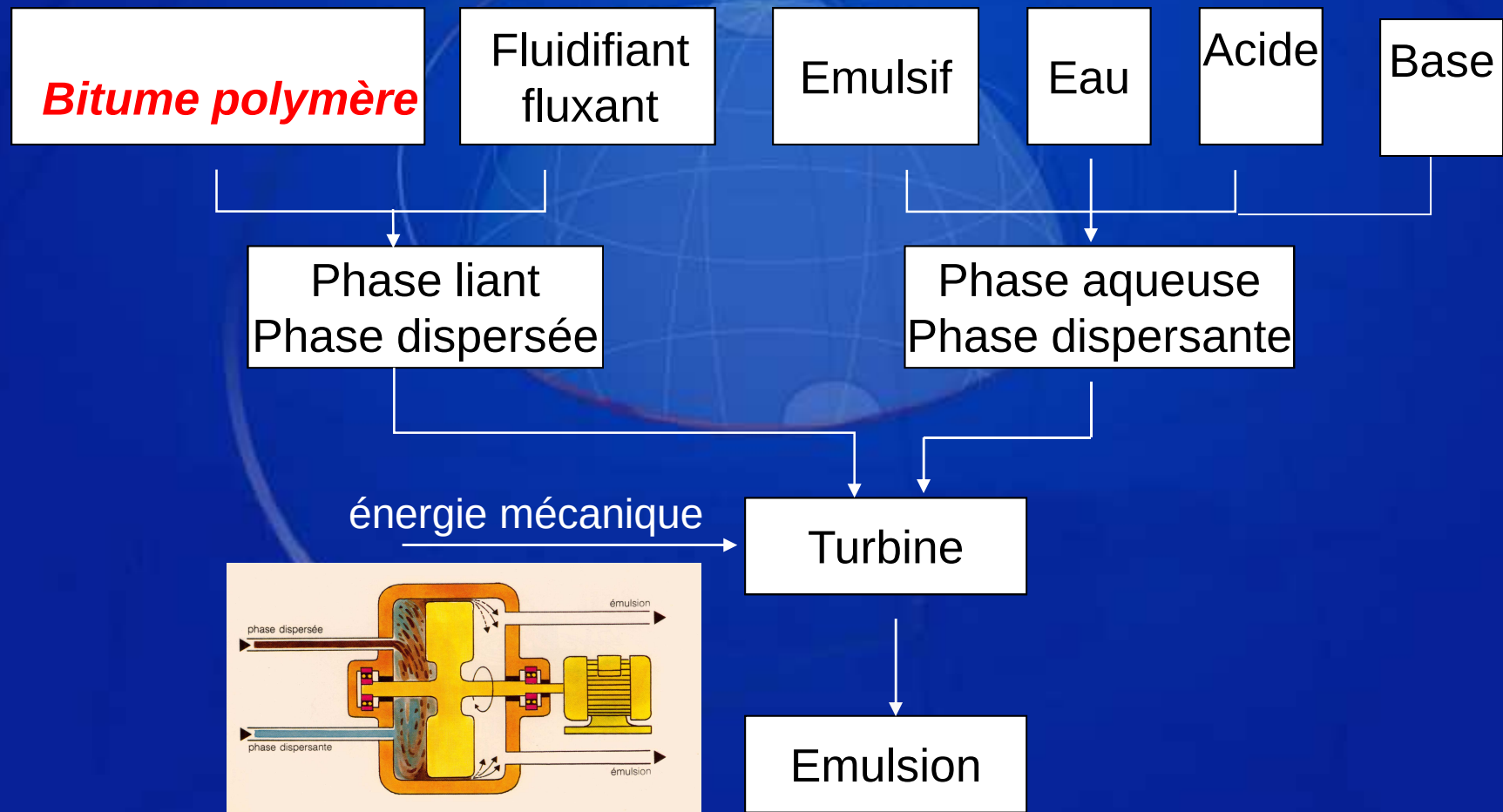
Les Différentes Familles D 'Emulsions Modifiées

FABRICATION D'UNE EMULSION MODIFIEE MONOPHASIQUE

- Bitume-polymère = phase dispersée
- Fluxant éventuel
Faible quantité - Aide à la compatibilité
- Bitume émulsionnable
- Propriétés liant résiduel $\approx$ propriétés liant émulsionné
- Influence de l'émulsionneur :
Possible effet bénéfique sur la microstructure et les propriétés

Les Differentes Familles D 'Emulsions Modifiees

FABRICATION D'UNE EMULSION MODIFIEE MONOPHASIQUE



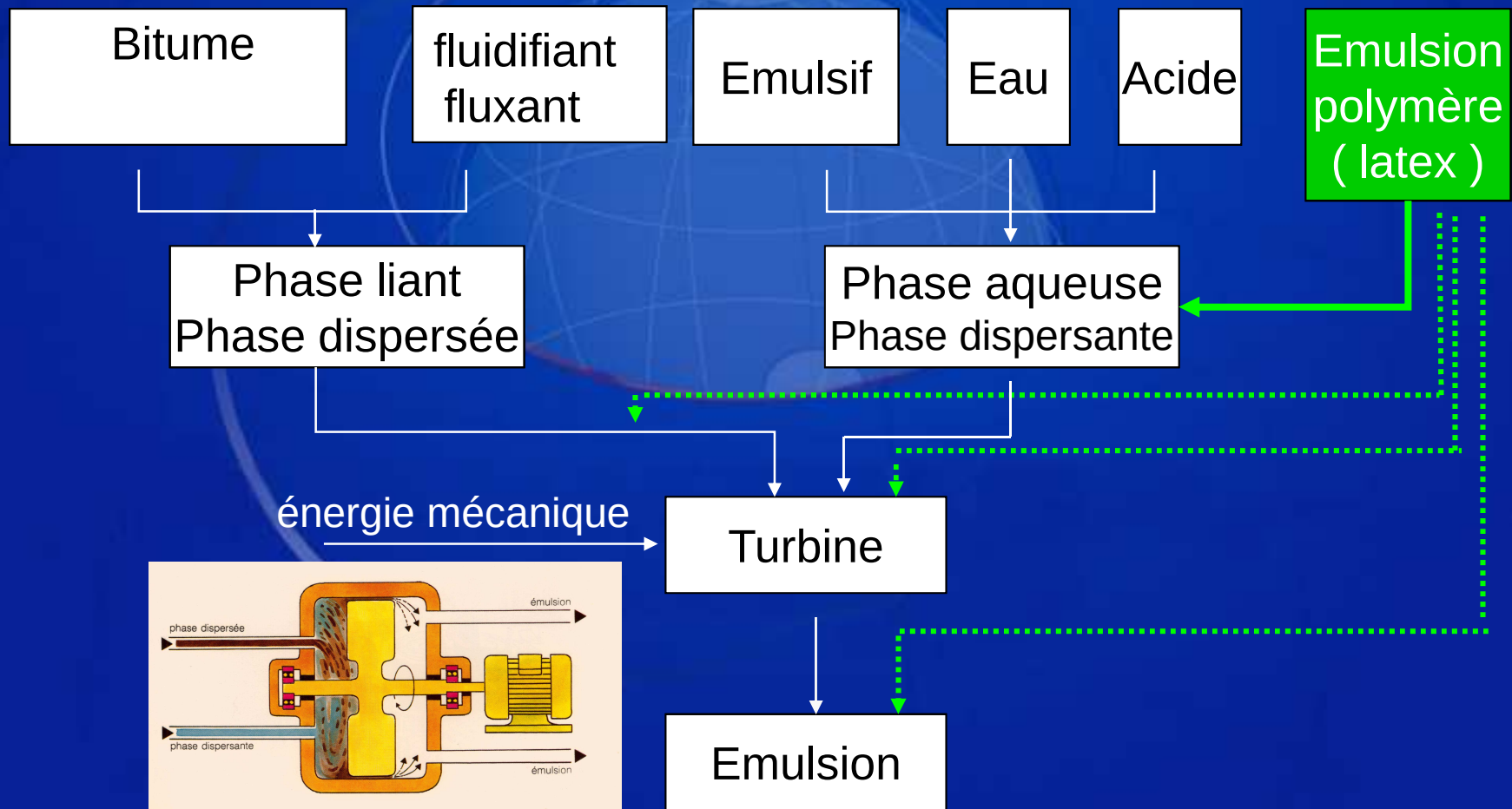
Les Differentes Familles D 'Emulsions Modifiees

EMULSION MODIFIEE BIPHASIQUE

- Latex = émulsion de :
 - Caoutchouc naturel (*anionique*)
 - Polychloroprène (*anionique*)
 - SBR (*anionique ou cationique*)
- Particules de bitume + particules de polymère
  Emulsion "biphasique"
- Stabilité  compatibilité des charges

Les Differentes Familles D 'Emulsions Modifiees

FABRICATION D'UNE EMULSION MODIFIEE BIPHASIQUE



Les Differentes Familles D 'Emulsions Modifiees

LES EMULSIONS DE LIANTS DE SYNTHÈSE

- Liant de synthèse $\approx$ bitume clair $\neq$ bitume pigmentable
 - Onéreux
 - Elaboration à base de « résines »
 - Colophane
 - Indène - coumarone
 - Copolymères
- plastifiées aux huiles aromatiques
- Colorants organiques ou pigments minéraux

LA FABRICATION DES ÉMULSIONS DE BITUME

Le contrôles des émulsions de bitume

- **Contrôles de conformité**
 - ▶ Aux spécification (voir les normes)
 - ▶ À la commande pour demande particulière

LA FABRICATION DES ÉMULSIONS DE BITUME

■ Le stockage des émulsions de bitume

■ Durée

- ▶ Quelques heures
- ▶ Quelques mois

■ Incidents possibles

- ▶ Usuels
 - Peaux
 - Décantation
- ▶ Fortuits
 - Gel
 - Mélange d 'émulsion

