

ÉTUDE DU MÉCANISME D'ADHÉSION ENTRE UN LIANT BITUMINEUX ET UN GRANULAT

Carmel Jolicoeur, PhD, professeur
Département de Chimie
Université de Sherbrooke

et

Nathalie Otis, MSc
Département de Chimie
Université de Sherbrooke

Réalisé pour le compte du ministère des Transports du Québec,

Octobre 2006

La présente étude a été réalisée à la demande du ministère des Transports du Québec et a été financée par la Direction de la recherche et de l'environnement.

Les opinions exprimées dans le présent rapport n'engagent que la responsabilité de leurs auteurs et ne reflètent pas nécessairement les positions du ministère des Transports du Québec.

Collaborateurs

Thi Cong To, Département de Chimie, Université de Sherbrooke
Christine Duchesne, ministère des Transports du Québec
Danielle Fleury, ministère des Transports du Québec
Gaétan Leclerc, ministère des Transports du Québec

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient la Direction de la recherche et de l'environnement du ministère des Transports du Québec (MTQ) pour leur support financier ainsi que la Direction du laboratoire des chaussées du ministère des Transports du Québec pour leur support technique dans la réalisation de ce projet. Nous remercions particulièrement nos collaborateurs au MTQ, Christine Duchesne (responsable du projet), Danielle Fleury et Gaétan Leclerc. La grande disponibilité dont ils ont fait preuve, leur promptitude à fournir les matériaux et les informations requises, de même que les discussions et suggestions lors de nos rencontres périodiques ont été grandement appréciées.

Nous sommes également reconnaissants à Thi Cong To, Marc-André Simard et Jeff Sharman, de l'Université de Sherbrooke, pour leurs conseils et aide technique ponctuels avec un merci tout particulier à Thi Cong To pour son travail de rassemblement de la littérature.

SOMMAIRE

À la demande des représentants du ministère des Transports du Québec (MTQ), nous avons réalisé une étude physico-chimique sur des granulats et des bitumes utilisés dans la fabrication de différents enrobés bitumineux, dont certains avaient démontré une détérioration prématurée. Les observations cumulées par le MTQ, en laboratoire et en chantier, avaient désigné certains couples bitume-granat comme particulièrement problématiques, notamment, le granulat «Bobson» et des bitumes modifiés avec des correcteurs à base d'huiles usées (CBHU). Comme les résultats de tests de désenrobage effectués en laboratoire par le MTQ concordaient avec des observations sur la détérioration prématurée des pavés bitumineux, on pouvait d'emblée exclure que les problèmes étaient dus à de mauvaises pratiques dans la fabrication ou la mise en place des enrobés.

L'étude commandée comportait deux objectifs complémentaires: «identifier les facteurs physiques et chimiques responsables des problèmes d'adhésion entre le bitume et les granulats; et proposer un ou des mécanismes pour expliquer l'origine de ces problèmes et ainsi orienter la recherche de correctifs». Pour rencontrer ces objectifs, nous avons élaboré une stratégie globale d'étude portant sur:

- les caractéristiques physico-chimiques de différents granulats;
- les caractéristiques physico-chimiques de bitumes de distillation directe et modifiés par divers additifs;
- l'interaction de l'eau avec les granulats et les bitumes;
- l'interaction bitume-granat et l'influence de l'eau sur cette interaction.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette étude, et décrits dans les pages qui suivent, ont permis d'identifier la cause la plus probable des phénomènes de dégradation précoce observés, et de proposer une interprétation qualitative cohérente du mécanisme de cette dégradation.

Les résultats issus de notre étude permettent, en effet, de conclure que certains correcteurs de bitume à base de résidus d'huiles usées (CBHU) contiennent des tensioactifs qui favorisent le désenrobage des enrobés bitumineux. L'action des tensioactifs pourrait s'exercer au moment de l'enrobage, en altérant l'adhésion du bitume sur le granulat, c'est-à-dire, en réduisant l'adhésivité. Sur la base des données dont nous disposons, nous préconisons plutôt que les tensioactifs agissent, selon divers mécanismes concertés, lorsque l'eau arrive au contact de l'interface bitume-granat. Bien que les tensioactifs exercent un effet délétère sur tous les enrobés bitumineux qui en contiennent, cet effet serait plus important en présence de granulats fortement électronégatifs (potentiels zêta négatifs) comme, par exemple, le quartz et le granulat Bobson. Cette observation permet d'expliquer un désenrobage fortement accéléré dans le cas du granulat Bobson utilisé avec un bitume modifié contenant un additif du type CBHU.

À la suite de cette étude, quelques recommandations et suggestions s'imposent. Premièrement, l'utilisation des correcteurs de bitumes à base d'huiles usées doit être minimisée (voir même bannie) et rigoureusement contrôlée. Deuxièmement, les caractéristiques physico-chimiques des granulats (comme le potentiel zêta au contact de l'eau) doivent être suivies et répertoriées pour en assurer une utilisation optimale avec des bitumes compatibles. Troisièmement, en cas de doute sur les caractéristiques des granulats ou celles des bitumes, l'utilisation de dope d'adhésivité devrait être exigée systématiquement.

Enfin, pour assurer que les conditions de fabrication et de mise en place des enrobés bitumineux évoluent favorablement dans un contexte où les matériaux affichent une diversité et une variabilité croissantes, il est essentiel de maintenir un programme d'essais techniques agressif, supportés par des recherches soutenues sur la physico-chimie des enrobés bitumineux.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	3
SOMMAIRE.....	4
TABLE DES MATIÈRES	6
LISTE DES TABLEAUX.....	8
LISTE DES FIGURES	9
GLOSSAIRE	11
PROBLÉMATIQUE.....	15
ADHÉSION DU BITUME SUR UN GRANULAT SEC.....	15
FACTEURS D'INFLUENCE DE L'ADHÉSIVITÉ EN PRÉSENCE D'EAU.....	16
MÉCANISMES PROPOSÉS.....	17
MÉTHODOLOGIE	21
CHOIX DES MATÉRIAUX.....	21
CARACTÉRISTIQUES DES MATÉRIAUX CHOISIS.....	22
APPROCHE EXPÉRIMENTALE.....	26
.....	27
TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	27
<i>Angle de contact.....</i>	27
<i>Préparation des échantillons de roche pulvérisée.....</i>	30
<i>Surface spécifique et porosité</i>	30
<i>Potentiel zêta et pH.....</i>	31
<i>Extraction des bitumes en milieu aqueux.....</i>	32
<i>Analyse des extraits.....</i>	32
<i>Conductimétrie à travers un film de bitume.....</i>	33
<i>Adsorption.....</i>	34
ANALYSE DES RÉSULTATS	35
ANGLE DE CONTACT.....	35
SURFACE SPÉCIFIQUE ET POROSITÉ.....	35
BOBSON	36
ST-PANCRASE.....	36
POTENTIEL ZÊTA ET PH	36
EXTRACTION DES BITUMES EN MILIEU AQUEUX	38
<i>Demande chimique en oxygène.....</i>	39
<i>Spectroscopie UV.....</i>	40
<i>Analyse élémentaire</i>	44
<i>Tension de surface</i>	49
ADSORPTION	50
CONDUCTIMÉTRIE	52

ESSAI LC 25-009 DE DÉSENROBAGE DANS DIFFÉRENTS MILIEUX	53
INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS.....	55
CARACTÉRISTIQUES DES GRANULATS	55
CARACTÉRISTIQUES DES BITUMES	56
L'INTERFACE BITUME-GRANULAT	57
<i>Aspects thermodynamiques</i>	57
<i>Aspects cinétiques</i>	57
CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	61
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	63

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 DESCRIPTION DES BITUMES À ÉTUDIER.....	21
TABLEAU 2 ENROBAGE RÉSIDUEL DES DIFFÉRENTES COMBINAISONS BITUME- GRANULAT	22
TABLEAU 3 COMPOSITION MOYENNE DES GRANULATS DU FACIÈS ROSE DE LA CARRIÈRE BOBSON.....	23
TABLEAU 4 COMPOSITION MOYENNE DES GRANULATS DU FACIÈS A DE LA CARRIÈRE ST-PANCRASE.....	24
TABLEAU 5 QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES BITUMES	24
TABLEAU 6 ASSIGNATION DES BANDES DES SPECTRES INFRAROUGES	25
TABLEAU 7 COMPOSITION CHIMIQUE DES BITUMES.....	26
TABLEAU 8 ANGLE DE CONTACT À 170°C DE BITUMES SÉLECTIONNÉS SUR LES BLOCS DE ROCHES POLIES.....	35
TABLEAU 9 CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES ROCHES PULVÉRISÉES.....	36
TABLEAU 10 PH DES EXTRAITS	39
TABLEAU 11 CORRÉLATION ENTRE LA DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGÈNE ET L'ABSORBANCE À 260 NM DES EXTRAITS DES BITUMES	43
TABLEAU 12 CONDUCTIVITÉ DES EXTRAITS.....	45
TABLEAU 13 ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES EXTRAITS À PH 2 (MG/KG SOLUTION EXTRAITE).....	45
TABLEAU 14 ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES EXTRAITS À PH 7 (MG/KG SOLUTION EXTRAITE).....	46
TABLEAU 15 ANALYSE ÉLÉMENTAIRE DES EXTRAITS À PH 12 (MG/KG SOLUTION EXTRAITE).....	46
TABLEAU 16 ENROBAGE RÉSIDUEL EN PRÉSENCE D'ÉLECTROLYTES DANS L'EAU	53

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 PHOTOGRAPHIE AU MICROSCOPE BINOCULAIRE (OBJECTIF 8X) DE BLOCS POLIS (BOBSON À GAUCHE, ST-PANCRASE PARALLÈLE AU LITAGE EN HAUT À DROITE ET PERPENDICULAIRE AU LITAGE EN BAS À DROITE).....	23
FIGURE 2 SPECTRE INFRAROUGE DU BITUME DE CLASSE PG 64-34	25
FIGURE 3 ILLUSTRATION SCHÉMATIQUE DES PRINCIPAUX FACTEURS CONSIDÉRÉS DANS L'ÉTUDE.....	27
FIGURE 4 ANGLE DE CONTACT	28
FIGURE 5 MONTAGE EXPÉRIMENTAL POUR LES MESURES D'ANGLE DE CONTACT	29
FIGURE 6 IMAGE AGRANDIE D'UNE GOUTTE DE BITUME SUR LE GRANULAT BOBSON (GAUCHE); IMAGE APRÈS TRAITEMENT (DROITE).....	29
FIGURE 7 VARIABLES UTILISÉES POUR LE CALCUL DE L'ANGLE DE CONTACT	29
FIGURE 8 CELLULE UTILISÉE POUR LE TEST DE CONDUCTION ÉLECTRIQUE ENTRE DES ÉLECTRODES ENROBÉES DE BITUME ET IMMERGÉES EN SOLUTION AQUEUSE	34
FIGURE 9 POTENTIEL ZÊTA DES POUDRES DES GRANULATS EN FONCTION DU PH	37
FIGURE 10 POTENTIEL ZÊTA ET PH DE L'EAU DE CONTACT DE MINÉRAUX PURS DANS DES SUSPENSIONS DE 5 % EN POIDS.....	38
FIGURE 11 DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGÈNE DES EXTRAITS EN MILIEU AQUEUX (ÉCHELLE LOGARITHMIQUE).....	40
FIGURE 12 SPECTRES ULTRAVIOLETS DES EXTRAITS DES BITUMES À PH 2 (VOIR LA FIGURE 6 POUR L'ÉCHANTILLON PG 64-34 LC 25-009)	41
FIGURE 13 SPECTRES ULTRAVIOLETS DES EXTRAITS DES BITUMES À PH 7	41
FIGURE 14 SPECTRES ULTRAVIOLETS DES EXTRAITS À PH 12.....	42
FIGURE 15 SPECTRES ULTRAVIOLETS DES EXTRAITS DES CORRECTEURS POUR BASSES TEMPÉRATURES EN FONCTION DU PH.....	42
FIGURE 16 SPECTRES ULTRAVIOLETS DU BITUME DE DISTILLATION DIRECTE ET D'UN CORRECTEUR POUR BASSES TEMPÉRATURES À DEUX CONCENTRATIONS	44
FIGURE 17 FRACTION EXTRACTIBLE (%) DES ÉLÉMENTS PRÉSENTS DANS LES BITUMES EN FONCTION DU PH	48
FIGURE 18 TENSION DE SURFACE DES EXTRAITS EN MILIEU AQUEUX	49
FIGURE 19 ISOTHERME D'ADSORPTION SUR LES GRANULATS DE LA CARRIÈRE BOBSON	50
FIGURE 20 ISOTHERME D'ADSORPTION SUR LES GRANULATS DE LA CARRIÈRE ST-PANCRASE.....	51
FIGURE 21 PENTE DE L'ISOTHERME D'ADSORPTION (COEFFICIENT D'INTERACTION, AFFINITÉ RELATIVE)	51
FIGURE 22 TEST DE CONDUCTIMÉTRIE SUR LE BITUME DE CLASSE PG 64-34 DANS DES SOLUTIONS DE KOH.....	53

GLOSSAIRE

Adhésion: phénomène de liaison physico-chimique entre différents matériaux qui crée l'adhérence.

Adhérence: état d'une chose qui colle, qui tient à une autre.

Adhésivité: aptitude d'un matériau ou d'un produit à créer l'adhérence.

Composé tensioactif: composé chimique qui, introduit dans un liquide, en abaisse la tension superficielle, ce qui a pour effet d'en augmenter les propriétés mouillantes.

Désenrobage: décollement de la pellicule de liant enveloppant les matériaux enrobés.

DCO: demande chimique en oxygène.

Dope d'adhésivité: substance chimique qui, ajoutée en petites quantités lors de la préparation d'un enrobé, a pour effet d'améliorer l'adhésivité bitume-granulat.

Litage: disposition de roches sédimentaires en lits (couches) successifs distincts.

SBS: copolymère styrène-butadiène-styrène.

Test d'immersion dynamique: essai réalisé en laboratoire consistant à agiter mécaniquement un enrobé non compacté immergé dans l'eau et à évaluer visuellement le pourcentage de bitume retenu sur les granulats, le tout dans des conditions normalisées. Cet essai a pour but d'évaluer le potentiel de désenrobage de différentes combinaisons bitume-granulat.

INTRODUCTION

Les enrobés bitumineux constituent un élément majeur dans la construction des routes au Québec. Ils doivent rencontrer plusieurs exigences:

- être maniable durant la mise en place et la compaction;
- contribuer à la force de la structure de la route;
- offrir une bonne résistance à l'orniérage, à la fissuration due à la fatigue et à la fissuration thermique;
- résister aux effets de l'air et de l'eau (durabilité);
- être imperméable pour protéger la structure de la route de l'eau;
- assurer une bonne adhérence des pneus dans des conditions climatiques variées;
- offrir un niveau acceptable de bruit dû au frottement des pneus sur la chaussée;
- offrir une douceur de roulement acceptable;
- être facile d'entretien et à peu de frais.

Les mélanges bitumineux sont conçus pour répondre à ces exigences et leur formulation (proportions et caractéristiques des constituants) varie selon le rôle assuré par l'enrobé dans la chaussée, le type de trafic ainsi que les conditions climatiques.

Les propriétés mécaniques et la durabilité des enrobés bitumineux sont assurées par la stabilité de l'édifice granulaire, par les propriétés cohésives du bitume et par une bonne adhésion entre le bitume et les granulats. De plus, les enrobés doivent adhérer à la surface sous-jacente de la route. Une détérioration de la chaussée se produit avec le temps, en raison de l'action combinée du trafic et du climat, soumettant le revêtement de la route à des changements continuels de charge, de température et d'humidité.

Dans certains cas, on observe une détérioration prématurée et importante de la chaussée, par exemple à certains endroits sur la Côte Nord et au Saguenay-Lac-St-Jean. Au Laboratoire des chaussées du ministère des Transports du Québec, plusieurs combinaisons de granulats et de bitumes ont été étudiées du point de vue de l'adhésivité. Pour ce faire, des enrobés ont été préparés en laboratoire et la tenue du bitume sur les granulats a été évaluée visuellement après un test d'immersion dynamique dans l'eau (LC 25-009), l'eau étant considérée comme le principal compétiteur de l'adhésion entre le bitume et les granulats. Les résultats obtenus pour différents couples bitume-granat affichent une corrélation qualitative avec les observations faites sur le réseau routier. Cette observation suggérerait alors que la détérioration accélérée de la chaussée était reliée principalement à un problème d'adhésivité entre le bitume et les granulats, plutôt qu'à des problèmes liés à la conception et à la mise en place des enrobés.

Les résultats des essais de désenrobage réalisés au laboratoire du MTQ avaient permis d'identifier certains couples bitume-granat particulièrement sensibles au désenrobage. À partir de la composition des bitumes présentant,

dans certains cas, des problèmes d'adhésivité, des hypothèses ont été avancées quant à l'origine de ces problèmes, hypothèses mettant en cause certains additifs utilisés pour modifier les propriétés rhéologiques des bitumes. Par ailleurs, puisque le niveau de désenrobage observé dans les essais variait pour différents granulats, il apparaissait évident que certaines caractéristiques physiques ou chimiques propres aux granulats étaient également en cause dans le processus de désenrobage.

Afin de mieux cerner les causes des problèmes de désenrobage prématuré et de développer des approches permettant de prévenir de telles situations, il fallait élucider les phénomènes physico-chimiques en jeu dans l'adhésion bitume-granat et les facteurs moléculaires et colloïdaux pouvant conduire à une détérioration de l'interface entre ces deux matériaux. Dans cette perspective, nous avons élaboré un programme d'étude visant les objectifs suivants (selon le projet initialement soumis):

- «identifier les facteurs physiques et chimiques responsables des problèmes d'adhésion entre le bitume et les granulats;
- proposer un ou des mécanismes pour expliquer l'origine de ces problèmes et ainsi orienter la recherche de correctifs.»

Les pages qui suivent résument les progrès accomplis dans la réalisation de ces objectifs.

PROBLÉMATIQUE

Adhésion du bitume sur un granulats sec

Pour qu'il y ait adhésion du bitume au granulats, il doit y avoir contact entre le bitume et les granulats. L'enrobage s'effectue à haute température pour rendre le bitume fluide et lui permettre de recouvrir efficacement la surface irrégulière des granulats. Cependant, en présence d'obstacles physiques tels que de la poussière ou de l'argile à la surface des granulats, il peut y avoir recouvrement sans qu'il y ait adhésion (Emery, 1997).

L'adhésion est assurée par les interactions intermoléculaires entre le liant bitumineux et la surface des granulats. Il peut s'agir de liens électrostatiques, en raison de la surface généralement électriquement chargée des granulats, de liaisons hydrogènes lorsque des groupements hydroxyles sont présents en surface, ou de liens dispersifs (type van der Waal), qui sont toujours présents (Curtis, 1992; Petersen, 1998). La force totale du lien adhésif est alors fonction du nombre de liaisons intermoléculaires et de la force de chacune de ces liaisons (Darque-Ceretti, 2003). Ces interactions sont généralement suffisantes pour obtenir l'adhésivité souhaitée sur une surface propre et sèche. Un ancrage mécanique, résultant d'une pénétration de l'adhésif dans les aspérités du substrat, peut également contribuer à l'adhérence, surtout dans le cas d'une surface poreuse (Adams, 2005; Darque-Ceretti, 2003).

La composition du bitume influence l'interaction bitume-grulats. Par des mesures d'adsorption de composés modèles, Brannan et ses collègues (Brannan, 1991) ont montré en général une plus grande affinité entre les composés les plus polaires et les granulats. De même, avec des solutions diluées de bitume, les groupes fonctionnels contenant des hétéroatomes sont fortement adsorbés sur une surface sèche. Les acides carboxyliques et les composés basiques du type pyridine ont une affinité particulière pour les granulats (Petersen, 1998). Une concentration de quatre fois supérieure des composés basiques du pétrole à la surface des granulats, par rapport à la concentration dans la masse a aussi été observée (Reed, 1968). L'intensité des interactions entre les composés polaires du bitume et les granulats est cependant spécifique à chaque combinaison bitume-grulats (Brannan, 1991; Curtis, 1992; Huang, 2002; Petersen, 1998).

Par ailleurs, Jeon et ses collègues (Jeon, 1997) ont observé une adsorption plus forte des plus grosses molécules du bitume. Ces molécules sont aussi les plus polaires. Youtcheff (Huang, 2002) a utilisé un «testeur d'adhésion pneumatique» pour évaluer la force de liaison. Il a obtenu une meilleure adhésivité pour les bitumes contenant une plus grande proportion d'asphaltènes. Frouin (Frouin, 1989) a observé une adsorption préférentielle des composés polyaromatiques condensés contenus dans les asphaltènes et les résines sur des minéraux secs. Crocker et Marchin (Frouin, 1989) ont constaté, d'après la forme de l'isotherme d'adsorption sur un sable sec, une énergie d'interaction des asphaltènes supérieure à celle des composés polaires, tous deux extraits d'un pétrole brut. Brown et Kuntze (Brown, 1972)

ont par ailleurs observé une diminution du désenrobage lorsque les composés de faibles masses moléculaires du bitume sont retirés.

L'influence de l'arrangement colloïdal du bitume est aussi à considérer. Frouin (Frouin, 1989) a comparé l'isotherme d'adsorption d'une solution diluée de bitume avec celle d'une solution dix fois plus concentrée sur un granulats sec. Il a constaté une affinité d'adsorption des asphaltènes et des résines supérieure pour la solution concentrée. Une association de ces composés augmenterait la difficulté de désorption du fait de leur masse moléculaire élevée.

Facteurs d'influence de l'adhésivité en présence d'eau

L'eau, de nature très polaire, interagit de façon plus favorable que le bitume avec les granulats (Glanville, 1962). Cette compétition est à la base des problèmes de désenrobage (Fromm, 1974). Gzemski et ses collègues (Fromm, 1974) et Thelen (Fromm, 1974) ont évalué ce phénomène du point de vue thermodynamique. Selon eux, les tensions interfaciales entre le bitume pur, l'eau et la surface d'un granulats sont telles que le désenrobage devrait se produire spontanément lorsque les trois phases sont mises en contact. Fromm (Fromm, 1974) a cependant émis des doutes quant aux valeurs de tensions interfaciales utilisées pour arriver à cette conclusion. La chaleur de mouillage, plus élevée pour l'eau sur la silice que pour le benzène sur la silice, illustre le caractère hydrophile de la roche (Glanville, 1962).

Les composés polaires provenant du bitume qui sont fortement adsorbés à la surface des granulats entrent en compétition pour les mêmes sites que l'eau, les rendant vulnérables en présence d'eau. Les composés modèles polaires et les acides carboxyliques en solution diluée sont facilement désorbés en présence d'eau, mais les composés basiques sont moins facilement déplacés (Petersen, 1998). Les bitumes contenant une plus grande proportion d'asphaltènes sont aussi plus sensibles à l'humidité (Huang, 2002). Les composés polyaromatiques condensés qu'ils contiennent sont remplacés à l'interface par des composés aromatiques légers et des composés polaires basiques tensioactifs, surtout aliphatiques, lorsque l'eau est présente (Frouin, 1989).

Le type de granulats influence également l'adhésion en raison des différences d'affinité avec le bitume. Le potentiel de désenrobage est supérieur pour certains granulats. Le désenrobage est moins commun avec le calcaire et les laitiers de haut fourneau (Glanville, 1962). Les granulats qui ont un contenu élevé en silice (électronégatif) sont généralement plus susceptibles au désenrobage (Emery, 1997; Fromm, 1974) que ceux qui ont un contenu élevé en carbonate (électropositif) (Emery, 1997). Hefer et Little (Hefer, 2005) ont calculé l'énergie libre des interactions électrostatiques en présence d'eau et ont constaté l'existence d'une corrélation entre ce terme et le potentiel de désenrobage, malgré sa faible contribution à l'énergie totale d'adhésion. L'affinité bitume-grulats est cependant spécifique à chaque combinaison (Brannan, 1991; Curtis, 1992).

L'adhésivité est également influencée par des facteurs qui agissent sur la cinétique du déplacement du bitume par l'eau. Elle est liée au temps nécessaire à l'eau pour atteindre l'interface et provoquer le désenrobage. Il s'agit d'un ralentissement du désenrobage dû à la résistance au mouvement qui entre en jeu après la mise en place de l'enrobé bitumineux, lorsque la viscosité du bitume est très élevée. Dans ces conditions, le déplacement du bitume par l'eau, thermodynamiquement favorable, est freiné par la diminution de l'agitation moléculaire. Lee (Glanville, 1962) a observé l'importance de la viscosité (via la masse moléculaire du liant) lors du désenrobage. Durrieu (Frouin, 1989) a aussi constaté une résistance au désenrobage plus forte pour les masses élevées.

La texture de surface des granulats fait partie des facteurs qui influencent la cinétique du désenrobage. Un granulat lisse démontre moins de résistance au désenrobage qu'un granulat rugueux. Une surface poreuse offre une protection encore supérieure (Monismith, 1961). Par contre, lors de la mesure de la tension d'adhésion pour le système eau/octane/surface poreuse, la courbe d'hystérésis obtenue indique qu'il s'agit d'une situation favorable à l'eau (Corté, 2004).

Après la pluie, l'eau peut se retirer des enrobés bitumineux si le temps sec est suffisamment long. Un tel phénomène de guérison a été observé sur des échantillons de chaussée endommagée entreposés plusieurs mois en laboratoire (Fromm, 1974). L'évaporation de l'eau permettrait au bitume de réadhérer aux granulats (Fromm, 1974; Brown, 1972). Ainsi, les problèmes dus à l'eau pourraient être exacerbés si la chaussée présente des endroits où l'eau peut s'accumuler et demeurer plus longtemps dans la structure, comme les enrobés ouverts en couche de surface (Glanville, 1962).

De plus, même si l'eau remplace le bitume à l'interface, la détérioration finale de la route ne se produit que si des contraintes suffisantes dues à la circulation automobile séparent effectivement le bitume du squelette granulaire. Ainsi, une situation thermodynamiquement défavorable peut subsister dans des conditions cinétiques lentes. En présence d'argile à l'interface, le gonflement de l'argile par l'eau s'ajoute aux contraintes habituelles (Frouin, 1989).

Mécanismes proposés

L'accès de l'eau à l'interface bitume-granulat constitue une condition préalable au déplacement du film de bitume par l'eau après la maturation de l'enrobé. En plus de l'interface naturellement exposée en raison de l'usure après une année de service de l'enrobé, l'eau pourrait s'infiltrer suite à un endommagement de la chaussée, qui peut s'accompagner d'une fissuration du film de bitume, exposant ainsi une partie du granulat. Un lien a déjà été observé entre la sévérité du désenrobage et la présence de fissuration de la chaussée (Brown, 1972). La surface du granulat peut aussi être exposée par formation de boursoffures et de piqûres dans le film de bitume, observées en présence de poussière sur les granulats (Fromm, 1974).

Lors d'expérimentations avec des films de bitume entre deux plaques de verre, Brown et Kuntze (Brown, 1972) ont observé une intrusion supérieure de l'eau avec des surfaces de verre rugueuses comparativement à des surfaces lisses. La pénétration de l'eau à l'interface bitume-substrat se ferait par capillarité. Des capillaires peuvent être présents dans les bétons bitumineux entre les granulats et le mortier formé par le mélange du bitume et des fines.

Plusieurs hypothèses avancées impliquent que le bitume soit perméable à l'eau (Glanville, 1962). Huang et ses collègues (Huang, 2002) ont mesuré le pH de l'eau mise en contact (40°C) avec des échantillons d'enrobés compactés en laboratoire. Une augmentation du pH avec le temps de contact, probablement par une dissolution des minéraux basiques des granulats indique que l'eau traverse le film de bitume. L'eau entre ainsi en compétition avec le bitume pour les sites actifs de la surface des granulats mais pourrait également fournir de nouveaux sites de liaison. Scott et ses collègues (Scott, 1977) ont aussi constaté une interaction de l'eau avec la surface minérale. Les observations de Brown et Kuntze (Brown, 1972) par spectroscopie infrarouge par réflectance totale atténuée (ATR) ont révélé la présence d'eau mélangée avec le bitume. Le mélange de l'eau et du bitume pourrait avoir une influence sur la cohésion de ce dernier.

Après immersion dans l'eau pendant plusieurs jours, la couleur des bitumes étudiés par Fromm (Fromm, 1974) a changé de noir à brun. Cette couleur avait déjà été observée auparavant par Brown et Kuntze (Brown, 1972) en laboratoire et sur des échantillons prélevés à sec dans la chaussée. Fromm (Fromm, 1974) a examiné des échantillons dissous dans de l'huile minérale: toluène (50:50) par microscopie sur fond noir (dark field microscopy). L'image a révélé la présence d'une émulsion de l'eau dans le bitume, ce qui n'est pas le cas dans le bitume pur. Cette émulsification est accompagnée d'un bris du lien bitume-substrat.

Curtis et ses collègues (Curtis, 1992) suggèrent que l'eau se déplace par diffusion vers l'interface bitume-granat sous l'influence d'une énergie libre de Gibbs d'adsorption de l'eau négative à partir de 99% d'humidité. Le bitume est par la suite détaché de l'interface ou fissuré selon la densité de l'énergie de déformation emmagasinée.

L'osmose a aussi été suggérée comme mécanisme de diffusion de l'eau (Hoiberg, 1964). Thelen (Fromm, 1974) estime cependant que ce processus est trop lent. Pour engendrer le passage de l'eau à travers le film de bitume par pression osmotique, ce mécanisme assume la présence d'un film d'eau adsorbée considérable ou de poches d'humidité contenant des sels dissous dans les pores. La pression de l'eau dans les pores a aussi été avancée (Fromm, 1974; Glanville, 1962) comme hypothèse de la force directrice de pénétration du film de bitume.

Brown et Kuntze (Brown, 1972) et Fromm (Fromm, 1974) ont aussi mis en évidence la tendance du bitume à se déplacer à l'interface air-eau en raison de la tension interfaciale. Les expériences de Fromm (Fromm, 1974) en

témoignent par la formation de cratères à la surface du film de bitume lorsque celui-ci est immergé dans l'eau en présence de bulles d'air. Il a été suggéré que ce phénomène puisse agir comme mécanisme de désenrobage.

Frouin (Frouin, 1989) a mesuré l'adhésivité d'un bitume sur le quartz en présence d'eau par flottation. Il a constaté une adhésivité entre pH 3 et 6 alors que le pH naturel de l'eau au contact du quartz est de 7. Il est possible pour certains composés du bitume de s'ioniser et se dissocier (Scott, 1977). Par exemple, les amines acceptent un proton à pH acide ($R-NH_3^+$) et les acides carboxyliques relâchent un proton à pH basique ($R-COO^-$) (Frouin, 1989). Ces composés peuvent s'accumuler à l'interface bitume-eau, ce qui est illustré par une chute de la tension interfaciale (Durrieu, 1977), et modifier le potentiel zêta du bitume (Frouin, 1989). Ainsi, à pH acide, les composés azotés du bitume pourraient s'adsorber par attraction électrostatique sur les minéraux de potentiel zêta négatif. À pH basique, il y aurait répulsion entre les doubles couches électriques du bitume et de ces granulats. Pour un pH de 5, favorable à l'adhésion du bitume sur du quartz en présence d'eau, Frouin (Frouin, 1989) attribue la faible proportion de bitume adsorbé à un manque de sites disponibles.

La résistance au désenrobage et la détérioration de la chaussée qui y est associée dépendent de multiples facteurs. Pour qu'il y ait détérioration due au désenrobage par l'eau, celle-ci doit pénétrer le film de bitume entourant les granulats, posséder une affinité pour les granulats thermodynamiquement favorable par rapport au bitume, surmonter les facteurs qui ralentissent la cinétique du désenrobage. L'action répétée du trafic et du gel contribuera à initier et/ou accélérer le processus de désenrobage et la détérioration de la chaussée.

MÉTHODOLOGIE

Choix des matériaux

Les matériaux utilisés pour cette étude, dont deux granulats et huit bitumes, ont été sélectionnés dans l'optique de fournir un point de vue comparatif entre des combinaisons bitume-granat adéquate et inadéquate. Les granulats, tous deux granitiques, proviennent du faciès A de la carrière St-Pancrase et du faciès rose de la carrière Bobson. Les bitumes sont soit de distillation directe, soit modifiés par l'ajout de composants oxydés, d'un copolymère styrène-butadiène-styrène (SBS), de résidus d'huile usée et/ou d'un dope d'adhésivité. Le tableau 1 décrit sommairement chaque échantillon de bitume. Ce tableau inclut également des correcteurs pour basses températures.

Tableau 1 Description des bitumes à étudier

# Échantillon	Date de prélèvement	Pétrolière	Classe	Description
CL025-05	10/2004	Fournisseur C	PG 58-28	Distillation directe
CL029-05		Fournisseur C	PG 64-28	Ajout de composants oxydés
CL026-05	09/2004	Fournisseur B	PG 70-28	Ajout de SBS
CL028-05	10/2004	Fournisseur B	PG 58-34	Ajout de SBS et 3-5% de résidu d'huiles usées
CL023-05	10/2004	Fournisseur B	PG 64-34	Ajout de SBS et 3-5% de résidu d'huiles usées
CL027-05	11/2004	Fournisseur A	PG 64-34	Ajout de SBS et 3-5% de résidu d'huiles usées
CL024-05	10/2004	Fournisseur B	PG 58-40	Ajout de SBS et 7-9% de résidu d'huiles usées
CL015-05	Éch. labo SA09 04/2005	Fournisseur B	PG 64-34 LC 25-009	Ajout de SBS, peu ou pas de résidu d'huiles usées et ~1% de dope d'adhésivité
CL154-03				Correcteur pour basses températures à base de résidus d'huiles usées
CL071-05				Correcteur pour basses températures à base de résidus d'huiles usées

source: MTQ

Les combinaisons adéquates et inadéquates ont été choisies selon la capacité de granulats enrobés non compactés mélangés en laboratoire à demeurer intacts lors d'un test d'immersion dynamique dans l'eau (LC 25-009). Après une agitation des enrobés dans l'eau à température ambiante pour une période de 24 heures, l'enrobage résiduel est évalué visuellement. Les

résultats de ces tests pour les combinaisons sélectionnées sont résumés au tableau 2.

Tableau 2 Enrobage résiduel des différentes combinaisons bitume-granulat

Échantillon	Bitume	Enrobage résiduel (LC 25-009)	
		Carrière Bobson	Carrière St-Pancrase
CL025-05	Fournisseur C PG 58-28	Élevé	Élevé
CL029-05	Fournisseur C PG 64-28	Élevé	Élevé
CL026-05	Fournisseur B PG 70-28	Élevé	Élevé
CL028-05	Fournisseur B PG 58-34	Faible	Élevé
CL023-05	Fournisseur B PG 64-34	Faible	Élevé
CL027-05	Fournisseur A PG 64-34	Faible	Élevé
CL024-05	Fournisseur B PG 58-40	Faible	Élevé
CL015-05	Fournisseur B PG 64-34 LC 25-009	Élevé	Élevé

source: MTQ

Les granulats de la carrière St-Pancrase ne présentent pas de problèmes d'adhésivité avec les bitumes choisis. Par contre, les tests d'immersion dynamique effectués sur les granulats de la carrière Bobson montrent un taux de désenrobage variable selon le bitume utilisé. L'enrobage résiduel est acceptable (plus de 80%) avec le bitume de distillation directe (Fournisseur C PG 58-28) ainsi qu'avec les bitumes modifiés par l'ajout de composants oxydés (Fournisseur C PG 64-28) ou par l'ajout de polymère SBS (Fournisseur B PG 70-28). Par contre, l'ajout de 3 à 9% de correcteur à base d'huiles usées dans les bitumes modifiés par l'ajout de polymère SBS, afin d'en améliorer les performances rhéologiques à basses températures, rend les mélanges bitume-granulats vulnérables au désenrobage. Néanmoins, une quantité moindre de résidu d'huiles usées recyclées combinée à l'ajout d'un dope d'adhésivité dans un bitume modifié au SBS (Fournisseur B PG 64-34 LC 25-009) ramène le taux de désenrobage à un niveau acceptable.

Caractéristiques des matériaux choisis

Les figures et tableaux suivants détaillent certaines caractéristiques des granulats et des bitumes sélectionnés pour l'étude. Ces données proviennent du ministère des Transports du Québec, qui a également fourni les matériaux.

Des photographies de blocs polis des roches sont montrées à la figure 1 et leur composition minéralogique et chimique est présentée dans les tableaux 3 et 4. Les granulats comportent des différences importantes de compositions minéralogiques. En effet, les granulats de la carrière St-Pancrase contiennent quatre fois moins de quartz et deux fois moins de feldspath potassique que ceux de la carrière Bobson. Par contre les micas (biotite) et les amphiboles (hornblende) y comptent pour 40% alors qu'ils sont pratiquement absents dans

les granulats de la carrière Bobson. Ces différences se traduisent par des variations de la composition chimique de la plupart des éléments.

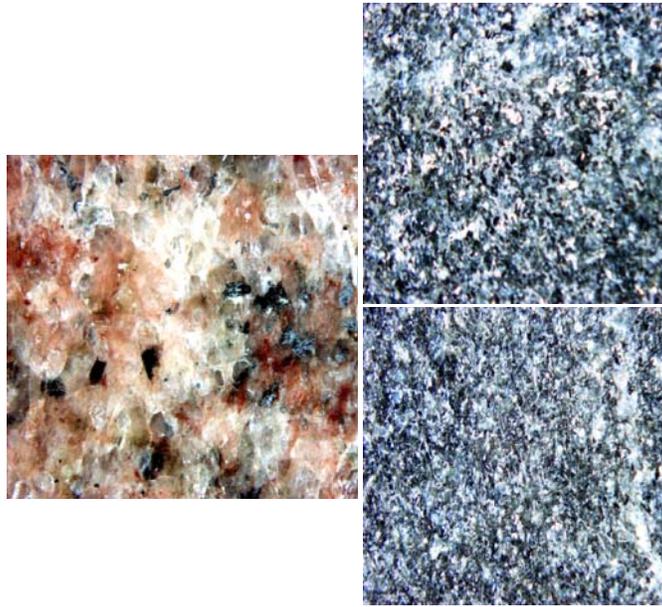


Figure 1 Photographie au microscope binoculaire (Objectif 8X) de blocs polis (Bobson à gauche, St-Pancrase parallèle au litage en haut à droite et perpendiculaire au litage en bas à droite)

Source: MTQ

Tableau 3 Composition moyenne des granulats du faciès rose de la carrière Bobson

Minéralogique (%)		Chimique (%)	
Quartz	40	SiO ₂	75,5
Feldspath potassique (microcline)	30	Al ₂ O ₃	11,5
Feldspath plagioclase (albite)	27	TiO ₂	0,2
Hématite, Ilménite	2,5	Fe ₂ O ₃	2,9
Mica, Amphibole, Chlorite	0,5	MgO	0,3
		CaO	0,2
		Na ₂ O	3,2
		K ₂ O	5,1
		Volatiles	0,3

Source: MTQ

Tableau 4 Composition moyenne des granulats du faciès A de la carrière St-Pancrase

Minéralogique (%)		Chimique (%)	
Quartz	10	SiO ₂	62,8
Feldspath potassique	15	Al ₂ O ₃	14,1
Feldspath plagioclase	35	TiO ₂	1,01
Biotite	15	Fe ₂ O ₃	8,34
Hornblende	25	MgO	2,50
		CaO	3,70
		Na ₂ O	3,93
		K ₂ O	2,07
		P ₂ O ₅	0,27
		Volatiles	0,75

Source: MTQ

Quelques propriétés physiques des bitumes choisis sont également détaillées dans le tableau 5. Une analyse des groupements fonctionnels des composés contenus dans les bitumes a été réalisée par spectroscopie infrarouge. Un exemple de spectre obtenu est montré à la figure 2 et le tableau 6 détaille l'assignation des bandes d'absorption. Certaines bandes caractéristiques du copolymère SBS ont été observées exclusivement dans les bitumes modifiés par l'ajout de ce polymère.

Tableau 5 Quelques propriétés physiques des bitumes

Bitume	Viscosité 135°C (Pa.s)	Viscosité 165°C (Pa.s)	Point de ramollissement moyen (°C)	Te (°C)	Tb (°C)	Teneur en cendre (%)
PG 58-28	0,278	0,080	47,4	59,6	-29,3	0,1
PG 64-28	0,463	0,123	45,6	65,5	-31,7	
PG 70-28	0,885	0,247	54,8	71,5	-31,8	0,1
PG 58-34	0,360	0,113	45,0	59,8	-34,5	1,0
PG 64-34	0,648	0,195	50,0	66,1	-36,9	0,6
PG 64-34 Fournisseur A	0,635	0,205	59,2	66,2	-34,0	0,9
PG 58-40	0,594	0,202	47,4	59,2	-42,7	
PG 64-34 LC 25-009	0,599	0,185	49,4	65,2	-35,4	0,1

Source: MTQ et fournisseurs de bitume

Les résultats d'une analyse par fluorescence X sont compilés dans le tableau 7. Le bitume de distillation directe se démarque par une concentration supérieure en soufre (S), dont l'origine peut être attribuable à divers facteurs, comme la provenance du brut par exemple. La majorité des éléments mesurés dans les bitumes modifiés par l'ajout de résidus d'huiles usées sont présents en plus grande quantité que dans les autres bitumes. Dans certains cas, on pourrait relier la présence de ces éléments à des additifs dans les huiles à moteur (ZnDDP) ou à des résidus d'usure des pièces métalliques (Fe, Pb). D'autres contaminants peuvent également provenir de la saleté ou d'autres produits utilisés en mécanique automobile. Le bitume de classe PG 64-34 du

Fournisseur A a une concentration environ deux fois supérieure aux autres bitumes modifiés par l'ajout de résidus d'huiles usées pour la plupart des éléments. Les éléments qui ne se retrouvent habituellement pas dans les bitumes non modifiés sont présents en concentrations moindres dans le bitume de classe PG 64-34 LC 25-009 comparativement aux autres bitumes contenant des résidus d'huiles usées. Notamment, la teneur en zinc (Zn) et en plomb (Pb) est indicatrice d'une plus faible concentration de résidu d'huiles usées dans ce bitume.

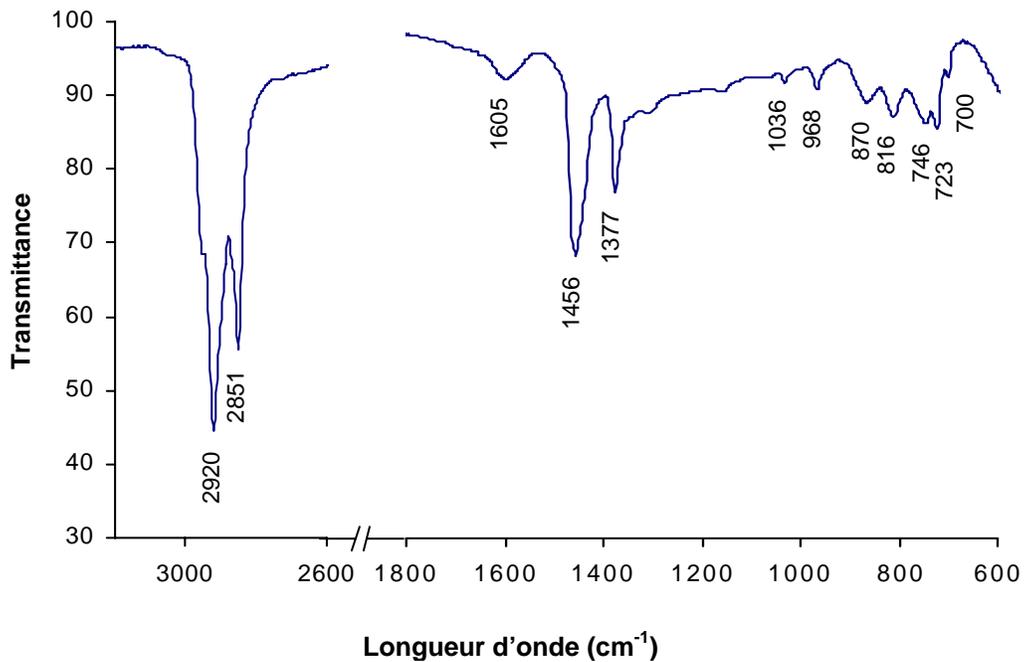


Figure 2 Spectre infrarouge du bitume de classe PG 64-34
Source: MTQ

Tableau 6 Assignation des bandes des spectres infrarouges

Longueur d'onde (cm ⁻¹)	Assignation
2920, 2850, 1450, 1375	aliphatiques
1600	aromatiques
1030	sulfoxydes
965	double liaison du butadiène (pour les bitumes modifiés au SBS)
865, 810, 745	groupements polyaromatiques
720	paraffines
700	monosubstitution du styrène (pour les bitumes modifiés au SBS)

Source: MTQ

Tableau 7 Composition chimique des bitumes

	Concentration (mg/kg), [S] (%)																
	Na	Mg	Al	Si	P	S (%)	K	Ca	Ti	Fe	V	Mn	Ni	Cu	Zn	Ba	Pb
PG 58-28	<50	<20	<20	<20	<20	4,0	<10	<20	<3	<10	459	<5	98	<5	<5	<2	<2
PG 64-28	<50	<20	<20	<20	<20	2,9	<10	50	<3	96	705	<5	94	<5	9	<2	<2
PG 70-28	<50	<20	<20	<20	<20	3,2	<10	27	<3	<10	632	<5	94	<5	<5	<2	<2
PG 58-34	550	40	188	91	220	3,1	60	498	4	160	576	11	90	11	188	8	8
PG 64-34	450	30	140	77	172	3,0	46	379	3	118	615	8	90	8	144	<2	8
PG 64-34 Fournisseur A	930	70	289	132	384	3,4	99	845	10	312	191	17	76	19	315	11	15
PG 58-40	640	50	153	89	207	2,7	59	482	4	144	649	10	87	11	177	6	9
PG 64-34 LC 25-009	70	<20	43	21	49	3,1	15	117	<3	44	594	<5	90	<5	42	<2	<2

Source: MTQ

Approche expérimentale

Le programme expérimental élaboré en accord avec les responsables du MTQ vise à identifier les facteurs responsables des problèmes d'adhésivité observés pour certaines combinaisons de bitumes et de granulats de même famille ainsi qu'à proposer un mécanisme pour le désenrobage. La figure 3 illustre schématiquement l'approche globale développée pour élucider ces problèmes; les paragraphes qui suivent en résument les grandes lignes. Les détails pertinents à chaque méthode sont présentés dans les sections correspondantes.

L'adhésion bitume-granat a été étudiée d'une part à l'état sec. L'affinité bitume-granat a été caractérisée par le biais de mesures d'angles de contact des bitumes sur des surfaces polies des granulats. De plus, l'influence de la microrugosité des granulats sur l'adhésion a été évaluée de manière indirecte par une mesure de la surface spécifique de roches pulvérisées.

D'autre part, une attention particulière a été apportée à la présence de l'eau dans le système, puisqu'elle est considérée comme l'un des principaux facteurs responsables du désenrobage. L'action de l'eau au contact des bitumes et des granulats a été étudiée dans le but de caractériser l'interface et la nature des espèces susceptibles de s'y trouver au moment du désenrobage.

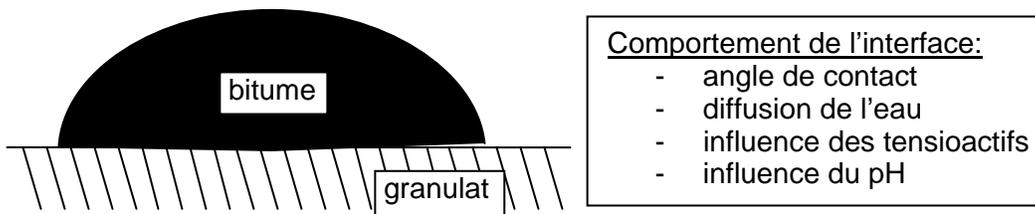
C'est par des expériences d'extraction des bitumes en milieu aqueux qu'il a été proposé d'isoler les composants des bitumes présents préférentiellement à l'interface bitume-granat en présence d'eau. Différentes techniques expérimentales ont permis de spécifier certaines caractéristiques des extraits, telles que la teneur en matière organique, la présence de composés électrolytiques et la tensioactivité. L'affinité entre les composés organiques extraits et les granulats a été évaluée par l'intermédiaire d'isothermes d'adsorption, toujours en milieu aqueux. Le pH de l'eau au contact de la roche et la charge de surface des granulats en présence d'eau, mesurée par

l'intermédiaire du potentiel zêta, ont été considérés parmi les facteurs d'influence possibles du mécanisme d'adsorption.

Par ailleurs, l'accès de l'eau à l'interface bitume-granulat constitue une étape essentielle du mécanisme de désenrobage. Des indices quant à la nature tensioactive des substances présentes à l'interface bitume-eau ont initié le design d'une expérience de conductimétrie, visant à illustrer la vitesse de diffusion de l'eau à travers un film mince de bitume.

Caractéristiques du bitume:

- composition chimique
- type de correcteurs
- présence d'électrolytes
- présence de composés tensioactifs



Caractéristiques du granulat

- composition chimique, minéralogique
- surface accessible, porosité
- caractère acide-base
- potentiel zêta
- adsorption de tensioactifs

Figure 3 Illustration schématique des principaux facteurs considérés dans l'étude

Techniques Expérimentales

Angle de contact

L'angle de contact permet d'évaluer la capacité d'un liquide de mouiller une surface. La mesure s'effectue par la déposition d'une goutte sur la surface à étudier et par la détermination de l'angle (θ , figure 4) formé par la goutte et la surface. Plus l'angle est faible, plus l'affinité entre la goutte et la surface est grande.

Des mesures ont été effectuées pour le bitume de distillation directe (PG 58-28), le bitume modifié par l'ajout de composants oxydés (PG 64-28) et deux bitumes modifiés par l'ajout de polymère SBS et de résidus d'huiles usées (PG 64-34, PG 58-40). Des blocs de roche polis ont été utilisés afin de limiter l'effet

de la rugosité de surface sur le mouillage. Ces blocs, coupés parallèlement et perpendiculairement au litage des deux roches granitiques à l'étude, ont été préparés dans les laboratoires du ministère des Transports du Québec. Le polissage a été effectué en plusieurs étapes successives dont les deux dernières sont exécutées au moyen d'un disque de carbure de silicium de grain 1200 et d'une suspension de poudre d'alumine- α de 0,3 microns respectivement.



Figure 4 Angle de contact

Le montage expérimental utilisé pour les mesures d'angle de contact est illustré à la figure 5. Un capillaire de verre de 1,6 mm de diamètre intérieur par 100 mm de longueur est utilisé pour déposer la goutte de bitume. Il est rempli de bitume, puis fixé verticalement à environ 4 mm de la surface d'un bloc de roche poli. Une microsiringue permet de contrôler le flux de la goutte. Le bloc de roche est déposé sur un lit de sable pour faciliter son nivellement et son positionnement vertical. L'expérience se déroule à 170 ± 3 °C dans un four équipé d'une fenêtre. Un microscope inversé (Wild M3 Heerbrugg) à un grossissement de 6,4X est orienté légèrement au-dessus de la surface de la roche pour faciliter la mise au point. Des photographies numériques à un grossissement équivalent à une lentille de 50 mm sont prises au moyen d'un appareil numérique de 5,1 mégapixels à travers l'objectif du microscope au moins 3 minutes après le dépôt de la goutte. La mesure est répétée 3 fois à un emplacement différent sur la roche. Les blocs de granit sont nettoyés en trois étapes successives avec du chloroforme, du méthanol et de l'eau, puis polis selon les deux dernières étapes de polissage appliquées précédemment avant d'être réutilisés.

Un logiciel de traitement d'images (Gimp 2.2.10) permet d'extraire les pixels du contour de la goutte par l'application d'un algorithme de détection de bord. L'application préalable d'un seuil de couleur permet d'obtenir un contour plus net. L'image obtenue est nettoyée pour ne conserver que le contour de la goutte et transformée en fichier .txt (avec ImageMagick 6.2.6). La figure 6 montre une image avant et après ces traitements. Le calcul de l'angle de contact se fait par la tangente inverse entre la surface et la meilleure droite tangente à la goutte:

$$\theta = |\theta_2| - |\theta_1| = \arctan(\text{pente}_2) - \arctan(\text{pente}_1)$$

où pente_1 et pente_2 sont respectivement la pente de la surface et de la tangente à la goutte par rapport à l'horizontale et θ_1 et θ_2 sont les angles entre ces droites et l'horizontale. La figure 7 illustre ces variables.



Figure 5 Montage expérimental pour les mesures d'angle de contact

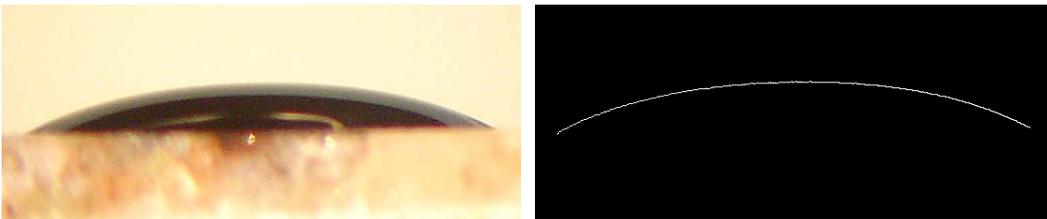


Figure 6 Image agrandie d'une goutte de bitume sur le granulat Bobson (gauche); image après traitement (droite)

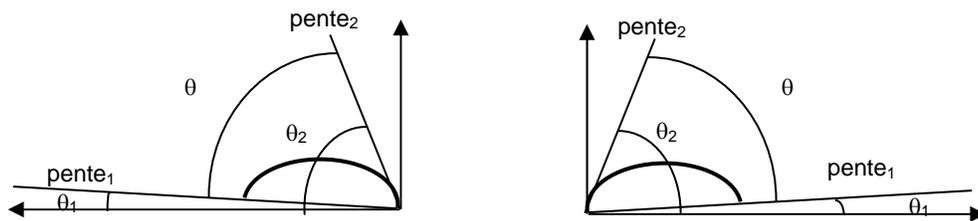


Figure 7 Variables utilisées pour le calcul de l'angle de contact

Préparation des échantillons de roche pulvérisée

L'utilisation des granulats sous forme de poudre pour leur caractérisation permet d'augmenter les effets de surface en raison de l'augmentation du rapport surface/volume ainsi occasionné. Des échantillons pulvérisés ont été utilisés pour les mesures de potentiel zêta et de pH de l'eau au contact de la roche de même que pour la réalisation des isothermes d'adsorption.

Les granulats ont été broyés au laboratoire du ministère des Transports du Québec à l'aide d'un broyeur à anneaux pendant 1 min et d'un broyeur orbital pendant 2 min pour les granulats de la carrière St-Pancrase et 5 min pour les granulats de la carrière Bobson.

Surface spécifique et porosité

La surface spécifique, c'est-à-dire l'aire de surface d'un gramme de substance, est utilisée pour exprimer diverses propriétés de surface de façon comparable. Pour des minéraux de granulométrie semblable, elle permet également de comparer la rugosité de la surface. La surface spécifique et la porosité ont été calculées à partir d'isothermes d'adsorption d'azote sur la poudre minérale, réalisées à l'aide de l'appareil Autosorb 1 de Quantachrome. Cette technique mesure le poids de gaz adsorbé (W) en fonction de la pression relative (P/P_0). La relation entre ces deux facteurs est exprimée par l'équation de Brunauer, Emmett et Teller (BET):

$$\frac{1}{W((P_0/P) - 1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

où W_m représente le poids d'une monocouche d'adsorbant et C est une constante reliée à l'énergie d'adsorption de la première couche. La représentation graphique de cette équation permet de déterminer W_m , nécessaire pour le calcul de la surface spécifique (S):

$$S = \frac{W_m N A_{cs}}{Mw}$$

où N est le nombre d'Avogadro, M , le poids moléculaire de l'adsorbant, A_{cs} , l'aire d'une section transversale de l'adsorbant et w , le poids de l'échantillon à caractériser.

Le volume total des pores est dérivé à partir de la quantité de vapeur adsorbée à une pression relative proche de l'unité, en assumant que les pores sont alors remplis avec de l'adsorbant liquide. Le volume d'azote adsorbé (V_{ads}) peut être converti en volume d'azote liquide (V_{liq}) contenu dans les pores en utilisant:

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT}$$

où P_a et T sont respectivement la pression et la température ambiantes, R est la constante des gaz parfaits et V_m est le volume molaire de l'adsorbat liquide.

Potentiel zêta et pH

Le potentiel zêta est une mesure de la charge nette de surface des particules. Elle permet d'évaluer la possibilité des granulats de former des liaisons électrostatiques avec le bitume. Le potentiel zêta des granulats a été mesuré en fonction du pH de façon à connaître les caractéristiques de surface dans diverses conditions environnantes. Le point isoélectrique, pH auquel la charge nette mesurée est nulle, a aussi été évalué.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil à onde acoustique ZetaProbe de Colloidal Dynamics. Dans cette technique, un champ électrique alternatif est appliqué, entraînant les particules dans un mouvement de va-et-vient à haute fréquence. Ce mouvement produit une onde acoustique qui est analysée pour déterminer le potentiel zêta. Le signal électroacoustique (ESA) est en effet relié à la mobilité dynamique (μ_d) des particules dans une suspension colloïdale par:

$$ESA = A(\omega) \phi \frac{\Delta\rho}{\rho} Z \mu_d$$

où $A(\omega)$ est une fonction d'étalonnage, ϕ est la fraction volumique des particules, et $\Delta\rho$ est la différence de densité entre les particules et le milieu de suspension qui a une densité de ρ . Z est déterminé par l'impédance acoustique de la suspension, mesurée par l'instrument. À son tour, la mobilité dynamique (μ_d) est reliée au potentiel zêta (ζ) par:

$$\mu_d = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta} G(a, \omega)[1 + f]$$

où ε est la permittivité diélectrique, η est la viscosité du milieu de suspension et G et f sont des fonctions complexes.

Des suspensions de granulats pulvérisés de 10 % en poids ont été utilisées pour l'évaluation du potentiel zêta. Les mesures à court terme ont été faites dans une cellule de 300 ml avec agitation. La détermination du potentiel zêta en fonction du pH a été effectuée en ajoutant du NaOH 1 N avec une microseringue automatique jusqu'à pH 12, puis en revenant en milieu acide avec du HCl 1 N jusqu'à pH 2. Des suspensions individuelles de 37 ml agitées durant 24 heures à l'aide d'un agitateur à mouvement alternatif, à une fréquence de 150 oscillations par minute ont été utilisées pour les mesures du

potentiel zêta à long terme. Ces mesures ont été faites dans une cellule sans agitation et ont été répétées de 2 à 3 fois pour chaque mélange. Le pH dans ce cas a été mesuré après la période de 24 heures. La densité des poudres, utilisée pour le calcul du potentiel zêta, a été évaluée selon la norme ASTM C 188 utilisée pour la détermination de la densité du ciment.

Le potentiel zêta des minéraux purs a été mesuré sur des suspensions de 5 % en poids dans la cellule de 300 ml. Les suspensions ont été transférées dans des contenants fermés et agitées pendant 24 heures sur l'agitateur secoueur avant de procéder aux mesures à long terme dans la cellule de 300 ml. La densité apparente a été utilisée pour le calcul du potentiel zêta.

Extraction des bitumes en milieu aqueux

L'extraction a été faite avec une proportion de 100g d'eau pour 10g de bitume. Afin d'augmenter le plus possible la surface accessible du bitume et de favoriser un meilleur contact avec l'eau, le bitume a été réparti à chaud sur toute la surface d'un contenant de verre (pot 'Masson' de 250ml). Par la suite, le contenant a été immergé dans un bain d'eau à 75 °C et fixé à un agitateur alternatif opérant à une fréquence de 120 mouvements par minute durant une période de 24 heures. L'extrait a ensuite été centrifugé afin d'en retirer les grosses particules. Ce processus a été effectué pour chaque bitume à pH 2 (HNO₃), 7 et 12 (KOH), de même que pour les correcteurs pour basses températures. L'extraction à pH 2 rend les espèces basiques organiques (type amine) solubles tandis que l'extraction à pH 12 solubilise les espèces acides organiques (type acide carboxylique) en solution. Les composés organiques neutres et inorganiques solubles dans l'eau peuvent être extraits quel que soit le pH. Notons cependant qu'en milieu alcalin, certains ions métalliques peuvent re-précipiter sous forme d'hydroxydes peu solubles (e.g., Fe, Mg, Ca, Mn, Cu)

Analyse des extraits

L'analyse de la demande chimique en oxygène (DCO) a été utilisée pour déterminer le contenu en matière organique des extraits. Elle a aussi été utilisée pour l'évaluation des isothermes d'adsorption des extraits sur les roches pulvérisées. L'analyse DCO se fait par oxydation de la matière organique au moyen du dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇) dans de l'acide sulfurique (H₂SO₄) concentré (Clesceri, 1989). La digestion se fait à 150 °C en milieu fermé pour une période de 2 heures. La concentration de chromate (CrO₄⁻) résultante est mesurée par spectrophotométrie à 600 nm. Une courbe d'étalonnage réalisée à l'aide de solutions de concentrations connues de phtalate de potassium permet d'évaluer la concentration des solutions analysées selon la loi de Beer-Lambert:

$$A = abc$$

où A est l'absorbance, a est l'absorptivité, b est la longueur de parcours du rayon lumineux et c est la concentration du soluté en grammes par litre.

Une analyse qualitative des extraits a été effectuée par spectroscopie des rayons ultraviolets (UV). La capacité des extraits d'absorber ce genre de rayons peut indiquer la présence de molécules possédant des liaisons insaturées. Les échantillons qui étaient trop concentrés ont été dilués dans du 1-propanol. La contribution des solvants à l'absorbance a été soustraite des spectres obtenus. Des spectres du bitume de distillation directe et d'un correcteur pour basses températures ont également été enregistrés. Pour ces échantillons, la solubilisation initiale a été effectuée dans le chloroforme et les dilutions subséquentes ont été faites dans un mélange isomérique d'hexanes.

L'analyse élémentaire des extraits a été effectuée par spectroscopie couplée à un plasma induit (ICP). Pour cette analyse, l'échantillon est ionisé au moyen d'une torche à plasma à très haute température. Il en résulte une excitation des électrons qui, en retournant à l'état fondamental, émettent un photon d'une longueur d'onde caractéristique de chaque élément. Un réseau polychromateur permet de faire l'analyse de plusieurs éléments simultanément. Pour chaque élément, une courbe d'étalonnage, établie au préalable, permet d'en évaluer la concentration.

Les extraits ont été également caractérisés par une mesure de leur tension de surface. La tension de surface est reliée aux forces attractives au sein d'un liquide. La présence de composés organiques à la surface d'une solution aqueuse abaisse la tension de surface de l'eau en diminuant la cohésion des molécules d'eau en surface. Ces composés «tensioactifs» sont également susceptibles de se retrouver aux interfaces entre l'eau et d'autres milieux tels que les interfaces bitume-eau et granulats-eau. L'appareil utilisé pour les mesures fonctionne selon la méthode de l'anneau de Nouy. La force nécessaire pour séparer un anneau de platine de la surface du liquide est mesurée, et reliée, par étalonnage préalable, à la tension de surface du liquide. Un délai de 5 min après le positionnement de l'anneau à la surface du liquide a été observé avant chaque mesure, permettant aux solutions de s'approcher de l'équilibre.

Conductimétrie à travers un film de bitume

Ce protocole expérimental a été élaboré afin de suivre en continu la dégradation d'un film de bitume déposé sur un support métallique et exposé à l'eau. Deux boulons en acier inoxydable de 76 mm (3 ") de long par 9,5 mm (3/8 ") de diamètre sont fixés sur un support de téflon et partiellement immergés à chaud (165 °C) dans du bitume pour 5 min. L'égouttement du bitume laisse un film mince au niveau des arêtes des boulons. Après une heure de refroidissement, une partie des boulons enrobés est immergée dans une solution de KOH légèrement agitée à l'aide d'un barreau magnétique. Les boulons sont reliés directement à un conductimètre dont les boulons deviennent les électrodes et la conductivité de la solution entre les boulons est mesurée à intervalles de 5 min. La figure 8 montre une des cellules utilisées. La vitesse à laquelle la conduction entre les électrodes évolue devrait refléter

la vitesse d'exposition du métal à la solution, soit par diffusion de l'eau à travers le bitume, soit par un désenrobage du boulon.

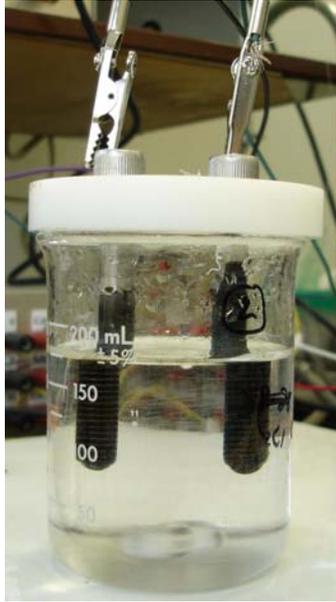


Figure 8 Cellule utilisée pour le test de conduction électrique entre des électrodes enrobées de bitume et immergées en solution aqueuse

Adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées à partir de suspensions de 10 % en poids des roches pulvérisées dans des solutions extraites à pH 12 des bitumes. Les solutions d'extraits utilisées ont été diluées pour que toutes affichent des concentrations initiales (DCO) identiques pour chaque combinaison bitume-granulat; les concentrations initiales retenues variaient entre 300 et 1500 mg O₂ par kg d'extrait pour chaque point des isothermes. Les dilutions ont été effectuées dans du KOH 0,003 M (pH 11,5) de façon à ce que le pH des suspensions demeure dans une plage où le potentiel zêta des poudres est constant, soit entre pH 10,5 et 12. Les suspensions ont été agitées à 150 oscillations par minute avec un agitateur alternatif pendant 24 heures. Elles ont ensuite été centrifugées pendant une heure dans un appareil à angle fixe avec une force centrifuge de 500 g. La concentration (relative) en matière organique du surnageant a été déterminée par la demande chimique en oxygène de ces solutions.

ANALYSE DES RÉSULTATS

Angle de contact

Le tableau 8 montre les résultats des mesures d'angle de contact, réalisées à chaud sur des granulats polis coupés parallèlement (||) et perpendiculairement (⊥) au litage. L'angle de contact varie entre 11,7 et 18,6 degrés sur les granulats de la carrière Bobson et entre 10,9 et 16,3 degrés sur les granulats de la carrière St-Pancrase. Cependant, il ne s'agit pas d'une différence significative en raison de l'incertitude sur les mesures qui s'élève à 2 degrés. La moyenne de l'angle de contact sur les coupes parallèles et perpendiculaires atténue davantage cette différence. De plus, pour un même bitume, l'angle de contact n'est pas toujours favorable au même granulat. Il n'y a pas non plus de tendance observable entre les bitumes qui contiennent des résidus d'huiles usées et les autres. Ces résultats indiquent une facilité de mouillage équivalente pour les combinaisons bitume-granulat étudiées.

Tableau 8 Angle de contact à 170°C de bitumes sélectionnés sur les blocs de roches polies

Bitume	Angle de contact (degrés)					
	Bobson			St-Pancrase		
	coupe	coupe ⊥	moyenne	coupe	coupe ⊥	moyenne
PG 58-28	13,3	12,2	12,8	13,2	16,3	14,8
PG 64-28	18,5	11,9	15,2	13,0	15,3	14,2
PG 64-34	18,6	12,2	15,4	13,4	10,9	12,2
PG 58-40	12,2	11,7	12,0	14,2	13,5	13,9

Surface spécifique et porosité

Le tableau 9 montre certaines caractéristiques physiques des granulats pulvérisés. La distribution granulométrique y est incluse. Il n'a pas été possible de broyer les granulats de la carrière St-Pancrase aussi longuement que ceux de la carrière Bobson en raison de la formation d'agglomération dans le broyeur. En conséquence, la poudre obtenue est plus fine pour les granulats de la carrière Bobson, avec un diamètre moyen de 11 µm comparativement à 36 µm pour les granulats de la carrière St-Pancrase. En supposant qu'il s'agit de sphères lisses, on obtient une surface spécifique calculée correspondante de 0,684 et 0,354 m²/g pour les granulats de la carrière Bobson et St-Pancrase respectivement (tableau 9).

Malgré le fait que les granulats pulvérisés de la carrière Bobson soient plus fins que ceux de la carrière St-Pancrase, la surface spécifique mesurée par BET est plus élevée pour ces derniers. Pour des particules sphériques de tailles comparables, le rapport de la surface spécifique mesurée à la surface spécifique calculée nous informe sur la rugosité de surface et la porosité accessible des particules, deux facteurs qui contribuent à augmenter la surface spécifique réelle des poudres. Si les particules sont effectivement sphériques, la surface spécifique des granulats de la carrière St-Pancrase serait environ

deux fois plus élevée que ceux de la carrière Bobson. Cette différence est nécessairement beaucoup plus petite pour des granulats de grande taille pour lesquels le rapport surface/volume est plus faible. À titre d'exemple, une sphère de 10 µm de diamètre possède un rapport surface/volume de 600 000 m⁻¹ comparativement à 600 m⁻¹ pour une sphère de 10 mm de diamètre.

Tel que mentionné ci-dessus, la surface spécifique dépend de la rugosité de surface et de la porosité des poudres; cependant, la surface spécifique mesurée avec l'azote peut être plus élevée que celle accessible au bitume, puisque la molécule d'azote est beaucoup plus petite que les composants du bitume. Dans le cas présent, la surface spécifique mesurée des granulats de la carrière St-Pancrase est effectivement plus élevée que celle de la carrière Bobson, suggérant une plus grande rugosité de surface/porosité pour la poudre du granulats St-Pancrase; la porosité des granulats mesurée à l'azote est faible (de l'ordre de 0,003 cm³/g), mais les valeurs relatives concordent avec une plus grande surface spécifique pour le St-Pancrase. Toutefois, des mesures mieux ciblées de la rugosité et de la surface accessible permettraient une meilleure évaluation de la contribution de ces facteurs à l'adhésion bitume-granat (chimique ou par ancrage).

Tableau 9 Caractéristiques physiques des roches pulvérisées

	Bobson	St-Pancrase
10% < (µm)	1,25	2,11
30% < (µm)	3,25	9,65
50% < (µm)	7,90	26,53
60% < (µm)	11,57	42,39
80% < (µm)	22,41	86,65
90% < (µm)	32,97	122,57
99% < (µm)	66,36	211,04
Diamètre moyen (µm)	10,83	35,74
Densité (g/cm ³)	2,66	2,85
Surface spécifique calculée (m ² /g)	0,684	0,354
Surface spécifique mesurée (m ² /g)	3,39	3,85
Rapport surface mesurée / surface calculée	4,96	10,88
Volume total des pores (cm ³ /g)	2,78x10 ⁻³	3,25x10 ⁻³

Potentiel zêta et pH

Au contact des granulats, dans ce cas-ci en poudre, le pH de l'eau évolue rapidement vers un pH de 9,5 dès la mise en contact et atteint une valeur de 9 après 24 heures d'agitation. Ces données sont marquées d'un x à la figure 9 où le potentiel zêta est présenté en fonction du pH. La dissolution de CO₂ de l'air pourrait contribuer à la diminution du pH avec le temps.

Dans les conditions naturelles de pH de l'eau au contact des granulats, le potentiel zêta mesuré est négatif, indiquant la prédominance de charges

négatives à la surface des granulats. Il est 1,8 fois plus élevé pour les granulats de la carrière Bobson par rapport à ceux de la carrière St-Pancrase, soit respectivement -23 et -12 mV après 10 minutes de contact et -30 et -18 mV après 24 heures. Le potentiel zêta varie lorsqu'on induit un changement de pH de la solution aqueuse au contact des granulats en ajoutant un acide fort pour diminuer le pH ou une base forte pour l'augmenter. Sa valeur absolue diminue lorsque la solution aqueuse est acidifiée, jusqu'à atteindre le point de charge nulle vers un pH de 5,5 pour les granulats de la carrière St-Pancrase et 4,5 pour les granulats de la carrière Bobson. Par ailleurs, le potentiel zêta croît (en absolu) lorsque le pH de la solution est augmenté.

Le potentiel zêta pourrait avoir une influence sur la capacité des granulats à former des liaisons électrostatiques avec le bitume, engendrant une attraction lorsqu'il est de signe opposé à la charge des composés du bitume et une répulsion lorsqu'il est de même signe. Ainsi, un potentiel zêta négatif serait favorable à la formation de liaisons avec des composés chargés positivement mais défavorable à la formation de liaisons avec des composés de charge négative tel que les composés acides du bitume, qui s'ionisent en milieu basique.

La figure 10 montre le potentiel zêta de certains minéraux purs faisant partie de la composition des granulats des carrières Bobson et St-Pancrase. Le potentiel zêta fortement négatif de la microcline, i.e., ~ -30 mV, présent en proportion deux fois plus importante dans les granulats de la carrière Bobson, pourrait expliquer l'origine de la différence de potentiel zêta entre les deux granulats.

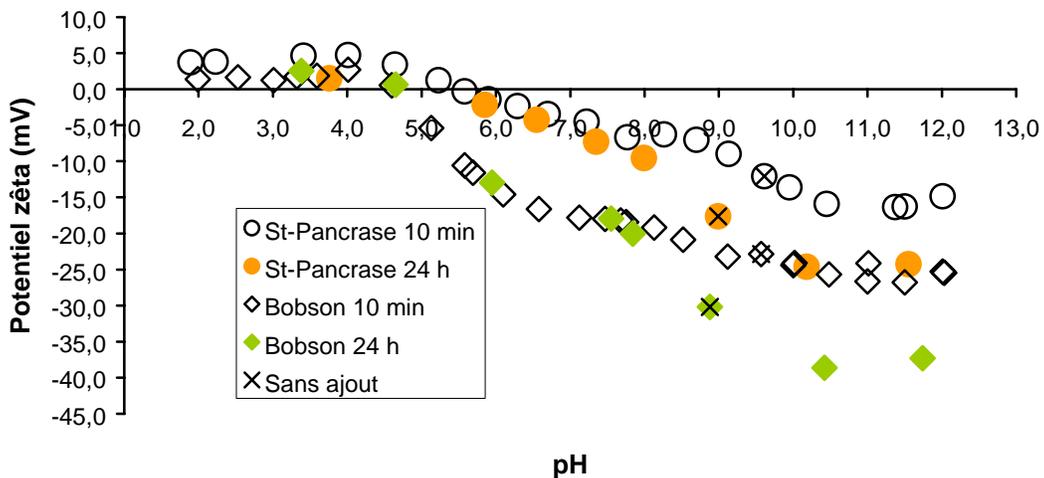


Figure 9 Potentiel zêta des poudres des granulats en fonction du pH

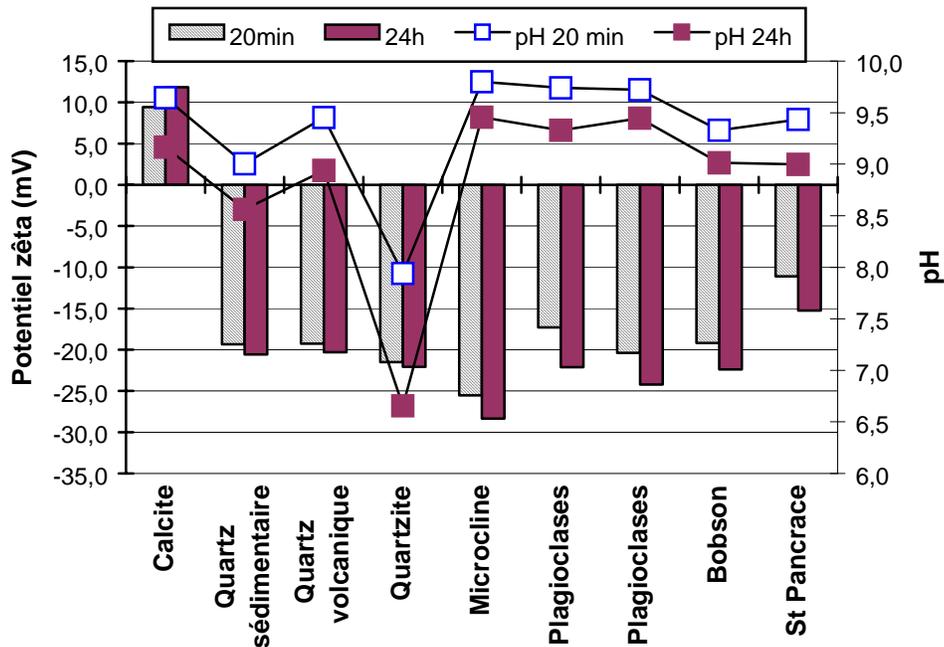


Figure 10 Potentiel zêta et pH de l'eau de contact de minéraux purs dans des suspensions de 5 % en poids

Extraction des bitumes en milieu aqueux

Le tableau 10 montre le pH des extraits des bitumes en milieu aqueux dans différentes conditions de pH initial. L'extraction des composés acides des bitumes se fait plus facilement en milieu basique car ils y sont plus solubles. De même, l'extraction en milieu acide permet de solubiliser les espèces basiques. La variation du pH des solutions extraites par rapport au pH de départ donne une indication semi-quantitative de la quantité d'acide ou de base consommée par la neutralisation des espèces extraites. L'échelle de pH étant logarithmique, une variation d'une unité de pH correspond à un facteur dix de la concentration des ions H^+ .

Peu de changements de pH se sont produits lors des extractions des bitumes en milieu acide, sauf pour l'échantillon de classe PG 64-34 LC 25-009, pour lequel le pH de la solution acide a varié de 0,5 unité; ceci correspond à une concentration finale de 0,003 moles par litre (mol/l) d'ions H^+ par rapport à une concentration de 0,01 mol/l initialement, soit une consommation de 68 % des ions H^+ présents. En milieu basique, le pH final observé entre 11,8 et 11,7 pour la plupart des extraits des bitumes correspond à une réduction de 40 à 50 % de la concentration d'ions OH^- initiale de 0,01 mol/l. Ainsi, les bitumes étudiés contiennent plus de composés acides que de composés basiques. Les variations de pH observés après l'extraction en milieu neutre correspondent à de faibles concentrations en ions H^+ et OH^- de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-7} mol/l.

L'effet sur le pH des espèces extraites dans l'eau pure est donc faible. Par ailleurs, une variation importante du pH des extraits des correcteurs pour basses températures par rapport au pH d'origine indique la présence importante de composés acides et basiques dans ces produits.

Tableau 10 pH des extraits

Bitumes/Correcteurs	pH 2	pH 7	pH 12
PG 58-28	2,0	7,2	11,9
PG 64-28	2,0	6,8	11,8
PG 70-28	2,0	6,8	11,7
PG 58-34	2,1	6,6	11,7
PG 64-34	2,1	6,5	11,7
PG 64-34 Fournisseur A	2,1	6,6	11,8
PG 58-40	2,0	6,7	11,7
PG 64-34 LC 25-009	2,5	6,9	11,7
CL154-03	7,7	8,7	9
CL071-05	7,6	7,7	9,2

Demande chimique en oxygène

Les résultats obtenus pour les analyses de demande chimique en oxygène (DCO) effectuées sur les extraits sont présentés selon une échelle logarithmique à la figure 11. Cette mesure permet de comparer la quantité de matière organique recueillie aux différents pH d'extraction.

Les extraits du bitume de distillation directe contiennent peu de matière organique, avec une DCO entre 12 et 22 milligrammes d'oxygène par kilogramme d'extrait (mg d'O₂/kg d'extrait). À pH 2, la demande chimique en oxygène se situe en deçà de 50 mg d'O₂/kg d'extrait pour la majorité des extraits faits sur les bitumes. L'échantillon PG 64-34 LC 25-009 fait exception avec un équivalent de matière organique d'environ 12 000 mg d'oxygène par kg d'extrait. Ce bitume contient un dope d'adhésivité, probablement de type amine, ce qui expliquerait sa forte solubilité en milieu acide.

La quantité de matière organique extraite à pH 7 est un peu plus élevée qu'à pH 2, avec une DCO entre 12 et 129 mg d'O₂/kg d'extrait. On observe une démarcation nette entre les extraits des bitumes contenant des résidus d'huiles usées et ceux n'en contenant pas, avec une DCO moyenne respective de 108 et 19 mg d'O₂/kg d'extrait.

Tous les extraits en milieu basique de bitumes modifiés contiennent une quantité importante de matière organique. La demande chimique en oxygène des extraits de bitumes modifiés par l'ajout de résidus d'huiles usées est du même ordre de grandeur que celle des extraits de bitumes modifiés par l'ajout de composants oxydés ou de SBS, se situant entre 1900 et 3500 mg d'O₂/kg d'extrait pour la plupart des échantillons. La DCO de l'extrait du bitume de classe PG 64-34 LC 25-009 est de 4700 mg d'O₂/kg d'extrait.

Les extraits des résidus d'huiles usées contiennent plus de matière organique que ceux des bitumes, variant entre 2600 mg d'O₂/kg d'extrait à pH 2 jusqu'à 14 000 mg d'O₂/kg d'extrait à pH 12. Cependant, la viscosité de ces résidus étant de beaucoup inférieure à celle des bitumes, leur extraction a peut-être été plus complète que celle des bitumes (équilibre); il est également possible qu'une partie de l'huile se retrouve sous forme d'émulsion dans le milieu aqueux. L'extraction des résidus d'huile usées a donc été répétée dans des conditions plus douces, soit à la température de la pièce, sous une agitation lente à l'aide d'un barreau magnétique pendant une semaine; dans ces conditions, on a recueilli un équivalent de 4650 mg d'O₂/kg d'extrait, une quantité légèrement inférieure à celle obtenue à pH 7 dans les mêmes conditions d'extraction que les bitumes.

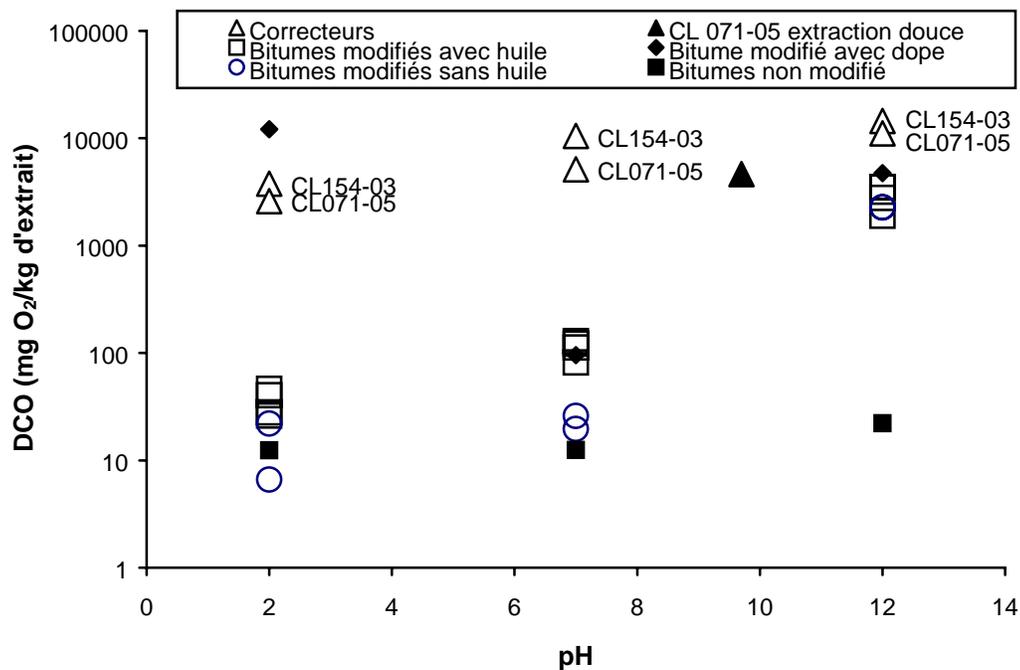


Figure 11 Demande chimique en oxygène des extraits en milieu aqueux (échelle logarithmique)

Spectroscopie UV

Les spectres ultraviolets (UV) des extraits sont présentés aux figures 12 à 15. Dans ces spectres, la longueur d'onde minimale à laquelle l'absorption des rayons ultraviolets par les composés présents dans les extraits est observable varie selon le solvant utilisé. L'acide nitrique utilisé à pH 2 n'est pas transparent aux rayons ultraviolets sur toute la plage de longueur d'onde mesurée. Le spectre caractéristique des extraits à ce pH n'est observable qu'à partir de 230 nm. Le 1-propanol, utilisé pour diluer les échantillons trop concentrés pour être analysés tels quels, n'est transparent aux rayons

ultraviolets qu'à partir de 210 nm. Dans les figures 14 et 15, l'absorbance est corrigée pour le facteur de dilution.

Le spectre de l'extrait à pH 2 de l'échantillon PG 64-34 LC 25-009 est présenté avec les correcteurs pour basses températures à la figure 15 en raison de son absorbance élevée. Cet extrait se démarque des autres bitumes, possiblement en raison du dope d'adhésivité du bitume dont il provient.

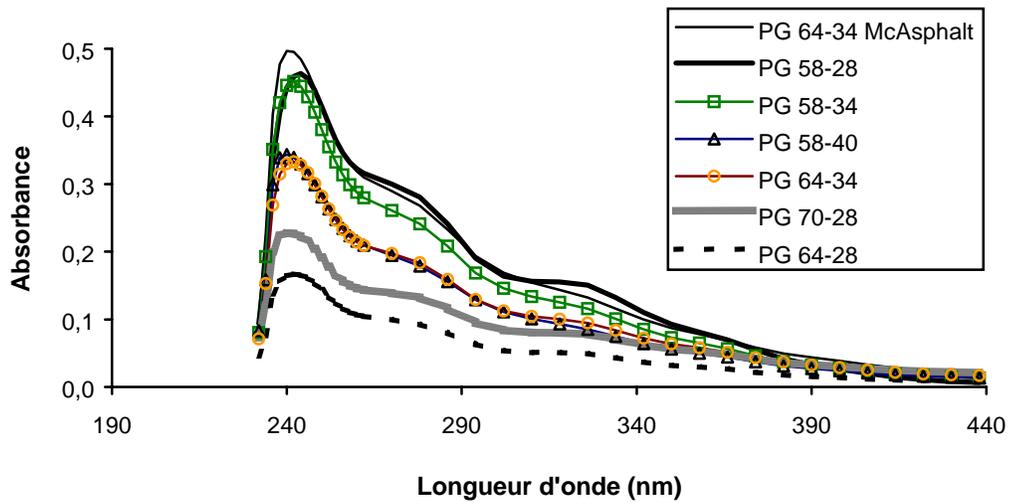


Figure 12 Spectres ultraviolets des extraits des bitumes à pH 2 (voir la figure 6 pour l'échantillon PG 64-34 LC 25-009)

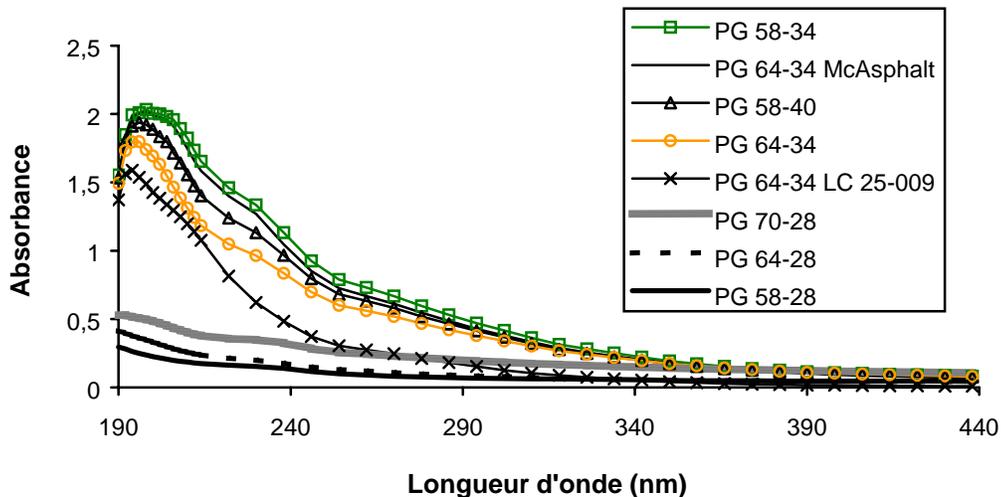


Figure 13 Spectres ultraviolets des extraits des bitumes à pH 7

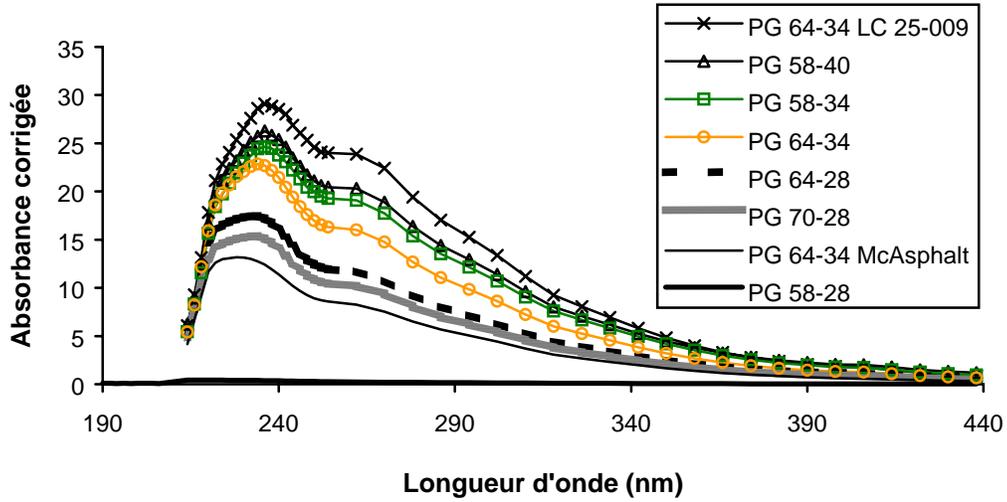


Figure 14 Spectres ultraviolets des extraits à pH 12

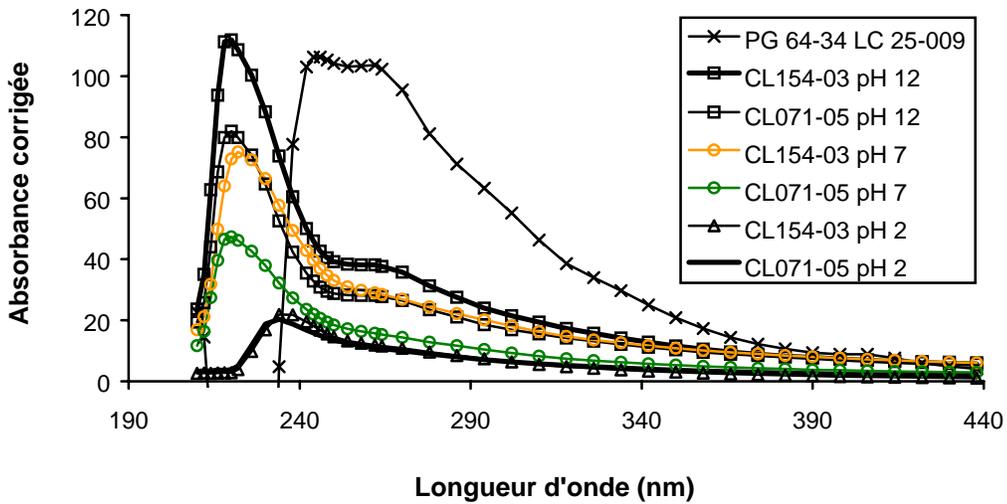


Figure 15 Spectres ultraviolets des extraits des correcteurs pour basses températures en fonction du pH

De manière générale, la forme des spectres des extraits des différents bitumes est la même pour l'extraction à un pH donné, mais change avec le pH de l'extraction, indiquant la présence de composés distincts. Il n'est en conséquence pas possible de comparer l'absorbance des extraits entre les différents pH puisque l'absorptivité change selon le type de molécules

présentes. Une corrélation a pu cependant être observée pour un même pH entre l'absorbance et la demande chimique en oxygène des extraits des bitumes, exception faite de l'extrait du bitume de distillation directe à pH 2, qui a une absorbance élevée malgré une faible demande chimique en oxygène (tableau 11). Ainsi, l'absorbance des extraits des bitumes contenant des résidus d'huiles usées se distingue de celle des extraits des bitumes sans correcteur pour basses températures à pH 7. De même, à pH 12, seul l'extrait du bitume de distillation directe se distingue par sa faible absorbance. À pH 2, il n'y a pas de séparation nette entre les extraits des bitumes modifiés avec ou sans correcteur pour basses températures.

Tableau 11 Corrélation entre la demande chimique en oxygène et l'absorbance à 260 nm des extraits des bitumes

	pH 2		pH 7		pH 12	
	DCO (mg d'O ₂ /kg d'extrait)	Absorbance (260 nm)	DCO (mg d'O ₂ /kg d'extrait)	Absorbance (260 nm)	DCO (mg d'O ₂ /kg d'extrait)	Absorbance corrigée (260 nm)
PG 58-28	75	0,322	75	0,093	85	0,244
PG 64-28	70	0,107	83	0,123	2347	11,770
PG 70-28	85	0,146	89	0,247	2332	10,273
PG 58-34	103	0,288	192	0,742	3535	19,125
PG 64-34	89	0,214	144	0,568	2843	16,065
PG 64-34 Fournisseur A	109	0,319	185	0,679	1965	8,351
PG 58-40	91	0,216	176	0,643	3569	20,277
PG 64-34 LC 25-009	12180	103,677	159	0,281	4801	24,040
Coefficient de corrélation	0,57 (0,98 sans PG 58-28)		0,99		0,99	

Les extraits des correcteurs pour basses températures ont une absorbance importante dans l'ultraviolet (figure 15). L'absorbance des extraits de l'échantillon CL154-03 est plus élevée que celle des extraits de l'échantillon CL071-05, en accord avec les résultats de demande chimique en oxygène. L'allure des spectres est légèrement différente en fonction du pH, ce qui en rend la comparaison difficile.

Une comparaison des spectres UV des extraits avec les spectres de produits connus pourrait en faciliter l'analyse. Les spectres ultraviolets du bitume de distillation directe et d'un des correcteurs pour basses températures, pris à deux concentrations différentes pour chaque produit, sont présentés à cet effet à la figure 16. Le chloroforme utilisé pour préparer ces solutions absorbe une partie des rayons ultraviolet, mais il a été possible de soustraire sa contribution aux spectres, étant donné sa faible concentration dans les solutions finales.

Tel qu'illustré à la figure 16, l'intensité de l'absorption des rayons ultraviolets à une concentration donnée est supérieure pour le bitume par rapport au correcteur pour basses températures. L'absorbance du pic à 258-260 nm,

commun aux deux échantillons, indique une différence d'un facteur 7 environ. Les maximums des autres pics d'absorption sont situés à plus faible longueur d'onde pour le correcteur pour basses températures par rapport au bitume. Par ailleurs, il est à noter que la position du premier pic (214 nm pour le bitume et 206 nm pour le correcteur) se déplace vers des longueurs d'ondes plus basses lorsque la concentration diminue. Ces considérations rendent difficile l'identification de l'origine (bitume ou correcteur) des composés des extraits qui absorbent les rayons ultraviolets.

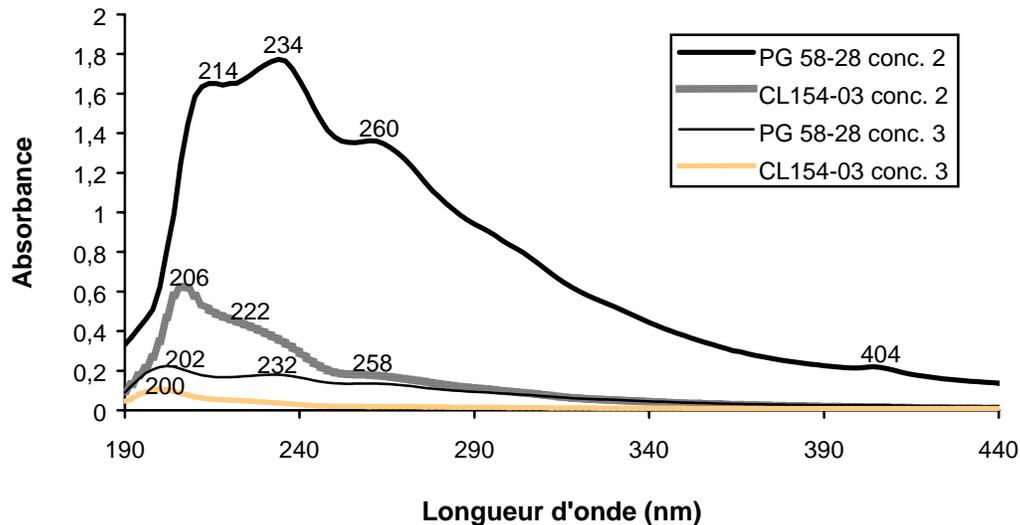


Figure 16 Spectres ultraviolets du bitume de distillation directe et d'un correcteur pour basses températures à deux concentrations

Analyse élémentaire

Les espèces inorganiques présentes dans les extraits ont également été analysées. La conductivité des extraits (tableau 12) a d'abord été considérée en raison de la nature généralement ionique de ces espèces. À pH 7, la conductivité des échantillons qui ne contiennent pas de résidus d'huiles usées est proche de l'échantillon témoin alors que celle des extraits des bitumes modifiés par l'ajout de correcteur à base de résidus d'huiles usées est supérieure avec une moyenne de 192 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Par contre, dans le cas des extraits aux pH 2 et 12, la conductivité est dominée respectivement par la présence de l'acide fort et de la base forte en solution. Elle peut également être influencée s'il y a de fines particules en suspension, ce qui expliquerait la baisse de conductivité de certains échantillons par rapport aux témoins. La conductivité est par ailleurs importante pour tous les extraits des correcteurs à base d'huiles usées.

Tableau 12 Conductivité des extraits

Bitumes/Correcteurs	Conductivité (mS/cm)		
	pH 2	pH 7	pH 12
Témoin	2,97	0,0321	1,76
PG 58-28	2,82	0,0299	1,84
PG 64-28	2,93	0,0222	1,66
PG 70-28	2,98	0,0261	1,62
PG 58-34	2,49	0,237	1,76
PG 64-34	2,74	0,150	1,62
PG 64-34 Fournisseur A	2,71	0,244	1,87
PG 58-40	2,71	0,180	1,64
PG 64-34 LC 25-009	1,92	0,150	1,50
CL 154-03	4,43	4,56	4,91
CL 071-05	5,17	4,76	5,19

Les résultats de l'analyse élémentaire par ICP, exprimés en mg/kg d'extrait (ppm), sont présentés aux tableaux 13 à 15. Ils sont également illustrés dans la figure 17 pour les éléments les plus importants où la concentration est exprimée comme la fraction extractible (%) des éléments présents dans les bitumes, c'est-à-dire le rapport entre la concentration dans l'extrait (mg/kg de bitume) et la concentration dans le bitume (mg/kg). Malheureusement, tel que montré au tableau 7, plusieurs éléments n'ont pas pu être quantifiés par fluorescence X dans le bitume de distillation directe et dans les bitumes modifiés sans ajout de résidus d'huiles usées en raison de la limite de détection. Il n'est donc pas possible de calculer le ratio extrait dans ces cas.

Tableau 13 Analyse élémentaire des extraits à pH 2 (mg/kg solution extraite)

Bitume	Al (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Na (ppm)	P (ppm)	S (ppm)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	B (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Si (ppm)	Zn (ppm)	V (ppm)
Témoin	---	0,0	0,3	5	0,0	0,3	0,1	0,9	---	0,1	---	---	0,1	---	
PG 58-28	---	0,1	0,4	5	0,0	2	0,1	0,9	0,1	0,1	---	---	0,1	---	
PG 64-28	---	0,2	0,4	6	0,1	0,6	0,1	1	---	0,1	0,0	---	0,2	---	
PG 70-28	---	---	0,3	4	0,0	0,7	0,0	1,0	0,0	0,1	---	---	0,3	---	
PG 58-34	2	1	3	41	8	11	2	22	0,5	0,1	0,4	0,0	0,8	4	
PG 64-34	1	0,8	2	25	3	6	0,8	11	0,3	0,2	0,2	0,0	0,7	2	
PG 64-34 Fournisseur A	2	1	3	42	5	9	1	14	0,6	0,1	0,2	0,0	0,9	2	
PG 58-40	2	1	2	35	6	9	1	17	0,4	0,1	0,3	0,0	0,8	3	
PG 64-34 LC 25-009	0,4	0,7	1	18	2	177	0,6	7	---	0,1	0,1	0,1	0,2	0,9	1
CL154-03	---	0,4	71	1309	35	542	32	15	12	0,1	0,3	0,4	18	4	
CL071-05	0,6	0,6	119	1389	8	484	16	86	22	0,1	0,5	0,3	17	3	

Toutefois, les concentrations détectées dans les extraits de ces bitumes ne sont pas significatives pour la majorité des éléments. Ils contiennent un peu de soufre (S), en concentration plus importante à pH 12 dans les extraits du PG 64-28 et du PG 70-28 que dans l'extrait du bitume de distillation directe (tableau 15). En comparaison de la quantité présente dans le bitume au

départ, cela ne représente par contre qu'une très faible proportion de soufre extrait, soit moins de 0,1 % pour le bitume de distillation directe et jusqu'à 1 % pour les bitumes modifiés sans résidus d'huiles usées (figure 17). Du sodium a également été détecté dans ces extraits à pH 12, en plus grande concentration dans les extraits des bitumes modifiés. Il n'est pas possible de faire d'interprétation concernant le calcium (Ca) et le potassium (K) à pH 12 de même que le silicium (Si) aux pH 7 et 12 en raison de la concentration importante de ces éléments dans les échantillons témoin. La présence du potassium s'explique par l'utilisation du KOH comme agent alcalin. Il est supposé que le calcium et le silicium proviennent du contenant utilisé pour faire les extractions.

Tableau 14 Analyse élémentaire des extraits à pH 7 (mg/kg solution extraite)

Bitume	Al (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Na (ppm)	P (ppm)	S (ppm)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	B (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Si (ppm)	Zn (ppm)	V (ppm)
Témoin	---	---	0,3	7	0,0	0,3	0,1	2	0,0	---	---	---	8	---	
PG 58-28	---	0,0	0,3	7	0,1	1	0,1	1	---	---	---	---	5	---	
PG 64-28	---	0,1	0,2	5	0,1	0,8	0,1	0,5	---	0,0	---	---	0,5	---	
PG 70-28	---	---	0,3	6	0,1	0,8	0,2	0,9	0,0	---	---	---	5	---	
PG 58-34	---	0,0	3	43	2	14	0,5	6	0,5	0,0	0,1	0,0	0,5	0,2	
PG 64-34	---	0,0	1	26	2	8	0,3	4	0,3	0,0	0,0	---	0,5	0,1	
PG 64-34 Fournisseur A	---	---	3	46	2	12	0,5	5	0,6	0,0	0,0	0,0	0,6	0,1	
PG 58-40	---	0,0	2	33	2	10	0,4	5	0,4	0,0	0,1	---	0,5	0,1	
PG 64-34 LC 25-009	---	---	1	22	0,6	10	0,6	5	0,2	0,1	0,0	---	0,2	0,0	
CL154-03	3	0,7	71	1341	32	646	14	10	12	0,2	0,3	0,3	16	6	
CL071-05	5	0,6	112	1359	11	511	6	30	20	0,1	0,2	0,2	19	3	

Tableau 15 Analyse élémentaire des extraits à pH 12 (mg/kg solution extraite)

Bitume	Al (ppm)	Fe (ppm)	K (ppm)	Na (ppm)	P (ppm)	S (ppm)	Mg (ppm)	Ca (ppm)	B (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Si (ppm)	Zn (ppm)	V (ppm)
Témoin	0,9	0,0	379	11	0,0	0,4	0,1	7	---	---	---	---	32	---	
PG 58-28	0,7	0,0	377	15	0,0	2	0,1	3	---	0,0	---	---	41	---	
PG 64-28	1	0,3	348	22	0,2	27	0,1	3	---	0,0	0,0	---	51	---	
PG 70-28	1	0,1	367	23	0,1	23	0,1	3	---	0,0	---	0,0	62	---	
PG 58-34	2	0,6	335	54	4	63	0,2	4	1	0,1	0,0	0,0	16	1	
PG 64-34	2	0,4	349	40	2	48	0,1	3	0,7	0,1	0,0	0,0	36	0,6	
PG 64-34 Fournisseur A	1	0,4	365	84	2	45	0,0	0,5	2	0,3	0,0	0,3	28	0,4	
PG 58-40	2	0,5	351	43	3	58	0,1	2	0,4	0,1	0,0	0,0	18	0,3	
PG 64-34 LC 25-009	1	0,5	357	27	0,6	55	0,2	3	0,1	0,1	0,0	0,0	52	0,3	
CL154-03	11	1	415	1210	41	732	6	7	11	0,2	0,3	0,2	19	7	
CL071-05	14	2	447	1318	19	658	3	24	19	0,3	0,3	0,2	19	4	

Le sodium et le soufre sont également les éléments présents en plus grandes concentrations dans les extraits des échantillons contenant des résidus d'huiles usées. Ils y sont présents en plus grande quantité que dans les extraits des autres bitumes. La concentration de sodium de ces extraits est stable aux pH 2 et 7 avec une moyenne de 33 ppm pour ces échantillons, mais augmente en milieu basique (moyenne 50 ppm), particulièrement pour le PG 64-34 du Fournisseur A avec 84 ppm. Cela représente un ratio extrait moyen de 48 % (pH 2 et 7) et 68 % (pH 12). Une aberration s'est cependant produite pour l'échantillon PG 64-34 LC 25-009. Les extraits de ce bitume ont une concentration d'environ 200% du contenu en sodium avant l'extraction. Une augmentation de la concentration de soufre est également observable à pH basique avec une moyenne de 54 ppm (ratio extrait 1,8 %) par rapport à 10 ppm (ratio extrait 0,3 %) aux pH 2 et 7. Cette dernière moyenne ne retient toutefois pas la valeur élevée de 177 ppm (ratio extrait 6 %) en soufre de l'échantillon PG 64-34 LC 25-009 à pH 2.

Présents en quantité moindre, le calcium (Ca) et le phosphore (P) se démarquent également dans les extraits des bitumes contenant des résidus d'huiles usées. Le calcium possède une concentration maximale à pH acide avec une moyenne de 14 ppm (ratio extrait 34 %), une quantité trois fois supérieure à celle mesurée à pH 7. Les concentrations de calcium semblent encore plus faibles à pH 12. Le phosphore est aussi présent en concentration supérieure à pH acide (5 ppm (27 %) en moyenne) et est relativement stable aux autres pH avec une valeur moyenne de 2 ppm (ratio extrait 11 %).

Les extraits de bitumes modifiés par l'ajout de résidus d'huiles usées se distinguent également par la présence de plusieurs autres éléments en faible concentration. En regard du ratio extrait, le potassium (K) aux pH 2 et 7 (35 %) et le magnésium (Mg) (25 %) et le manganèse (Mn) à pH 2 (26 %) sont les plus importants.

Par ailleurs, les extraits des correcteurs pour basses températures montrent une différence de concentration notable pour plusieurs éléments par rapport aux extraits des bitumes. Les éléments majoritaires sont le sodium et le soufre. La concentration moyenne de 1300 ppm du sodium ne varie pas de façon significative avec le pH, tandis que celle du soufre passe de 500 à 700 ppm en augmentant le pH. Le potassium, avec une concentration moyenne de 95 ppm, demeure stable aux pH 2 et 7. On ne peut cependant juger de la situation à pH 12, pour les raisons citées plus haut. La quantité de calcium, plus importante dans l'extrait du CL071-05, diminue en fonction du pH. Le phosphore et le magnésium sont plus concentrés dans l'extrait du CL154-03. La concentration du phosphore augmente à pH 12 tandis que celle du magnésium diminue avec le pH.

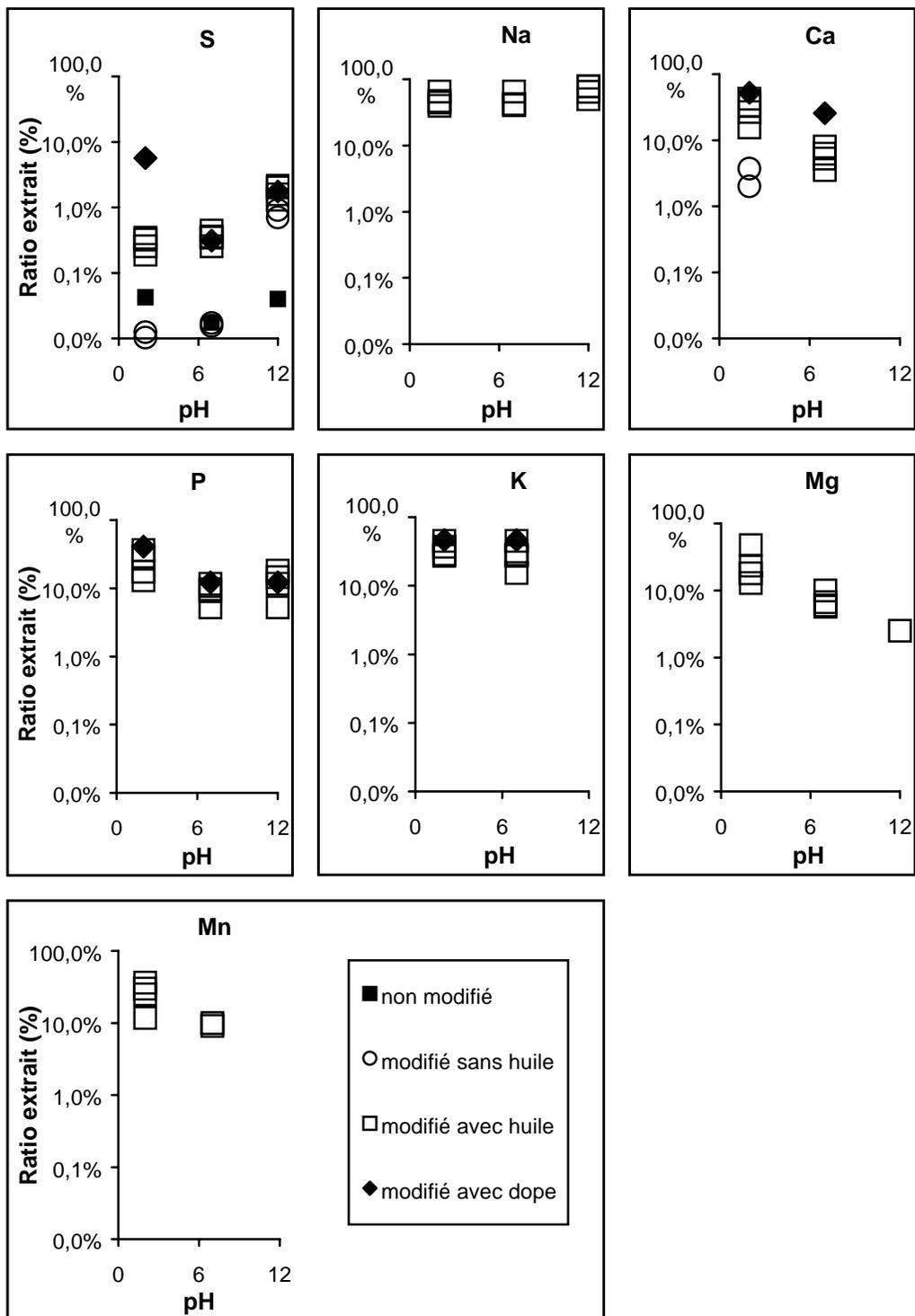


Figure 17 Fraction extractible (%) des éléments présents dans les bitumes en fonction du pH

Tension de surface

La tension de surface des extraits, montrée à la figure 18, doit être comparée à la tension de surface de l'eau. Une diminution de la tension de surface de l'eau en présence d'autres composés implique une activité de surface élevée de ces composés en milieu aqueux. Les substances diminuant ici la tension de surface de l'eau sont dites tensioactives et sont susceptibles de se retrouver à l'interface bitume-granulat en présence d'eau.

La diminution de tension de surface des extraits des correcteurs pour basses températures est plus élevée que pour l'ensemble des échantillons, conformément aux résultats de demande chimique en oxygène.

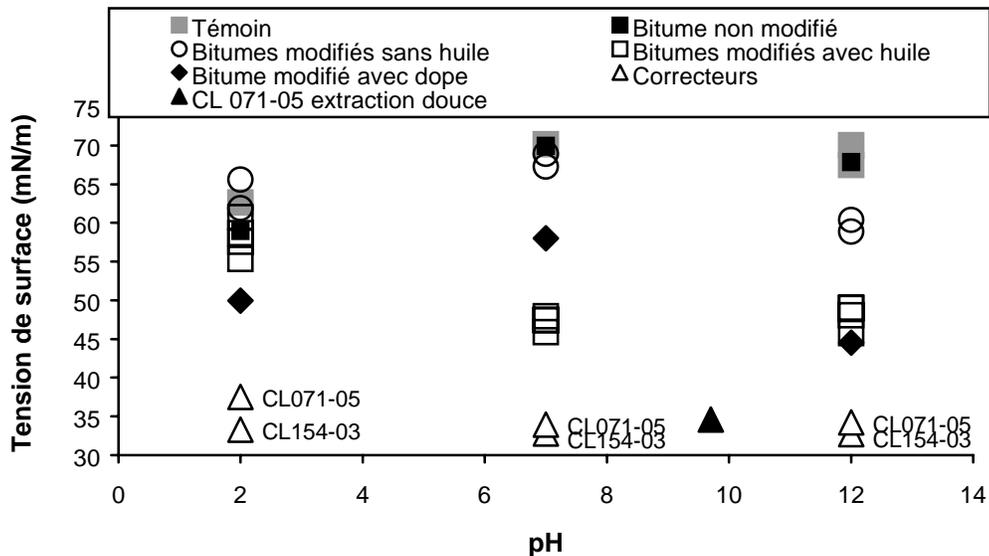


Figure 18 Tension de surface des extraits en milieu aqueux

À pH 7 et 12, il y a un abaissement significatif de la tension de surface des extraits des bitumes modifiés par l'ajout de résidus d'huiles usées par rapport aux extraits des bitumes n'en contenant pas. On observe également une diminution de la tension de surface de ces échantillons par rapport aux extraits effectués à pH 2. La même tendance est observée pour l'extrait du résidu d'huiles usées CL071-05. Comme pour la demande chimique en oxygène, l'échantillon PG 64-34 LC 25-009 constitue un cas à part en raison de son contenu en dope d'adhésivité. Il est à noter que les extraits des bitumes modifiés par l'ajout de résidu d'huiles usées montrent un abaissement aussi important de la tension de surface à pH 7 qu'à pH 12 malgré leur faible demande chimique en oxygène à pH 7. Par ailleurs, l'extrait du bitume de distillation directe, PG 58-28, a une tension de surface inférieure à pH 2 qu'aux autres pH, tandis que les extraits de bitumes modifiés mais sans ajout de résidus d'huiles usées, ont une tension de surface maximale à pH neutre.

Adsorption

Les figures 19 et 20 montrent les isothermes d'adsorption des extraits des bitumes sur les granulats pulvérisés de la carrière Bobson et de la carrière St-Pancrase respectivement. Certains points clairement erronés ont été retirés de ces isothermes. Tel qu'il a été mentionné précédemment à la section méthodologie, les concentrations initiales sont les mêmes pour les extraits de chaque bitume. Les conditions sont donc les mêmes pour chaque combinaison. Par ailleurs, étant donné que les granulats n'ont pas la même surface spécifique, la quantité adsorbée a été exprimée directement par unité de surface pour bénéficier d'une meilleure comparaison de l'affinité des composés extraits pour les granulats.

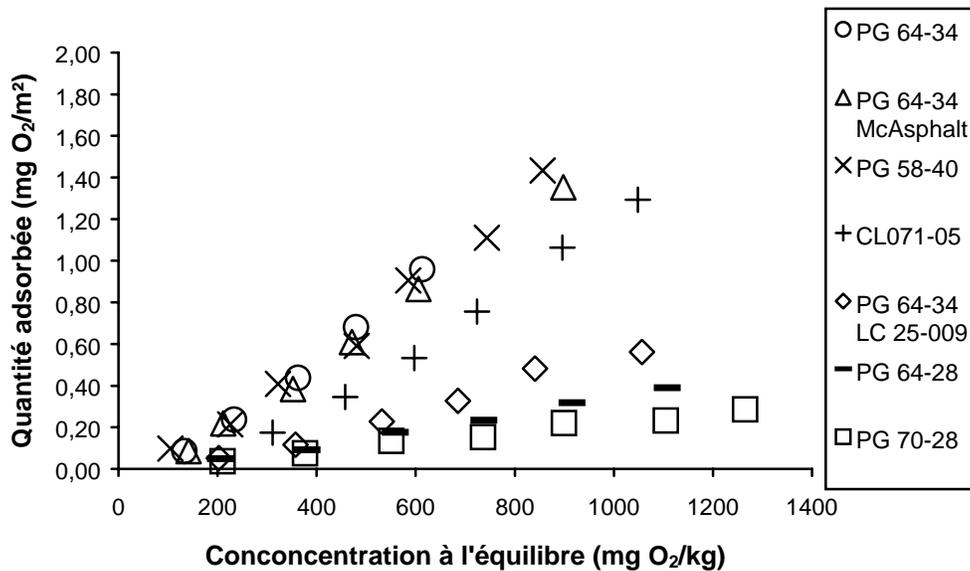


Figure 19 Isotherme d'adsorption sur les granulats de la carrière Bobson

La figure 21 permet de mieux apprécier la comparaison des isothermes d'adsorption des différentes combinaisons bitume-granulat où l'affinité extrait-granulat est illustrée par la pente des isothermes d'adsorption. D'après ces données, l'affinité extrait-granulat est plus élevée pour les granulats de la carrière St-Pancrase que pour ceux de la carrière Bobson. Par ailleurs, excepté pour l'échantillon PG 64-34 LC 25-009 qui contient peu de résidus d'huiles usées, l'adsorption est plus importante pour les composés extraits du correcteur pour basses températures et des bitumes modifiés par l'ajout de correcteur à base de résidus d'huiles usées. La pente de ces isothermes d'adsorption est de six fois supérieure en moyenne à celle des isothermes réalisées avec les extraits des bitumes modifiés sans ajout de résidus d'huiles usées.

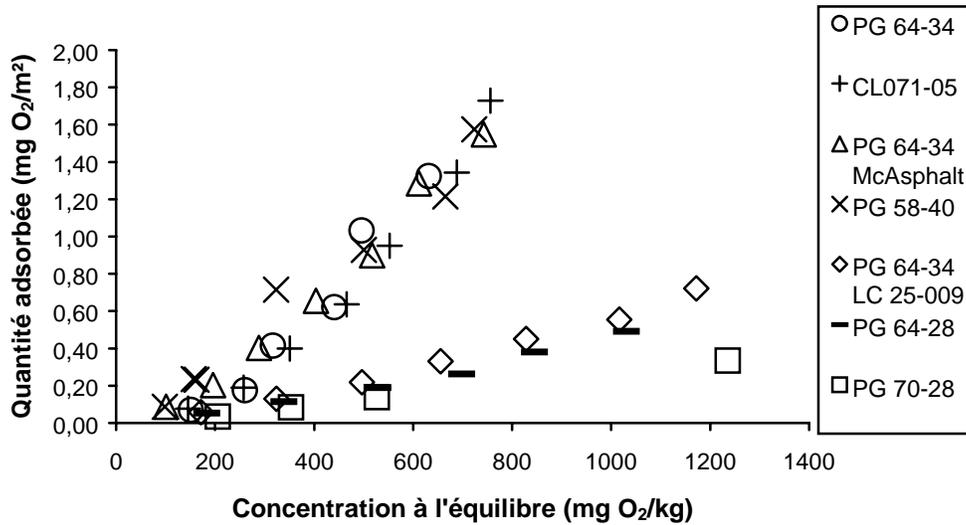


Figure 20 Isotherme d'adsorption sur les granulats de la carrière St-Pancrase

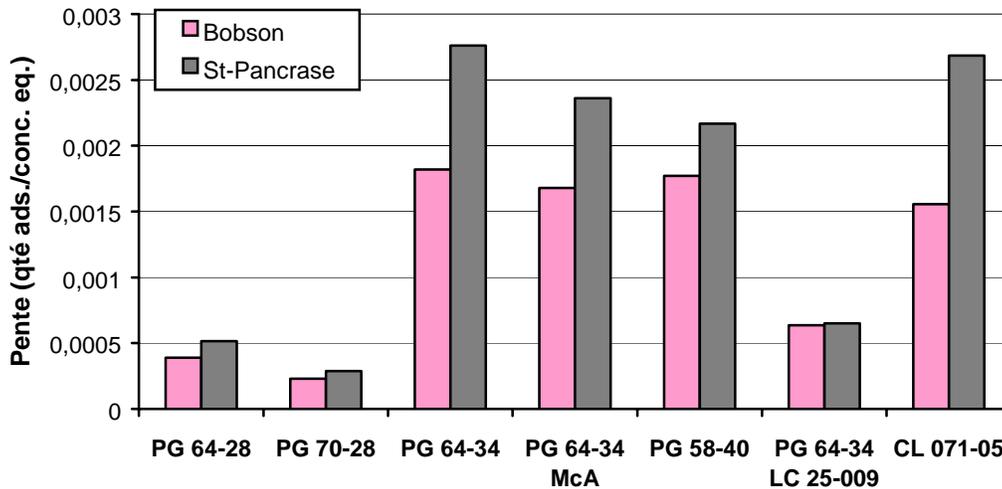


Figure 21 Pente de l'isotherme d'adsorption (coefficient d'interaction, affinité relative)

Tel qu'il a été mentionné auparavant, les extraits des bitumes contiennent des composés qui devraient se retrouver préférentiellement à l'interface en présence d'eau. Dans des conditions d'extraction à pH basique, on s'attend à extraire des composés acides ionisés et des composés neutres solubles, extractibles peu importe le pH. Les composés acides ne devraient pas s'adsorber facilement sur les granulats en raison d'une répulsion

électrostatique entre ces composés et la surface négativement chargée des granulats. Par contre, les composés neutres peuvent s'adsorber par l'intermédiaire d'interactions de type van der Waal. L'adsorption importante sur les granulats des extraits des bitumes modifiés par l'ajout de correcteur à base de résidus d'huiles usées pourrait ainsi indiquer une concentration supérieure de composés neutres dans ces extraits. En présence d'eau, ces composés remplaceraient les composés acides à l'interface bitume-granulat.

Conductimétrie

Différents essais ont été effectués consistant à caractériser l'évolution avec le temps de la conductivité électrique en milieu aqueux entre deux électrodes recouvertes d'un film de bitume. Les essais initiaux ont été réalisés sur des électrodes lisses. Avec ce type d'électrodes, les films formés avaient environ 300 μm d'épaisseur et la conductivité mesurée est demeurée nulle sur une période de 5 jours. Par contre, avec l'utilisation de boulons comme électrodes, qui permettent de former un film plus mince de bitume à la crête du filet, une conductivité a pu être mesurée dès l'immersion des électrodes dans la solution électrolytique. Ce phénomène n'a pas pu être observé dans certains cas, apparemment parce que l'enrobage était trop épais sur au moins un des boulons.

Dans les cas où la conductivité a pu être mesurée, des changements ont été observés avec le temps. À titre d'exemple, la figure 22 montre l'évolution de la conductivité en fonction du temps entre deux boulons enrobés du bitume de classe PG 64-34 et immergés dans des solutions de KOH à différentes concentrations. Selon l'hypothèse posée, le taux de changement de la conductivité devrait être relié à la vitesse de diffusion des ions à travers le bitume et/ou à la progression du désenrobage à l'interface bitume-métal. La procédure utilisée actuellement avec des boulons comme électrodes n'inclut cependant pas d'évaluation de l'épaisseur du film de bitume sur les filets, ce qui rend difficile la comparaison entre les différentes expériences. De plus, la situation est compliquée par la difficulté de produire un enrobage uniforme, en particulier d'un bitume à l'autre en raison de leurs différences de viscosité. Néanmoins, les résultats préliminaires obtenus laissent entrevoir des possibilités d'exploitation intéressante de cette approche.

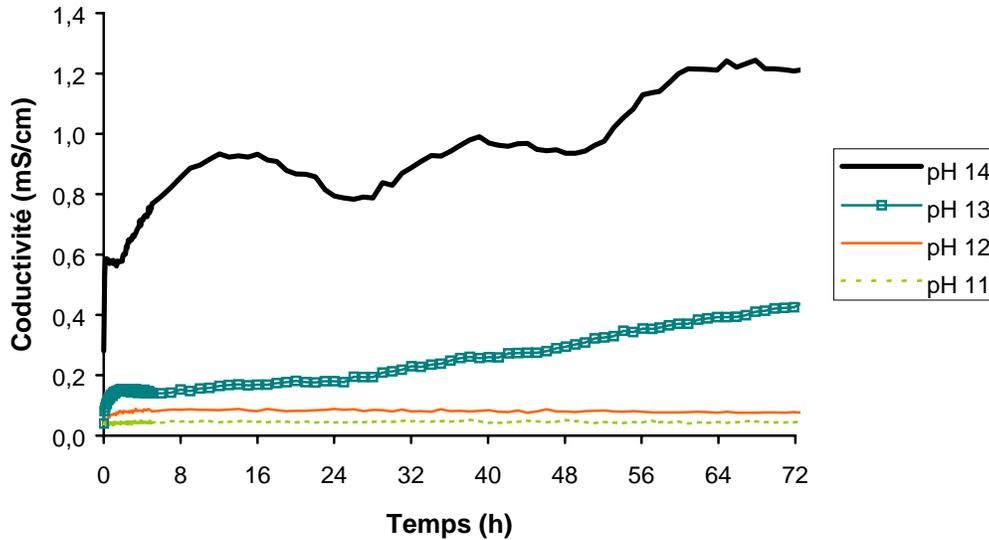


Figure 22 Test de conductimétrie sur le bitume de classe PG 64-34 dans des solutions de KOH

Essai LC 25-009 de désenrobage dans différents milieux

Des essais de désenrobage selon la méthode LC 25-009 ont été faits respectivement en présence d'un électrolyte (KCl 0,1 M) et d'une base (KOH 0,01 M). Selon l'hypothèse posée, la présence de ces composés devrait accentuer la cinétique de désenrobage en favorisant la diffusion de l'eau à travers le film de bitume. Les essais ont été réalisés avec un bitume problématique, le PG 64-34, et un bitume non problématique, le PG 64-34 LC 25-009, en combinaison avec les deux granulats à l'étude. La présence de KCl n'a eu que peu d'influence sur le désenrobage (tableau 16). Par contre, l'enrobage résiduel observé après le test avec le KOH est supérieur à celui mesuré dans l'eau. Pour l'instant, ces résultats ne trouvent pas d'explication cohérente avec les autres observations décrites ci-dessus.

Tableau 16 Enrobage résiduel en présence d'électrolytes dans l'eau

Bitume	Enrobage résiduel			
	Bobson		St-Pancrase	
	KCl 0,1 M	KOH 0,01M	KCl 0,1 M	KOH 0,01M
PG 64-34	20 %	90 %	80 %	95 %
PG 64-34 LC 25-009	80 %	90 %	80 %	95 %

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Sur la base des données recueillies dans la présente étude, et commentées dans les sections qui précèdent, nous sommes en mesure de proposer une description cohérente des causes du désenrobage observé en présence de certains couples bitume-granulat, notamment le cas du granulats Bobson en présence de bitumes modifiés par ajout de résidus d'huiles usées. Cette interprétation s'appuiera largement sur une comparaison entre les observations sur le couple problématique précité et ses composants, avec les observations faites sur des couples performants et leurs composants, par exemple le granulats St-Pancrase en présence de bitumes modifiés par différents correcteurs.

En premier lieu, une étude du «mouillage» des granulats de référence (Bobson et St-Pancrase) par les divers bitumes considérés, i.e., angle de contact à 170°C, nous révèle que l'énergie interfaciale bitume-granulat est peu dépendante de la nature du granulats ou de la composition des bitumes. On peut également présumer que, toutes autres conditions étant identiques, la résistance au désenrobage d'un granulats dépendra de sa surface spécifique (finesse, rugosité), cette dernière déterminant le nombre d'interactions bitume-granulat. Le faible angle de contact observé (~ 15°) confirme que l'enrobage du granulats est favorisé aux températures normalement utilisées dans cette opération et ce, pour tous les couples granulats-bitume étudiés. Le problème du désenrobage ne serait donc pas imputable à un recouvrement inadéquat des granulats par les bitumes.

À l'instar d'autres chercheurs ayant étudié les phénomènes de désenrobage (Brannan, 1991; Brown, 1972; Corté, 2004; Curtis, 1992; Fromm, 1974; Frouin, 1989; Glanville, 1962; Hefer, 2005; Huang, 2002; Petersen, 1998, Scott, 1977), nous devons conclure que les origines du désenrobage doivent se situer dans des phénomènes physiques et chimiques à l'interface bitume-granulat. Faisant abstraction ici des processus physiques qui contribuent à la dégradation des chaussées, tels les variations thermiques, le gel et les contraintes mécaniques statiques ou dynamiques imposées, notre interprétation se concentrera sur les facteurs physico-chimiques susceptibles d'influencer la stabilité de l'interface bitume-granulat. Les facteurs envisagés portent à la fois sur les propriétés des granulats, celles des bitumes, et le comportement de l'interface bitume-granulat, chaque fois, en présence d'eau.

Caractéristiques des granulats

Nos résultats de potentiel zêta montrent, qu'au contact de l'eau, les granulats Bobson et St-Pancrase adoptent tous deux des charges nettes négatives, significativement plus importante dans le cas du granulats Bobson. Les valeurs relatives des potentiels zêta (-15 vs -25mV) peuvent s'expliquer par la composition chimique et minéralogique des granulats; le granulats Bobson contient une proportion élevée de microcline, une phase minérale qui affiche un potentiel zêta fortement négatif. Rappelons que les granulats électronégatifs, par exemple la silice, sont reconnus pour produire des enrobés

bitumineux plus sensibles au désenrobage que les granulats électropositifs, tel le calcaire (Emery, 1997).

Par ailleurs, l'eau en contact prolongé avec les granulats devient alcaline, affichant un pH de 9-9,5. Comme on le verra, le milieu alcalin est susceptible d'accentuer certaines réactions délétères à l'interface bitume-granat.

Caractéristiques des bitumes

Au contact prolongé de l'eau chaude (75 °C), nous avons observé que des composés organiques et inorganiques sont extraits de tous les bitumes, en quantité variable, selon la composition chimique des bitumes. Les extraits aqueux de bitumes de distillation directe contiennent le moins de matières solubles, alors que ceux des bitumes avec correcteurs à base de résidus d'huiles usées en contiennent le plus; ceci vaut pour les composés organiques et inorganiques.

Les composés organiques extraits sont un mélange de composés neutres et acides; la quantité extraite est plus importante en milieu basique, alors que les composés acides sont ionisés et portent une charge négative. La tension de surface des extraits aqueux neutres ou alcalins est fortement réduite, par rapport à celle de l'eau, pour les bitumes modifiés par ajout de résidus d'huiles usées. Les extraits aqueux du correcteur à base d'huiles usées montrent également de très fortes réductions de la tension de surface de l'eau. Il est clair que les composés tensioactifs extraits des bitumes contenant des correcteurs à base d'huiles usées proviennent de ces correcteurs, tout comme plusieurs ions métalliques extractibles retrouvés en concentration plus élevée dans ce type de bitume (une relation semi-quantitative est observée entre les conductivités électriques et les tensions de surface des extraits pour les divers bitumes étudiés).

Comme tout composé tensioactif en milieu aqueux, ceux extraits des bitumes modifiés par l'ajout de résidus d'huiles usées iront se concentrer aux différentes interfaces: air-eau, bitume-eau et granulat-eau .

À l'interface granulat-eau, les tensioactifs seront partiellement adsorbés sur les granulats, avec une intensité variable selon l'équilibre des diverses interactions en jeu: électrostatiques, van der Waals, hydrophobes, etc. Nos études sur l'adsorption des matières organiques solubles extraites des bitumes confirment une adsorption importante de ces matières sur les granulats dans le cas des bitumes modifiés par l'ajout de résidus d'huiles usées. Dans le cas des tensioactifs anioniques (charge négative) en milieu alcalin (eau au voisinage des granulats), on peut prévoir que l'adsorption sera moins forte sur le granulat le plus électronégatif (Bobson), ce que confirme sans équivoque nos données d'adsorption.

À l'interface bitume-eau, les tensioactifs peuvent considérablement réduire l'énergie interfaciale bitume-eau, ce qui favorisera le désenrobage en stabilisant l'état «émulsifié» du bitume (Fromm, 1974).

L'interface bitume-granulat

En s'appuyant sur les observations regroupées ci-dessus et quelques concepts fondamentaux de la chimie des interfaces, nous pouvons élaborer une interprétation aux observations de désenrobage accéléré dans le cas de certains couples bitume-granulat «incompatibles».

Aspects thermodynamiques

L'énergie d'interaction globale à l'interface bitume-granulat est importante, et légèrement variable pour différents couples bitume-granulat, en raison des caractéristiques physico-chimiques propres aux divers bitumes et granulats. Cependant, il est largement reconnu que l'énergie d'interaction eau-granulat est encore plus importante (Curtis, 1992; Glanville, 1962), de sorte que le désenrobage (remplacement du bitume par de l'eau) est favorisé thermodynamiquement.

De surcroît, la réduction de la tension (énergie) interfaciale bitume-eau induite par les tensioactifs, favorise aussi le désenrobage en stabilisant l'état du bitume dissocié du granulat («émulsifié») dans la phase aqueuse. La présence de tensioactifs contribue donc à augmenter la stabilité thermodynamique de l'état désenrobé; l'importance de cette contribution dépend surtout de l'efficacité du tensioactif (capacité du tensioactif à abaisser la tension de surface de l'eau).

L'interaction du tensioactif avec le granulat peut également contribuer aux changements thermodynamiques associés au désenrobage, mais l'importance de cet effet est sans doute faible dans la balance globale des énergies d'interactions en jeu (i.e., on gagne peu d'énergie en remplaçant l'eau adsorbée sur le granulat par des molécules de tensioactifs). Par contre, les tensioactifs peuvent contribuer à modifier de façon importante la cinétique des processus de désenrobage.

Aspects cinétiques

Sur la base des considérations thermodynamiques exposées ci-dessus, on peut comprendre que la présence de tensioactifs, comme ceux extraits des bitumes modifiés par des résidus d'huiles usées, favorisent globalement le processus de désenrobage, et ce, pour tous les couples bitume-granulat. L'observation de désenrobage prématuré pour certains couples bitume-granulats doit donc résulter de facteurs cinétiques.

Il est généralement accepté (Fromm, 1974) que pour amorcer un processus de désenrobage, des traces d'eau doivent d'abord s'infiltrer à l'interface bitume-granulat. Plusieurs processus peuvent mener à une infiltration initiale de l'eau, par exemple: un décollement du bitume sur le granulat résultant d'une contrainte mécanique; l'usure de la couche supérieure du bitume sur un agrégat exposant une coupe de l'interface; la présence de pores ou interstices

dans l'enrobé compacté; la porosité du granulat; la diffusion de l'eau à travers le film de bitume; etc. Dès le moment où un contact est établi entre les diverses phases: air-eau-granulat-bitume, les tensioactifs présents dans le bitume peuvent exercer leur action à différents niveaux:

- abaisser la tension interfaciale entre l'eau et le bitume;
- se solubiliser partiellement dans la phase aqueuse alcaline et diffuser rapidement dans cette phase (la diffusion de tensioactifs vers les interfaces en milieux aqueux est très rapide);
- abaisser la tension de surface de l'eau et favoriser sa pénétration dans les pores et interstices hydrophobes de la matrice bitumineuse, ou de l'enrobé compacté;
- diffuser dans l'interface bitume-granulat en facilitant l'avance de l'eau vers la tête de la fissure qui se crée et se propage à l'interface, contribuant directement au désenrobage;
- en présence d'un granulat plus «adsorbant», soit plus électropositif, soit plus rugueux ou poreux, l'adsorption du tensioactif sur le granulat contribuera à ralentir la diffusion du tensioactif et, par conséquent, ralentira l'avance de l'eau et la progression du désenrobage.

À l'exception du dernier, tous les effets invoqués ci-dessus devraient opérer pour tous les couples bitume-granulat: la présence de tensioactifs dans les bitumes accélèrera la cinétique de désenrobage dans tous les cas, même si la détérioration de l'enrobé bitumineux est relativement lente. Par contre, le dernier point abordé ci-dessus permet d'expliquer une cinétique de désenrobage plus rapide dans le cas du granulat Bobson. En effet, par rapport au granulat St-Pancrase, le granulat Bobson est moins électropositif, moins rugueux et affiche une porosité plus faible. Tous ces facteurs convergent vers une adsorption plus faible des tensioactifs anioniques sur le granulat Bobson, donc une diffusion plus facile de ces tensioactifs à l'interface bitume-granulat, et un désenrobage plus rapide. Pour l'instant, il n'est pas établi quelle est l'importance relative des différents facteurs invoqués pour décrire l'interaction tensioactif-granulat, mais nous considérons que, globalement, cette interaction est déterminante dans le processus de désenrobage prématuré observé avec le granulat Bobson et les bitumes modifiés avec des correcteurs à base de résidus d'huiles usées.

Bien que l'interprétation axée sur le rôle des tensioactifs présents dans certains additifs «correcteurs» offre une vision cohérente des causes du désenrobage accéléré, elle ne peut ignorer une multitude d'autres facteurs susceptibles d'influencer ces processus. Parmi ces autres facteurs, mentionnons:

- la variation des énergies d'interaction bitume-granulat qui déterminent l'adhésion, selon les caractéristiques propres de chaque matériau;
- l'influence des composants basiques et acides présents dans les bitumes non modifiés sur l'adhésivité;
- l'influence relative de divers types de tensioactifs sur le désenrobage (nonionique, anionique ou cationique);

- le rôle possible des tensioactifs sur la «fragilisation» du bitume durci, par analogie à la fragilisation de certains polymères solides par des tensioactifs.

Dans des systèmes aussi complexes que ceux étudiés ici, il est très difficile d'élucider qualitativement et quantitativement l'influence de tous les facteurs moléculaires et colloïdaux qui peuvent participer à l'évolution du processus global d'intérêt. Dans le cas présent, nous croyons que l'interprétation avancée suite à cette étude constituera une base pour élaborer d'autres stratégies et protocoles de recherche afin de raffiner davantage la compréhension des comportements en usage des enrobés bitumineux.

CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

À la lumière des résultats et observations issus de la présente étude, nous pouvons conclure que certains tensioactifs présents dans les correcteurs de bitume à base de résidus d'huiles usées (CBHU) favorisent le désenrobage des enrobés bitumineux. L'action des tensioactifs pourrait s'exercer au moment de l'enrobage, en altérant l'adhésion du bitume sur le granulat, c'est-à-dire, en réduisant l'adhésivité. Sur la base des données dont nous disposons, nous préconisons plutôt que les tensioactifs agissent, selon divers mécanismes concertés, lorsque l'eau arrive au contact de l'interface bitume-granulat. Toujours selon nos résultats, l'effet délétère des tensioactifs serait plus important en présence de granulats fortement électronégatifs (potentiels zêta négatifs) comme, par exemple, le quartz et le granulat de la carrière Bobson. Dans ces circonstances, on peut comprendre que le désenrobage soit fortement accéléré, comme dans le cas du granulat Bobson utilisé avec un bitume modifié contenant un additif du type CBHU.

En regard de cette conclusion, dont la justification est élaborée dans la section INTERPRÉTATION, nous proposons diverses mesures pour prévenir et/ou minimiser les problèmes de désenrobage occasionnés par la présence de tensioactifs dans les bitumes:

1. Pour éliminer à la source les situations de désenrobage prématuré, du type de celui observé avec le granulat Bobson et un bitume modifié avec un CBHU, l'élimination de ce type de correcteurs serait fortement indiquée.
2. À défaut d'une interdiction d'usage des CBHU, les doses maximales permises de ces correcteurs devraient être réduites au minimum et soigneusement contrôlées.
3. L'effet délétère des tensioactifs présents dans les CBHU devrait être évalué en laboratoire avant leur utilisation, soit par des essais sur les CBHU, soit sur les bitumes modifiés à l'aide de ces correcteurs. Des protocoles expérimentaux spécifiques pourraient être élaborés pour valider en laboratoire l'acceptabilité d'un correcteur avant son utilisation.
4. Étant donné le rôle important qui apparaît attribuable aux caractéristiques physico-chimiques du granulat (charge électrique, rugosité, porosité) dans la cinétique du processus de désenrobage, il serait tout aussi important de bien caractériser tous les granulats utilisés dans les enrobés bitumineux; des protocoles spécifiques pour évaluer les caractéristiques des granulats qui les prédisposent au désenrobage devraient également être développés.
5. Dans le cas de granulats électronégatifs, l'ajout d'additifs (dope) devrait être exigé de façon préventive pour assurer une adhésivité minimale; les dopes d'adhésivité compatibles avec les différents granulats pourraient être identifiés au préalable et spécifiés dans les devis des projets.

Les matériaux et additifs utilisés dans la fabrication des revêtements d'enrobés bitumineux devraient faire l'objet de contrôles préventifs exigeants. Les coûts additionnels entraînés par des contrôles suivis sur les propriétés des granulats, les «correcteurs» utilisés dans les bitumes et l'ajout des dopes d'adhésivité sont, sans doute, plusieurs ordres de grandeurs inférieurs aux coûts engendrés par une détérioration prématurée d'une fraction des chaussées.

Afin de supporter l'activité du MTQ dans ses démarches pour optimiser constamment les pratiques de fabrication et de mise en place des enrobés bitumineux, il faut pouvoir compter, entre autres, sur des connaissances de pointe dans la chimie de ces systèmes. Cette recherche constante d'amélioration des connaissances est particulièrement justifiée lorsque l'on considère la diversité et la variabilité croissante observées dans les sources des principaux matériaux des enrobés: les bitumes (bruts) et les granulats.

Compte tenu de l'importance des enjeux économiques associés à la durabilité des revêtements bitumineux sur les routes du Québec, nous recommandons que soient approfondis les résultats issus de la présente étude. Spécifiquement, nous préconisons que soient agressivement poursuivies des recherches selon deux directions identifiées critiques.

Dans un premier volet, ces recherches doivent viser à confirmer et à documenter davantage les observations de notre étude, notamment par une recherche plus étendue portant sur différents additifs correcteurs et une plus grande variété d'agrégats et de bitumes de sources diverses. Une telle étude devrait amplifier, de façon systématique, l'influence des contaminants (alcalis, métaux, tensioactifs) afin d'identifier les contaminants spécifiques les plus néfastes, d'une part, et de bien cerner leurs limites tolérables, d'autre part. De plus, l'importance relative des caractéristiques aggravantes des granulats (électronégativité, faible rugosité) devrait être précisée afin d'évaluer leur potentiel à accélérer le désenrobage.

Dans un second volet, les recherches doivent évaluer l'efficacité des additifs (dope d'adhésivité) utilisés pour contrer les problèmes de désenrobage, particulièrement en présence des contaminants délétères identifiés dans la présente étude. Ces travaux permettront d'évaluer les mérites relatifs de divers produits, de définir leurs conditions optimales d'utilisation et, éventuellement, de développer de nouveaux additifs de ce type.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ADAMS, R. D. *Adhesive bonding: Science, technology and applications*, Cambridge, Woodhead Publishing Limited et CRC Press LLC, 2005, 543 p.

BRANNAN, C. J., Y. W. JEON, L. M. PERRY et C. W. CURTIS. «Adsorption behavior of asphalt models and asphalts on silicious and calcareous aggregates», *Transportation Research Record*, no 1323, 1991.

BROWN, E. C. et R. A. KUNTZE. *A study of stripping in asphalt pavements*, Ontario, Department of Transportation and Communications, 1972, rapport no RR177, 38 p.

CLESCERI, Leonore S., Arnold E. GREENBERG et R. Rhodes TRUSSELL. *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater*, 17^e éd., Washington, American Public Health Association, 1989, p.5-10 à 5-16.

CORTÉ, Jean-François et Hervé DI BENEDETTO. *Matériaux routiers bitumineux 1: Description et propriétés des constituants*, Paris, Hermès Sciences Publications, 2004, 234 p. (Collection Traité MIM-Mécanique et Ingénieries des Matériaux).

CURTIS, C. W., R. L. LYTTON et C. J. BRANNAN. «Influence of aggregate chemistry on the Adsorption and Desorption of asphalt», *Transportation Research Record*, no 1362, 1992.

DARQUE-CERETTI, Évelyne et Éric FELDER. *Adhésion et adhérence*, Paris, CNRS Éditions, 2003, 388 p. (Collection Sciences et techniques de l'ingénieur).

DURRIEU, F. «Influence des produits polaires des bitumes routiers sur leurs propriétés interfaciales», *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, vol. spécial V, 1977, p. 37-43.

EMERY, John et Hoda SEDDIK. *Moisture Damage of Asphalt Pavements and Antistripping Additives: Causes, Identification, Testing and Mitigation*, Ottawa, Transport Association of Canada, 1997, 35 p.

FROMM, H. J. *The mechanism of asphalt stripping from aggregate surfaces*, Ontario, Ministry of Transportation and Communications, 1974, rapport no RR190, 15 p.

FROUIN, Laurent. *Étude expérimentale des interactions surfaces minérales-bitume: Cas particulier des argiles*, Paris, Laboratoire central des ponts et chaussées, 1989, no 154, 66 p. (Collection Rapport de recherche LPC).

GLANVILLE, W. H. *Bituminous materials in road construction*, London, Her Majesty's Stationery Office, 1962, 611 p.

HEFER, Arno et Dallas LITTLE. «Adhesion in Bitumen-Aggregate Systems and Quantification of the Effects of Water on the Adhesive Bond», *International Center for Aggregates Research*, 2005, rapport no ICAR505-1 [Document en ligne] <http://icar.texas.edu/publications/index.cfm>

HOIBERG, Arnold J. *Bituminous materials: Asphalts, Tars, and Pitches*, New York, Interscience Publishers, 1964, volume I, p. 118.

HUANG, S-C, J. F. BRANTHAVER et R. E. ROBERTSON. «Interaction of Asphalt Films with Aggregate Surfaces in the Presence of Water», *Road Materials and Pavement Design*, vol. 3, no1, 2002, p. 23-48.

MONISMITH, Carl L. *Asphalt Paving Mixtures: Properties, Design, and Performance*, Los Angeles, University of California, 1961, 167 p.

PETERSEN, J. Claine et Henry PLANCHER. «Model Studies and Interpretive Review of the Competitive Adsorption and Water Displacement of Petroleum Asphalt Chemical Functionalities on Mineral Aggregate Surfaces», *Petroleum Science and Technology*, vol. 16 no 1 & 2, 1998, p. 89-131.

REED, M. G. «Retention of Crude Oil Bases by Clay-containing Sandston», *Clays and Clay Minerals*, vol. 16, 1968, p.173-178.

SCOTT, J. A. N., J. C. A. SCHELLEKENS, W. C. VONK et P. N. WILSON. «Étude des mécanismes d'adhésion et de désenrobage des bitumes routiers», *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, vol. spécial V, 1977, p. 23-35.