

Caractérisation de l'interaction bitume–agrégat par microcalorimétrie isotherme

J.M. Létoffé et P. Claudy

Laboratoire de Thermochimie Minérale (U.R.A. 116 CNRS), Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20 avenue A. Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex (France)

J.P. Planche et L. Germanaud

Centre de Recherche ELF France, Chemin du Canal, B.P. 22, 69360 St Symphorien d'Ozon (France)

(Reçu le 9 mars 1992)

Abstract

Bonding enthalpies for asphalt–aggregate interactions have been measured by isothermal microcalorimetry at 160°C. The exothermic associations result in bonding energies of the order of several joules per gram of aggregate.

These interaction enthalpies depend primarily upon the total surface area of the aggregate and the origin/chemistry of the bitumen. Furthermore, some relationship appears to exist between the bonding energy and the asphaltene content of the asphalt cement. There is also a reasonable correlation between the measured enthalpy and the somewhat empirical Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC) Passive Adhesivity Test. Surprisingly, the chemical composition of the mineral surface has almost no effect on bonding energies.

Résumé

L'enthalpie d'interaction entre bitume et agrégat a été mesurée par microcalorimétrie isotherme à 160°C. Ce phénomène d'association est exothermique et développe des énergies de liaisons de l'ordre de quelques joules par gramme d'agrégat.

Ces enthalpies d'interaction dépendent principalement de la surface spécifique du granulat et de l'origine ou de la nature physico-chimique du bitume.

En outre, des relations semblent exister entre l'énergie de liaison et la teneur en asphaltènes du bitume. Une assez bonne corrélation a été trouvée également entre l'enthalpie mesurée et les résultats du test empirique d'évaluation de l'adhésivité passive selon la méthode Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC).

De manière plus inattendue, la composition chimique des agrégats ne semble jouer qu'un rôle mineur dans ces énergies de liaisons.

Correspondant: J.M. Létoffé, Laboratoire de Thermochimie Minérale (U.R.A. 116 CNRS), Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20 avenue A. Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex, France.

INTRODUCTION

La qualité des chaussées bitumineuses et leur durabilité en service sous diverses contraintes sont principalement fonction du matériau liant-agrégats mis en oeuvre.

Un liant "idéal" devra présenter entre autres les trois caractéristiques suivantes: une cohésion élevée; une adhésion durable du liant aux agrégats; une résistance accrue de la liaison liant-granulat aux agressions des agents extérieurs (eau, sels . . .).

La caractérisation des liaisons qui s'établissent entre le liant et les agrégats pendant les phases d'enrobage ou d'enduisage est particulièrement délicate en raison de la complexité du bitume et de la variété des agrégats utilisés.

L'adhésivité a fait l'objet de nombreuses études mais la plupart d'entre elles ont eu pour but, soit la mise au point de tests empiriques permettant une évaluation rapide et qualitative de l'affinité du liant préconisé vis-à-vis des agrégats, soit l'amélioration de l'adhésivité par ajout de dopes dans le liant ou au niveau des agrégats [1–3].

Parallèlement à ces études, des travaux ont porté sur l'analyse de l'interface bitume-minéral et l'identification des mécanismes physico-chimiques d'adhésion ou de désenrobage par différentes techniques telles que la microcalorimétrie [4], la chromatographie gaz-liquide inversée [5], et plus récemment la spectroscopie infra-rouge [6, 7] et UV visible [8, 9].

Ensley [10–14] a proposé, à partir des mesures thermodynamiques des interactions bitumes-agrégats par microcalorimétrie, un mécanisme pour expliquer l'adhésivité:

- (1) la dissociation des agglomérats d'asphaltènes associés dans la phase maltène du bitume;
- (2) diffusion des espèces dissociées vers l'interface bitume-agrégats;
- (3) physisorption et chimisorption de ces espèces à la surface des agrégats.

D'après les thermogrammes, les interactions bitumes-agrégats évoluent toujours sur une période relativement longue, dont la durée est nettement supérieure au temps nécessaire à l'enrobage complet des agrégats.

Dans la plupart des cas, la période d'évolution qui correspond à un processus exothermique, (égal au temps de retour du signal calorimétrique à la ligne de base), peut durer plusieurs jours.

Pour expliquer ce phénomène particulier et peu courant, (processus exothermique d'ordre zéro), Ensley a postulé la formation d'une structure multi-couches à la surface des agrégats.

Pour compléter ces travaux et préciser l'influence respective du liant bitumineux et de la qualité des granulats, plusieurs échantillons ont été caractérisés par analyse microcalorimétrique isotherme.

EXPERIMENTAL

*Produits**Bitumes*

Neuf bitumes ont été fournis par le Centre de Recherche Elf France de Solaize. Leurs caractéristiques évaluées selon les méthodes présentées dans le Tableau 1 sont rassemblées dans le Tableau 2.

L'analyse du comportement thermique de ces bitumes a été également effectuée par Analyse Calorimétrique Différentielle (ACD) selon le protocole expérimental décrit précédemment par Claudy et al. [15]. Les températures de transition vitreuse et les teneurs en fractions organisées sont présentées dans le Tableau 3.

Dans celui-ci figurent aussi les résultats d'analyse générique en fractions saturés, aromatiques, résines et asphaltènes:

La teneur pondérale en asphaltènes a été déterminée par précipitation au *n*-heptane selon la méthode normalisée ASTM D 3279.

TABLEAU 1

Méthodes utilisées pour évaluer les caractéristiques des bitumes

Caractéristique	Méthode normalisée de référence
Point de ramollissement bille-anneau (°C)	NFT 66 008
Pénétrabilité à 25°C, 100 g, 5 s, 1/10 mm	NFT 66 004
Viscosité à 60°C (poises) et 135°C (Centistokes)	ASTM D 2171/66
Point de Fraass (°C)	IP 80-53

TABLEAU 2

Caractéristiques physiques des bitumes

Bitume	Pénétration 1/10 mm	TBA (°C)	Viscosité		Point de Fraass (°C)
			60°C (poises)	135°C (Centistokes)	
1	93	46.0	1833	468	-16
2	118	42.9	632	189	
3	58	50.4	2498	419	-16
4	57	50.0	2608	401	
5	119	44.9	326	194	-17
6	69	50.0	1800	350	
7	65	51.2	2414	387	
8	58	50.4	2498	419	-16
9	88	47.3	1400	326	

TABLEAU 3

Caractéristiques physico-chimiques des bitumes

Bitume	Saturé (%)	Aromatique (%)	Résine (%)	Asphaltène (%)	Crist. (%) ACD	T _g (°C)
1	7.4	62.4	12	16.0	0.65	-23.2
2	24.8	52.1	11.9	11.1	2.90	-15.5
3	12.7	52.3	19.4	15.6	6.6	-32.0
4	11.7	53.6	22.9	11.8	1.2	-15.6
5	16.2	59.5	20.4	3.9	12.85	-29.8
6	11.9	60.1	13.8	14.4	4.0	-23.1
7	11.3	59.1	8.8	20.8	3.8	-47.5
8	10.8	62.9	15.6	10.7	3.9	-29.6
9	7.9	66.2	13.4	12.5	3.5	-29.9

Les teneurs pondérales en saturés, résines et aromatiques ont été déterminées après élution des bitumes préalablement déasphaltés par des solvants de polarité croissante en chromatographie IATROSCAN [16] sur baguette de silice selon les conditions suivantes (les valeurs données sont la moyenne de quatre analyses par échantillon):

échantillon: 1% dans chloroforme, volume déposé 1 μ l;

éluants: les huiles saturées sont éluées par capillarité au *n*-pentane pendant 25 min, les huiles aromatiques sont éluées par capillarité au dichlorométhane pendant 25 min, les résines ne migrent pas et restent au point de départ;

les composés génériques ainsi séparés, sont révélés comparativement à un bitume de référence par un détecteur à ionisation de flamme comme en chromatographie en phase gazeuse, (détecteur FID; débit H₂, 160 ml min⁻¹; débit air, 2 l min⁻¹; temps de combustion, 30 s).

Agrégats

Quatre agrégats distincts: diorite, quartzite, calcaire et silice ont été utilisés dans cette étude. Leur surface spécifique a été mesurée par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET), après un broyage et un tamisage préalable. Ces résultats d'analyse sont présentés dans le Tableau 4.

Appareillage

L'appareil de mesure est un microcalorimètre Calvet. Le dispositif expérimental est constitué de deux tubes en acier inoxydable dont les parties inférieures ont été ajustées pour s'adapter le plus parfaitement possible aux dimensions du bloc calorimétrique (Fig. 1):

Le tube référence contient 3.5 g de bitume.

TABEAU 4
Caractéristiques des granulats utilisés

Granulat	R	Surface spécifique ($m^2 g^{-1}$)
Diorite (D)		
1	$40 \text{ \AA} < R < 63 \mu m$	7.0
2	$0 < R < 40 \mu m$	5.0
Calcaire (C)		
1	$40 \text{ \AA} < R < 63 \mu m$	4.0
2	$0 < R < 40 \mu m$	2.3
Silice (S)		
1	$40 \text{ \AA} < R < 63 \mu m$	4.3
2	$0 < R < 40 \mu m$	0.4
Quartzite (Q)		
1	$40 \text{ \AA} < R < 63 \mu m$	1.8
2	$40 \text{ \AA} < R < 63 \mu m$	4.2

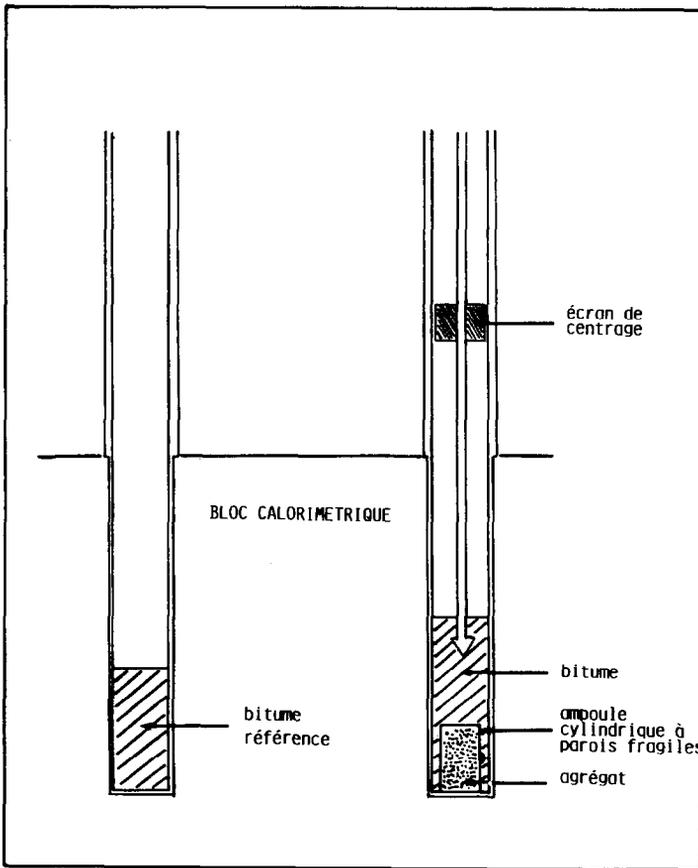


Fig. 1. Dispositif expérimental, partie inférieure.

Le tube réactionnel contient, (1) un creuset en acier inoxydable d'épaisseur 0.5 mm ajusté aux cotes intérieures du tube. Dans ce creuset sont placés 3.5 g de bitume ainsi qu'une ampoule contenant 0.8 g à 1 g de granulat; (2) une tige métallique, munie d'un écran de centrage pour bien coulisser dans le tube réactionnel, qui plonge dans le bitume. Avant l'expérience, son extrémité inférieure se situe exactement à 1 cm de la partie supérieure de l'ampoule fragile. Deux butées réglables permettent un positionnement reproductible de la tige avant et après cassage. Ce détail expérimental est primordial, car la moindre différence de positionnement entraîne un décalage de la ligne de base du calorimètre par modification du régime de fuites thermiques.

La partie supérieure a été conçue de façon à rendre le dispositif

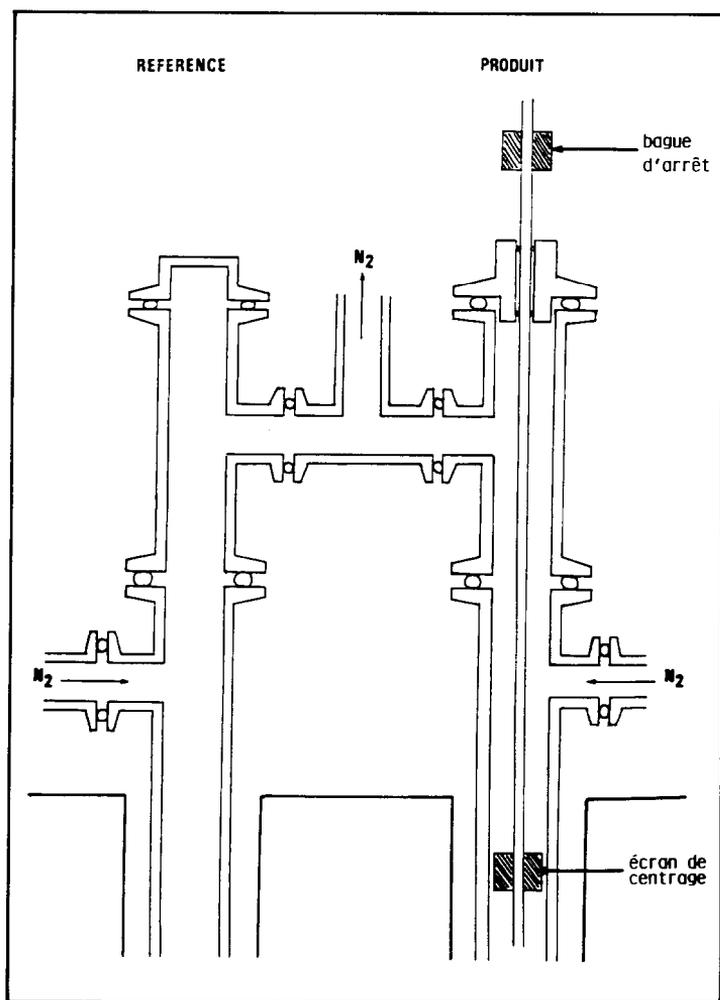


Fig. 2. Dispositif expérimental, partie supérieure.

étanche. Un balayage d'azote à un débit de 5 l h^{-1} permet d'effectuer les mesures en atmosphère inerte (Fig. 2).

Mode opératoire

La température du calorimètre est maintenue constante à 160°C .

L'ampoule à parois fragiles contenant le granulat est soigneusement séchée au préalable dans une étuve durant deux heures. Des étuvages plus longs (72 h) sont sans influence sur l'effet thermique mesuré ultérieurement dans le calorimètre.

Cette ampoule est scellée puis placée dans le creuset contenant le bitume étudié, également préchauffé à 160°C . Le creuset est alors introduit dans le tube de réaction.

Avec ce protocole, et sous balayage d'azote constant, l'équilibre thermique est atteint en deux heures environ.

La tige métallique de cassage est alors abaissée provoquant la rupture des deux parois fragiles et le contact entre le bitume et les agrégats. Elle est ensuite exactement ramenée à sa position initiale.

Le signal calorimétrique résultant de cette expérience est traité par un amplificateur (NV 724 Setaram) et par un voltmètre numérique (HP 3421 A). Le signal ainsi modifié est stocké à la fréquence d'une valeur toutes les 3 secondes, par un calculateur (HP 85).

L'exploitation est effectuée "off line" selon un programme développé au laboratoire.

A chaque essai, un calibrage de l'appareillage est réalisé en faisant chuter une masse donnée d'aluminium dans le tube référence. Les températures initiale, finale et la capacité calorifique de l'aluminium étant connues [17], l'énergie mise en jeu peut alors être calculée. Par suite, l'énergie correspondant aux interactions bitume-agrégats est déterminée.

RESULTATS

Un exemple de courbe expérimentale, obtenue lors de la mise en contact du bitume 8 avec l'agrégat calcaire C_2 est présenté Fig. 3. Un effet exothermique apparaît dès la rupture de l'ampoule. Cette effet croît très rapidement en fonction du temps, passe par un maximum, puis diminue assez régulièrement jusqu'à s'annuler après 2 à 3 heures de mesure.

Au-delà seules des fluctuations liées à la régulation de température sont observables.

Cette durée, ainsi que l'amplitude au maximum sont dépendantes du couple bitume-agrégat. L'enthalpie d'interaction est assimilée à la surface sous la courbe décrite en fonction du temps.

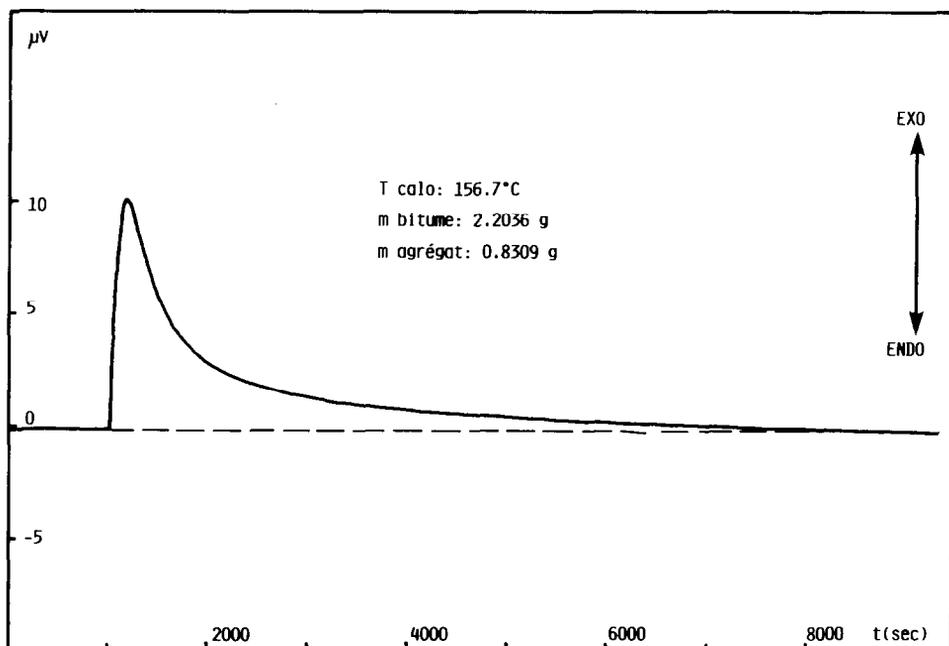


Fig. 3. Signal calorimétrique bitume + calcaire C₂.

Cette enthalpie normée à 1 g d'agrégat est quasi indépendante de la masse réelle de granulat employée pour l'expérimentation considérée. Ce résultat, vérifié en faisant varier la masse de granulat 0.4 à 1.2 g, montre à l'évidence que l'effet exothermique mesuré correspond bien à l'interaction bitume–agrégat.

Répétabilité

Les énergies mises en jeu étant très faibles (de 1 à 5 J g⁻¹ d'agrégat), l'incertitude des résultats est un paramètre fondamental à préciser. Pour

TABLEAU 5

Répétabilité effectuée sur le bitume 8 et l'agrégat C₂

Essai	Masse bitume (g)	Masse granulat C ₂ (g)	ΔH^a (J g ⁻¹)
1	3.589	0.867	1.26
2	3.285	0.854	1.63
3	3.737	0.823	1.40
4	3.638	0.884	1.43
5	3.212	0.828	1.38
6	3.165	0.832	1.49

^a Soit $\Delta H = 1.43 \pm 0.2 \text{ J g}^{-1}$.

cela le bitume 8 et l'agrégat C₂ ont fait l'objet d'un nombre répété d'expériences identiques, comme le montre le Tableau 5. L'incertitude relative sur six mesures est de 7%.

Elle peut varier, d'après nos estimations, de 5 à 10% selon que les enthalpies sont fortes (approx. 5 J g⁻¹) ou faibles (approx. 1 J g⁻¹).

Tous les résultats présentés ci-après sont des moyennes établies sur trois essais.

Interaction bitume–granulat

Trois bitumes (7, 8 et 9) d'origines de brut différentes ont été choisis pour être mis en contact tour à tour avec quatre granulats de nature différente. Les résultats sont donnés dans le Tableau 6.

TABLEAU 6
Enthalpie d'interaction suivant l'origine du bitume et de l'agrégat

Bitumes	ΔH (J g ⁻¹)			
	Silice S ₂	Calcaire C ₂	Diorite D ₂	Quartzite Q ₁
7	1.25	2.85	5.00	2.20
8	0.8	1.4	4.05	1.05
9	1.05	2.15	4.40	2.05

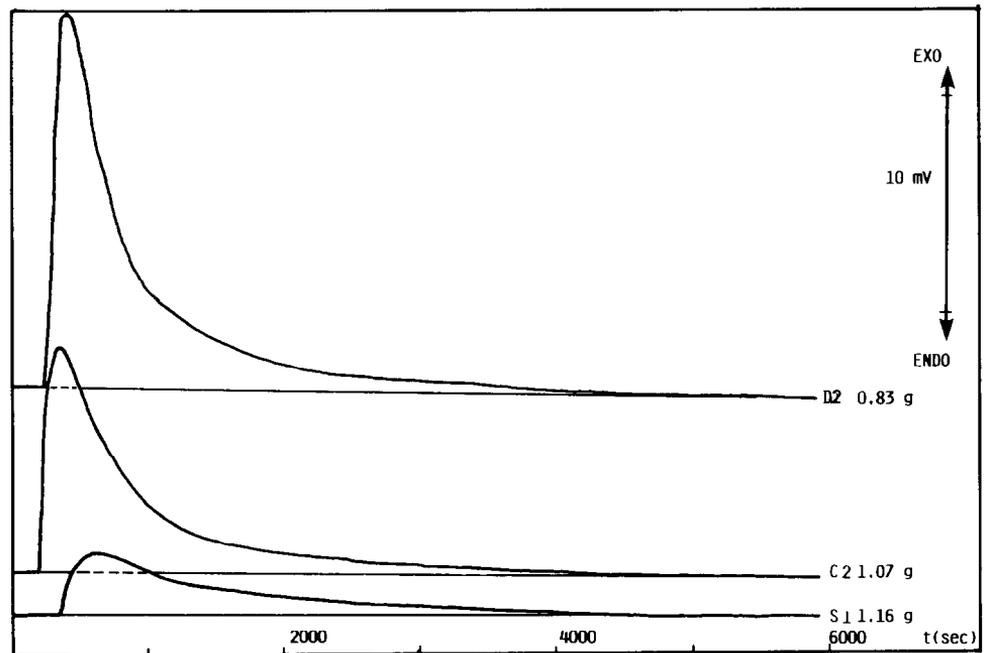


Fig. 4. Bitume 7 + agrégats.

Pour un même bitume, l'enthalpie évolue de façon croissante lorsque l'agrégat varie successivement dans l'ordre: silice, quartzite, calcaire et diorite (Fig. 4). Il s'agira par la suite de dissocier les influences respectives de la nature chimique du granulats et de ses caractéristiques physiques, en particulier sa surface spécifique.

Pour un même granulats, l'interaction la plus forte est toujours mesurée avec le bitume 7, la plus faible avec le bitume 8.

Influence de la nature chimique du bitume

Neuf bitumes ont été testés avec l'agrégat D₂ conduisant aux résultats du Tableau 7.

En rapprochant les caractéristiques analytiques des mêmes bitumes (cf. Tableau 2), il n'apparaît pas de relation entre les teneurs en saturés, aromatiques ou résines et les enthalpies d'interaction mesurées. En revanche, le caractère asphalténique semble quant à lui davantage influencer l'énergie de liaison bitume–agrégats. En effet, à l'exception du bitume 1, l'enthalpie évolue assez linéairement en fonction de la teneur en asphaltènes des bitumes, à la précision des mesures près. Ainsi, l'extrapolation à taux nul conduit à une enthalpie résiduelle de l'ordre de 2 J g⁻¹ (Fig. 5).

Comme l'a suggéré Ensley, les molécules polaires d'asphaltènes semblent bien être les principales responsables, côté bitume, des liaisons qui s'établissent avec la surface de l'agrégat. Mais elles ne sont pas les seules de toute évidence, comme le montre le bitume 1 qui fait exception à cette règle. L'état d'association de ces mêmes asphaltènes est sans doute un facteur non négligeable, ainsi que les composés du bitume, flocculants ou dispersants, qui le régissent. Ensley a obtenu lui aussi des résultats similaires avec des bitumes susceptibles à la température, de très mauvaise qualité en usage routier, conduisant à des enrobés peu résistants aux déformations permanentes ("tender mix"), ce qui est le cas du bitume 1.

TABLEAU 7

Enthalpie d'interaction des bitumes avec l'agrégat D₂

Bitume	ΔH (J g ⁻¹)	Bitume	ΔH (J g ⁻¹)
1	2.90	6	4.85
2	4.25	7	5.0
3	4.25	8	4.40
4	4.55	9	4.05
5	2.60		

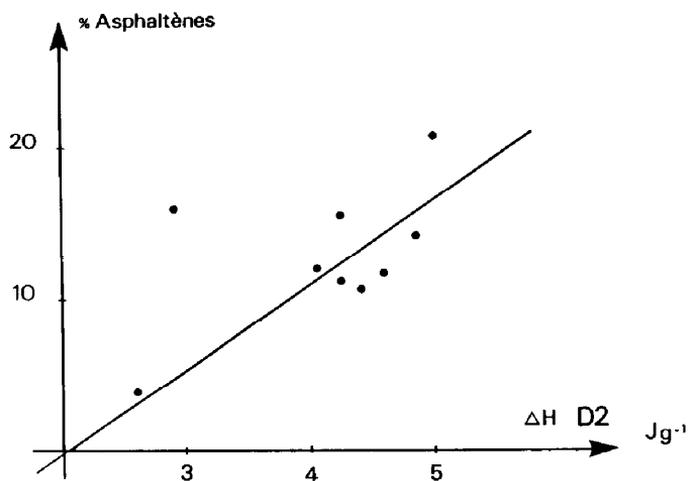


Fig. 5. Enthalpie d'interaction en fonction du taux d'asphaltènes.

Par ailleurs, les fractions organisées, de même que la température de transition vitreuse, n'ont pas de relation directe avec l'enthalpie. Ce dernier résultat est somme toute logique, car ces caractéristiques se rapportent à des phénomènes qui ont lieu à des températures beaucoup plus basses (entre -40°C et $+100^{\circ}\text{C}$) que les 160°C utilisés pour ces expériences de calorimétrie isotherme. De plus, des travaux précédents ont montré que les fractions organisées se trouvaient principalement au sein des saturés, et que T_g était surtout le fait des composés aromatiques, tous deux sans influence sur cette même enthalpie.

Influence de la surface spécifique

Les trois bitumes 7, 8 et 9 ont été testés avec des granulats dont les surfaces spécifiques varient de 0.3 à $7.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Les résultats sont donnés dans le Tableau 8 et représentés Fig. 6.

TABLEAU 8

Enthalpie d'interaction en fonction de la surface spécifique

S ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)		ΔH (J g^{-1})		
		7	8	9
0.4	Silice, S ₁	1.3	1.05	0.8
1.8	Quartzite, Q ₁	2.6	2.05	1.3
2.3	Calcaire, C ₂	3.35	2.1	1.8
4.0	Calcaire, C ₁	3.8	3.4	3.4
5.0	Diorite, D ₂	5.0	4.40	4.05
7.0	Diorite, D ₁	5.4	5.0	4.3

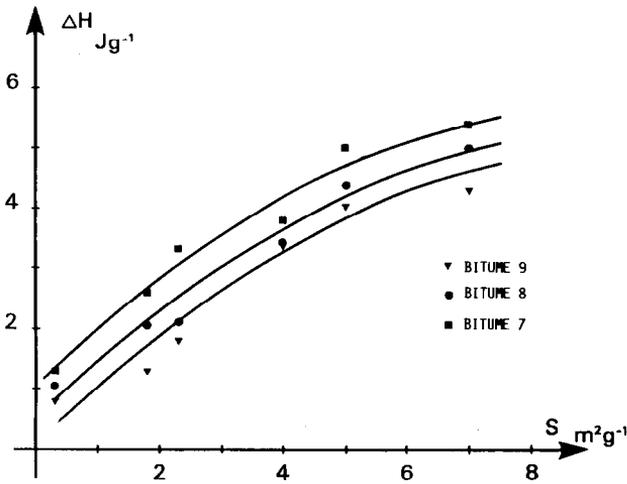


Fig. 6. Enthalpie d'interaction en fonction de la surface spécifique.

Les trois bitumes se comportent de manière similaire avec les différents agrégats: les courbes représentant l'evolution de l'enthalpie en fonction de la surface spécifique sont croissantes et parallèles pour tous les bitumes; les courbes peuvent être translatées d'un bitume à l'autre.

Ceci montre à l'évidence que la surface spécifique est le facteur prépondérant dans les interactions bitume–agrégat et que la nature physico-chimique du bitume est un phénomène secondaire mais non négligeable. En revanche, à la lumière de ces résultats, la composition chimique des granulats n'a pratiquement pas d'importance compte-tenu de la précision des mesures.

Corrélation avec l'adhésivité passive

Il est essentiel lors du développement d'une nouvelle méthode de caractérisation d'essayer de la corréler avec des tests empiriques existants afin de la valider, et d'évaluer son degré de pertinence.

Dans le cas présent, les enthalpies d'interaction ont été comparées avec les résultats des tests d'adhésivité passive selon la méthode LCPC [18]. Le Tableau 9 présente ces comparaisons. Il apparaît clairement que l'adhésivité passive, pour un granulat donné, décroît lorsque l'enthalpie d'interaction mesurée par calorimétrie diminue. Cette corrélation bien qu'imparfaite est suprenante a priori, compte-tenu de la disparité des méthodes opératoires respectifs.

En particulier, la méthode calorimétrique se fait en milieu parfaitement anhydre alors que le test LCPC met en présence de l'eau avec l'enrobé, mélange constitué de bitume et de granulats. Il est connu que celle-ci joue un rôle non négligeable de perturbateur dans le couple (bitume,

TABLEAU 9

Corrélation enthalpie d'interaction avec l'adhésivité passive

Bitume	Diorite		Calcaire	
	ΔH (J g ⁻¹)	Adhésivité passive (%)	ΔH (J g ⁻¹)	Adhésivité passive (%)
9	4.40	90	2.15	50
8	4.05	100	1.4	<50
7	5.00	75	2.85	75
1	2.9	<50	1.7	<50

agrégat): le “ménage à trois” (bitume, agrégat, eau) ainsi formé devenant parfois un nouveau couple eau–agrégat . . . Résultat vrai pour les couples bitume–agrégat (1, diorite), (1, calcaire) ou (8, calcaire) où les valeurs d'adhésivité passives sont très faibles (<50).

On peut penser que les écarts à une corrélation parfaite, couple (7, diorite), sont cette fois le fait de la nature chimique du granulat car les ions à la surface des agrégats (Na⁺, Ca²⁺ . . .) sont plus ou moins hydrophiles et hydratables.

CONCLUSION

Cette étude a permis d'avancer dans la connaissance des phénomènes d'interactions bitume–agrégat, essentiels quant à la qualité des chaussées, et de démontrer l'intérêt de la microcalorimétrie isotherme pour progresser dans ce domaine.

En particulier, les points suivants sont à retenir:

Le microcalorimètre Calvet et son environnement constituent un outil analytique fiable et performant pour quantifier les interactions bitumes–agrégats développées lors d'une mise en contact de ces matériaux à haute température (160°C), assimilable à une opération d'enrobage. Les énergies mesurées sont de l'ordre de quelques joules, l'effet exothermique pouvant durer de 1 à 2 heures.

Pour tous les essais, le signal calorimétrique est revenu à la ligne de base, ne confirmant pas en cela des travaux antérieurs concernant le même type de caractérisation.

L'enthalpie mesurée est directement fonction de la surface spécifique de l'agrégat et à un degré moindre de la nature du bitume utilisé. Des constituants du bitume, les asphaltènes ou plus généralement les composés polaires, sont sans doute ceux qui ont la plus grande influence comme le montre la relation trouvée entre leur teneur et l'enthalpie. Les autres fractions génériques, saturés incluant les fractions organisées, aromatiques, et résines n'ont pas d'effet direct, mais vraisemblablement

elles jouent un rôle au travers de leur influence sur l'état d'association des asphaltènes.

En revanche, la nature du granulat est pratiquement sans effet sur les interactions bitumes–agrégats en milieu anhydre. Ce résultat peut sans doute être remis en cause en présence d'eau.

Cette méthode de microcalorimétrie isotherme peut être rapprochée du test empirique d'adhésivité passive. En cela, cette technique se trouve validée, et démontre un intérêt plus grand que celui d'un outil seulement de recherche fondamentale.

Des études plus poussées intégrant l'effet de l'eau sur l'harmonie du couple bitumes–agrégats, permettraient de cerner encore davantage l'ensemble du problème de l'adhésivité du bitume sur les granulats, clé de nombre de désordre constatés sur les chaussées bitumineuses.

REMERCIEMENTS

Un grand merci à G.N. King pour l'aide apportée à ce travail.

REFERENCES

- 1 C. Mack, dans A.J. Hoiberg (Ed.), *Bituminous Materials: Asphalts, Tars and Pitches*, Vol. 1, Interscience, New York, 1964, pp. 25–120.
- 2 Y. Mouton, *Bull. Liaison Laboratoire des Ponts et Chaussées*, Vol. 27, octobre 1967, pp. 6–12.
- 3 J.A.N. Scott, J.C.A. Schellekens, W.C. Vonk et P.N. Wilson, *Bull. Liaison Laboratoire des Ponts et Chaussées*, Spécial V, décembre 1977, pp. 23–35.
- 4 E.K. Ensley et H.A. Sholz, *J. Inst. Pet.*, London, 58 (1972) 95–101.
- 5 T.C. Davis, J.C. Petersen et W.E. Haines, *Anal. Chem.*, 38 (1968) 241–245.
- 6 J.C. Petersen, F.A. Barbour et S.M. Dorence, *Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol.*, 43 (1974) 162–171.
- 7 J.F. MacKay, *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr.*, 35(3) (1990) 496–502.
- 8 A.F. Verhasselt, *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr.*, 35(3) (1990) 338–345.
- 9 C. Curtis, R. Terrel et L.M. Peny, *Assoc. Asphalt Paving Technol. Prepr.*, 1 (1991).
- 10 E.K. Ensley, *J. Colloid Interface Sci.*, 53(3) (1975) 452–460.
- 11 E.K. Ensley, *J. App. Chem. Biotechnol.* 25 (1975) 671–682.
- 12 E.K. Ensley, *J. Inst. Pet.*, London, 59(570) (1973), 279–289.
- 13 E.K. Ensley, J.C. Petersen et R.E. Robertson, *Thermochim. Acta*, 77 (1984) 95–107.
- 14 E.K. Ensley, *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr.*, 35(3) (1990) 353.
- 15 P. Claudy, J.M. Létouffé, G.N. King, B. Brûlé et J.P. Planche, *Bull. Liaison Laboratoire des Ponts et Chaussées*, Vol. 165, fev. 1990, pp. 85–91.
- 16 M. Ranny, *Thin Layer Chromatography with Flame Ionization Detection*, Reidel, Dordrecht, 1987.
- 17 W.F. Giaque et P.F. Meads, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 1897–1901.
- 18 Avant-projet de protocole de mesure de l'adhésivité bitumes–granulats, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, mars 1973.