

ALMA MATER STUDIORUM – UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Civile
Costruzione di strade, ferrovie ed aeroporti M

**STUDIO REOLOGICO AVANZATO
DI BITUMI MODIFICATI ED ADDITIVATI:
PROPOSTA DI UNA NUOVA PROCEDURA DI AGING**

TESI DI LAUREA DI:
Francesco Mazzotta

RELATORE:
Chiar.mo Prof. Ing. Giulio Dondi

CORRELATORI:
Dott. Ing. Francesco Petretto
Dott. Ing. Matteo Pettinari

Il Sessione

Anno Accademico 2011/2012

*Ai miei Genitori,
ad Andrea e Monica
Grazie.*

PAROLE CHIAVE

Warm Asphalt Binder

SBS

Dynamic Shear Rheometer

Rotational Viscometer

Equiviscosità

RTFOT

FTIR

INTRODUZIONE	- 11 -
CAPITOLO 1 - LA NATURA DEL BITUME	- 15 -
1.1. INTRODUZIONE.....	- 15 -
1.2. COMPOSIZIONE E STRUTTURA DEL BITUME	- 17 -
1.3. I PROCESSI PRODUTTIVI DEL BITUME.....	- 20 -
1.3.1. <i>La distillazione atmosferica del greggio</i>	- 20 -
1.4. PROPRIETÀ CHIMICO – FISICHE DEL BITUME	- 25 -
1.4.1. <i>Il bitume a temperatura ambiente</i>	- 25 -
1.4.2. <i>Carattere colloidale del bitume</i>	- 30 -
1.5. INVECCHIAMENTO DEL BITUME.....	- 33 -
1.5.1. <i>Invecchiamento Primario</i>	- 35 -
1.5.2. <i>Invecchiamento in laboratorio</i>	- 36 -
1.5.2.1. Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT).....	- 36 -
1.5.2.2. Pressure Ageing Vessel (PAV).....	- 39 -
CAPITOLO 2 - LA REOLOGIA DEL BITUME.....	- 43 -
2.1. INTRODUZIONE.....	- 43 -
2.2. ELEMENTI DI TEORIA DELLA VISCOELASTICITÀ	- 44 -
2.2.1. <i>Solido elastico</i>	- 45 -
2.2.2. <i>Fluido viscoso</i>	- 46 -
2.2.2.1. Fluidi pseudoplastici (shear thinning).....	- 49 -
2.2.2.2. Fluidi dilatanti (shear thickening)	- 50 -
2.2.2.3. Fluidi visco-plastici.....	- 50 -
2.2.2.4. Fluidi tissotropici	- 51 -
2.3. MODELLI MECCANICI VISCOELASTICI.....	- 53 -
2.3.1. <i>Modello di Hooke</i>	- 53 -
2.3.2. <i>Modello di viscosità lineare (smorzatore viscoso di Newton)</i>	- 55 -
2.3.3. <i>Modello viscoelastico lineare di Maxwell</i>	- 56 -
2.3.4. <i>Modello viscoelastico lineare di Kelvin-Voigt</i>	- 58 -
2.3.5. <i>Modello di Burger</i>	- 60 -
2.3.6. <i>Modelli generalizzati</i>	- 61 -
2.4. LE GRANDEZZE REOLOGICHE DEI LEGANTI BITUMINOSI	- 63 -
2.4.1. <i>Prove in regime oscillatorio e definizione dei parametri reologici del bitume</i>	- 64 -
2.4.2. <i>Rappresentazione dei dati nelle prove in regime oscillatorio sinusoidale</i>	- 66 -
2.4.2.1. Piano di Black.....	- 66 -
2.4.2.2. Piano di Cole-Cole.....	- 67 -
2.4.3. <i>Principio di sovrapposizione tempo-temperatura (TTS)</i>	- 68 -
2.5. MASTER CURVES E MODELLI EMPIRICI.....	- 71 -
2.5.1. <i>Christensen and Anderson (CA) Model</i>	- 72 -

2.5.2.	<i>Christensen, Anderson and Marasteanu (CAM) Model</i>	- 74 -
2.5.3.	<i>Modified Christensen, Anderson and Marasteanu (CAM)</i>	- 75 -
2.5.4.	<i>Modello sigmoidale</i>	- 77 -

CAPITOLO 3 - LA MODIFICA E L'ADDITIVAZIONE DEI LEGANTI BITUMINOSI - 81 -

3.1.	INTRODUZIONE.....	- 81 -
3.2.	LE MODIFICHE POLIMERICHE.....	- 83 -
3.2.1.	<i>Polimeri utilizzati per la modifica del bitume</i>	- 84 -
3.3.	L'ELASTOMERO SBS.....	- 86 -
3.3.1.	<i>Definizione e struttura</i>	- 86 -
3.3.2.	<i>Produzione dell'SBS</i>	- 87 -
3.4.	I LEGANTI MODIFICATI CON SBS	- 90 -
3.4.1.	<i>Tecniche produttive del bitume modificato</i>	- 90 -
3.4.2.	<i>Caratteristiche del bitume modificato con SBS</i>	- 94 -
3.5.	LE ADDITIVAZIONI CON CERE – SINTETICHE (TECNICA WARM)	- 97 -
3.5.1.	<i>Tecniche produttive del bitume additivato</i>	- 98 -
3.6.	IL SASOBIT®	- 100 -
3.6.1.	<i>Processo Fischer-Tropsch per la produzione di Sasobit®</i>	- 101 -
3.7.	ALTRE TECNOLOGIE WARM: FOAMED MIX ASPHALT.....	- 102 -
3.8.	VANTAGGI SOCIO-ECONOMICI NELL'UTILIZZO DI LEGANTI MODIFICATI ED ADDITIVATI.....	- 103 -

CAPITOLO 4 - IL PROGRAMMA SPERIMENTALE E LE METODOLOGIE DI PROVA - 107 -

4.1.	INTRODUZIONE.....	- 107 -
4.2.	LA SPERIMENTAZIONE: MATERIALI TESTATI	- 108 -
4.2.1.	<i>I leganti di base</i>	- 108 -
4.2.2.	<i>Preparazione dei leganti modificati ed additivati</i>	- 109 -
4.3.	LA SPERIMENTAZIONE : OBIETTIVI.....	- 111 -
4.4.	LA SPERIMENTAZIONE : PROVE DI LABORATORIO	- 115 -
4.4.1.	<i>Palla – Anello – UNI EN 1427 –</i>	- 115 -
4.4.2.	<i>Penetrazione – UNI EN 1426 –</i>	- 117 -
4.4.3.	<i>Rotational Viscometer (RV) – UNI EN 13302–</i>	- 120 -
4.4.4.	<i>Dynamic Shear Rheometer (DSR) – UNI EN 14770 –</i>	- 121 -
4.4.4.1.	La configurazione di prova piatto-piatto.....	- 122 -
4.4.4.2.	Haake rotovisco RT10	- 123 -
4.4.4.3.	Esecuzione della prova	- 126 -
4.4.5.	<i>Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT) – UNI EN 12607-1 –</i>	- 129 -
4.4.6.	<i>FTIR</i>	- 130 -
4.4.6.1.	Principi generali della Spettroscopia FT- IR	- 130 -
4.4.6.2.	Lo spettrometro FTIR	- 131 -

4.4.6.3. Esecuzione della prova	133 -
CAPITOLO 5 - ANALISI DEI RISULTATI.....	- 139 -
5.1. CARATTERIZZAZIONE REOLOGICA DEI LEGANTI.....	- 139 -
5.1.1. Prove tradizionali.....	- 139 -
5.1.2. Viscosità dinamiche.....	- 141 -
5.1.3. Master curve.....	- 142 -
5.1.3.1. Studio e confronto delle master-curve in funzione della presenza dell'additivo.....	- 145 -
5.2. INDIVIDUAZIONE DELLA TEMPERATURA DI LAVORABILITÀ T_{WORK}	- 148 -
5.3. EFFETTO SHORT TERM AGING: $163^{\circ}C - T_{WORK}$	- 151 -
5.3.1. Prove tradizionali : $163^{\circ}C - T_{work}$	- 151 -
5.3.2. Viscosità dinamiche: $163^{\circ}C - T_{work}$	- 154 -
5.3.3. Master Curve: $163^{\circ}C - T_{work}$	- 157 -
5.3.3.1. Studio e confronto delle master-curve del PmB_A pre e post aging-	157 -
5.3.3.2. Studio e confronto delle master-curve del PmB_Ac post aging....	- 158 -
5.3.3.3. Studio e confronto delle master-curve del PmB_B pre e post aging.....	- 159 -
5.3.3.4. Studio e confronto delle master-curve del PmB_Bc pre e post aging	- 159 -
5.3.3.5. Studio e confronto delle master-curve post aging in funzione del bitume di base.....	- 160 -
5.3.3.6. Studio e confronto delle master-curve post aging in funzione della presenza dell'additivo	- 163 -
5.4. ESTRAPOLAZIONE DEI PARAMETRI REOLOGICI DAL CAM MODIFIED MODEL	- 166 -
5.4.1. CAM modified model.....	- 166 -
5.4.2. Costruzione Master Curve.....	- 167 -
CAPITOLO 6 - ANALISI RISULTATI FTIR	- 175 -
6.1. INTRODUZIONE.....	- 175 -
6.2. BACKGROUND.....	- 176 -
6.3. LA SPETTROSCOPIA E LA TECNICA ANALITICA FTIR	- 177 -
6.3.1. Analisi qualitativa dei composti organici.....	- 178 -
6.3.2. Analisi quantitativa dei composti organici.....	- 180 -
6.3.3. Vantaggi della spettroscopia infrarossa.....	- 181 -
6.4. MATERIALI UTILIZZATI	- 182 -
6.5. METODOLOGIA DI ANALISI.....	- 183 -
6.6. ANALISI DEI RISULTATI	- 185 -

6.6.1.	<i>Studio spettri FTIR del Neat_B pre e post RTFOT</i>	- 185 -
6.6.2.	<i>Studio spettri FTIR del Neat_B pre e post RTFOT</i>	- 187 -
6.6.3.	<i>Studio spettri FTIR del PmB_B pre e post RTFOT</i>	- 189 -
6.6.4.	<i>Studio spettri FTIR del PmB_Bc pre e post RTFOT</i>	- 191 -
6.7.	CONCLUSIONI.....	- 193 -
CAPITOLO 7 - CONCLUSIONI.....		- 197 -
BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA		- 201 -
RINGRAZIAMENTI		- 205 -

Introduzione

Introduzione

Lo studio effettuato nella seguente dissertazione pone le sue basi sulla ricerca di materiali stradali che combinino ad elevati standard prestazionali, la riduzione dell'impatto ambientale in fase realizzativa e manutentiva. In particolare il seguente lavoro si occupa dello studio di 4 leganti modificati con polimeri ed additivati con cere. I primi infatti conferiscono alla miscela maggiore elastoplasticità, incrementandone la durabilità e la resistenza a fatica. Nei secondi la presenza del materiale paraffinico contribuisce a ridurre la viscosità del bitume, consentendo un notevole abbassamento della temperatura di produzione e stesa della miscela.

Numerosi studi hanno dimostrato che le caratteristiche meccaniche della pavimentazione sono fortemente influenzate dal grado di ossidazione delle componenti organiche del bitume, ovvero dal fenomeno dell'invecchiamento o *aging*. Pertanto allo studio reologico del bitume, si sono affiancate prove di simulazione dell'invecchiamento nel breve termine.

In fase di ricerca sperimentale si sono analizzati i leganti modificati ed additivati secondo la teoria della viscoelasticità, simulando le reali condizioni di carico ed invecchiamento alle quali il bitume è sottoposto. Tutte le prove di *caratterizzazione reologica avanzata* sono state effettuate mediante l'utilizzo del DSR (*Dynamic Shear Rheometer -UNI EN 14770*) in varie configurazioni di prova e l'invecchiamento a breve termine è stato simulato mediante RTFOT (*Rolling thin film oven test -UNI EN 12607-1*). Si è proposto inoltre una *nuova procedura di aging* invecchiando il bitume alla temperatura di equiviscosità o T_{work} , ovvero a quel valore della temperatura tale per cui, in fase di messa in opera, si avrà una distribuzione molecolare omogenea del modificante all'interno del bitume. Sono state quindi effettuate ulteriori prove reologiche sui leganti invecchiati a tale temperatura. Infine si è dato supporto ai risultati della ricerca effettuando prove chimiche con la tecnica analitica FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), analizzando i cambiamenti molecolari avvenuti nel bitume a seguito dell'aggiunta del modificante e dell'invecchiamento.

Si sottolinea infine che l'intera fase sperimentale e di studio è stata eseguita congiuntamente tra il laboratorio di strade del DICAM, il laboratorio di analisi e controllo della sede di Bologna di Valli Zabban S.p.a. ed il laboratorio di chimica-fisica della facoltà di Chimica Industriale di Bologna.

Capitolo 1

LA NATURA DEL BITUME



Capitolo 1 - LA NATURA DEL BITUME

1.1. Introduzione

Storicamente il bitume è stato il primo prodotto petrolifero utilizzato dall'uomo grazie al suo elevato potere adesivo ed impermeabilizzante. Presente in forma naturale vicino ai corsi d'acqua, il bitume, fu usato dai Fenici, dagli Egizi, dagli antichi Romani e dai Greci. Furono quest'ultimi a battezzare quel misto di rocce e bitume, con il nome di 'asphaltos', indicando così qualcosa di 'sicuro'. Se si esclude la parentesi dei Babilonesi, i primi ad aver costruito una strada con questo materiale nel 600 a.C. circa, la storia del bitume come materiale leader per la viabilità comincia solo nella seconda metà dell'Ottocento prima in Francia e poi negli Stati Uniti. Prima dell'arrivo del bitume prodotto a partire dal petrolio, la cui produzione venne sostenuta e accelerata dall'avvento delle automobili e dal crescente bisogno di nuove strade e di nuovo materiale, il conglomerato era prodotto con bitume naturale. Ne abbondavano alcune zone come i pitch-lakes a Trinidad (figura 1.1) ed in Venezuela, esclusivi fornitori di materia prima fino agli inizi del ventesimo secolo. Fu sempre con il bitume naturale che il chimico *De Smedt* pavimentò prima la zona di fronte al municipio di Newark e poi la Pennsylvania Avenue a Washington DC, mettendo così fine all'era delle strade di ciottoli solcate dal continuo passaggio di carrozze e cavalli [1.1].



Figura 1 – Lago di bitume naturale presso Trinidad

Le caratteristiche dei bitumi ottenuti dal petrolio, dipendono dal tipo di raffinazione, dal tipo di greggio di partenza e dal processo di produzione utilizzato; se i tipi di processi di produzione sono assimilabili (pur con le differenze insite nei diversi impianti) la composizione dei greggi risulta variabile, non solo tra le diverse zone di produzione ma persino nell'ambito della stessa zona. Inoltre, poiché il bitume viene commercializzato con valori di specifica che sono essenzialmente di tipo fisico e non chimico, la produzione può essere differenziata relativamente al raggiungimento di tali valori. Conseguentemente, per comprendere quale sia la natura chimica e la struttura interna del bitume occorre ricordare che il greggio è costituito da una miscela di idrocarburi, nella quale, per la quantità e complessità dei singoli composti, è opportuno ragionare in termini di frazioni. Gli idrocarburi che compongono il petrolio si possono dividere, a seconda del tipo di catene in essi prevalente, in tre classi: paraffine (alcani), idrocarburi saturi a catena aperta lineare o ramificata; nafteni (cicloalcani), idrocarburi saturi a catena chiusa; aromatici, che generalmente costituiscono solo una piccola percentuale dei petroli. Di particolare interesse per lo studio dei bitumi sono i composti appartenenti alle ultime due classi in quanto risultano essere quelli più pesanti e più stabili, e quindi si ritrovano nel prodotto di fondo della colonna di distillazione [7].

Per l'*ingegneria civile* il bitume è utilizzato come potente legante, dotato di caratteristiche di adesione e coesione; oltre all'elevata impermeabilità, offre capacità di resistere alla maggior parte degli acidi, degli alcali e dei sali. Solido a temperatura ambiente, viene messo in opera per riscaldamento o emulsione con acqua, ed inoltre può essere riciclato. Grazie a queste proprietà, è largamente utilizzato per la realizzazione e manutenzione delle pavimentazioni stradali ed in un'ampia varietà di applicazioni industriali dove sono richieste caratteristiche di resistenza all'acqua ed adesione, prima fra tutte la preparazione di membrane impermeabilizzanti

1.2. Composizione e struttura del bitume

Il bitume a temperatura ambiente ha consistenza solida, colore dal nero al bruno scuro, e presenta un comportamento termoplastico ed ottime caratteristiche di adesione ed impermeabilità. Il bitume risulta essere assimilabile ad una miscela di composti tra cui prevalgono gli idrocarburi, con una piccola quantità di specie eterocicliche strutturalmente analoghe e gruppi funzionali contenenti atomi di zolfo, azoto ed ossigeno. Attraverso procedimenti di frazionamento sempre più accurati è possibile individuare nel bitume alcune frazioni più omogenee, ognuna con caratteristiche peculiari, alle quali si è soliti ricondurre determinate proprietà del bitume:

- **asfalteni**, macromolecole ad alto peso molecolare, responsabili della consistenza ed alta viscosità dei bitumi, ne rappresentano la componente specifica. Microscopicamente sono solidi amorfi costituiti da miscele di idrocarburi, hanno una struttura aromatica, cioè ciclica non satura (figura 1.2).

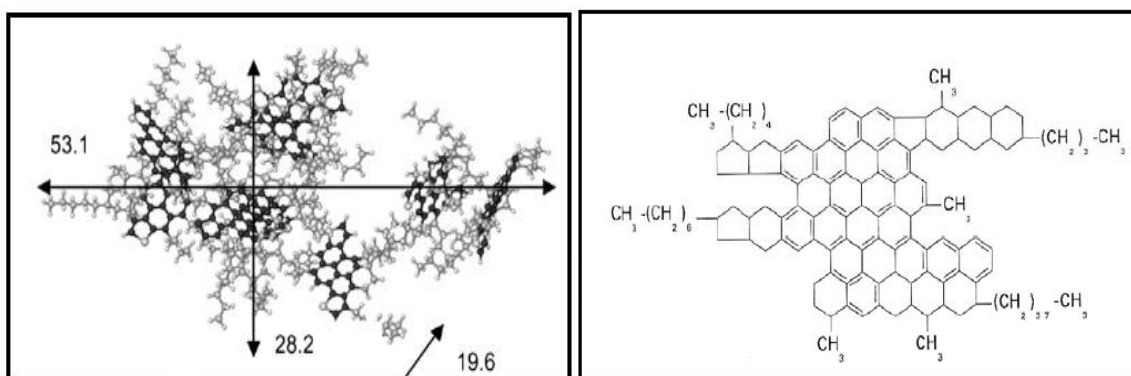


Figura 1.2 – Esempi di strutture molecolari di asfalteni

Sono di colore nero o marrone ed insolubili in n-eptano. Sono contraddistinti dalla loro elevata polarità, che può essere tradotta come presenza di molecole in cui i legami polari individuali non sono collocati in modo perfettamente simmetrico e dunque non in equilibrio. I pesi molecolari sono molto variabili, compresi tra 600 e 300000 mol. La valutazione del peso molecolare delle particelle asfalteniche è, in effetti, uno degli aspetti più controversi degli studi sui materiali bituminosi. Confrontando i risultati ottenuti dalle diverse tecniche è possibile riscontrare un'elevata variabilità sui risultati, che possono differire tra loro anche di più ordini di grandezza. Questo è dovuto al fatto che le tecniche

richiedono la diluizione del composto in appositi solventi che in qualche modo ne alterano la morfologia, causando la dissoluzione delle molecole più pesanti o l'aggregazione di quelle più polari in nuove strutture. Gli asfalteni, generalmente presenti in concentrazioni comprese tra il 5% ed il 25% in peso, hanno un grande effetto sulle caratteristiche del legante: come conseguenza diretta dell'aumento percentuale di questi all'interno del bitume vediamo una diminuzione del valore di penetrazione, un incremento della viscosità ed innalzamento del punto di rammollimento [6].

- **resine**, svolgono una azione disperdente degli asfalteni nel corpo oleoso del bitume e quindi ne regolano la stabilità e le proprietà elastiche. Sono composti solubili in n-eptano, hanno struttura molto simile a quella degli asfalteni; presentano alla vista un colore marrone scuro con consistenza solida o semisolida, simile a quella dell'intero bitume. Le resine sono di natura polare ed hanno notevoli proprietà adesive; svolgono la funzione di agenti disperdenti o peptizzanti per le strutture macromolecolari asfaltiche. Sono dei co-solventi per oli ed asfalteni, mutuamente insolubili se presenti in concentrazioni non adeguate. Costituiscono una parte del bitume compresa tra il 10% e il 25% in peso ed hanno peso molecolare variabile tra 500 e 50000 (figura 1.3) [6].

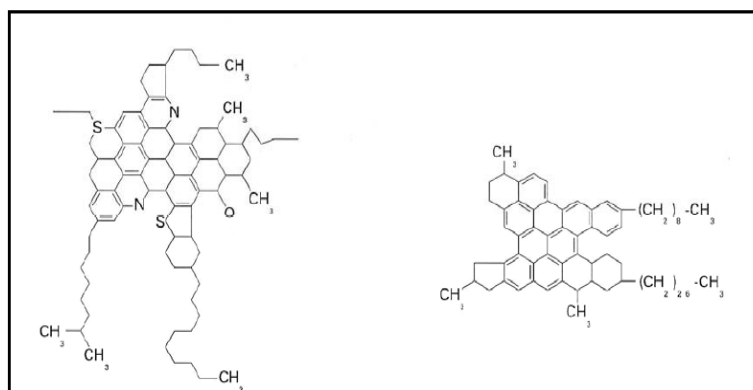


Figura 1.3 – Esempi di strutture molecolari di resine

- **oli maltenici**, si suddividono in due classi: **oli aromatici** e **oli saturi**. La suddivisione viene fatta in base ai tipi di legami chimici che prevalgono nella struttura. Gli **oli aromatici** sono rappresentabili come liquido viscoso, caratterizzati da un colore marrone scuro, contenenti numerosi composti a basso peso molecolare con anelli aromatici.

Essi sono costituiti da catene di carbonio non polari nelle quali dominano i sistemi di anelli insaturi (aromatici). Hanno un alto potere solvente nei confronti degli altri

idrocarburi ad elevato peso molecolare. Gli aromatici costituiscono la frazione maggiore del bitume, compresa tra il 40% e il 60% in peso. Il loro peso molecolare è compreso tra 300 e 2000 (figura 1.4) [6].

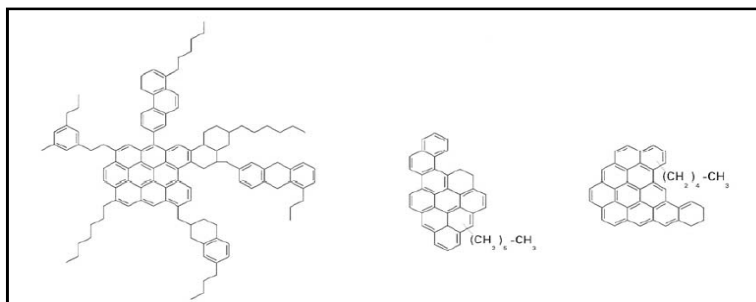


Figura 1.4 – Esempi di strutture molecolari aromatiche

Gli *oli saturi* sono un liquido viscoso, di colore bianco giallastro, composto essenzialmente da idrocarburi saturi a lunga catena, alcuni dei quali con ramificazioni, e da nafteni. Essi sono composti non polari, di peso molecolare simile a quello degli aromatici, compreso tra 300 e 1500; costituiscono una percentuale compresa tra il 5% ed il 20% in peso del bitume (figura 1.5). I saturi contengono la maggior parte delle cere presenti nei bitumi, le quali si presentano in forma paraffinica. Gli oli saturi e gli aromatici possono essere considerati come agenti elasticizzanti del bitume [6].

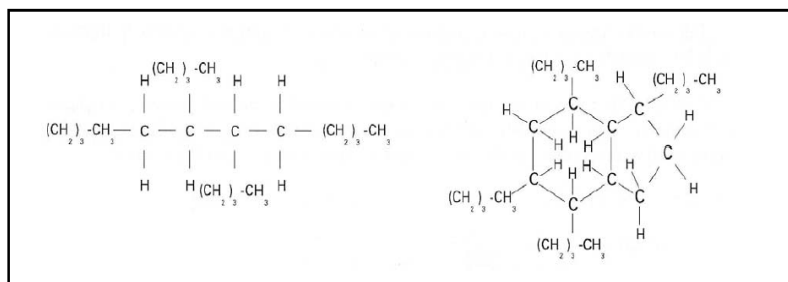


Figura 1.5– Esempi di strutture molecolari saturate

1.3. I processi produttivi del bitume

Oggi il bitume viene soprattutto ottenuto quale residuo della lavorazione del petrolio. La ASTM (*American Society for Testing and Materials*) definisce bitumi quella classe di materiali, composti prevalentemente da idrocarburi ad alto peso molecolare, solubili in disolfuro di carbonio (CS₂). Essendo costituito dalle frazioni a più elevato punto di ebollizione del greggio, il bitume viene tradizionalmente ottenuto come prodotto di fondo della torre di distillazione sotto vuoto, preposta alla lavorazione del residuo di una prima distillazione a pressione atmosferica. Tra le altre tecniche di lavorazione del greggio si ricorda anche la deasfaltazione e il visbreaking, in entrambi i casi il residuo solido è un materiale poco viscoso e con ridotte proprietà adesive per cui utilizzabile con limitazioni in ambito stradale. Quanto detto è riconducibile al fatto che il processo di deasfaltazione ha lo scopo di eliminare gli asfalti e buona parte dei prodotti solforati, mentre con il visbreaking si decompongono termicamente a temperature tra circa 485°C i residui viscosi provenienti dalla distillazione diretta a pressione atmosferica o sotto vuoto.

1.3.1. La distillazione atmosferica del greggio

La distillazione atmosferica, condotta a pressione leggermente superiore alla pressione atmosferica, ha lo scopo di frazionare il greggio in diversi prodotti con caratteristiche mirate a soddisfare la domanda di mercato di carburanti (benzina, cherosene, gasoliodiesel), combustibili (GPL, cherosene, gasolio da riscaldamento e olio combustibile) e di cariche per la petrolchimica. I prodotti ottenuti possono essere utilizzati tal quali o, nella maggior parte dei casi, devono essere sottoposti a successive lavorazioni in raffineria (isomerizzazione, reforming catalitico, desolforazione, distillazione sotto vuoto, ecc.) per poter essere utilizzati come prodotti finiti. Oltre all'idrogeno e al carbonio, nelle molecole costituenti il greggio possono essere presenti eteroatomi quali zolfo, azoto e ossigeno, e composti metallo-organici contenenti ferro, vanadio, nichel, sodio, arsenico ed altri [2.1].

La distillazione frazionata ha luogo in una torre di frazionamento composta da colonna di distillazione contenente un numero di piatti, posti a diverse altezze in base a distinti punti di ebollizione, da cui fuoriescono i derivati petroliferi. Sui piatti in cima alla colonna si depositano gli idrocarburi più leggeri (gas), sui piatti inferiori gli idrocarburi più pesanti. Sul fondo si raccolgono i residui della distillazione. Ogni piatto ha dei fori che consentono il passaggio delle frazioni da un piatto all'altro. L'impianto di distillazione atmosferica del greggio (o topping) consente di ottenere i distillati (costituiti dal prodotto di testa e dalle frazioni laterali) e il residuo tramite la separazione fisica di una miscela di componenti omologhi. Tale separazione, che sfrutta la diversa ripartizione dei componenti tra fase vapore e fase liquida, ha luogo in stadi operanti in condizioni vicine all'equilibrio. In figura 1.6 è riportato uno schema tipico di tale impianto [2.1].

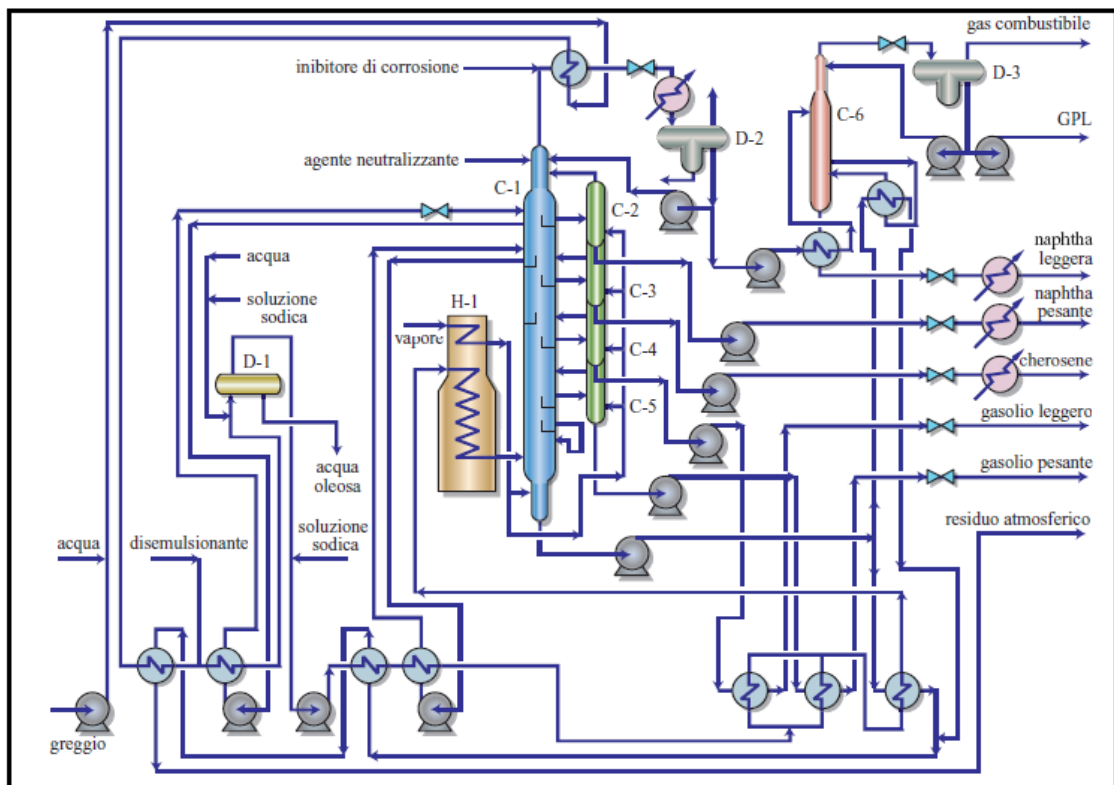


Figura 1.6a - Schema semplificato di un'unità di distillazione atmosferica del greggio^[1].

^[1] D-1, dissalatore; C-1, colonna principale; C-2-C-5, colonne di stripping; C-6, stabilizzatrice; D-2 e D-3, accumulatori di riflusso; H-1, forno

La separazione tra le diverse frazioni del distillato è realizzata tramite condensazione frazionata dei vapori del distillato, operazione che richiede sottrazione di calore. Nel caso della colonna di distillazione tale sottrazione di calore è realizzata con una serie di reflussi: reflusso esterno, costituito da parte del prodotto di testa condensato, e reflussi intermedi, costituiti da liquido prelevato dalla colonna e rinviato in essa, dopo raffreddamento, in una zona superiore alla zona di prelievo. Una possibile classificazione dei prodotti di raffineria è quella in base al peso molecolare medio degli idrocarburi in essi contenuti, che corrisponde in prima approssimazione a quella in base all'intervallo di ebollizione. Possiamo così distinguere (figura 1.6b):

- *Gas incondensabili (H_2 , CH_4 , idrocarburi C_2);*
- *Gas liquefabili (GPL, miscele C_3 - C_4);*
- *Distillati leggeri per uso petrolchimico (virgin naphtha);*
- *Benzine per motori (prevalentemente per autotrazione);*
- *Benzine, solventi e idrocarburi aromatici singoli;*
- *Combustibile per aviogetti;*
- *Cherosene per motori, per riscaldamento e illuminazione;*
- *Gasolio per motori Diesel;*
- *Oli lubrificanti;*
- *Paraffina solida;*
- *Olio combustibile residuo;*
- *Bitume;*
- *Coke di petrolio;*

I prodotti elencati, detti "tagli" o "frazioni" si ottengono sfruttando il diverso intervallo delle temperature di distillazione. La benzina ha un punto di ebollizione finale intorno a 200°C. Il gasolio, invece, ha un intervallo di ebollizione a 350° C. Tra questi estremi si colloca il cherosene con un punto di ebollizione compreso fra 175 e 275 °C [2.1].

Oltre ai diversi carburanti la distillazione frazionata permette di recuperare gas e oli residui, dai quali si ottengono rispettivamente il gas GPL ed il bitume. Le procedure di separazione possono essere tecnologicamente molto differenti, i parametri che dettano i vincoli a cui assoggettare la scelta sono:

- intervalli di ebollizione dei prodotti da separare in termini di temperature e pressioni necessarie al processo di distillazione ed il grado di frazionamento per ottenere le caratteristiche desiderate dei prodotti;
- accorgimenti da adottare per lo sviluppo delle fasi di distillazione in base alla stabilità termica dei prodotti.

Nei processi di topping il grezzo è pompato nell'area del forno a convezione, in cui il riscaldamento avviene per cessione di calore da parte dei prodotti della combustione avviati al camino; superata la zona convettiva, assorbe calore raggiungendo le condizioni fisiche necessarie all'avvio dell'evaporazione. La successiva sezione del forno è quella radiante, in cui continua il processo di evaporazione del grezzo fino al raggiungimento della zona di flash in colonna attraverso la linea di movimentazione, a cui arriva ad una temperatura compresa tra i 350°C e i 400°C a pressione atmosferica. La colonna di frazionamento è costituita da una serie di camere separate da piatti sovrapposti, opportunamente distanziati, il cui principio di funzionamento è analogo. I vapori provenienti dal piatto posto ad un livello inferiore, attraversano il camino e raggiungono il liquido che colma il piatto superiore ed in esso si ritrovano a gorgogliare. Così facendo, cedono il loro calore latente provocando la condensazione della frazione pesante e l'evaporazione dei componenti più leggeri. In base al punto di introduzione della carica la colonna di frazionamento può essere segmentata in una zona di rettifica e in una di esaurimento o stripping (figura 1.6). Quest'ultima è caratterizzata da una corrente di vapori che, attraversando i piatti interposti fra la base della colonna e la zona di carica, movimentano le sostanze più volatili verso le sovrastanti frazioni. I vapori di stripping possono essere vapor d'acqua iniettato dall'esterno oppure vapori di idrocarburi prodotti in un ribollitore. Al contrario la zona di rettifica presenta una corrente fredda discendente, che ha lo scopo di far condensare le frazioni pesanti presenti come impurità nei prodotti di testa. Dopo che ciascun prodotto è uscito dalla colonna se ne aggiusta il punto iniziale di ebollizione allontanando i componenti più volatili [2.1]. Questa operazione prende il

nome di stabilizzazione, nel caso di prodotti di testa, e di esaurimento o stripping, nel caso di prodotti laterali. La quantità di sostanza che si liquefa su ciascun piatto, chiamata riflusso, è quindi raffreddata, condensata, e prelevata, se possibile, allo stato liquido. Le frazioni non vaporizzate durante la fase di frazionamento, che prendono il nome di residuo atmosferico, possono anch'esse essere contaminate da prodotti leggeri, che sono eliminati nella stessa colonna di topping introducendo vapor d'acqua al fondo della stessa. Nel caso della produzione di bitume, i prodotti rimasti liquidi sono destinati ad una successiva fase di frazionamento sotto vuoto, tradizionalmente denominata colonna vacuum. In questa seconda fase di distillazione si assiste all'eliminazione degli oli più leggeri appartenenti al residuo atmosferico, generalmente utilizzati come oli combustibili. Il nuovo prodotto di fondo, denominato straight run, potrà essere direttamente utilizzato o sottoposto ad ulteriori trattamenti [2.1].

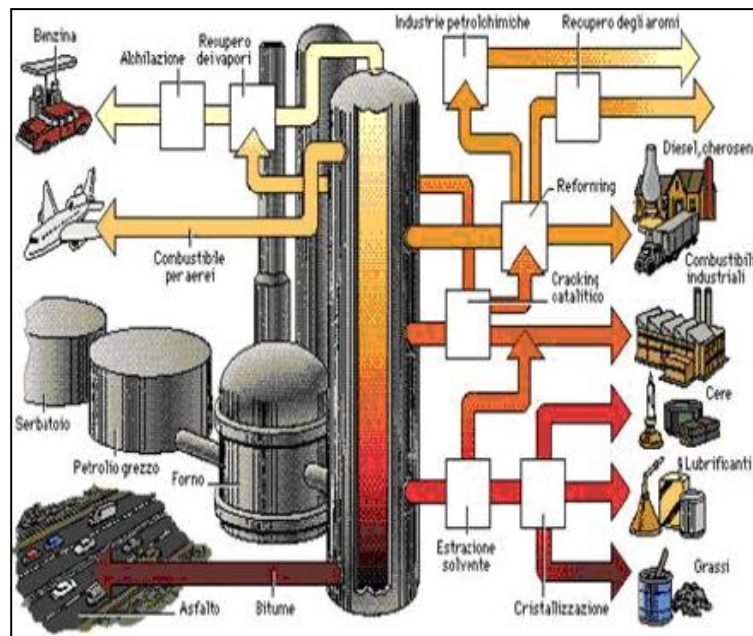


Figura 1.6b - Principali prodotti ricavati dalla raffinazione del petrolio.

1.4. Proprietà chimico – fisiche del bitume

1.4.1. Il bitume a temperatura ambiente

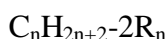
Da un punto di vista fisico il bitume presenta una densità tipicamente compresa tra 1,01 e 1,04 g/cm³, tale intervallo è influenzato dalle caratteristiche del greggio di provenienza e come regola generale si assume che la densità del bitume sia direttamente proporzionale alla densità del petrolio d'origine. La densità dipende dalla quantità e qualità dei legami degli atomi di carbonio ed influenza sia l'estrazione del petrolio che la relativa raffinazione, più il petrolio è denso, più sarà difficile estrarlo e raffinarlo. La densità si misura in gradi API (American Petroleum Institute) e si definiscono olii pesanti quelli con un API minore di 25 (peso specifico superiore a 0,9) e olii leggeri quelli con API maggiore di 40 (peso specifico minore di 0,83) perfetti per fare la benzina. Quando si fa riferimento ad un giacimento naturale, il greggio è generalmente chiamato bitume se la sua densità supera 1 g/cm³ a 15,6 °C. Il bitume presenta una transizione vetrosa intorno a -20 °C, sebbene varia in un intervallo molto ampio da +5 °C fino a -40 °C, in funzione dell'origine del grezzo e del processo di produzione. Pertanto da un punto di vista termodinamico si definisce il bitume come un liquido molto viscoso a temperatura ambiente [5].

Lo studio della chimica del bitume è stato condotto a partire dagli anni '80, negli Stati Uniti, all'interno dello *Strategic Highway Research Program* (SHRP). La complessità dell'analisi chimica del bitume risiede nella sua composizione interna identificata in una miscela di idrocarburi. Come accennato nei precedenti paragrafi, gli idrocarburi sono composti chimici formati esclusivamente da carbonio e idrogeno e, in base alle proporzioni tra questi due elementi e alla struttura molecolare che formano, si dividono in diverse serie:

- **paraffinici o alcani**: questi idrocarburi sono detti anche saturi in quanto le loro molecole sono incapaci di incorporare altri atomi di idrogeno dal momento che la natura dei loro legami è di tipo semplice. Questo tipo di idrocarburo forma catene lineari, o ramificate. La più semplice delle paraffine è il metano (CH₄) che è il principale gas naturale, ma vi è anche l'etano (C₂H₆), il propano (C₃H₈) e il butano (C₄H₁₀). Il propano e

il butano possono essere liquefatti a basse pressioni e vanno a formare quello che è chiamato GPL (Gas Pressure Low) o LNG. Le paraffine con molecole contenenti da 5 a 15 atomi di carbonio sono liquide a pressioni e temperature ambiente. Al di sopra di 15 atomi sono estremamente viscosi se non addirittura solide; si conoscono delle paraffine con oltre 40 atomi di carbonio [5].

- **naftenici**: sono idrocarburi saturi costituiti da uno o più anelli di atomi di carbonio, ai quali possono essere unite catene laterali paraffiniche. La formula generale è:



in cui R_n è il numero di anelli presenti nella molecola.

Gli anelli più stabili sono quelli a 5 (ciclopentano) o 6 (cicloesano) atomi di C.

- **idrocarburi non saturi**: in questa classe di idrocarburi gli atomi di carbonio hanno almeno un legame doppio;

- **aromatici**: sono idrocarburi caratterizzati dalla presenza di un anello aromatico.

- **resine e asfaltini**: sono chiamati anche composti NSO poiché nella molecola sono presenti uno o più eteroatomi, ossia atomi diversi dal carbonio e dall'idrogeno, e solitamente sono Azoto (N), Zolfo (S) o Ossigeno (O).

Questa classificazione molecolare dei petroli è applicata al bitume corrispondente. Ad esempio, i bitumi venezuelani sono generalmente noti come naftenico-bitumi. Quanto detto evidenzia come la composizione elementare di un bitume derivi dalla sorgente d'estrazione anche se è molto difficile fare una generalizzazione geografica. I dati in Tabella 1 illustrano quanto detto, mostrando come materiali provenienti dagli Stati Uniti o dal Canada possono avere composizioni molto diverse [5].

Origin		AAA-1 Canada	AAB-1 USA	AAC-1 Canada	AAD-1 USA	AAF-1 USA	AAG-1 USA	AAK-1 Venezuela	AAM-1 USA
C	wt.%	83.9	82.3	86.5	81.6	84.5	85.6	83.7	86.8
H	wt.%	10.0	10.6	11.3	10.8	10.4	10.5	10.2	11.2
H+C	wt.%	93.9	92.9	97.8	92.4	94.9	96.1	93.9	98.0
H/C	Molar	1.43	1.55	1.57	1.59	1.48	1.47	1.46	1.55
O	wt.%	0.6	0.8	0.9	0.9	1.1	1.1	0.8	0.5
N	wt.%	0.5	0.5	0.7	0.8	0.6	1.1	0.7	0.6
S	wt.%	5.5	4.7	1.9	6.9	3.4	1.3	6.4	1.2
V	ppm	174	220	146	310	87	37	1480	58
Ni	ppm	86	56	63	145	35	95	142	36
Mn	g/mol	790	840	870	700	840	710	860	1300

Tabella 1 – Analisi elementare di bitume estratto da petrolio avente origine in siti geografici differenti

Come descritto in Tabella 1, l'elemento maggiormente presente nel bitume è il carbonio, tipicamente presente tra l'80-88% in peso, quindi l'idrogeno presente tra l'8-12% in peso. La presenza di idrocarburi è di conseguenza superiore al 90% in peso con un rapporto H/C pari a circa 1,5. Il rapporto H/C assume valori intermedi tra quelli delle strutture aromatiche con un H/C = 1, e quella dei saturi ed alcani aventi un H/C~2. All'interno del bitume sono presenti inoltre, eteroatomi come zolfo tra 0-9% in peso, azoto tra 0-2% in peso, ed ossigeno tra 0-2% in peso. Generalmente vi sono anche tracce di metalli, i più numerosi sono il vanadio, fino a 2000 parti per milione (ppm) e il nichel fino a 200 ppm. Lo zolfo è generalmente l'atomo polare più presente, risulta sotto forma di solfuri, tioli e, in misura minore, solfossidi (figura 1.7). L'ossigeno è tipicamente presente in forma di chetoni, fenoli ed in misura minore, di acidi carbossilici (figura 1.7). L'azoto forma tipicamente strutture con anelli pirrolici e piridinici e forma anche specie anfotere come 2-chinoloni (figura 1.7). I legami chimici che uniscono tra di loro le molecole sono relativamente deboli e possono essere facilmente rotti mediante riscaldamento o applicando azioni tangenziali, questo fatto spiega la natura viscoelastica e termoplastica del bitume. Occorre sottolineare il fatto che se si spezzano i legami mediante riscaldamento, questi si riformano con il raffreddamento del bitume ma la struttura è differente da quella che il legame aveva prima di subire il riscaldamento [5].

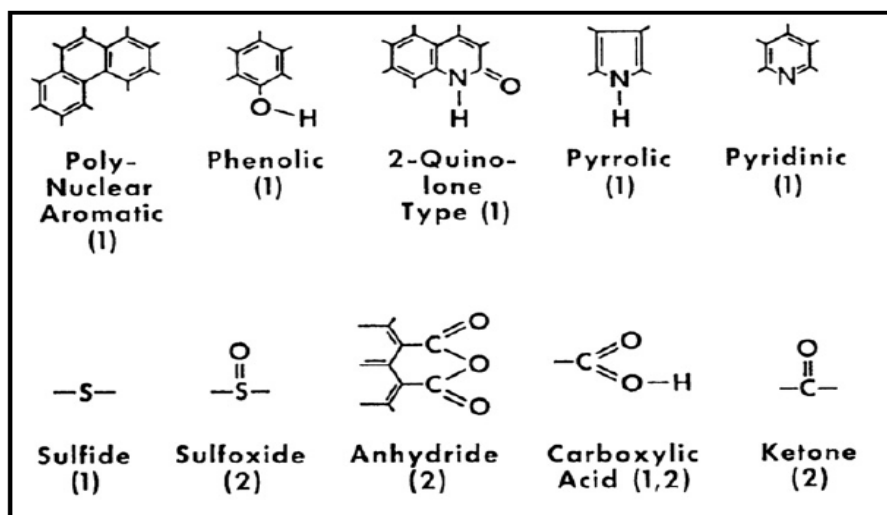


Figura 1.7 – Gruppi funzionali presenti nel bitume

Tutte le molecole possono venire classificate in due categorie funzionali:

- ***Polari***

- ***Non polari***

Le molecole *polari* formano una rete e forniscono al bitume le proprietà elastiche, invece quelle *non polari* costituiscono un corpo continuo, disposto intorno alla rete, che conferisce al materiale le caratteristiche viscoso. Dal rapporto tra queste due classi di molecole dipendono anche le proprietà del legante in esercizio, infatti bitumi aventi grandi quantità di molecole non polari di elevato peso molecolare, manifestano un comportamento troppo fragile alle basse temperature. C'è da sottolineare che la concentrazione di legami polari può comunque aumentare dopo invecchiamento, come verrà dettagliato in seguito.

Al di fine di per poter condurre uno studio più accurato e mirato, si procede al frazionamento del bitume in gruppi molecolari omogenei, attraverso metodi che utilizzano come principi di base per la separazione la solubilità in diversi solventi, le differenze di peso molecolare o l'individuazione di particolari tipologie chimiche. I rapporti quantitativi tra le varie componenti vengono quindi determinati mediante questi metodi che consentono di dividere il bitume in pochi gruppi di molecole aventi proprietà simili e che possono essere inquadrati nella schematizzazione colloidale.

Essi possono essere classificati in tre principali categorie:

- ***Solventi selettivi***

- ***Tecniche cromatografiche di adsorbimento e desorbimento***

- ***Procedure di precipitazione chimica***

I metodi che utilizzano *solventi selettivi* prevedono il trattamento sequenziale del bitume con solventi a polarità crescente. Nonostante tali metodi evitino il contatto del bitume con supporti che lo potrebbero alterare, non sono frequentemente impiegati perché non consentono di isolare quelle frazioni non sufficientemente diverse tra loro. Al contrario, le *tecniche cromatografiche di adsorbimento e desorbimento* selettivo hanno invece avuto una notevole diffusione soprattutto nel campo della ricerca [6].

Il principio utilizzato, comune a questi metodi, si basa sulla separazione delle componenti maggiormente polari e meno solubili, gli *asfaltini*, mediante precipitazione in un solvente paraffinico non polare. La soluzione ottenuta viene poi introdotta in una colonna cromatografica nella quale le componenti vengono prima adsorbite da un supporto in allumina poi desorbite mediante l'utilizzo di solventi a maggior polarità consentendo così l'isolamento delle frazioni con polarità via via crescente. Le diverse tecniche possono essere contraddistinte a seconda del tipo di solvente utilizzato, a seconda del tipo di supporto poroso impiegato ed in base al metodo di cui ci si avvale per la quantizzazione di ciascuna frazione. I metodi di *precipitazione chimica* sono sostanzialmente ottenuti come variazione del metodo analitico sviluppato da *Rostler e Sternberg*. Una volta ottenuta la separazione degli asfaltini per precipitazione in n-pentano, la soluzione residua, composta da malteni, viene trattata con soluzioni a concentrazione crescente di acido solforico (H_2SO_4) quindi con fumi di acido solforico contenenti il 30% di SO_3 (anidride solforica). La procedura sopra descritta favorisce e consente la precipitazione permettendo quindi una valutazione quantitativa di altre tre classi molecolari, aventi reattività via via inferiori. Queste sono dette basi azotate, *prime acidaffine* e *seconde acidaffine*. Le restanti frazioni dei malteni che non reagiscono con i fumi di acido solforico vengono denominate *paraffine*. Il metodo più utilizzato è quello di Richardson che divide il bitume in quattro classi in base alla solubilità in determinati solventi:

- ***carboidi***, elementi insolubili in solfuro di carbonio (CS_2);
- ***carbeni***, elementi insolubili in tetracloruro di carbonio (CCl_4);
- ***asfaltini***, elementi insolubili in alcano bassobollente;
- ***malteni***, elementi solubili negli alcani bassobollenti che possono, a loro volta, essere ulteriormente suddivisi mediante l'utilizzo di procedimenti cromatografici di adsorbimento ed eluizione.

I *malteni* vengono prima fatti adsorbire su gel di silice quindi si procede alla fase di eluizione: eluendo rispettivamente con esano, toluolo, cloruro di metilene/metanolo si separano oli saturi, oli aromatici e resine [6].

1.4.2. Modello colloidale del bitume

Le particolari proprietà del bitume nei confronti delle sollecitazioni meccaniche hanno portato ad attribuire a questo una struttura colloidale, assimilabile ad una particolare miscela in cui una sostanza si trova in uno stato finemente disperso, intermedio tra la soluzione omogenea e, la dispersione eterogenea. Quanto detto fa sì che all'interno del bitume si crei una struttura in grado di rispondere in modo diverso alle deformazioni in funzione del carico e del tempo di applicazione della sollecitazione meccanica. Tale comportamento, opposto a quello tipico dei fluidi newtoniani, è riscontrabile solamente nei bitumi che contengono *asfaltene*; si ha quindi un'associazione diretta tra natura colloidale e presenza di asfaltene o meglio, presenza di nuclei asfaltenici circondati da componenti aromatici ad alto peso molecolare, le *resine*. Si può immaginare che ogni asfaltene sia al centro di una struttura, definita “*micella*”, la quale è circondata dalle resine (il cui carattere polare è proporzionale alla distanza dall'asfaltene); le resine interagiscono con gli oli aromatici che costituiscono il confine della struttura e possono interfacciarsi con gli oli saturi - fase non polare in cui si trova immersa la micella -. Se la quantità di resine è elevata, gli asfaltene sono totalmente solvatati o peptizzati, questo consente alle micelle di avere buona mobilità nel bitume conseguendo un comportamento di tipo liquido newtoniano alle alte temperature e di fluido molto viscoso (non elastico) alle basse temperature. Un bitume avente tali caratteristiche viene definito di tipo *sol* (figura 1.8). Nel caso opposto, in carenza di resine, gli asfaltene si aggregano tra loro fino a formare una rete continua dove le componenti più leggere si limitano a riempire i vuoti intermicellari. Si ha un comportamento di tipo fluido non newtoniano alle alte temperature e di un solido elastico alle basse temperature, tale bitume viene definito di tipo *gel* (figura 1.8) [5][6].

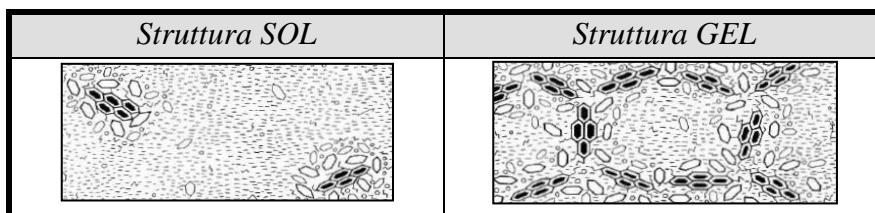


Figura 1.8 - Strutture tipo SOL e GEL

Nella pratica la maggior parte dei bitumi presentano caratteristiche intermedie tra queste due strutture che rappresentano i casi limite. Il comportamento del bitume, che sia viscoelastico, newtoniano o intermedio tra i due, è sì in funzione della temperatura, ma anche strettamente dipendente allo stato di aggregazione delle micelle, ovvero dal rapporto che intercorre tra asfalteni, resine, aromatici e saturi. La tabella 2 associa la specifica struttura alla costituzione del bitume. I bitumi a comportamento “intermedio” hanno elasticità e proprietà meccaniche migliori dei sol, mentre i bitumi di tipo gel presentano migliore resistenza meccanica ma peggiori proprietà elastiche.

<i>Struttura</i>	<i>Asfalteni %</i>	<i>Resine %</i>	<i>Malteni %</i>
<i>Gel</i>	<i>>25</i>	<i><24</i>	<i>>50</i>
<i>Sol</i>	<i><18</i>	<i>>36</i>	<i><48</i>
<i>Intermedio</i>	<i>Da 21 a 23</i>	<i>Da 30 a 34</i>	<i>Da 45 a 49</i>

Tabella 2 – Costituzione interna del bitume in rapporto alla struttura

Il carattere di un bitume dipende anche dalla presenza percentuale di oli saturi nella miscela in quanto questi sono in grado di far decrescere il potere solvente dei malteni nei confronti degli asfalteni. Come diretta conseguenza, alti contenuti di saturi possono portare ad una flocculazione degli asfalteni, trasformando così la struttura in un'altra, più somigliante a quella gel. Se gli asfalteni sono molto ramificati, la loro interazione con le resine è maggiore, e quindi risentono meno dell'effetto destabilizzante dei saturi. Dal punto di vista qualitativo le proprietà reologiche dei bitumi dipendono in un certo qual modo dal contenuto di asfalteni. È quindi possibile osservare che a temperatura costante la viscosità di un bitume tende ad aumentare col crescere della concentrazione di asfalteni.

Si può quindi affermare che alle basse ed intermedie temperature la reologia dei bitumi è fortemente influenzata dal *grado di associazione degli agglomerati asfaltenici* e dall'eventuale presenza di altre specie che favoriscono tali associazioni nel sistema. Si assume poi che nella miscela, a parità di contenuto di asfalteni, aumentando la presenza percentuale di aromatici e mantenendo costante il rapporto saturi/resine si ottengano effetti trascurabili sulla reologia e minima riduzione della deformabilità[5][6].

Al contrario mantenendo costante il rapporto resine/aromatici e aumentando i saturi il bitume diventa più “morbido”. In generale si assume che l’aumento del contenuto di resine porti a un incremento della durezza del bitume, in altre parole aumento della viscosità, riduzione della penetrazione e della deformabilità a taglio. A livello macroscopico il comportamento del bitume è determinato dalla compatibilità e dalle interazioni tra le diverse componenti nella miscela. Allo scopo di semplificare il problema, si è giunti alla definizione di diversi parametri sintetici, direttamente correlati al comportamento reologico. Tra questi vediamo:

- **Indice di instabilità colloidale I_c** , proposto da Gaestel e definito come:

$$I_c = \frac{As + Sa}{Ar + Re} \quad \text{Equazione (1.1)}$$

- **Rapporto di compatibilità R_c** espresso dalla formula:

$$R_c = \frac{\text{Basi azotate}}{\text{Paraffine}} \quad (1.2)$$

Al numeratore dell’equazione 1.1 compare la percentuale di quell’insieme di molecole che danno corpo al bitume (asfalteni) e degli agenti flocculanti (oli saturi), mentre al denominatore viene riportata la somma delle percentuali di solventi (oli aromatici) e degli agenti peptizzanti (resine): al crescere di tale rapporto viene così seguita la transizione da un sistema disperso di tipo sol a uno flocculato di tipo gel. Nell’equazione 1.2 vengono invece relazionate le componenti più reattive con quelle meno reattive: in genere vengono considerati accettabili valori superiori a 0,5 [6].

1.5. *Invecchiamento del bitume*

Con il termine invecchiamento o ageing si identifica il processo di deterioramento del bitume causato dai processi di ossidazione e dalla perdita dei componenti volatili. Tale alterazione avviene nel tempo e causa un cambiamento delle proprietà chimiche, fisiche, colloidali e reologiche del bitume stesso incidendo sulla vita utile della pavimentazione stradale poiché tale fenomeno tende a rendere il legante più fragile e quindi il conglomerato più soggetto alla fessurazione. I problemi di durabilità e di deterioramento sono quindi dipendenti dalla suscettibilità del bitume all'invecchiamento sia reversibile che irreversibile, il primo è di natura fisica, il secondo di natura chimica. L'invecchiamento fisico del bitume dipende dal cambiamento di struttura durante il raffreddamento, dalla perdita di sostanze volatili, dall'assorbimento selettivo da parte degli aggregati lapidei e dall'azione dell'acqua. La variazione della struttura del bitume causa una modifica delle caratteristiche meccaniche e comporta una perdita di adesività e un incremento di rigidità assumendo un comportamento sempre più fragile. L'invecchiamento chimico è la causa immediata di deterioramento del bitume, provocato da alterazioni di natura chimica della composizione del bitume stesso. I cambiamenti chimici sono provocati dall'ossidazione, dovute alla temperatura ed alla luce che fungono da catalizzatori delle reazioni. L'ossidazione dei bitumi comporta la formazione di elementi più polari dei loro precursori, che tendono ad associarsi per mezzo di legami ad idrogeno o altre interazioni. I gruppi funzionali presenti come conseguenza dell'ossidazione sono rappresentati in figura 1.9, e sono [7]:

- ***solfossidi***, concentrati nella frazione delle basi deboli (figura 1.9a),
- ***chetoni***, concentrati nella frazione delle basi deboli (figura 1.9b),
- ***anidridi***, anche dette anidridi di acido carbossilico (figura 1.9c).

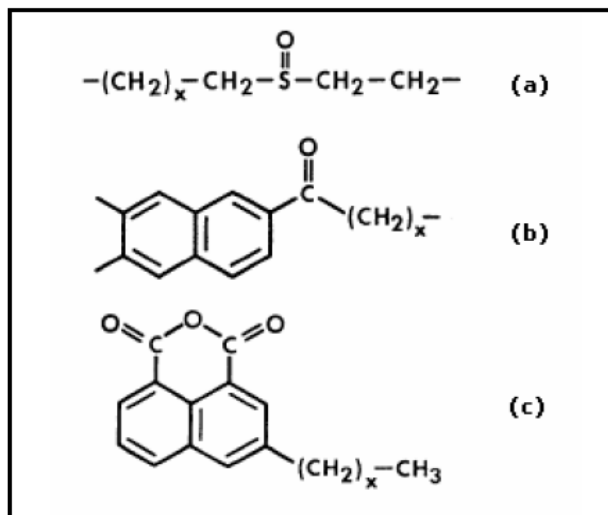


Figura 1.9 – Gruppi funzionali derivanti da fenomeni di ossidazione

La viscosità del bitume (figura 1.10), durante questi processi, aumenta in modo considerevole perché i gruppi polari contenenti ossigeno e formati durante l'ossidazione tendono ad unirsi in molecole di peso maggiore. L'invecchiamento del bitume è di due tipi ed avviene in istanti diversi:

- **Invecchiamento primario o di breve termine:** nella fase di produzione e messa in opera dei conglomerati bituminosi.

- **Invecchiamento secondario o di lungo termine:** durante l'esercizio della pavimentazione.

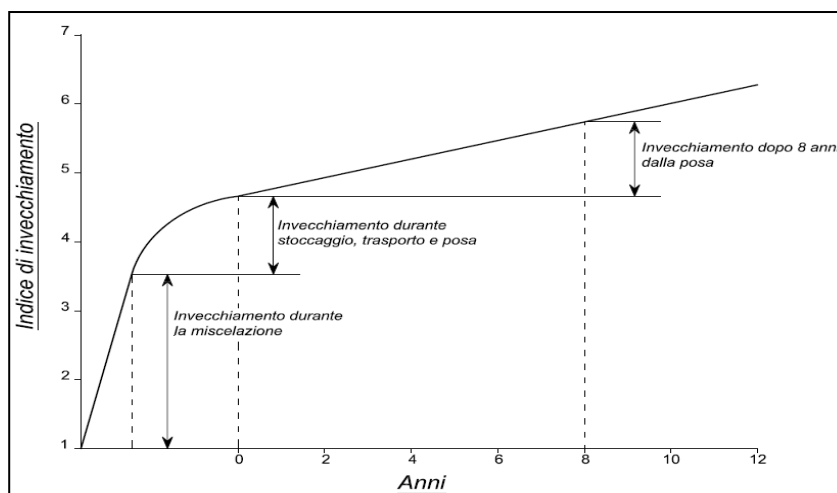


Figura 1.10 - Processo di ageing valutato in termini di incremento della viscosità

Sperimentalmente si osserva che l'effetto principale termina con la fase primaria, in seguito all'accelerazione dei fenomeni di ossidazione dovuti alle elevate temperature richieste per la miscelazione del bitume ed aggregati lapidei in impianto. Oltre che con riferimento alle proprietà meccaniche, è possibile definire gli effetti dell'invecchiamento sulla base di variazioni che avvengono nella costituzione chimica. Come tendenza generale si osserva una crescita percentuale della frazione asfaltenica (figura 1.11). Si può inoltre osservare che durante l'invecchiamento primario si verificano variazioni significative delle singole frazioni [6].

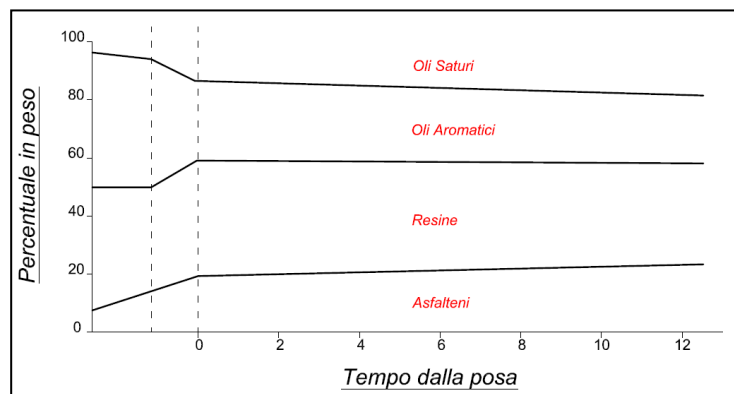


Figura 1.11 - Variazione delle frazioni durante i processi di invecchiamento

1.5.1. Invecchiamento Primario

I cambiamenti di composizione chimica che si osservano alle alte temperature sono dovuti principalmente al processo di ossidazione. Infatti la permanenza del bitume in stoccaggio, anche per lunghi periodi, non genera cambiamenti importanti sulla consistenza del legante, questo perché l'accesso di ossigeno ai silos è limitato. Al contrario per quanto riguarda il conglomerato, all'interno del quale il bitume è presente come film sottile, si vede esposto all'effetto indurente dovuto all'azione combinata di elevate temperature ed effetti dovuti al contatto, quindi reazione, con l'ossigeno atmosferico. Si riscontrano così cambiamenti chimici che si traducono presto in evidenti mutamenti fisici che definiscono l'invecchiamento primario. I cambiamenti nella composizione chimica determinano un aumento della dimensione media delle molecole

presenti (con incremento del peso molecolare) accompagnato da un indurimento del bitume. Questo effetto risulta essere il più gravoso perché la miscela, dopo essere stata compattata, è soggetta ad una riduzione percentuale del numero di vuoti (conglomerati chiusi); questo limita l'accesso all'ossigeno atmosferico rendendo più difficoltoso il contatto con l'ossigeno quindi la reazione di ossidazione [6][12].

1.5.2. Invecchiamento in laboratorio

Allo scopo di poter studiare gli effetti dell'invecchiamento in laboratorio, si è cercato di mettere a punto procedure che simulino al meglio l'invecchiamento che si riscontrerebbe in situazione "reale". Due tra questi metodi sono:

- *Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT)*

- *Pressure Ageing Vessel (PAV)*

1.5.2.1. Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT)

Il bitume, come molte sostanze organiche, risente della presenza di ossigeno, delle radiazioni ultraviolette e dei diversi trattamenti termici a cui viene sottoposto a partire dalle sue condizioni di stoccaggio, dalle modalità di preparazione, posa in opera dei conglomerati ed infine dalle condizioni in esercizio della pavimentazione di cui è parte. Tutti questi fattori concorrono a causare un indurimento del materiale cui corrisponde una diminuzione delle caratteristiche meccaniche. Al fine di comprendere la genesi dell'indurimento del bitume a livello chimico, occorre analizzare i doppi legami che l'ossigeno forma con i siti reattivi, creando gruppi carbonilici RCOH o carbossilici RCOOH, che a loro volta reagiscono associando tra loro le molecole per formare strutture più complesse. Quindi per effetto dell'ossidazione il bitume passa da una configurazione *sol* ad una configurazione *gel* irreversibile. Essendo l'elevata temperatura determinante per la velocità della reazione di ossidazione, è proprio durante le fasi di miscelazione e posa in opera del conglomerato che si verifica il maggior invecchiamento del bitume [6][12].

La prova Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT) ha due scopi:

- *Produrre campioni di bitume invecchiato da poter sottoporre a test di rilevazione delle proprietà fisiche e reologiche;*
- *Determinare la quantità di oli leggeri volatilizzati durante il processo di invecchiamento (aging);*

Si definiscono di seguito i parametri con cui viene misurata la suscettibilità del bitume all'invecchiamento:

- *Rapporto delle viscosità dinamiche a 60°C (aging index):*

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} \quad (1.3)$$

con:

η_2 = viscosità del legante dopo prova RTFOT;

η_1 = viscosità del legante vergine.

- *Variazione di massa, in percentuale:*

$$100 \cdot \frac{(M_2 - M_1)}{(M_1 - M_0)} \quad (1.4)$$

Con:

M_0 = Massa contenitore di vetro

M_1 = Massa contenitore di vetro + bitume vergine

M_2 = Massa contenitore di vetro + bitume dopo RTFOT

- *Percentuale del valore di penetrazione residua a 25°C:*

$$100 \cdot \frac{P_2}{P_1} \quad (1.5)$$

con:

P_2 = valore di penetrazione dopo prova RTFOT;

P_1 = valore di penetrazione del legante vergine.

- **Innalzamento del punto di rammollimento:**

$$T_2 - T_1 \quad (1.6)$$

Con:

T_2 = Temperatura punto di rammollimento dopo RTFOT;

T_1 = Temperatura punto di rammollimento del legante vergine.

Valori molto elevati di viscosità dopo la prova di invecchiamento sono talvolta dovuti all'evaporazione delle frazioni leggere durante il test. Un'elevata perdita in peso corrisponde ad un indurimento del bitume dovuto sia al riscaldamento, sia all'evaporazione di frazioni leggere sia all'effetto dell'ossidazione. Attribuire quindi un'elevata suscettibilità all'ossidazione ad un bitume che mostra un elevato ageing index e consistente perdita in peso, non è corretto. I risultati di un test RTFOT senza i valori della perdita in peso non sono da considerarsi completi e quindi non correttamente interpretabili [6][12].

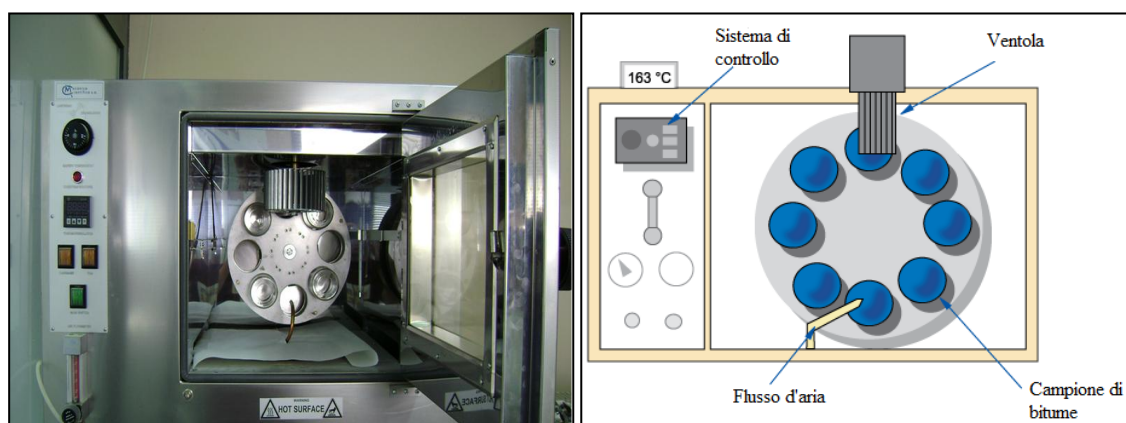


Figura 1.12 – Apparecchiatura di prova e schema di funzionamento prova RTFOT

1.5.2.2. Pressure Ageing Vessel (PAV)

Tramite il Pressure Ageing Vessel test, si vuole simulare l'invecchiamento che il legante subisce nei primi 5-10 anni di vita della pavimentazione, ovvero l'invecchiamento a lungo termine (vita utile). Il bitume viene prima sottoposto a invecchiamento RTFOT, poi colato nei relativi piatti metallici porta campione ($50 \pm 0,5$ g) (figura 1.13). Successivamente attraverso un raccoglitore vengono immessi nella camera principale e sottoposti ad una pressione di 2100 ± 100 KPa per 20 ore ad una temperatura di 90, 100 o 110°C , in funzione della massima temperatura di progetto della pavimentazione (UNI EN 14769) (figura 1.14) [6].

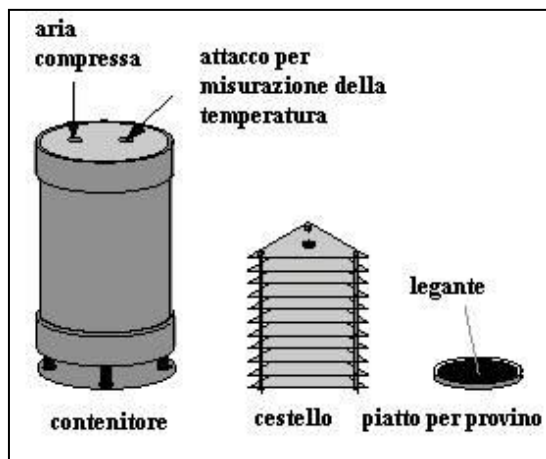


Figura 1.13 – Componenti PAV



Figura 1.14– Apparecchiatura PAV

Capitolo 2

LA REOLOGIA DEL BITUME



Capitolo 2 - **LA REOLOGIA DEL BITUME**

2.1. **Introduzione**

‘Vediamo il vino traversare il filtro in un istante, mentre il pigro olio non passa che lentamente, perché è formato da elementi più grandi o più uncinati e tra loro intricati, che non possono separarsi abbastanza rapidamente per scorrere a uno a uno e separatamente per ciascuno dei fori che incontrano’; questo è quanto scriveva il naturalista latino *Tito Lucrezio Caro* nel *‘De rerum natura’* I secolo a.c., riferendosi al comportamento viscoso di alcuni fluidi per i quali era evidente una maggiore interazione particellare rispetto all’acqua.

Tuttavia la reologia nella sua definizione più rigorosa nasce agli inizi del ventesimo secolo, precisamente nel 1929, quando fu dato il nome alla scienza antica che si era occupata nel corso dei secoli (*Eraclito, Hook, Newton*) di studiare la deformazione ed il flusso della materia. Il nome reologia fu proposto da *J.R. Crawford* e scelto dal comitato, composto da nomi illustri tra cui *E.C. Bingham, W.H. Herschel, S.E. Sheppard, W. Ostwald, M. Reiner* e molti altri, ricordati oggi come i fondatori della moderna reologia. Fu lo stesso *Bingham* a definire la reologia come *‘la scienza che studia la deformazione e il flusso di un materiale’*, descrivendo il comportamento meccanico di materiali che non obbedivano alle classiche leggi della viscosità e dell’elasticità introdotte da *Newton* e *Hooke* nel diciottesimo secolo. Tale scienza si è fortemente sviluppata in tempi brevi e si è rapidamente diffusa a livello mondiale, trovando impiego principalmente nei settori industriali grazie ad un’ampia varietà di materiali sintetici nati dal ramo petrolchimico.

Il bitume utilizzato per la pavimentazione stradale, grazie alle sue caratteristiche, rientra nell’ambito di studio di questi materiali, per la sua caratterizzazione reologica sono quindi state messe a punto una serie di procedure di prova grazie alle quali è possibile ottenere una miscela adatta alla stesa ed allo stesso tempo in grado di resistere alle sollecitazioni del traffico stradale [4].

2.2. *Elementi di teoria della viscoelasticità*

La teoria della viscoelasticità lineare costituisce il fondamento necessario per la comprensione del comportamento reologico dei materiali bituminosi. Si definisce viscoelastico un qualunque corpo che presenta proprietà intermedie tra quelle di un solido e di un fluido. L'interazione delle due fasi, la solida-elastica e la liquidaviscosa, fa sì che vi sia una dissipazione di energia interna e quindi una deviazione della risposta tensione-deformazione rispetto ad uno stato perfettamente elastico. Infatti una risposta perfettamente elastica esigerebbe che l'energia potenziale acquisita nel corso della deformazione venisse restituita totalmente in modo da rispettare la perfetta reversibilità della trasformazione dal punto di vista termodinamico. La maggiore o minore influenza della matrice solida su quella liquida determina un'infinita varietà di risposte viscoelastiche, i cui limiti estremi sono rappresentati dagli stati ideali corrispondenti al solido puramente elastico e al fluido perfettamente viscoso. Nel caso dei leganti bituminosi queste situazioni limite possono essere raggiunte variando la temperatura o il tempo di carico.

Nel seguito, dopo aver chiarito le nozioni base inerenti elasticità e viscosità, verranno illustrate le principali relazioni viscoelastiche, di cui si fa ampio uso nelle analisi reologiche dei materiali. È importante precisare che per poter istituire leggi rappresentative di fenomeni in modo semplice ed espressivo, è indispensabile identificare il materiale reale con un modello di corpo continuo, omogeneo ed isotropo. In realtà tutti i materiali, ed in particolar modo i sistemi polifase come i bitumi, sono composti da un grandissimo numero di elementi discreti, le singole molecole, e le loro proprietà complessive costituiscono la media del comportamento di gruppi di elementi. L'aggregazione delle varie particelle dà luogo ad una specifica tipologia di gruppo dalla quale il gruppo stesso viene caratterizzato, e nei riguardi della risposta complessiva assumono una maggiore importanza le leggi costitutive di legame tra le singole particelle piuttosto delle proprietà intrinseche alle particelle stesse. Appare chiaro come l'influenza dei singoli elementi costituenti il gruppo sulle proprietà meccaniche del gruppo stesso tenderà a diminuire col crescere del numero degli elementi lasciando sempre più importanza all'aspetto costitutivo e realizzando una situazione sempre più prossima all'ipotesi di continuità del mezzo [4].

2.2.1. *Solido elastico*

Per corpo perfettamente elastico si intende un corpo che, per effetto di una forza, si deforma e al cessare della sollecitazione riassume la forma iniziale. A livello microscopico la deformazione elastica è una distorsione coordinata e reversibile dei vari atomi che costituiscono il materiale. Se prendiamo in considerazione un provino di dimensioni l (altezza) e d (diametro) e lo sottoponiamo ad una forza verticale si osserva sperimentalmente che l'accorciamento relativo, o deformazione, è pari a:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{N}{S} \cdot \frac{1}{E} \quad (2.1)$$

con:

E = modulo elastico di Young [N/mm^2];

Δl = accorciamento verticale;

N = forza verticale;

S = superficie del provino.

Nel caso in cui E sia indipendente dal livello di deformazione sperimentato dal provino, esiste proporzionalità diretta tra tensione (N/S) e deformazione unitaria ($\Delta l/l$) e si parla di elasticità lineare e la (2.1) prende il nome di legge di Hooke.

Contestualmente alla deformazione verticale si ha una deformazione radiale pari a:

$$\frac{\Delta d}{d} = \mu \cdot \frac{\Delta l}{l} \quad (2.2)$$

con:

μ : coefficiente di Poisson;

Δd : variazione del diametro;

d : diametro.

Nei corpi elastici il lavoro speso nel processo deformativo viene totalmente recuperato quando la sollecitazione viene rimossa e si ritorna nelle iniziali condizioni indeformate [4].

2.2.2. *Fluido viscoso*

Si definisce fluido viscoso un processo di deformazione nel quale l'energia meccanica applicata a un materiale è tutta o in parte dissipata in maniera irreversibile sotto forma di calore; quando l'energia meccanica è completamente trasformata in calore si parla di flusso puramente viscoso. La grandezza che caratterizza il flusso viscoso è la viscosità, che può essere definita come la resistenza allo scorrimento opposta dal materiale sotto l'azione dello sforzo. Il comportamento viscoso si ritiene sia originato da un moto laminare degli elementi componenti il mezzo, detto flusso, che può assumere genericamente quattro diverse configurazioni che vengono qui di seguito sintetizzate [4]:

-flusso tra due piani paralleli, avviene tra due piani uno fisso ed uno in movimento. Lo spessore delle due piastre non è influente sul moto ed il flusso che si genera è per piani paralleli alle due superfici in movimento (figura 2.1) [4];

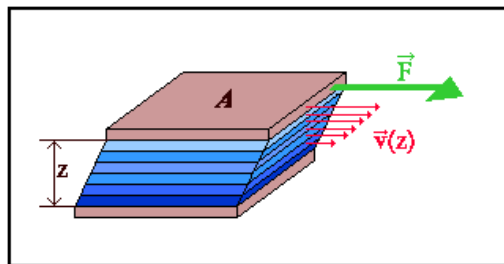


Figura 2.1 – Flusso viscoso tra due piano posti a distanza Z

-flusso rotazionale tra cilindri coassiali, avviene per un fluido contenuto nell'intercapedine formata da due cilindri coassiali. Uno dei due cilindri è fisso e l'altro ruota trascinando con se in moto relativo strati successivi di fluido (figura 2.2) [4];

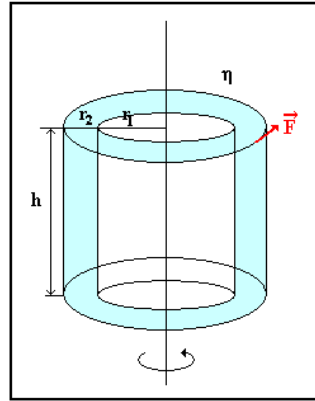


Figura 2.2 – Flusso rotazionale tra cilindri coassiale

-**flusso capillare**, si realizza nel fluido che scorre in un tubo o in un elemento sottile, soggetto a una differenza di pressione tra l'ingresso e l'uscita; nel moto capillare il profilo delle velocità assume un andamento parabolico [4];

-**flusso tra una piastra ed un cono**, in questo caso la piastra costituisce l'elemento fisso mentre il cono ruota. Il fluido presente tra i due elementi assume un moto di tipo circolare che avviene su strati paralleli [4].

Il concetto di flusso viscoso e viscosità sono legati dalla legge di Newton:

$$\eta = \frac{\tau}{\frac{d\gamma}{dt}} \quad (2.3)$$

dove:

τ = sforzo di scorrimento (shear stress);

$d\gamma/dt$ = gradiente di velocità di scorrimento (shear rate);

η = viscosità dinamica [Pa·s].

Se η è costante, il fluido è detto newtoniano e la viscosità varia solamente al variare della temperatura. Oltre alla viscosità dinamica esiste la viscosità cinematica ν ; essa viene misurata per mezzo di strumenti particolari detti viscosimetri capillari ed è definita dimensionalmente in base a grandezze cinematiche quali la lunghezza ed il tempo, al contrario della viscosità dinamica per la quale occorre valutare anche l'intensità della forza che la determina. La relazione che lega viscosità cinematica e dinamica è la seguente:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (2.4)$$

dove:

ν : viscosità cinematica [mm²/s];

η : viscosità dinamica;

ρ : densità.

Per un fluido newtoniano il diagramma dello sforzo tangenziale applicato in funzione del gradiente di velocità di scorrimento è rappresentato da una retta, il cui coefficiente angolare definisce proprio la viscosità (figura 2.3) [4].

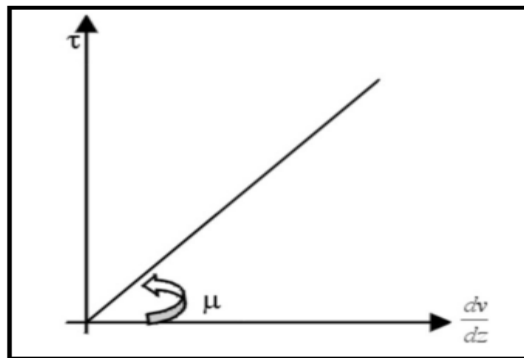


Figura 2.3 – Curva di flusso per un fluido newtoniano

Quei fluidi per i quali non vale la legge di proporzionalità tra tensione e gradiente di deformazione sono genericamente detti non-newtoniani; per tali materiali la viscosità non dipende unicamente dalla temperatura ma è anche funzione della velocità di scorrimento.

In questi casi si parla di viscosità apparente η_{app} e la legge di Newton diventa:

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma} \quad (2.5)$$

Come mostrato nella figura 2.4, la non linearità di comportamento si può manifestare in molteplici forme, a seconda della legge di variazione $\eta = f(d\gamma/dt)$. Nel seguito si fornisce una breve descrizione delle principali caratteristiche dei fluidi non-newtoniani.

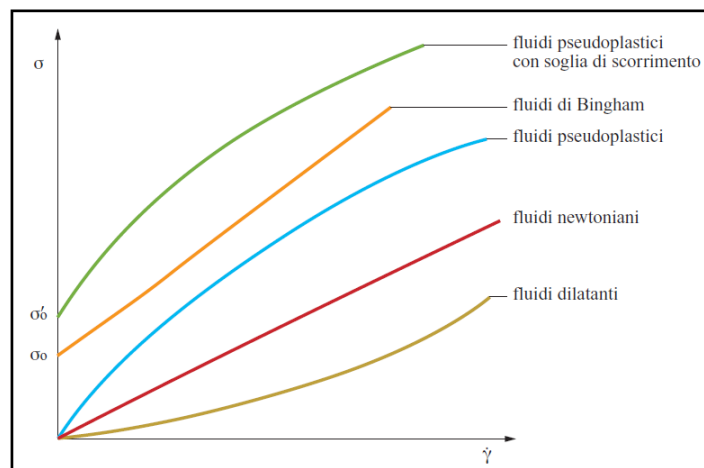


Figura 2.4 – Curve di flusso nei casi di fluidi non-newtoniani

2.2.2.1. Fluidi pseudoplastici (*shear thinning*)

Sono detti pseudoplastici quei fluidi la cui viscosità diminuisce all'aumentare della velocità di scorrimento. Si tratta tipicamente di sistemi eterofasici come emulsioni, sospensioni e dispersioni oppure di sistemi polimerici fusi o in soluzione. La diminuzione di viscosità di questi fluidi può essere spiegata sulla base di modifiche strutturali che hanno luogo per effetto del flusso. Nel caso dei sistemi eterogenei si considera che, in stato di quiete, esistano delle aggregazioni reversibili tra le particelle disperse che portano ad un aumento di volume dei corpi dispersi. Le eterogeneità interferiscono con il flusso del liquido e conferiscono elevata viscosità. Con l'aumentare della velocità di scorrimento si giunge ad una soglia oltre alla quale gli aggregati si sfaldano per l'effetto meccanico del flusso. La disaggregazione aumenta con l'intensificarsi della velocità di flusso, facendo diminuire la viscosità, fino al limite di ottenere una sospensione che contiene disperse le singole particelle. Da questo punto in poi la viscosità non varia più con l'aumentare della velocità di scorrimento ed il liquido torna ad avere un comportamento Newtoniano. Un modello analogo spiega il comportamento pseudoplastico dei polimeri e delle loro soluzioni. Le lunghe catene polimeriche in stato di quiete generano grovigli molecolari che si oppongono allo scorrimento del liquido e conferiscono quindi elevata viscosità. All'aumentare della velocità di scorrimento le singole macromolecole tendono ad orientarsi lungo la direzione del moto e, superata una certa velocità di scorrimento, riducono l'entità dei grovigli molecolari e tendono a

separarsi l'una dall'altra. La viscosità del sistema continua a ridursi fino al punto in cui le molecole si orientano parallele le une alle altre riducendo al massimo l'interazione fisica. Da questo punto in poi, aumentando ancora la velocità di flusso, non si hanno più significative variazioni di viscosità. L'andamento della viscosità apparente dei fluidi pseudoplastici è quello rappresentato nella figura 2.4, dove si vede che a basse e ad alte velocità di flusso il fluido tende ad avere un comportamento Newtoniano. Il plateau ad alti valori di gradiente è osservato sperimentalmente nel caso di soluzioni polimeriche e raramente nel caso dei polimeri fusi; le velocità di scorrimento richieste per avere orientamento delle catene nel caso dei polimeri fusi sono talmente elevate che a queste velocità le catene sarebbero sottoposte a sforzi superiori alla resistenza dei legami chimici e darebbero degradazione del polimero per rottura dei legami stessi [4].

2.2.2.2. Fluidi dilatanti (*shear thickening*)

Si tratta di fluidi la cui viscosità aumenta al crescere del gradiente di scorrimento. Il comportamento dilatante è tipico delle sospensioni di solidi in liquidi quando la concentrazione di solido è molto alta. Il fenomeno viene interpretato considerando che aumentando la velocità di scorrimento il liquido non riesce più a bagnare tutta la superficie delle particelle e di conseguenza aumenta l'attrito tra di esse ed aumenta la viscosità. Nel caso dei polimeri allo stato fuso il comportamento dilatante può essere conseguenza della cristallizzazione in condizioni di flusso indotta dall'orientamento molecolare. Il fenomeno non è molto diffuso e, poiché non è tecnologicamente favorevole, in genere si cerca di modificare la composizione della sospensione o la temperatura del processo in modo da eliminarlo [4].

2.2.2.3. Fluidi visco-plastici

Si definiscono plastici quei fluidi che presentano una soglia di sforzo minimo per lo scorrimento (yield point). I liquidi con questa caratteristica sono al confine tra i solidi ed i liquidi e si possono considerare un caso limite dei fluidi tissotropici, cioè il caso in cui il gel occupa l'intero volume del fluido. Si tratta di dispersioni che, in quiete, sono costituite da un reticolo tridimensionale di particelle disperse nel liquido matrice e

collegate tra loro da forze attrattive inter-particellari di tipo polare cosicché la mobilità relativa è impedita e la viscosità risulta così elevata da far comportare il sistema come se fosse solido. Se gli sforzi applicati al sistema superano le forze di legame interparticellare allora le particelle possono muoversi una rispetto all'altra ed il sistema assume il comportamento di un liquido. Per questi fluidi la curva di flusso non inizia a sforzo zero ma in corrispondenza di un valore τ_0 . Se, raggiunta la soglia di flusso, il rapporto tra la tensione di taglio e il gradiente è costante, l'equazione costitutiva può essere scritta come segue [4]:

$$\tau = \tau_0 + \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (2.6)$$

altrimenti:

$$\tau = \tau_0 + \eta \left(\frac{d\gamma}{dt} \right) \frac{d\gamma}{dt} \quad (2.7)$$

2.2.2.4. *Fluidi tissotropici*

La tissotropia è un fenomeno di tempo-dipendenza oggetto di studi fin dagli anni '20. Esso consiste nel continuo evolvere di stadi di equilibrio termodinamico provvisori; si manifesta, oltre che in materiali viscoelastici come il bitume, anche in liquidi semplici ma, in quel caso, il tempo necessario per raggiungere l'equilibrio è generalmente trascurabile se paragonato ai tempi di osservazione. A differenza dei fenomeni di invecchiamento, che sono il risultato di reazioni chimiche, questo effetto è reversibile e la configurazione iniziale può essere ripristinata con un'opportuna storia deformativa. Un elemento che, per via di un'azione esterna abbandona il minimo di potenziale, necessita di un arco temporale per raggiungere nuovamente una situazione di equilibrio con gli elementi attigui. Si assisterà, quindi, ad una progressiva diminuzione del minimo di potenziale, risultante da un lento riarrangiamento della configurazione molecolare, sotto la duplice azione dell'agitazione termica e delle forze di legame. L'effetto di questi fenomeni è osservabile sulla viscosità apparente, che segue un'evoluzione dipendente dai continui processi di ristrutturazione e destrutturazione. Il modo più semplice per tenere conto della tissotropia [4] è introdurre una dipendenza tra lo sforzo di taglio e un generico parametro λ associato alla configurazione dei legami instaurati e rappresentante

il minimo di potenziale. Genericamente, indicando con τ lo sforzo di taglio e con γ la deformazione possiamo definire l'equazione costitutiva della tissootropia come segue:

$$\tau = g(\gamma) + h\left(\frac{d\gamma}{dt}\right) \quad (2.8)$$

dove g e h , che più specificatamente in un solido viscoelastico possono essere sostituite rispettivamente dal modulo di elasticità tangenziale e dalla viscosità, crescono entrambe all'incrementarsi del parametro λ . Un tipico approccio alla descrizione dell'evoluzione del parametro consiste nel valutare il suo gradiente nel tempo per mezzo di una funzione k^* .

$$\frac{d\lambda}{dt} = k^*\left(\lambda, \frac{d\gamma}{dt}\right) \quad (2.9)$$

Il comportamento reologico una volta raggiunto lo stato di equilibrio è ottenuto ponendo:

$$\frac{d\lambda}{dt} = 0 \quad (2.10)$$

Sono presenti diverse forme del parametro k^* , la più semplice e comune è basata sull'assunzione che la variazione del parametro λ nel tempo sia il risultato di due effetti antagonisti: uno strutturante, che tende a far tornare il sistema alla sua condizione di equilibrio, l'altro destrutturante come risultato degli effetti di flusso [4].

2.3. Modelli meccanici viscoelastici

Sia per i materiali elastici ideali (solido di Hooke) che per i fluidi viscosi ideali (fluido di Newton) valgono relazioni lineari fra lo sforzo e la deformazione o tra lo sforzo e la velocità di deformazione: i coefficienti di proporzionalità (moduli e viscosità) sono, cioè, indipendenti dalle condizioni di sollecitazione. Quando questo concetto vale anche per i materiali viscoelastici, cioè per quei materiali che manifestano contemporaneamente la natura di solidi elastici e di liquidi viscosi, si può parlare di viscoelasticità lineare. Il comportamento meccanico di un corpo viscoelastico può essere rappresentato mediante modelli, detti analogici, composti da elementi a comportamento meccanico semplice, quali molle, pattini e smorzatori. Ogni comportamento reale può essere descritto tramite un particolare modello, ottenuto combinando gli elementi base. I modelli più noti sono quelli di Maxwell e quello di Kelvin-Voigt, che descrivono, classicamente, i due fenomeni della elasticità ritardata e dello scorrimento viscoso. In generale questi due aspetti sono contemporaneamente presenti nei bitumi, per cui il comportamento completo viscoelastico si può ottenere per sovrapposizione degli effetti [4].

2.3.1. Modello di Hooke

Il modello di Hooke, è costituito da una molla, descrive il comportamento di un elemento perfettamente elastico, ossia capace di raggiungere istantaneamente la configurazione deformata sotto l'azione del carico e la capacità di riprendere istantaneamente la configurazione non deformata dopo la cessazione dell'azione sollecitante (figura 2.5).

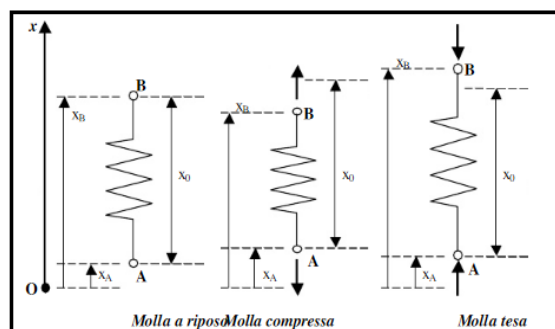


Figura 2.5 – Configurazioni deformate nel modello elastico di Hooke

In termini energetici l'area isteretica è nulla. La caratterizzazione del materiale può essere fatta per mezzo di due parametri: il modulo di elasticità o di Young (E) ed il coefficiente di Poisson (ν). Nel caso di materiali omogenei ed isotropi, proprietà alla base della teoria dell'elasticità, la legge di Hooke nelle tre direzioni cardinali x,y,z assume la formulazione che segue:

$$\begin{aligned}\varepsilon_x &= \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)] \\ \varepsilon_y &= \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)] \\ \varepsilon_z &= \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)] \\ \gamma_{xy} &= \frac{\tau_{xy}}{G} \\ \gamma_{yz} &= \frac{\tau_{yz}}{G} \\ \gamma_{zx} &= \frac{\tau_{zx}}{G}\end{aligned}\tag{2.11}$$

Dove G è il modulo di elasticità tangenziale, che può essere espresso in funzione delle due costanti indipendenti nel modo seguente:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}\tag{2.12}$$

Nel caso di sollecitazione armonica, il modello di Hooke può essere rappresentato da una molla collegata ad una manovella, che è trascinata da un elemento in rotazione con velocità angolare ω . Conoscendo l'equazione della deformazione imposta si ricava l'andamento della tensione

$$\begin{aligned}\gamma &= \gamma_0 \text{sen}(\omega \cdot t) \\ \frac{\tau}{\gamma} &= G\end{aligned}\tag{2.13}$$

$$\gamma = G \cdot \gamma_0 \text{sen}(\omega \cdot t)$$

La molla dà una risposta in deformazione perfettamente in fase con la sollecitazione, ovvero l'angolo di fase tra tensione e deformazione è $\delta = 0^\circ$ [4].

2.3.2. Modello di viscosità lineare (smorzatore viscoso di Newton)

In un corpo viscoso ideale la deformazione è direttamente proporzionale al tempo di applicazione della tensione secondo un coefficiente η , detto di viscosità dinamica. Se la tensione viene rimossa la deformazione sperimentata non sarà restituita, ovvero l'energia spesa nel processo deformativo viene completamente dissipata. Lo smorzatore viscoso (figura 2.6) obbedisce alla legge di Newton:

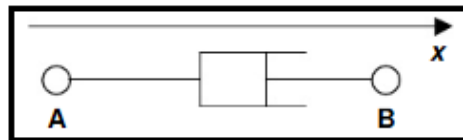


Figura 2.6 – Smorzatore viscoso di Newton

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \tag{2.14}$$

$$\sigma = \lambda \cdot \dot{\epsilon}$$

con:

η : viscosità dinamica;

λ : viscosità elongazionale.

Nel caso di prova in regime oscillatorio la schematizzazione può essere fatta, come illustrato in figura 3.4, per mezzo di uno smorzatore collegato ad una manovella, che è trascinato da un elemento in rotazione con velocità angolare ω . L'equazione della tensione può esser ricavata da quella della deformazione:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega \cdot t)$$

$$\frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \eta$$

(2.15)

$$\dot{\gamma} = \omega \cdot \gamma_0 \cos(\omega \cdot t)$$

$$\tau = \eta \cdot \omega \cdot \gamma_0 \cos(\omega \cdot t)$$

Si dimostra così che lo smorzatore dà una risposta in deformazione in quadratura di fase con la sollecitazione, ossia vi è un angolo di fase $\delta = 90^\circ$ [4].

2.3.3. Modello viscoelastico lineare di Maxwell

È il più semplice modello viscoelastico, costituito dalla combinazione in serie di una molla di rigidità G e da un ammortizzatore contenente un fluido ideale di viscosità η (figura 2.7). Come già specificato in precedenza, il modello di Maxwell descrive il comportamento di un liquido viscoelastico. La velocità di deformazione del sistema è data dalla somma delle velocità di deformazione della molla e del dissipatore:

$$\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{tot} = \left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{molla} + \left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{dissipatore} \quad (2.16)$$

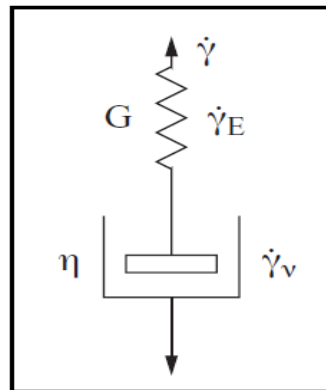


Figura 2.7 – Modello viscoelastico lineare di Maxwell

Dalle leggi di Hooke e Newton derivano le seguenti:

$$\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{molla} = \frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt} \quad (2.17)$$

$$\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{dissipatore} = \frac{\tau}{\eta}$$

da cui l'equazione differenziale che regola il modello:

$$\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_{tot} = \frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta} \quad (2.18)$$

Il rapporto fra la viscosità η dello smorzatore e la rigidità G della molla è definito tempo di rilassamento $\tilde{\lambda}$. Per comprendere il significato di questa nuova grandezza si immagini di condurre il seguente esperimento: si applichi uno sforzo τ_0 al tempo $t = 0$ e si mantenga costante la deformazione γ che si realizza istantaneamente; si misura quindi il decadimento dello sforzo nel tempo. Poiché $d\gamma/dt = 0$ per $t > 0$, si ottiene:

$$\frac{\tau(t)}{\tau_0} = e^{-(t/\lambda)} \quad (2.19)$$

La (2.18) mostra che lo sforzo si annulla in un tempo sufficientemente lungo, al termine del quale deformazione imposta permane in modo irreversibile. Inoltre, se la deformazione è mantenuta costante, in base alla legge di Hooke si ha:

$$\frac{\tau(t)}{\tau_0} = \frac{G(t)}{G} \quad (2.20)$$

dove G è la costante elastica della molla e $G(t)$ è il modulo del sistema deformato, detto modulo di rilassamento. Si può pertanto scrivere:

$$\frac{G(t)}{G} = e^{-(t/\lambda)} \quad (2.21)$$

Se applichiamo, invece, al modello di Maxwell una forza τ_0 al tempo $t = 0$ si ottiene una deformazione istantanea $\gamma_0 = \tau_0/G$ dovuta all'allungamento dell'elemento di Hooke; mantenendo costante nel tempo τ_0 , all'allungamento dell'elemento elastico si aggiunge la deformazione dell'elemento viscoso.

Integrando la (2.18) si ottiene:

$$\gamma(t) = \left(\frac{1}{G} + \frac{t}{\eta} \right) \cdot \tau_0 \quad (2.22)$$

Nel caso in cui si applichi una deformazione periodica al modello di Maxwell l'equazione si ricava esplicitando l'equazione di stato e risolvendo l'equazione differenziale [4]:

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}e + \dot{\gamma}v$$

$$\omega \cdot \gamma_0 \cdot \cos(\omega t) = \frac{1}{G} \frac{\partial \tau}{\partial t} + \frac{\tau}{\eta}$$

(2.23)

$$\tau = \frac{G \cdot \eta^2 \cdot \omega^2}{1 + \eta^2 \cdot \omega^2} \text{sen}(\omega t) + \cos(\omega t)$$

2.3.4. Modello viscoelastico lineare di Kelvin-Voigt

È costituito da una molla di rigidità $G=1/J$ e da uno smorzatore di costante η posti in parallelo (figura 2.8). Il modello di Kelvin-Voigt descrive il comportamento di un solido viscoelastico. In questo caso lo sforzo globale che insiste sul sistema viene ripartito fra molla e smorzatore:

$$\tau_{tot} = \tau_{molla} + \tau_{dissipatore} \quad (2.24)$$

dove:

$$\tau_{molla} = G \cdot \gamma = \frac{\gamma}{J}$$

(2.25)

$$\tau_{dissipatore} = \eta \frac{d\gamma}{dt}$$

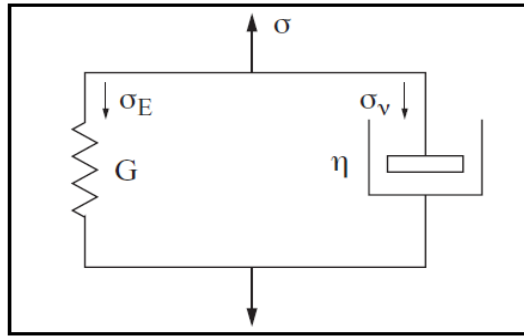


Figura 2.8 – Modello viscoelastico lineare di Kelvin - Voigt

La relazione differenziale fra sforzo e deformazione è pertanto data da:

$$\tau = \frac{\gamma}{J} + \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (2.26)$$

Nel modello di Kelvin-Voigt la grandezza $\eta J = \lambda$ viene chiamata tempo di ritardo del sistema. Ipotizzando di eseguire una prova di creep, cioè imponendo al tempo $t = 0$ una sollecitazione τ_0 che viene mantenuta costante nel tempo si ha:

$$\gamma = J \cdot \tau_0 [1 - e^{-\frac{t}{\lambda}}] \quad (2.27)$$

Questo risultato mette in evidenza che il modello di Kelvin-Voigt si comporta come un solido elastico ideale solo a tempi infinitamente lunghi. Dal confronto con la legge Hooke si deduce la seguente:

$$J(t) = J [1 - e^{-\frac{t}{\lambda}}] \quad (2.28)$$

in cui λ costituisce una misura del ritardo con il quale la cedevolezza diventa indipendente dal tempo. Rimuovendo lo sforzo τ_0 al tempo t_0 , quando la deformazione ha raggiunto il valore γ_0 , si ottiene:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot e^{-\frac{t-t_0}{\lambda}} \quad (2.29)$$

La 2.29 mostra che, in un tempo sufficientemente lungo, la deformazione si annulla; il modello di Kelvin-Voigt pertanto non dà luogo a deformazioni permanenti e rappresenta un corpo a elasticità ritardata. Nel caso in cui la sollecitazione vari periodicamente secondo la legge $\tau = \tau_0 \sin(\omega t)$, si ottengono le seguenti espressioni per le componenti reale ed immaginaria della deformabilità complessa J^* [4]:

$$J'(\omega) = \frac{J_0}{1 + \omega^2 \lambda^2} \tag{2.30}$$

$$J''(\omega) = \frac{J_0 \omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2}$$

2.3.5. *Modello di Burger*

Come già evidenziato in precedenza, i modelli di Maxwell e di Kelvin-Voigt si rivelano inadeguati a descrivere il comportamento viscoelastico reale dei materiali, se non in particolari condizioni al contorno. Nel caso specifico dei leganti bituminosi ciò si può ritenere realizzato per tempi di carico molto brevi e/o basse temperature (solido viscoelastico), oppure per tempi di carico molto lunghi e/o alte temperature (liquido-viscoelastico). Per descrivere, invece, gli andamenti di $G(t)$ in prove di rilassamento degli sforzi e di $J(t)$ in prove di creep condotti su un'ampia scala dei tempi e di temperature, è opportuno ricorrere modelli più complessi. Il modello più semplice che viene tradizionalmente considerato è quello di Burger; esso è costituito da due molle di modulo G_0 e G_1 e da due smorzatori con coefficienti η_0 ed η_1 . Utilizzando il principio di sovrapposizione degli effetti per gli elementi collegati in serie, è possibile scrivere l'equazione del sistema nella forma seguente:

$$\gamma(t) = \frac{\tau_0}{\eta_0} t + \frac{\tau_0}{G_0} + \frac{\tau_0}{G_1} (1 - e^{-\frac{t}{\lambda_1}}) \tag{2.31}$$

La comprensione del modello passa attraverso l'analisi passo passo del suo comportamento sotto carico. Nel momento in cui si applica il carico si verifica una

deformazione elastica istantanea (τ_0/G_0) e comincia contemporaneamente a manifestarsi la deformazione viscosa; subito dopo segue (con continuità della tangente) una deformazione elastica ritardata la quale, una volta esauritasi, cede il passo alla fase viscosa (sempre con continuità della tangente). Al cessare del carico si ha dapprima un recupero elastico, poi un recupero elastico ritardato fino al raggiungimento del grado di deformazione irreversibile che rappresenta la condizione di stabilità (figura 2.9) [4].

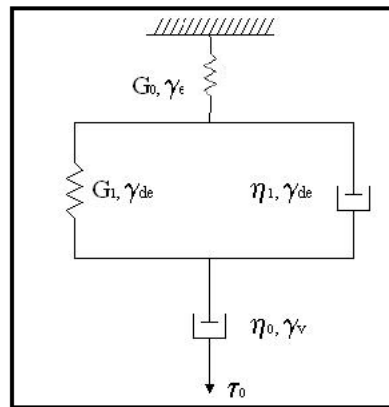


Figura 2.9 - Modello di Burger

2.3.6. Modelli generalizzati

I materiali come il bitume hanno un comportamento viscoelastico che è molto più complesso di quello definito dal modello di Burger. Il comportamento non può essere descritto semplicemente facendo riferimento ad un tempo di rilassamento o ad un tempo di ritardo, ma occorre considerare lo spettro di tali grandezze. Nel caso in cui non sia sufficiente riferirsi ad un solo tempo di rilassamento, ovvero un solo sistema con molla e smorzatore in parallelo, si considerano molteplici tempi di ritardo: nasce l'estensione del modello di Kelvin-Voigt (figura 2.10).

Nel caso in cui si osserva che la deformazione elastica e viscosa non siano caratterizzabili con una sola costante elastica ed un solo smorzatore viscoso, si fa riferimento a molteplici sistemi del tipo di Maxwell interagenti tra loro, quindi collegati in parallelo: nasce l'estensione del modello di Maxwell (figura 2.11). Nel caso, ad esempio, di un modello generalizzato con n elementi di Kelvin-Voigt in serie, la deformazione

conseguente all'applicazione di una tensione tangenziale costante τ_0 varia con la seguente legge:

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G_0} \left(1 + \frac{t}{\lambda_0} \right) + \sum_{i=1}^n \frac{\tau_0}{G_i} \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\lambda_i} \right) \right] \quad (2.32)$$

dove G_0 e λ_0 , rappresentano le costanti del primo elemento di Maxwell (molla più dissipatore in serie) [4].

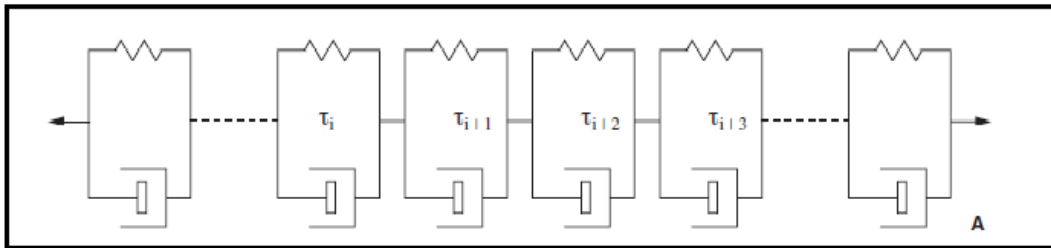


Figura 2.10 – Modello generalizzato di Kelvin - Voigt

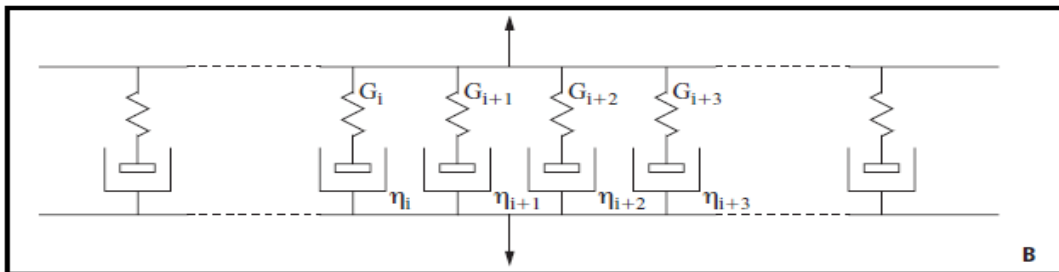


Figura 2.11 – Modello generalizzato di Maxwell

2.4. Le grandezze reologiche dei leganti bituminosi

I concetti delle viscoelasticità presentati nel precedente paragrafo, rappresentano la base teorica su cui si fondano le prove reologiche eseguite sui bitumi. L'insieme delle problematiche connesse alla esecuzione di tali prove, alla definizione dei protocolli operativi, al trattamento, elaborazione e interpretazione dei risultati sperimentali, costituiscono materia della reometria. Questa può essere, pertanto, definita come la branca della reologia che riguarda la misura delle grandezze reologiche (18). Lo studio e la comprensione di tali grandezze assume notevole importanza nell'ottica prestazionale dei leganti; un legante che sotto l'applicazione di un carico manifesta elevate deformazioni potrebbe generare nel conglomerato fenomeni di ormaiamento, al contrario un bitume molto rigido potrebbe conferire alla pavimentazione maggiore sensibilità a fatica. E' per questo che risulta fondamentale investigare il materiale nelle più svariate condizioni, che possono essere combinate dando luogo ad un numero di tipologie di prove potenzialmente illimitato. Ad oggi le proprietà reologiche dei leganti vengono solitamente determinate utilizzando apparecchiature che operano in regime oscillatorio, tra cui il DSR (Dyanamic Shear Reometer), grazie al quale è possibile studiare le proprietà elastiche, viscoso e viscoelastiche del bitume in una vasta gamma di temperature e frequenze di carico. In questa tipologia di prove la forzante non si mantiene costante nel tempo, ma varia secondo una legge predefinita usualmente di tipo sinusoidale. Per forzante si intende, in generale, la sollecitazione, la deformazione o il gradiente di deformazione che viene imposto durante la prova e che rappresenta pertanto la variabile indipendente.

2.4.1. Prove in regime oscillatorio e definizione dei parametri reologici del bitume

Le prove in regime oscillatorio consistono nel sottoporre il campione ad una sollecitazione o ad una deformazione che varia nel tempo secondo una legge armonica. Facendo riferimento, ad esempio, alla sollecitazione, questa può essere descritta secondo la formula:

$$\tau = \tau_0 \cdot \text{sen}(\omega t)$$

(2.33)

con:

τ_0 : ampiezza di oscillazione della tensione;

ω : pulsazione (pari alla frequenza a meno del fattore 2π).

La corrispondente deformazione misurata è:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \text{sen}(\omega t - \delta)$$

(2.34)

dove:

γ_0 : ampiezza della deformazione;

δ : angolo di fase.

La natura viscoelastica del bitume fa sì che la deformazione oscilli con la stessa frequenza della sollecitazione, ma che sia in ritardo rispetto a questa. L'entità del ritardo è rappresentato dall'angolo di fase δ ; esso può assumere valori compresi nell'intervallo tra 0 e $\pi/2$ e misura il rapporto tra le componenti reversibili e viscosi: al valore 0 corrisponde una condizione di perfetta elasticità mentre in corrispondenza di $\delta=\pi/2$ il materiale si comporta come un fluido viscoso ideale (figura 2.12) [4].

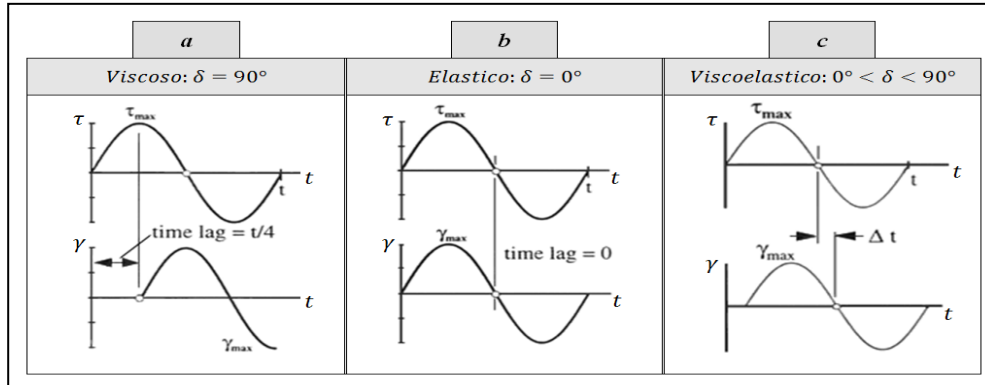


Figura 2.12 - Comportamento materiali in funzione dell'angolo di fase

Nota la sollecitazione applicata e misurata la deformazione (*controlled stress*) si è in grado di determinare il modulo complesso G^* :

$$G^* = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \tag{2.35}$$

Il modulo G^* è detto complesso poiché viene rappresentato come un numero complesso:

$$G^* = G' + iG'' \tag{2.36}$$

G' è detto modulo di restituzione elastica o di immagazzinamento (storage modulus) e costituisce la componente in fase alla sollecitazione del modulo complesso, G'' è detto modulo di dissipazione viscosa e costituisce la componente in opposizione di fase (loss modulus). Nel grafico di figura 2.13 sono riprodotte le due componenti nel piano complesso.

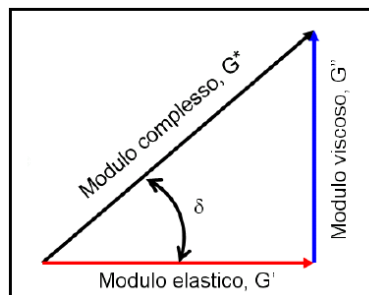


Figura 2.13 – Modulo complesso ed angolo di fase

Si ha:

$$\begin{aligned} G' &= G^* \cos \delta \\ G'' &= G^* \sin \delta \\ G^* &= \sqrt{G'^2 + G''^2} \end{aligned} \quad (2.37)$$

Le medesime considerazioni possono essere svolte se si opera in controllo di deformazione (*controlled strain*). Uno dei principali vantaggi derivanti dall'impiego del regime oscillatorio consiste nella fatto di poter effettuare un'analisi dinamica del comportamento del bitume, in modo da simulare il transito veicolare [4].

2.4.2. Rappresentazione dei dati nelle prove in regime oscillatorio sinusoidale

2.4.2.1. Piano di Black

Una possibile rappresentazione dei dati provenienti da prove in regime oscillatorio sinusoidale, alternativa alla rappresentazione delle funzioni viscoelastiche nel dominio delle frequenze è costituita dal piano di Black (figura 2.14), nel quale ogni coppia δ - G^* è rappresentativa di una frequenza e di una temperatura [7].

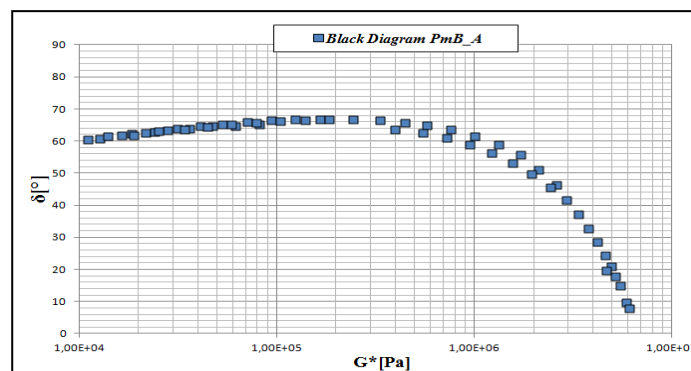


Figura 2.14 – Rappresentazione dati piano di Black

2.4.2.2. *Piano di Cole-Cole*

Una differente rappresentazione dei dati provenienti da prove in regime oscillatorio sinusoidale è possibile nel piano di Cole-Cole (figura 2.15), dove le funzioni do origine sono il modulo di immagazzinamento G' ed il modulo di dissipazione G'' .

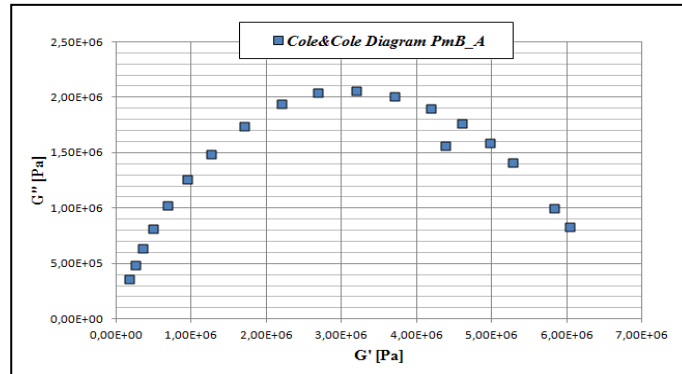


Figura 2.15- Rappresentazione dati piano di Cole - Cole

Con riferimento ai modelli meccanici equivalenti di base è possibile schematizzarne il comportamento per mezzo di curve nel piano di Cole-Cole (figura 2.16).

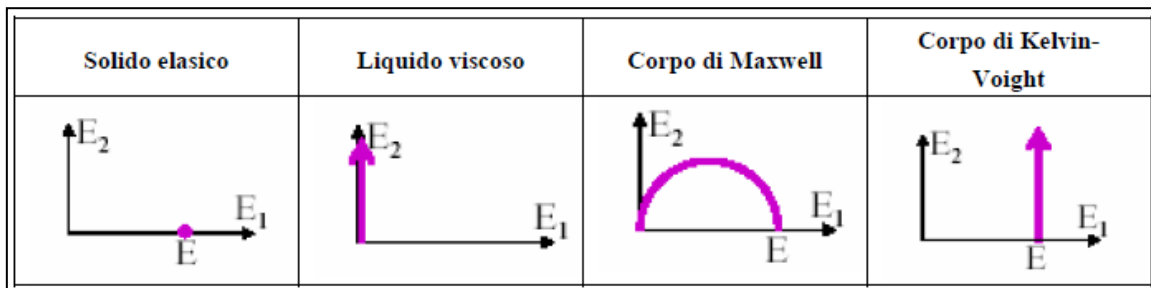


Figura 2.16 - Modelli reologici elementari, di Maxwell e di Kelvin-Voight nel piano di Cole-Cole

Al variare della frequenza di carico si le variazioni del modulo complesso e dell'angolo di fase vengono rappresentate tramite la variazione delle componenti di dissipazione e di immagazzinamento. Per frequenze elevate si giunge alla condizione limite in cui il modulo di dissipazione si annulla (esiste solo la componente sull'asse delle ascisse), il contrario accade per frequenza prossima a zero. Nel caso dei modelli elementari si ottengono situazioni particolari. Per la molla il comportamento è indipendente dalla frequenza per cui il diagramma di Cole-Cole è identificato da un unico punto in

corrispondenza del modulo elastico E della molla. Per il dissipatore la curva coincide con l'asse delle ordinate, ed il modulo tende ad infinito per valori elevati della frequenza, mentre è nullo per frequenza nulla [7].

2.4.3. Principio di sovrapposizione tempo-temperatura (TTS)

Le proprietà viscoelastiche sono spesso fortemente dipendenti dalla temperatura. Diversi studi hanno dimostrato che i moduli G' e G'' registrati a temperature diverse possono essere riuniti insieme in un'unica curva, detta curva maestra (*master curve*), per mezzo del principio di equivalenza tempo-temperatura, noto anche come principio di sovrapposizione tempo-temperatura (TTS). Il principio implica che la stessa variazione di una grandezza meccanica, quale il modulo complesso G^* , ottenuta variando la temperatura a frequenza fissata può essere ottenuta variando la frequenza e tenendo fissa la temperatura (figura 2.17). Immediata conseguenza è la possibile visualizzazione su una singola curva del comportamento viscoelastico del materiale in esame in un range di frequenze decisamente più vasto di quello accessibile all'apparato sperimentale a temperatura fissata. I materiali il cui comportamento si può visualizzare in tal modo si dicono termoreologicamente semplici. Il principio di sovrapposizione tempo-temperatura prevede quindi che una variazione di temperatura cambi tutti i tempi di rilassamento di uno stesso fattore detto *shift factor* (figura 2.17). Se cioè $\tau_1(T_0)$, $\tau_2(T_0)$, $\tau_3(T_0)$,... sono i tempi di rilassamento ad una temperatura di riferimento T_0 allora l'effetto di variare la temperatura ad un valore differente T sarà quello di cambiare questi tempi in: $\tau_1(a_T)$, $\tau_2(a_T)$, $\tau_3(a_T)$ dove a_T è lo *shift factor*, funzione di T . Tale fattore vale 1 per $T=T_0$. Quindi:

$$\tau_1(T) = a_T \cdot \tau_1(T_0) \quad (2.38)$$

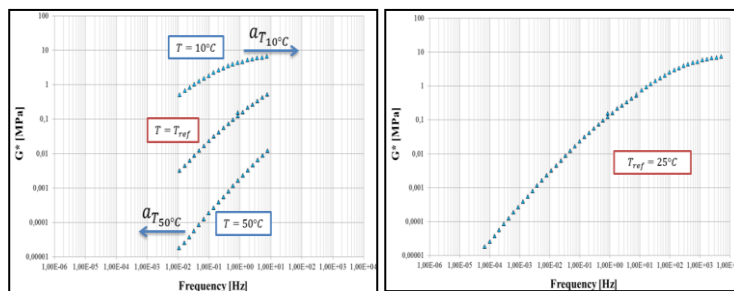


Figura 2.17 – Costruzione master curve con principio TTS alla temperatura di riferimento di 25°C

P.E.Rouse propose una teoria in grado di spiegare le origini e dedurre le implicazioni del principio di sovrapposizione tempo-temperatura []. Essa prende in esame il moto di una catena polimerica schematizzata come una collana di masse collegate da molle (figura 2.17). Le masse subiscono poi l'effetto di forze viscosive. Il problema è studiato ricercando i modi normali di oscillazione. I risultati prevedono il principio di sovrapposizione tempo-temperatura [7].

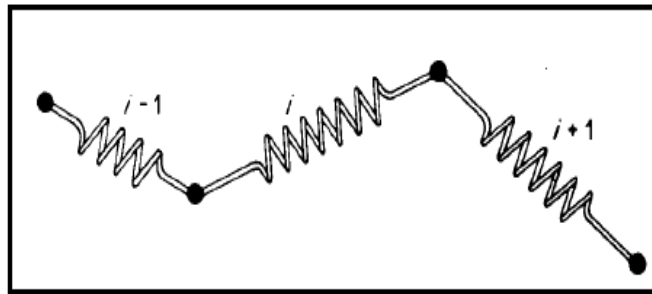


Figura 2.17 – Modello di Rouse: catena di masse e molle

Si dimostra che le rigidità di tutti i singoli elementi molla G_i variano di un identico fattore determinato secondo l'equazione seguente dove ρ è la densità del materiale:

$$G_i(T) = G_i(T_0) \frac{T \cdot \rho}{T_0 \cdot \rho_0} \quad (2.39)$$

La dipendenza dalla temperatura può allora essere esplicitata all'interno della formulazione del modulo di rilassamento del modello di Maxwell generalizzato:

$$G_i(t, T) = \frac{T \cdot \rho}{T_0 \cdot \rho_0} \cdot \sum_{i=1}^n G_i(T_0) e^{-\frac{t}{aT \cdot \lambda_i(T_0)}} \quad (2.40)$$

Definiti il modulo di rilassamento ridotto:

$$G_r(t) = G_i(t, T) \frac{T_0 \cdot \rho_0}{T \cdot \rho} \quad (2.41)$$

ed il tempo ridotto:

$$t_r = \frac{t}{a_T} \quad (2.42)$$

Si ottiene l'equazione che descrive l'andamento del modulo ridotto nel dominio del tempo ridotto, contenendo al suo interno entrambe le informazioni relative alla dipendenza dal tempo e dalla temperatura:

$$G_r(t_r) = \sum_{i=1}^n G_i(T_0) e^{-\lambda_i(t_r)} \quad (2.43)$$

Ne risulta che $G(t,T)$, così come le altre grandezze viscoelastiche, direttamente dipendenti sia dal tempo che della temperatura, possono essere espresse come funzioni di un'unica variabile, il tempo ridotto. La legge di variazione dei fattori di traslazione a_T con la temperatura viene costruita tramite l'analisi dei dati sperimentali e generalmente è descritta dall'equazione di Willimas-Landel-Ferry (WLF):

$$\log(a_T) = -\frac{C_1(T_1-T_0)}{C_2+T-T_0} \quad (2.44)$$

dove C_1 e C_2 sono due costanti di fitting che dipendono dal materiale, o dalla legge di Arrhenius:

$$\log(a_T) = \frac{E_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2.45)$$

L'utilizzo della legge WLF o di quella di Arrhenius dipende in generale dalle condizioni esterne ed in particolar modo, per materiali polimerici e bituminosi, dalla localizzazione delle temperatura di prova rispetto a quella di transizione vetrosa e dal materiale. Per $T < T_g$ si ha in genere il dominio di validità della legge di Arrhenius mentre l'equazione WLF trova applicabilità nella regione $T > T_g$ [7].

2.5. Master Curves e modelli empirici

Il principio TTS si concretizza nello sviluppo delle *master curves*, curve ottenute dalla traslazione dei dati misurati per diverse temperature di prova che stabiliscono l'andamento della funzione viscoelastica in esame, in un nuovo dominio, più esteso rispetto a quello delle singole curve iniziali, e nel quale effetti del tempo e della temperatura coesistono. Le *master curves* (figura 2.16b) possono così essere utilizzate per rappresentare il comportamento del materiale in un ampio intervallo di tempi o frequenze di carico dove l'andamento sperimentale determinato dall'unica curva racchiude entrambi gli effetti del tempo e della temperatura. L'entità della traslazione delle singole curve definisce i fattori di traslazione. Per alcuni materiali termo-reologicamente semplici la sovrapposizione delle curve avviene richiedendo solo traslazioni orizzontali. In questo caso i fattori di traslazione coincidono con i soli *horizontal shift factors* a_T , definiti al paragrafo precedente (figura 2.16a). Nel caso di dati riconducibili ad analisi in regime oscillatorio sinusoidale si ottiene la traslazione dei dati secondo la determinazione delle frequenze ridotte:

$$\omega_r(T_0) = a_T \omega(T) \quad (2.46)$$

$$a_T = \frac{\omega_r(T_0)}{\omega(T)}$$

In casi più complessi occorre far ricorso anche a traslazioni verticali (*vertical shift factors*, b_T) riconducibili alla variazione non trascurabile della densità ρ del materiale con la temperatura e definite in accordo con le ipotesi esposte al paragrafo precedente.

$$b_r = \frac{T_0 \rho_0}{T \rho} \quad (2.47)$$

Le curve maestre dell'angolo di fase e del modulo complesso hanno andamenti dipendenti dal materiale ma la forma generale della curva può essere comunque descritta attraverso alcuni parametri e considerazioni generali valide e comunemente applicate anche nel caso dei bitumi stradali.

- **asintoto vetroso**, definisce il comportamento limite del materiale a basse T ed alte frequenze. Il valore di G^* in corrispondenza dell'asintoto vetroso è detto modulo vetroso ed indicato con G_g .
- **asintoto viscoso**, definisce il comportamento limite del materiale ad alte T e basse frequenze. In corrispondenza dell'asintoto viscoso si definisce la viscosità dello stato stazionario $\eta_{ss} = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G^*}{\omega}$; per piccole ampiezze di oscillazione si può poi porre $\eta_{ss} = \eta_0$.
- **frequenza di crossover ω_c** : frequenza di oscillazione in corrispondenza della quale ad una data temperatura si ha $\tan \delta = 1$, ovvero $\delta = \pi/4$ e $G' = G''$.
- **indice reologico R**: differenza fra il modulo vetroso ed il modulo complesso alla frequenza di crossover, $R = G_g - G^*(\omega_c)$. R indica la “velocità” con cui la curva raggiunge l'asintoto vetroso [4].

Verranno di seguito illustrati una serie di modelli ricavati su base empirica. Tutti i modelli descritti stimano le proprietà reologiche dei bitumi all'interno dl campo di viscoelasticità lineare (LVE). Tali proprietà sono normalmente rappresentate in termini di master curves ed andamento dell' angolo di fase δ ad una particolare temperatura di riferimento. In generale, tutti i modelli esposti sono in grado di prevedere le proprietà reologiche del bitume (LVE) e verranno elaborati nei capitoli successivi al fine di dare supporto analitico ai dati raccolti empiricamente.

2.5.1. *Christensen and Anderson (CA) Model*

Il modello viscoelastico lineare, elaborato presso la Pennsylvania State University (PSU), è un modello matematico che riproduce, per tutte le temperature e le frequenze di interesse di una pavimentazione stradale, il comportamento del bitume sottoposto a prove di creep e a prove in regime oscillatorio. Il modello consta di due insiemi di relazioni elaborate da Christensen e Anderson: una per la zona viscosa, l'altra per il resto del campo delle frequenze. In figura 2.18 sono indicati i parametri di caratterizzazione di una master curve :

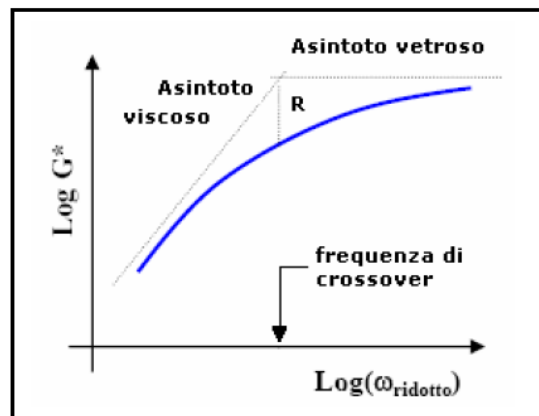


Figura 3.18 – Parametri caratteristici della master curve nel modello CA

- **Limite di viscolasticità-lineare** - per definizione, si è in campo di viscoelasticità-lineare (LVE) se il rapporto sforzo-deformazioni, τ/γ , si mantiene costante in ogni punto. Il modello determina il limite lineare sulla curva frequenza-modulo elastico definendo il limite nel punto in cui il modulo scende al 95% del valore massimo ottenuto. Viene, inoltre suggerito di eseguire le prove con tensione non superiore al 75% di quella del limite lineare;
- **Il modulo vetroso** (*glassy modulus*) - valore dell'asintoto orizzontale al quale il modulo complesso tende a basse temperature e ad elevata frequenza di carico. È un valore costante per ogni tipo di bitume ed è circa pari a 1 GPa. L'angolo di fase, quando il bitume si avvicina al modulo vetroso, tende a $\delta = 0^\circ$.
- **La zona di viscosità stazionaria** - la zona di viscosità newtoniana raggiunta ad alte temperature e a basse frequenze di carico; è detta anche asintoto viscoso ed è rappresentata da una retta con coefficiente angolare pari a 1. L'angolo di fase è molto prossimo a $\delta = 90^\circ$.
- **La frequenza di "crossover"** - definita come la frequenza che sul diagramma della curva maestra, corrisponde all'intersezione tra l'asintoto vetroso e l'asintoto viscoso. Il suo inverso è detto "crossover time". Questo valore indica il passaggio dalla zona viscosa alla zona viscoelastica, per cui è un indicatore della consistenza e della durezza del materiale.
- **L'indice reologico** - definito come la differenza tra il modulo vetroso ed il modulo complesso dinamico ottenuto alla frequenza di crossover. È un parametro importantissimo perché è direttamente proporzionale all'ampiezza dello spettro di

rilassamento, il che gli conferisce la proprietà di essere un ottimo indicatore del tipo reologico del materiale; in pratica, caratterizza l'andamento delle curve reologiche. È indipendente dalla temperatura di riferimento ma non dal tipo di bitume. Sono riportate di seguito le equazioni che descrivono il modulo complesso $|G^*|$ e l'angolo di fase δ , in funzione dei parametri descritti in precedenza [4]:

$$|G^*| = G_g \left[1 + \left(\frac{\omega_c}{\omega} \right)^{\frac{(\log 2)}{R}} \right]^{-\frac{R}{\log 2}} \quad (2.48)$$

$$\delta = \frac{90}{\left[1 + \frac{\omega}{\omega_c} \right]^{\frac{(\log 2)}{R}}} \quad (2.49)$$

$$R = \frac{\log 2 \times \log \left(\frac{|G^*|}{G_g} \right)}{\log \left(1 - \frac{\delta}{90} \right)} \quad (2.50)$$

con:

- G_g : modulo vetroso;
- η_{ss} : viscosità nello stato stazionario;
- ω_c : frequenza di crossover [rad/s];
- R: indice reologico.

2.5.2. Christensen, Anderson and Marasteanu (CAM) Model

Il modello CAM nasce dallo studio reologico eseguito sui bitumi modificati, e rispetto al modello CA descrive con maggiore precisione il comportamento di tali leganti alle basse ed alte frequenze. Si riportano di seguito le equazioni proposte dai ricercatori:

$$|G^*| = G_g \left[1 + \left(\frac{\omega_c}{\omega} \right)^v \right]^{-\frac{w}{v}} \quad (2.51)$$

con $v = \log 2/R$, e R l'indice reologico descritto in precedenza. L'angolo di fase δ viene così descritto:

$$\delta = \frac{90}{\left[1 + \frac{\omega_c}{\omega}\right]^p} \quad (2.52)$$

Il parametro w descrive la velocità con cui il modulo $|G^*|$ tende ad i due asintoti orizzontali (asintoto viscoso a 45° ed asintoto vetroso G_g). Durante i loro studi Christensen, Anderson e Marasteanu, analizzando 35 bitumi modificati ed additivati, e confrontando i due modelli (CA-CAM) hanno riscontrato valori del modulo che differivano di circa il 10-35%. Tale dato è spiegabile dalla presenza più o meno elevata di cere ed asfaltini, che influenzano il comportamento termoreologicamente – semplice dei leganti. Pur apportando notevoli miglioramenti rispetto al modello CA, il modello illustrato presenta alcune lacune soprattutto alle alte temperature [16].

2.5.3. *Modified Christensen, Anderson and Marasteanu (CAM)*

Il modello descritto di seguito fu proposto da Zeng, ed è stato sviluppato a seguito di prove dinamiche in regime oscillatorio eseguite su 9 bitumi modificati. Tutti i sono stati testati con il Dynamic Shear Rheometer simulando una vasta gamma di frequenze di carico, e temperature. Il modello è valido sia per i leganti che per i conglomerati bituminosi. In particolare modella il comportamento del bitume come un fluido viscoelastico, quello della miscela come un solido viscoelastico [3][16].

Generalizzando il modello CAM, il modulo complesso viene descritto dalla seguente formulazione:

$$|G^*| = G_e + \frac{G_g - G_e}{\left[1 + \left(\frac{f}{f_c}\right)^k\right]^{\frac{m_e}{k}}} \quad (2.53)$$

dove :

- $G_e = |G^*|$ per $f \rightarrow 0$, modulo d'equilibrio, nullo nei leganti;
- $G_g = |G^*|$ per $f \rightarrow \infty$, modulo vetroso;
- f_c = parametro di posizione con dimensioni di una frequenza;
- f_c = frequenza ridotta.

La frequenza ridotta è funzione sia della temperatura che della deformazione, ed è uguale a:

$$f_c' = f_c \left(\frac{G_e}{G_g} \right)^{\frac{1}{m_e}} \quad (2.54)$$

con k ed m_e parametri di forma, adimensionali e stimabili in fase di calibrazione del modello attraverso una regressione lineare. Il termine f_c , è paragonabile alla frequenza di crossover dei modelli CA e CAM. La figura 2.19 riproduce i parametri del modello, e attraverso l'andamento della master curve è immediato notare come G_g e G_e siano i due asintoti orizzontali quando la frequenza tende rispettivamente ad infinito e zero. Il terzo asintoto visibile in figura ha pendenza m_e , e la sua intersezione con gli asintoti G_g e G_e , individua sull'asse delle ascisse la frequenza di crossover f_c e la frequenza ridotta f_c' . Considerando una decade logaritmica come unità, la distanza tra $G_g(f_c)$ e G_g è data da:

$$R = \log \frac{2^{\frac{m_e}{k}}}{1 + \left(2^{\frac{m_e}{k}} - 1 \right) \frac{G_e}{G_g}} \quad (2.55)$$

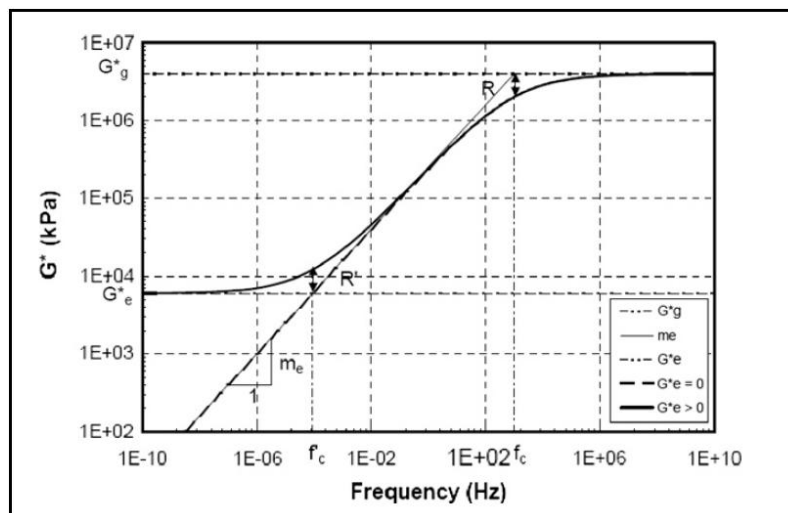


Figura 2.19 – Parametri caratteristici della master curve nel modello CAM modificato

L'angolo di fase è definibile:

$$\delta = 90I - (90I - \delta_m) \left\{ 1 + \left[\frac{\log \left(\frac{f_d}{f_c} \right)}{R_d} \right]^2 \right\}^{\frac{m_d}{2}} \quad (2.56)$$

con:

δ_m : angolo di fase in corrispondenza della frequenza f_d ;

f_d : frequenza a cui corrisponde il punto di inflessione del bitume;

R_d e m_d : parametri di forma.

Zeng non ha esplicitato il parametro I, tuttavia ha dimostrato che $I = 0$ se $f > f_d$ ed $I = 1$ se $f < f_d$. Inoltre la funzione dell'angolo di fase δ soddisfa l'intervallo tra 90° e 0° . Al pari di altri cercatori lo stesso Zeng ha utilizzato le equazioni WLF (descritte nel precedente paragrafo) per individuare lo *shift factor* o in alternativa la formulazione di Arrhenius per traslare le frequenze alle basse temperature di prova. Nel corso dei suoi studi l'autore ha riscontrato che i valori del modulo $|G^*|$ ricavati dal modello seguivano l'andamento dei moduli ricavati empiricamente. Per quel che concerne l'angolo di fase, al contrario, non è rispettata tale biunivocità, probabilmente a causa di alcuni errori di misura ed analisi [16].

2.5.4. Modello sigmoidale

La funzione del modulo dinamico ricavata dal modello sigmoidale, è stata introdotta nella *Mechanistic-Empirical Pavement Design Guide* (ME PDG), sviluppata nel corso del National Cooperative Highway Research Program (NCHRP), project A-37A. Matematicamente il modello assume la forma seguente (figura 2.20):

$$\log|G^*| = v + \frac{\alpha}{1 + e^{\beta + \gamma \{\log(\omega)\}}} \quad (2.56)$$

con:

- $\log(\omega)$: logaritmo della frequenza ridotta;

- v : è l'asintoto più basso;

- β e γ : fattori di forma tra gli asintoti e i punti di inflessione locale (punti corrispondenti ad una frequenza $\omega = 10^{-\beta/\gamma}$);

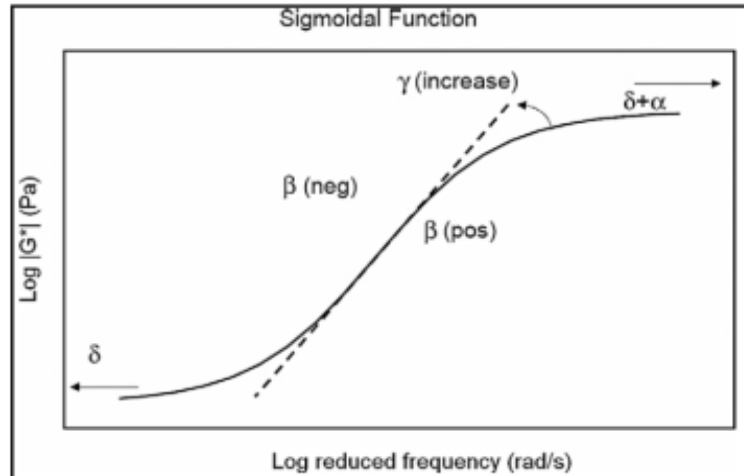


Figura 2.20 – Parametri caratteristici della master curve nel modello sigmoidale

Nel modello sigmoidale lo *shift factor* a_T è calcolato in funzione della viscosità del bitume, al fine di avere una correlazione con l'invecchiamento della pavimentazione. In questo modello la costruzione della *master curve* riferita al modulo non può prescindere dall'andamento dell'angolo di fase. Normalmente nei bitumi modificati con polimeri si assumono valori di $G_g = 1\text{GPa}$ [16].

Bonaquist e Christensen hanno proposto una modifica del modello sigmoidale secondo questa relazione:

$$\log|G^*| = v + \frac{\text{Max}-v}{1+e^{\beta+\gamma\{\log(\omega)\}}} \quad (2.57)$$

con:

Max : valore limite del modulo complesso.

Capitolo 3

LA MODIFICA E L'ADDITIVAZIONE DEI LEGANTI BITUMINOSI



Capitolo 3 - LA MODIFICA E L'ADDITIVAZIONE DEI LEGANTI BITUMINOSI

3.1. Introduzione

Il deterioramento delle pavimentazioni stradali flessibili, dovuto a fenomeni di fessurazione da fatica o di ormaiamento, è divenuto, nel settore infrastrutturale, oggetto di studio ed approfondimento. Spesso tali dissesti sono accelerati dall'azione dell'acqua, che in assenza di strati impermeabili, raggiunge gli strati inferiori della sovrastruttura indebolendo le proprietà coesive del legante e di adesione tra bitume e aggregati. Se si aggiunge a queste problematiche l'impatto ambientale di un'infrastruttura viaria, risulta evidente l'interesse nel campo della ricerca circa lo studio di leganti bituminosi modificati ed additivati, in grado di aumentare le prestazioni del pacchetto stradale, oltre a ridurre gli effetti negativi sull'ambiente. I bitumi modificati con polimeri (*Polymer Modified Bitumens, PMB, o Polymer Modified Asphalts, PMA, secondo la nomenclatura canadese e statunitense*) sono leganti bituminosi ottenuti miscelando un bitume "tradizionale" ed un polimero. La componente polimerica, benché aggiunta in percentuale solitamente compresa fra il 2 ed il 10 % in peso, è in grado di modificare sostanzialmente il comportamento reomeccanico del bitume, migliorandone notevolmente alcune importanti caratteristiche prestazionali. Oltre ad allungare la vita utile del manto stradale, la modifica con polimeri ha inoltre consentito anche la realizzazione di conglomerati bituminosi di tipo "aperto" ossia ad elevato grado di porosità (fino al 18% contro un massimo del 5% consentito da un manto tradizionale) aventi ottime proprietà drenanti e fonoassorbenti. È interessante sottolineare che per il PMB si parla di bitume modificato (e non additivato) in quanto l'aggiunta del componente polimerico influenza il comportamento reologico e la suscettività termica del bitume al punto da renderli prossimi ai propri piuttosto che a quelli del bitume di partenza. I primi tentativi di "modificare" il bitume risalgono all'inizio del secolo ed erano relativi all'impiego di gomma naturale sotto forma di lattice, ma il problema è stato affrontato in modo

sistematico solo negli ultimi trenta anni, grazie soprattutto alla ampia gamma di polimeri sintetici sviluppati e resi disponibili dall'industria petrolchimica [1].

Per quel che concerne i bitumi additivati, la loro nascita è da ricercare nelle problematiche legate al consumo di risorse naturali non rinnovabili quali carburanti, combustibili ed energia elettrica, in fase di messa in opera del manto stradale. Gli additivi organici e le cere, infatti, diminuendo la viscosità del bitume e conseguentemente la temperatura di stesa, hanno consentito di creare conglomerati bituminosi ecocompatibili come le miscele “tiepide” o a “bassa energia” denominate War Mix Asphalt.

3.2. *Le modifiche polimeriche*

Diversi studi e ricerche hanno dimostrato che un polimero, efficace come agente modificatore, dà origine ad un bitume modificato che rispetto a quello di partenza ha:

- maggiore flessibilità alle basse temperature operative;
- maggiore rigidità alle alte temperature operative;
- più ampio intervallo di elastoplasticità (maggiore ampiezza del campo di T di impiego);
- migliore correlazione tra viscosità e temperatura con riduzione della suscettività termica;
- maggiore resistenza ai carichi ed alla fatica;
- più elevato recupero elastico;
- maggiore coesione ed adesione agli inerti lapidei;
- maggiore resistenza all'invecchiamento (maggiore durata nel tempo del conglomerato);

Per produrre i bitumi modificati sono state sviluppate differenti procedure, che di volta in volta devono tener conto dei principali fattori che influenzano la velocità di dispersione del polimero nel bitume:

- peso molecolare medio, percentuale e grandezza delle particelle di polimero modificatore;
- condizioni di miscelamento (sforzo di taglio, temperatura e tempo di miscelazione)
- caratteristiche composizionali di bitume e polimero

Durante la miscelazione il bitume viene gradualmente inglobato nella fase polimerica che lentamente rigonfia, assorbendo preferenzialmente i composti maltenici ed aumentando di volume. Il processo viene generalmente spinto sino alla cosiddetta "inversione di fase" che si verifica quando la fase polimerica diviene la fase continua ed il bitume la fase dispersa. In pratica, nonostante la percentuale in peso di polimero sia piuttosto modesta, la fase polimerica (ovvero polimero+bitume assorbito) diviene quella che predomina volumetricamente, nonché quella che determina le proprietà chimico-fisiche della miscela[1].

Ecco perché il bitume cambia completamente comportamento reo-meccanico, giustificando così il termine "bitume modificato". E' possibile realizzare l'inversione di fase quando, a parità delle altre condizioni, il tenore di polimero supera un valore, detto di soglia, che dipende dal tipo di polimero, dal suo peso molecolare e non ultimo dal tipo di bitume impiegato. Attualmente vengono prodotti PMB impiegando molti tipi sia di bitumi che di polimeri e destinando il prodotto ad altre applicazioni oltre che quelle stradali. Ad esempio le poliolefine e i loro copolimeri sono particolarmente adatti alla produzione di membrane impermeabilizzanti perché aumentano la durezza e la consistenza del bitume, mentre gli elastomeri termoplastici come i **copolimeri stirenici a blocchi**, grazie alle loro proprietà elastomeriche trovano ampia applicazione in campo stradale perché aumentano il recupero elastico e la viscosità alle alte temperature[1].

3.2.1. Polimeri utilizzati per la modifica del bitume

I polimeri di interesse per la modifica del bitume si possono classificare, in base ad una differenziazione di tipo qualitativo della mobilità molecolare a temperatura ambiente, in:

- **Polimeri termoplastici (o plastomeri);**
- **Elastomeri termoplastici;**
- **Polimeri reattivi;**

In tabella 3.1 sono mostrate le caratteristiche dei principali polimeri:

Polidiolefine	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Più facile da disperdere rispetto alle poliolefine ▪ Conferiscono caratteristiche di elasticità più evidenti di quelle degli altri materiali termoplastici 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Il doppio legame in tutte le catene può portare alla parziale decomposizione della catena polimerica per riscaldamento o in presenza di ossigeno 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Roofing
Gomma naturale	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Maggiore resistenza al rutting ▪ Maggiore duttilità ▪ Maggiore elasticità 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sensibile alla decomposizione e all'assorbimento di ossigeno ▪ Troppo alto peso molecolare (bassa compatibilità) 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Paving

EVA EMA	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Notevole compatibilità in alcuni casi ▪ Cambiamenti di viscosità minimi comparati con prodotti competitivi ▪ Termicamente stabile alle normali temperature di miscelamento e di trattamento ▪ Bassi costi se paragonati a polimeri a blocchi ▪ Maggiore adesività 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Nessun miglioramento nel recupero elastico 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Paving ▪ Roofing
EPDM	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Maggiore capacità di dispersione ▪ Necessarie alte % per avere miglioramenti apprezzabili delle performance 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Non facile miscibilità con il bitume ▪ A volte è necessario l'air blowing 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Roofing
SBS SIS	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Maggiore elasticità a basse temperature ▪ Migliore resistenza alla deformazione e alla dilatazione alle alte temperature ▪ Elasticità molto buona ▪ Incremento della resistenza al rutting ▪ Maggiore adesività bitume aggregato ▪ Buona stabilità della miscela quando usata in basse % 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alto costo ▪ Resistenza alla penetrazione ridotta ▪ Maggiore viscosità alle temperature di processo ▪ Resistenza al calore e all'ossidazione minore di quella delle poliolefine ▪ Bitume idoneo per miscele con SBS deve avere un alto contenuto di aromatici e basso di asfalteni 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Paving ▪ Roofing
PE	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Resistenza alle alte temperature ▪ Resistenza all'invecchiamento ▪ Basso costo 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Difficile da disperdere nel bitume ▪ Problemi d'instabilità ▪ Sono necessarie alte % di polimero per raggiungere migliori proprietà ▪ No recupero elastico 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Usi industriali ▪ Poche applicazioni stradali
PP	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Basso incremento di viscosità ▪ Alta T di rammollimento ▪ Bassa penetrazione ▪ Allarga il range di plasticità e migliora la resistenza di carico della miscela 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Problemi di separazione ▪ Nessun miglioramento in elasticità o proprietà meccaniche ▪ Bassa resistenza alla fatica indotta da escursioni termiche 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ PP atattico usato per roofing ▪ PP isotattico non è applicato su scala commerciale
Resine epossidiche	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Non esibiscono flusso viscoso ▪ Molto resistenti ad attacco chimico ▪ Minore suscettibilità alla temperatura ▪ Maggiore flessibilità ▪ Resistenza al cracking ▪ Migliore adesività 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Alto costo ▪ Miscelate con il bitume, la miscela mostra il comportamento di resine termoindurenti più che quelle del bitume 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Applicazioni speciali come airport paving

Tabella 3.1 -Caratteristiche dei polimeri

3.3. L'elastomero SBS

Tra i copolimeri stirenici a blocchi quello che attualmente viene maggiormente utilizzato nella modifica dei leganti è il termopolimero stirene-butadiene-stirene (SBS), aggiunto in percentuali variabili fra il 3 e l'8 % in peso, a seconda della base bituminosa e delle prestazioni richieste al prodotto finale.

3.3.1. Definizione e struttura

L'elastomero SBS è un copolimero a blocchi in cui sono incorporate sezioni di polistirene ed una sezione centrale di polibutadiene (figura 3.1):

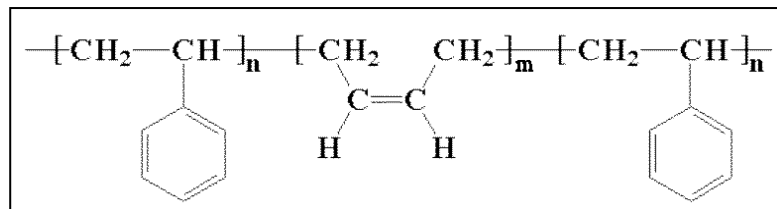


Figura 4.1 - Struttura del copolimero a blocchi SBS

Il poli-(stirene-butadiene-stirene) è una gomma termoplastica resistente e comunemente utilizzata nel settore infrastrutturale. Una caratteristica fondamentale che lo rende particolarmente indicato per l'utilizzo in questo settore, è la sua durabilità.

Il polistirene è una plastica tenace e resistente e conferisce all'elastomero SBS la durabilità. La presenza dell'anello benzenico, ad elevato ingombro sterico, determina un irrigidimento della catena stirenica, un impedimento allo scorrimento delle catene stesse ed una totale mancanza di cristallinità se atattico.

Il polibutadiene è una gomma sintetica che possiede un'elevata resistenza all'uso tanto da essere impiegata nella fabbricazione di pneumatici per automobili; la sua elasticità conferisce all'SBS le proprietà gommose. Le catene stireniche tendono a formare domini rigidi ed i differenti domini risultano legati tra loro dalle catene gommose del polibutadiene. Questo dona al materiale la capacità di mantenere la forma sebbene sia allungato. La presenza di domini rigidi stirenici e blocchi butadienici

gommosi conferisce all' SBS le proprietà elastomeriche ma anche un'ottima processabilità, a differenza di altre gomme che richiedono invece una reticolazione tramite vulcanizzazione.

Un'ulteriore conseguenza della presenza dell'anello benzenico, nella struttura di questo elastomero, è la spiccata affinità che mostra nei confronti di solventi aromatici. Questa affinità è fondamentale per assicurare una certa compatibilità con il bitume che, come abbiamo visto, nella sua componente maltenica può disporre di un quantitativo seppur variabile di oli aromatici. La miscibilità è garantita non solo dall'affinità chimica tra SBS e componenti del bitume, ma anche dalle condizioni di miscelazione. Sarebbe infatti impossibile processare bitume e SBS a temperatura ambiente, in quanto non si darebbe modo al polimero di "rigonfiarsi" ed interagire con la parte maltenica del bitume[11].

3.3.2. Produzione dell'SBS

Il copolimero a blocchi SBS si produce industrialmente attraverso la polimerizzazione anionica vivente in solventi cicloalifatici. Come iniziatori vengono spesso utilizzati composti organometallici alcalini, come ad esempio il butil-litio (C_4H_9Li), che in soluzione si dissocia nel catione metallico (Li^+) e nell'anione butilico con caratteristiche basiche ($C_4H_9^-$). Il carbanione butilico molto reattivo reagisce con i monomeri stirenici polimerizzandoli, come si evince dalla figura 3.2.

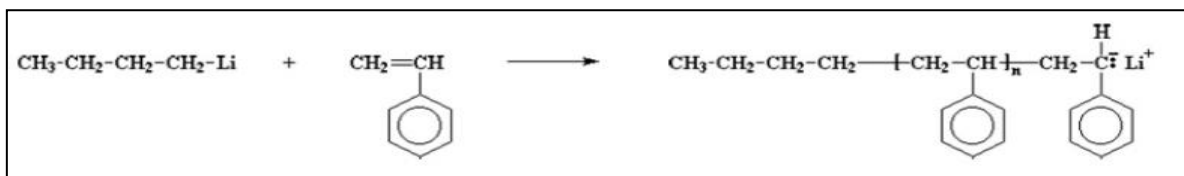


Figura 3.2 - Iniziazione e propagazione della polimerizzazione con formazione del primo blocco stirenico

In determinate condizioni di operatività non vi è una reazione di terminazione della catena. Dal momento che nella miscela di polimerizzazione le uniche specie che possono reagire tra loro sono l'iniziatore con i monomeri e questi ultimi con i carbanioni in

crescita, se non vengono aggiunte sostanze che favoriscono la terminazione, la reazione si arresterà solo quando tutto il monomero è stato consumato completamente.

Le macromolecole mantengono inoltre l'estremità reattiva ed una successiva immissione di polimero causa la ripresa della polimerizzazione (*si parla quindi di polimero vivente*).

Lo step successivo consiste nell'aggiunta di monomero butadiene secondo la seguente reazione in figura 3.3.

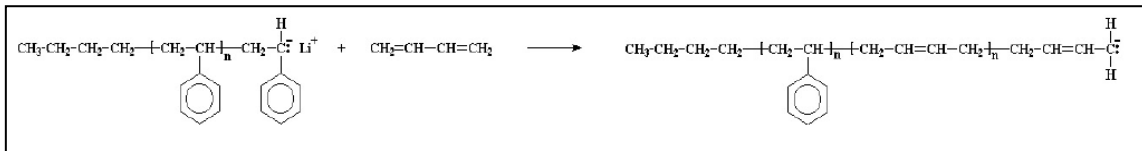


Figura 3.3 - Formazione del copolimero a blocchi vivente Stirene-Butadiene

Per sintetizzare infine il copolimero Stirene-Butadiene-Stirene non è sufficiente aggiungere solo il monomero stirenico (non reattivo con la catena butadienica), è necessario far reagire il copolimero stirene-butadiene con un agente legante come, ad esempio, il dicloro-dimetil-silano (C₂H₆C₁₂Si), come illustrato nella figura 3.5. L'aggiunta del silano termina la precedente polimerizzazione anionica ma permette la reazione con un'altra catena vivente omostirenica, il terzo blocco del copolimero (figura 3.4)[11].

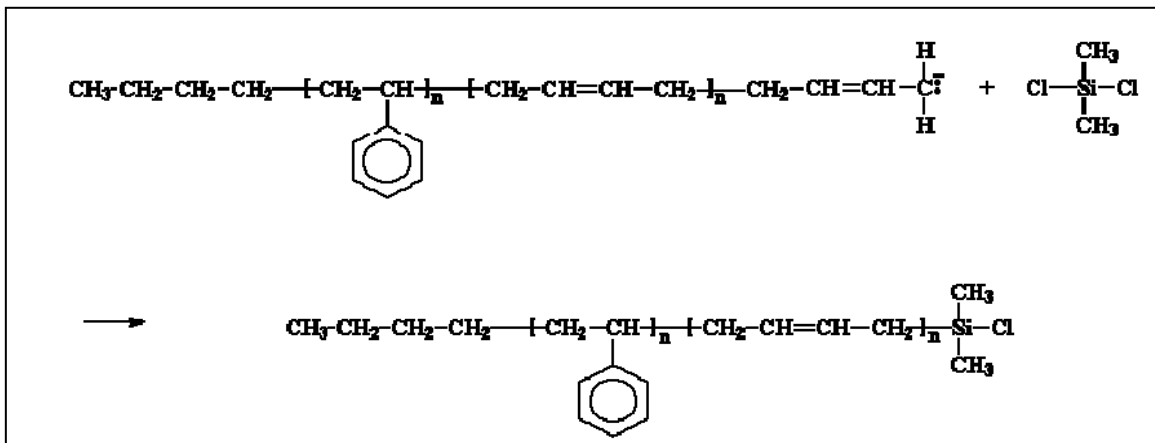


Figura 3.4 - Reazione del copolimero SB con il silano

A questo punto viene aggiunto polimero stirenico ottenuto sempre tramite polimerizzazione anionica vivente. L'estremità infatti della catena stirenica reagirà con il cloro-silano consentendo la formazione del copolimero a tre blocchi.

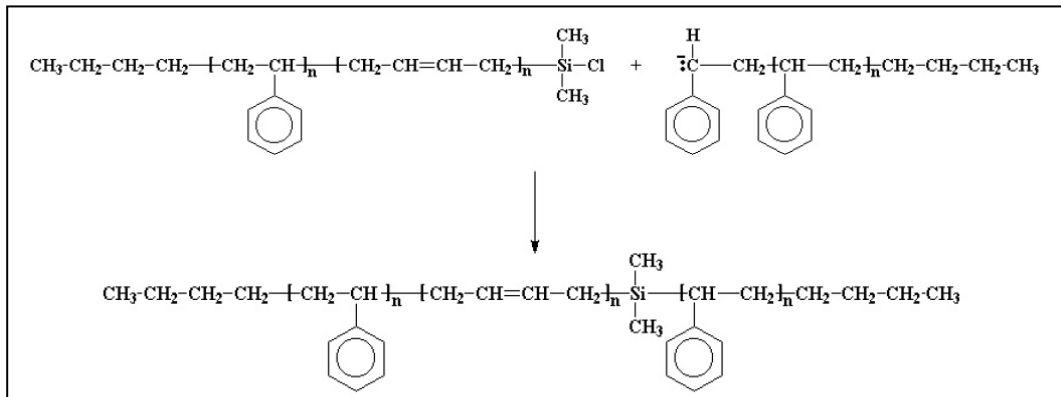


Figura 3.5 - Reazione finale con formazione dell'elastomero SBS

In base al tipo di agente legante si possono ottenere SBS con struttura:

- **lineare**
- **radiale**.

La struttura radiale si ottiene con agenti leganti che consentano la reazione di due o più catene omostireniche con il copolimero SB; in generale vengono utilizzati sempre alogenuri di silicio oppure diesteri. La soluzione polimerica viene poi inviata in un serbatoio a bassa pressione; una porzione di solvente e monomero non reagito subiscono una *flash vaporization*, per poi rientrare nell'impianto di ricircolo. Il solvente viene in seguito rimosso dalla soluzione polimerica tramite un processo di strappaggio, agenti dispersi nella soluzione consentono il controllo delle dimensioni dei granuli. A seguito di vari processi di eliminazione della fase liquida il prodotto viene quindi imbustato e commercializzato. Nonostante sia possibile creare un legame chimico tra catene stireniche e butadieniche, si riscontra un'importante incompatibilità tra i due blocchi. Tale incompatibilità si traduce nella presenza di due fasi distinte ma allo stesso tempo ben disperse, unite tramite cross linking a formare una ben definita struttura tridimensionale. In base alla percentuale di stirene sono state individuate, tramite opportuni esami al microscopio, diverse conformazioni spaziali delle due fasi[11].

3.4. I leganti modificati con SBS

Quando l'SBS viene a contatto ad alta temperatura con il bitume, quest'ultimo "rigonfia" il polimero e diffonde al suo interno. Inizialmente le interazioni tra bitume ed SBS si manifestano coinvolgendo preferenzialmente la fase flessibile del polimero, sia perché questa ne rappresenta la matrice, sia per il suo maggior volume libero. Tuttavia, non è da escludere che anche i domini polistirenici possano risultare in parte rigonfiati, soprattutto per diffusione al loro interno delle componenti aromatiche di minor peso molecolare presenti nel bitume. Il processo di miscelamento coinvolge prevalentemente la fase più flessibile, butadienica, del polimero, con i domini stirenici soloparzialmente rigonfiati e quindi ancora segregati ed in grado di esplicare la loro funzione di nodi di un reticolo tridimensionale. In tal modo il polimero, anche se aggiunto in quantità modeste, riesce a conferire proprietà elastomeriche all'intero sistema. Pertanto è importante che le modifiche siano prodotte in condizioni di stress termomeccanici non eccessivi, in maniera tale che la parte polimerica conservi "memoria" della sua struttura originale. Al tempo stesso, le miscele devono essere sufficientemente "intime" da conservare la propria struttura durante lo stoccaggio in condizioni "statiche". In altri termini, il fatto di dover realizzare una miscelazione parziale porta ad uno stato termodinamicamente instabile (o metastabile) che non corrisponde ad un minimo di energia e che tende spontaneamente ad evolvere verso la separazione di fase [1].

3.4.1. Tecniche produttive del bitume modificato

Lo stoccaggio ed il successivo trasporto vengono effettuati in serbatoi riscaldati privi di agitazione. Ecco allora che in tali condizioni i PMB sono intrinsecamente vincolati ad una situazione di rischio per quanto riguarda la stabilità della miscela, che risulta sempre essere l'aspetto critico per il loro impiego. In sintesi, se la compatibilità fra fase polimerica e fase bituminosa non è sufficiente, durante lo stoccaggio si può verificare una macroscopica separazione di fase con conseguenze negative dal punto di vista applicativo; viceversa, se le condizioni di miscelazione sono tali da causare una dissoluzione troppo spinta del polimero nella fase bituminosa, l'effetto sulle proprietà meccaniche del bitume modificato può risultare molto modesto. Questo problema non

sussiste quando il bitume modificato è impiegato ad esempio per la preparazione di guaine e membrane impermeabilizzanti. Queste, infatti, possono essere immagazzinate a temperatura ambiente, il che inibisce la cinetica della separazione di fase. Per la preparazione di guaine e membrane possono quindi essere impiegati anche polimeri che sono considerati del tutto “incompatibili” per applicazioni come leganti stradali. La vera difficoltà del processo di modifica del bitume stradale consiste pertanto nel trovare le condizioni ottimali, in relazione alla natura chimica dei componenti impiegati, al fine di ottenere il miglior compromesso per quanto riguarda le proprietà termiche e meccaniche del bitume modificato e la sua stabilità allo stoccaggio.

Il problema è stato affrontato sia variando le apparecchiature di miscelamento o l'ordine di aggiunta dei componenti, sia mediante l'impiego di agenti compatibilizzanti o di polimeri funzionalizzati in grado di stabilire un legame chimico con alcuni componenti del bitume. Si propone come esempio uno schema dell'impianto di miscelazione e produzione di bitume modificato su larga scala ideato dalla *Silverson*, azienda specializzata nella progettazione e costruzione di miscelatori ad alta azione di taglio. Il funzionamento di tale impianto è illustrato nelle figure 3.6-3.7-3.8. Il bitume ed il polimero vengono attirati nella testa di lavoro del miscelatore in-line e l'alta velocità della rotazione esercita un'azione idraulica di taglio sui materiali. (figura 3.6).

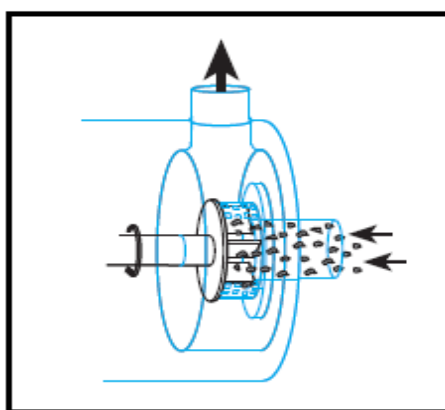


Figura 3.6 – Immissione di bitume e polimero nel miscelatore

L'elevata azione di taglio del sistema rotore/statore riduce progressivamente la dimensione delle particelle del polimero, che così offre una maggiore superficie al contatto con il bitume circostante (figura 3.7).

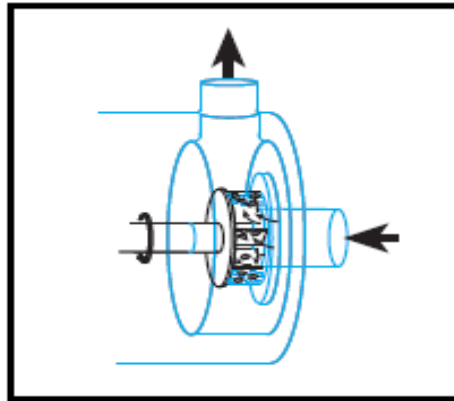


Figura 3.7 – Azione di taglio esercitata dal miscelatore sulle particelle di polimero

Il bitume e la miscela di polimero vengono espulsi per forza centrifuga attraverso lo statore e messi in ricircolo nel serbatoio (figura 3.9) attraverso l'azione auto-pompante del miscelatore in-line. La combinazione tra la riduzione delle particelle e la vigorosa rapidità di miscelazione scioglie il polimero (figura 3.8).

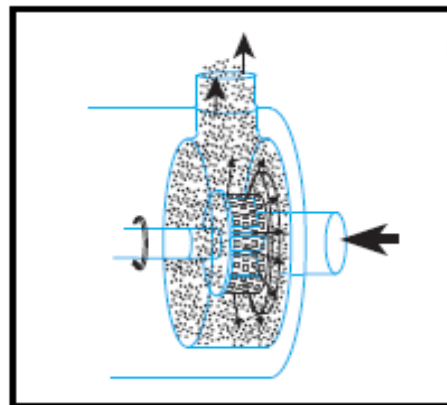


Figura 3.8 – Espulsione dal miscelatore del prodotto bitume-polimero

L'intero impianto produttivo illustrato in figura 3.9 mostra un agitatore all'interno del serbatoio in grado di consentire una veloce incorporazione del polimero ed un ricircolo dell'intera massa di materiale nel serbatoio. Il miscelatore con camicia riscaldante sottopone i materiali ad un'intensa azione di taglio. La sua azione auto-pompante porta in ricircolo il prodotto all'interno del serbatoio. Il sistema rotore/statore disintegra rapidamente le particelle del polimero, creando una maggiore superficie di polimero esposta al bitume, il miscelatore concentra inoltre la propria azione su un volume

relativamente piccolo di materiale all'interno della sua camera di lavoro, e non sull'intera massa nel recipiente.

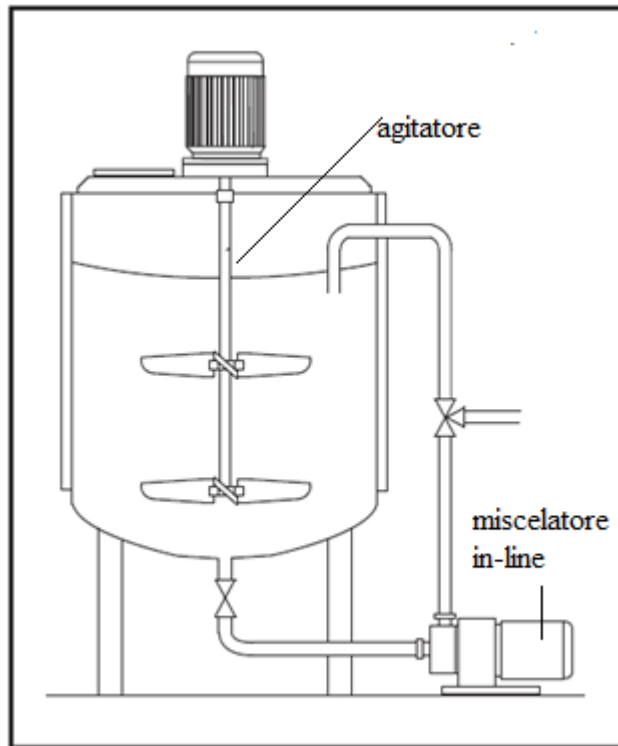


Figura 3.9 – Configurazione dell'impianto di produzione del bitume modificato con SBS

Tale sistema produttivo consente di superare i limiti e le problematiche della modifica descritte in precedenza in quanto:

- All'interno del sistema rotore/statore è difficile che avvenga un by-pass di prodotto durante l'azione di taglio;
- l'alta velocità delle estremità del rotore riduce i tempi del processo;
- non è richiesto un pompaggio addizionale per far circolare la miscela bitume/polimero all'interno del serbatoio;
- le pareti cilindriche del miscelatore hanno una camicia per il riscaldamento dell'olio. Ciò consente una completa penetrazione del calore all'interno di tutte le parti in movimento prima dell'avvio ed evita la solidificazione del bitume all'interno della testata di lavoro.
- il miscelatore viene fornito con una tenuta meccanica a fibre di grafite/carbone, specificamente progettata per l'utilizzo con il bitume.

3.4.2. Caratteristiche del bitume modificato con SBS

Dal punto di vista morfologico il bitume modificato con elastomeri costituisce un sistema multifase: una fase ricca in polimero contenente una certa percentuale di malteni assorbiti dallo stesso, una fase ricca di asfalteni ed una fase costitutiva principalmente da malteni. Una tecnica che consente di visualizzare facilmente il grado di miscelazione raggiunto fra bitume e polimero e stabilire se è avvenuta o meno l'inversione di fase è la microscopia in fluorescenza. Poiché generalmente la componente di bitume più solubile nel polimero è quella aromatica, ovvero la più fluorescente, in un campione di bitume modificato non ben disperso si distingue una fase polimerica rigonfiata, che emette una luce giallo-verde, ed una fase bituminosa, ricca di asfalteni, che appare nera. In figura 3.10 sono riportati alcuni esempi di immagini con microscopio a fluorescenza, di bitumi modificati, ottenute variando la percentuale di SBS [2][10].

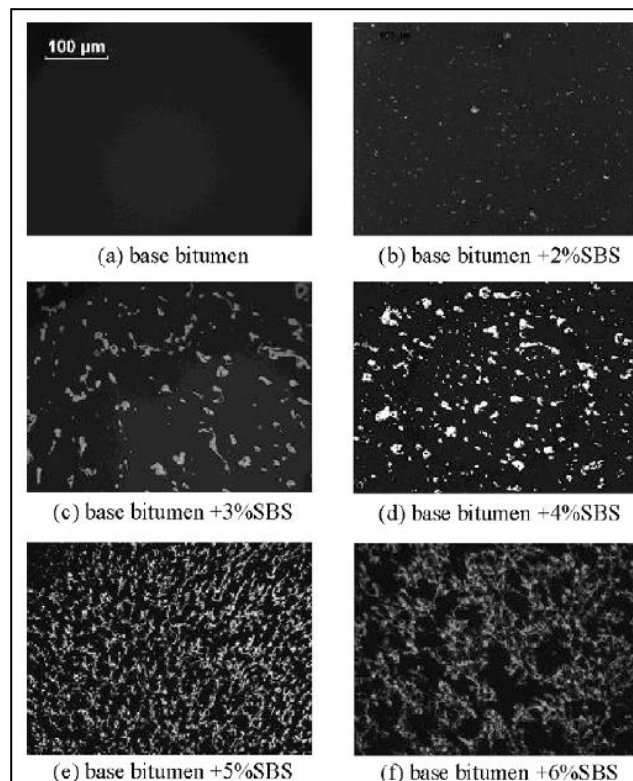


Figura 3.10 – Immagini di un bitume modificato con diverse % di SBS estrapolate da un microscopio a fluorescenza

A basse concentrazioni del modificante (solitamente inferiori al 4%, ma la soglia è variabile) si osserva una fase bituminosa continua nella quale è disperso il polimero: ne risulta un materiale meno fragile alle basse temperature, con caratteristiche della miscela

ancora dipendenti dal legante di partenza. Ad elevate concentrazioni di SBS (superiori al 5-7%) si forma una matrice polimerica continua nella quale il bitume funge da agente plastificante; le proprietà di questo sistema dipendono principalmente da quelle del polimero. Se il contenuto in polimero è intermedio, intorno al 4-6%, si possono formare microstrutture nelle quali le due fasi sono continue ed interconnesse; questa dispersione è difficile da controllare perché le proprietà dipendono spesso dalla storia termica. Quando l'SBS è miscelato con la base bituminosa, la fase elastomerica del copolimero assorbe la frazione maltenica (frazione oleosa) e si rigonfia, aumentando il suo volume fino a nove volte, in funzione del tipo di base. Percentuali di polimero medio-alte, intorno al 5-7% in peso, creano una rete tridimensionale polimerica che modifica radicalmente le proprietà del bitume. Il prodotto ottenuto ha un intervallo di elastoplasticità molto più ampio, miglior comportamento ad alte e basse temperature e maggior resistenza alla fatica e all'usura dettato dall'incremento delle proprietà elastiche. Il problema derivante dalla modifica con questo copolimero è che la struttura non è termicamente stabile. La gomma termoplastica ha un peso molecolare simile a quello degli asfalteni o addirittura più alto. Gli asfalteni e il polimero competono per il potere solvente della fase maltenica e se la quantità di malteni è insufficiente si può creare una separazione di fase; questa separazione è un indice della incompatibilità della base bituminosa con la fase polimerica. L'efficacia della modifica e la stabilità durante il trasporto, lo stoccaggio e la messa in opera del prodotto si basano sull'ottimizzazione di molti parametri:

- Composizione e quantità del modificante;
- composizione del bitume;
- profilo termico del processo di miscelamento;
- entità dello sforzo di taglio nella miscelazione e adeguato tempo di contatto;

Come sottolineato nel precedente paragrafo è possibile migliorare la compatibilità addizionando il bitume con oli aromatici, tenendo conto che una percentuale troppo alta dissolve i blocchi polistirenici annullando i benefici dell'aggiunta del copolimero. In ogni caso le caratteristiche della base sono determinanti per la struttura finale del prodotto[2][10].

A titolo d'esempio sono riportate in figura 3.11 le fotografie effettuate con il microscopio a fluorescenza di alcuni bitumi modificati con SBS, dove varia la base bituminosa e la percentuale di polimero modificante [6]. Il bitume di tipo A è una base paraffinica (Russia) mentre quello di tipo B è una base naftenica (Venezuela); le due basi hanno punto di rammollimento e consistenza molto simili (tabella 3.2) ma differiscono profondamente per la composizione chimica.

<i>Binder</i>	<i>Penetration</i>	<i>Softening-Point</i>	<i>Saturates (%)^a</i>	<i>Aromatics (%)^a</i>	<i>Resins (%)^a</i>	<i>Asphaltenes (%)^a</i>	<i>IC^b</i>
A	73	47	4	68	19	9	0,1
B	81	46,8	11	58	17	14	0,33
a) Iatroscan thin film chromatography SARA analysis							
b) Colloidal index = (asphaltenes+saturates)/(resins+aromatics)							

Tab.3.2 – Basi bituminose

La modifica è stata effettuata con percentuali in peso di copolimero del 5% e 7% per entrambe le basi. Dalle immagini riportate è evidente la natura complessa dell'interazione bitume polimero, fortemente dipendente dalla natura della base bituminosa e della percentuale di modificante [10].

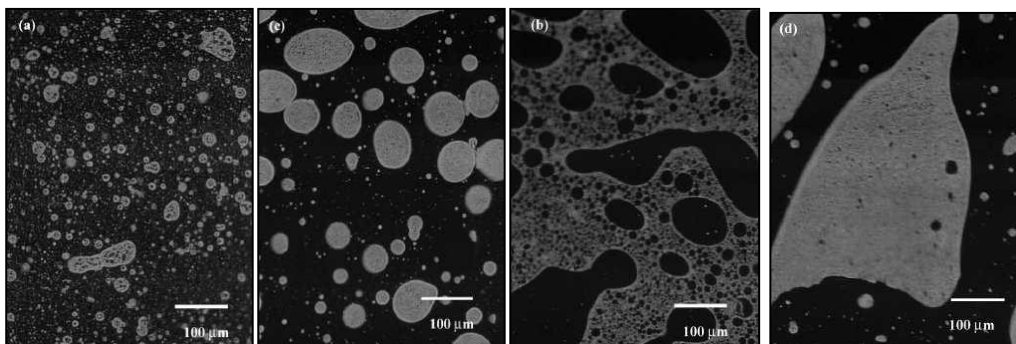


Figura 3.11 – Morfologia del bitume modificato con SBS

3.5. Le additivazioni con cere sintetiche (tecnica WARM)

Per il confezionamento di conglomerati bituminosi per pavimentazioni stradali è necessario raggiungere temperature elevate in impianto, al fine di miscelare bitume ed aggregati lapidei in modo completo e si giunga in opera ad impasti di adeguata lavorabilità. Nell'ottica di una riduzione delle emissioni in atmosfera e dell'impatto ambientale, si è cominciato a ritenere indispensabile il contenimento delle temperature di produzione (figure 3.12-3.13). Le tecniche "warm mix asphalt" (WMA) sono delle soluzioni tecnologiche che propongono la riduzione delle temperature necessarie al confezionamento ed alla posa in opera dei conglomerati bituminosi, senza limitarne le prestazioni in esercizio.



Figura 3.12 – Fumi prodotti alla stesa di un Hot Mix Asphalt



Figura 3.13 – Riduzione della produzione di fumi durante la stesa di un Warm Mix Asphalt

Per raggiungere tali obiettivi sono state elaborate varie tecniche: tra queste, l'utilizzo delle cere sintetiche. Le cere nei bitumi si dividono in tre classi:

- **macrocristalline;**
- **microcristalline;**
- **amorfe.**

Gli effetti che inducono nei bitumi si differenziano al variare della composizione specifica e della struttura. In conseguenza delle variazioni di temperatura delle pavimentazioni stradali, nelle cere cristalline si verificano transizioni termodinamiche che portano a fenomeni di cristallizzazione/fusione cui corrispondono variazioni delle caratteristiche fisiche dell'intero bitume. Le cere possono produrre effetti macroscopici sulle prestazioni delle pavimentazioni che dipendono dall'origine e dalla reologia del bitume, ma anche dal quantitativo, dalla composizione chimica e dalla struttura cristallina delle cere stesse.

Le cere sintetiche Fischer-Tropsch (FT) sono un prodotto secondario dell'omonimo processo il cui obiettivo principale è individuato dalla produzione di idrocarburi liquidi per sintesi di carbone o gas naturale. Presentano un punto di fusione superiore ai 90°C, utile per favorire la diminuzione della viscosità del bitume proprio alle temperature tipicamente raggiunte nei processi di confezionamento e di posa in opera dei conglomerati. Per il corretto impiego delle cere nella formulazione dei warm asphalt bisogna considerare che l'ottenimento di un'effettiva riduzione della viscosità non deve compromettere un decadimento delle resistenze meccaniche alle temperature di esercizio [5.1].

3.5.1. *Tecniche produttive del bitume additivato*

Le cere paraffiniche vengono addizionate, in una percentuale inferiore al 4 % in peso, al bitume prima della miscelazione con gli inerti; si tratta quindi di un processo molto simile a quello visto per la modifica dei bitumi. Questo evidenzia il fatto che, in questo caso, non è necessaria una modifica dell'impianto di produzione dei conglomerati caldi per ottenere conglomerati tiepidi. Le cere vengono sciolte nel bitume caldo a circa 115-120°C, grazie anche ad un'azione di agitazione meccanica applicata per circa due ore, ottenendo così un abbassamento rapido della viscosità (figura 3.14).

Possono essere addizionati o alla miscela o al bitume forniscono una riduzione della temperatura di messa in opera tra i 20 e i 30°C [5.1].



Figura 3.14 – Aggiunta dell'additivo nel bitume con conseguente riduzione della viscosità ed aumento della lavorabilità

3.6. Il Sasobit®

Nell'ambito dello sviluppo dei nuovi processi WMA, si pone l'attenzione sul processo di produzione di bitumi mediante l'utilizzo di Sasobit®, cera paraffinica ottenuta mediante un processo Fischer-Tropsch. Il Sasobit® può essere mescolato al legante in forma fusa in quanto è completamente solubile nel bitume ad una temperatura maggiore di 115°, o può essere aggiunto assieme all'inerte nel conglomerato bituminoso. Si presenta in forma solida sottoforma sferica con un diametro che oscilla tra 1mm e 5mm (figura 3.15). Il suo impiego deve essere previsto in fase di progettazione della miscela e un corretto mix design, mediante l'utilizzo della prova con pressa giratoria (SHRP - Superpave), evidenzia che accanto all'utilizzo di Sasobit® deve corrispondere una diminuzione della percentuale di legante. Inoltre mediante la stessa tipologia di prova, si è dimostrato che il legante così modificato aumenta la sua viscosità senza compromettere il valore del modulo di rigidezza che rimane invariato assieme alle caratteristiche meccaniche del bitume stesso. L'utilizzo di questa particolare cera paraffinica consente di diminuire le temperature di miscelazione e compattazione del conglomerato di circa il 20% rispetto a quelle tradizionali. Tra gli altri vantaggi una volta raffreddato, il Sasobit® forma un reticolo cristallino uniforme (figura 3.16) migliorando le prestazioni del binder. Infine l'utilizzo di Sasobit® risulta essere uno strumento efficace per ridurre i costi del carburante e le emissioni di gas inquinanti, oltre a consentire rapidi interventi di messa in opera del conglomerato e quindi un'immediata riapertura al traffico [20].



Figura 3.15 – Sasobit® in granuli



Figura 3.16- Legante pre e post additivazione

3.6.1. Processo Fischer-Tropsch per la produzione di Sasobit®

Nel processo di sintesi Fisher-Tropsch l'idrogeno e il monossido di carbonio, in presenza dei metalli dell'VIII gruppo (in particolare ferro, cobalto e rutenio), reagiscono dando luogo alla formazione di paraffine, olefine e prodotti ossigenati. Inoltre, data la presenza del vapor d'acqua come prodotto di reazione, si può instaurare la reazione di shift conversion. Le reazioni di Fischer-Tropsch per la sintesi di paraffine e olefine, possono essere riassunte dalle relazioni seguenti:



Come è evidenziato nelle reazioni 3.1 e 3.2, il processo utilizza syngas ($H_2 + CO$) e catalizzatori a base di Fe o Co per ottenere idrocarburi nel range da C_1 a C_{100} . Il syngas è normalmente ottenuto dalla gassificazione del carbone o degli idrocarburi, ma può anche essere prodotto dalla gassificazione di biomasse ottenendo in questo modo un biocombustibile, ovvero il bio syngas, caratterizzato da un rapporto H_2/CO vicino a 1:1 e da una certa quantità di CO_2 . In figura 3.17 è riportato un impianto industriale di produzione di paraffine attraverso F-T-P [7.1].



Figura 3.17 – Impianto di produzione paraffine con l'utilizzo di syngas

3.7. Altre tecnologie WARM: Foamed mix asphalt

Nella tecnologia foamed si sfruttano i vantaggi ottenibili schiumando il bitume, mediante l'immissione di acqua nella miscela (Figura 3.18). A contatto col bitume caldo, l'acqua introdotta si trasforma in vapore, aumenta il volume del bitume e riduce la sua viscosità. Dopo il raffreddamento, il bitume torna a comportarsi come un comune legante. L'aumento di volume dipenderà da diversi fattori, in particolar modo dalla quantità d'acqua introdotta e dalla temperatura del legante. Si può generare schiuma di bitume o attraverso l'introduzione d'acqua mediante ugelli, o mediante l'aggiunta di minerali nella miscela. Nel primo caso il risultato rilevante, ma temporaneo, è un aumento del volume effettivo del legante che facilita il rivestimento degli aggregati alle basse temperature. Nel secondo caso vengono usati minerali idrofilici appartenenti alla famiglia delle zeoliti che sono silico-alluminati cristallini contenenti circa il 20% d'acqua, che viene poi rilasciata. Il rilascio d'acqua genera la schiuma di bitume che può offrire un miglioramento della lavorabilità per un periodo di 6-7 ore fino a che la temperatura non scende al di sotto dei 100°C. In questo modo si ottiene un miglioramento della lavorabilità della miscela che conseguentemente fa sì che la temperatura di miscelazione possa essere più bassa di circa 30°C rispetto all'usuale.

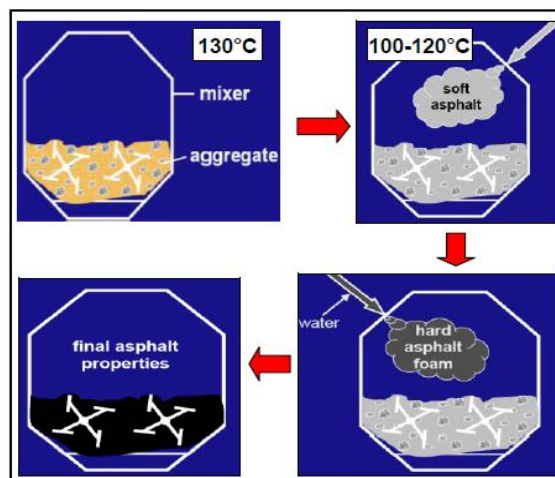


Figura 3.18 – Fasi del processo Wam-Foam

3.8. Vantaggi socio-economici nell'utilizzo di leganti modificati ed additivati

E' chiaro che l'introduzione del polimero o della cera nella formulazione del legante comporta un sensibile incremento dei costi, soprattutto come investimento iniziale. Però, a fronte del maggior costo (35-50% in più, a parità di spessore), i conglomerati realizzati impiegando PMB come legante garantiscono una vita utile decisamente superiore e quindi minori spese di manutenzione rispetto ai leganti non modificati. Sulla base dell'esperienza di aziende qualificate, un manto d'usura realizzato in conglomerato bituminoso modificato, in presenza di traffico pesante, ha una vita media non inferiore ai 6-8 anni, contro i 4 anni di un conglomerato bituminoso tradizionale di pari spessore. Le procedure WMA stanno sempre più interessando aziende e ricercatori per i notevoli vantaggi che potrebbero offrire qualora fossero adottate su vasta scala, quali:

- minori consumi di energia termica;
 - minore emissione di inquinanti;
 - stesa e compattazione del conglomerato anche a temperatura inferiore a quella prescritta per i conglomerati bituminosi tradizionali;
 - possibilità di aprire al traffico la pavimentazione poco tempo dopo la sua esecuzione;
- maggior resistenza "all'invecchiamento" del bitume.

Minori spese e disagi all'utenza, maggiore rispetto per l'ambiente e maggiore sicurezza, fanno sì che vi sia una crescente attenzione circa lo studio e la caratterizzazione di questi materiali.

Capitolo 4

IL PROGRAMMA SPERIMENTALE E LE METODOLOGIE DI PROVA



Capitolo 4 - IL PROGRAMMA SPERIMENTALE E LE METODOLOGIE DI PROVA

4.1. Introduzione

Nella valutazione della nascita e dello sviluppo del danneggiamento fessurativo e deformativo di una pavimentazione stradale, non si può prescindere dallo studio del bitume che trasferisce direttamente al conglomerato bituminoso le sue caratteristiche prestazionali all'atto del confezionamento. E' in quest'ottica che si colloca la seguente ricerca, ovvero caratterizzare reologicamente il bitume al fine di prevederne il comportamento meccanico una volta sottoposto all'azione del traffico e dell'ambiente esterno. In particolare si definiscono i criteri di selezione ed impiego dei bitumi modificati ed additivati, indagandone vantaggi ed eventuali limiti derivanti dal loro utilizzo. Tali criteri vertono sui risultati delle prove reologiche tradizionali e dinamiche, grazie alle quali si estraggono i parametri caratteristici dei leganti descritti nei precedenti capitoli. Si studierà il bitume uscente all'atto dello stoccaggio, valutando tutti gli aspetti conseguenti alla modifica e all'additivazione. Si simulerà inoltre l'invecchiamento a breve termine, al fine di comprendere quanto i processi ossidativi interferiscono sui leganti. Infine tutti i processi di studio effettuati a livello macroscopico, troveranno supporto grazie a prove chimico – analitiche con le quali si indagherà l'evoluzione prestazionale post-aging a livello molecolare.

Nel seguente capitolo si descriveranno i materiali oggetto di studio e le prove reologiche che sono state utilizzate per la loro caratterizzazione, sulla base della flow-chart della sperimentazione visibile in figura 4.1.

Si sottolinea inoltre che la fase sperimentale, riguardante la caratterizzazione reologica e prestazionale dei materiali oggetto di studio, è stata condotta presso il laboratorio di analisi e controllo nella sede di Bologna di Valli Zabban S.p.a, mentre le prove chimiche sono state eseguite nel dipartimento di chimica-fisica della facoltà di Chimica Industriale di Bologna.

4.2. La sperimentazione: Materiali testati

Come illustrato nel corso del capitolo 1, il bitume è un derivato del petrolio, pertanto le sue caratteristiche chimico fisiche e morfologiche sono fortemente influenzate dal grezzo di provenienza e soprattutto dai processi di raffinazione a cui questo è sottoposto. Ogni bitume è composto da frazioni di grassi saturi, aromatici, resine ed asfalteni (SARA) le cui quantità possono variare nella miscela, conferendo al bitume caratteristiche reologiche differenti non solo nei tal quali ma anche in quelli modificati. Pertanto, al fine di ampliare le casistiche di studio, si è scelto di analizzare le caratteristiche chimico-reologiche, assieme alla risposta all'invecchiamento, di due diversi bitumi di base, a loro volta modificati ed additivati come descritto in tabella 4.1.

LEGANTE DI BASE	MODIFICANTE(%)	ADDITIVANTE(%)	NOMENCLATURA
Bitume ENI 70-100 (Neat_A)	5% SBS	-	PmB_A
Bitume ENI 70-100 (Neat_A)	5%SBS	2% <i>Sasobit</i> [®]	PmB_Ac
Bitume API 70-100 (Neat_B)	5%SBS	-	PmB_B
Bitume API 70-100 (Neat_B)	5%SBS	2% <i>Sasobit</i> [®]	PmB_Bc

Tabella 4.1 – Materiali testati

4.2.1. I leganti di base

I leganti di base sui quali è stata eseguita la modifica, provengono da due impianti di raffinazione italiani, in particolare il bitume ENI 70-100, è il residuo dell'impianto ENI di Livorno, l'API 70-100, dell'impianto API di Falconara (AN). Si riportano le specifiche tecniche dei due leganti fornite dalle aziende produttrici (tabella 4.2).

CARATTERISTICHE	UNITA'DI MISURA	ENI 70-100	API 70-100
Penetrazione 25°C	dmm	70- 100	70-100
Punto di rammollimento	°C	43-51	43-51
Punto di rottura FRASS	°C	-10	-10
Solubilità in CS ₂	% peso	99	99
Infiammabilità	°C	250	230
Duttilità @25°C	cm	<=100	100
Incremento punto di rammollimento(RTFOT)	°C	11	11

Tabella 4.2 – Specifiche tecniche dei leganti di base

4.2.2. Preparazione dei leganti modificati ed additivati

La preparazione dei leganti modificati ed additivati, include una serie di operazioni necessarie al fine di fornire un campione rappresentativo del materiale in esame. La corretta esecuzione della campionatura è condizione inderogabile per ottenere risultati attendibili dalle prove di laboratorio alle quali i campioni saranno sottoposti. Come già descritto in precedenza il bitume è un materiale termicamente sensibile ed altobollente, pertanto la temperatura di confezionamento influisce notevolmente sulle caratteristiche della modifica; in particolare al fine di omogeneizzare la miscela legante-polimero si dovrà operare alla temperatura di 180°C. Tale problematica non sussiste nel caso dell'additivazione grazie alle caratteristiche chimico-fisiche della cere che presentano bassi punti di fusione. Oltre alle prescrizioni termiche, è opportuno assicurare le giuste condizioni di miscelazione in fase di campionatura, per evitare separazioni di fase. In particolare i campioni sono stati miscelati con un miscelatore Silverson L4R (figura 4.1) che ha la particolarità di disporre di un componente statico (testa di lavoro) e di un componente dinamico palettato (rotore), grazie ai quali si riesce a sviluppare un'elevata azione di taglio. Il modello L4R, proprio per questa caratteristica, si presta ad un'ampia varietà di applicazioni come miscelazioni, emulsioni e dissoluzioni. La velocità di rotazione della girante crea un'azione di aspirazione di materiale, liquido e solido, dal fondo del recipiente all'interno della testa di lavoro (figura 4.2). Per effetto centrifugo la miscela viene spinta verso l'esterno della girante e condotta attraverso la testa di lavoro. La precisione costruttiva tra la superficie interna dell'elemento statico e le lame del rotore, in aggiunta alla geometria dello statore stesso, è responsabile di un'elevata azione di taglio, in grado anche di sminuzzare elementi solidi come i granuli di SBS. La miscela creata viene quindi espulsa radialmente con un passaggio obbligato attraverso la trama della testa di lavoro. La combinazione tra corrente uscente e corrente entrante dalla girante crea un moto di ricircolo grazie al quale viene minimizzato l'apporto di aria dalla superficie esterna[11].



Figura 4.1- Miscelatore Silverson



Figura 4.2 – Testata di lavoro

L'efficienza dei moti e la capacità di coinvolgere tutta la massa racchiusa dal recipiente, dipende sia dal recipiente stesso che dalle caratteristiche della miscela. Non di rado infatti, nel caso di PMB, è necessario variare l'altezza della girante per coinvolgere anche la massa superficiale che, a causa del raffreddamento o dal tipo stesso di

moto circolatorio creato, rischia di non essere inglobata e quindi lavorata. Il motore sviluppa una potenza di 250 W ed ha una velocità massima nominale di 8000 rpm nominale; a pieno carico è possibile raggiungere una velocità massima di 6000 rpm [11].

Una volta uscito dall'impianto di produzione è necessario che il bitume sia contenuto in un barattolo metallico, non trasparente alla luce e chiuso ermeticamente. Si sono quindi prelevati dalla cisterna di stoccaggio 4 barattoli da 1 Kg di bitume tal-quale nei quali sono stati aggiunti l'SBS e la cera secondo le procedure descritte di seguito:

- **PmB_A - PmB_B** : posto il barattolo del bitume base su piastra e raggiunta la temperatura di miscelazione, si è fatto agire il miscelatore per un ora, a temperatura costante, versando in piccole dosi il 5% di polimero SBS; .

- **PmB_Ac - PmB_Bc** : posto il barattolo del bitume base su piastra e raggiunta la temperatura di miscelazione, si è fatto agire il miscelatore per un ora, a temperatura costante, versando in piccole dosi il 5% di polimero SBS e il 2% di additivante Sasobit®.

I leganti così ottenuti sono stati posti, ai fini pratici, in più fornelle metalliche di alluminio previa catalogazione delle stesse (figura 4.3).



Figura 4.3 – Campione di bitume modificato con SBS

4.3. La sperimentazione : Obiettivi

Lo studio di ricerca è finalizzato al raggiungimento dei 4 obiettivi illustrati nella flow-chart (figura 4.4) e approfonditi di seguito:

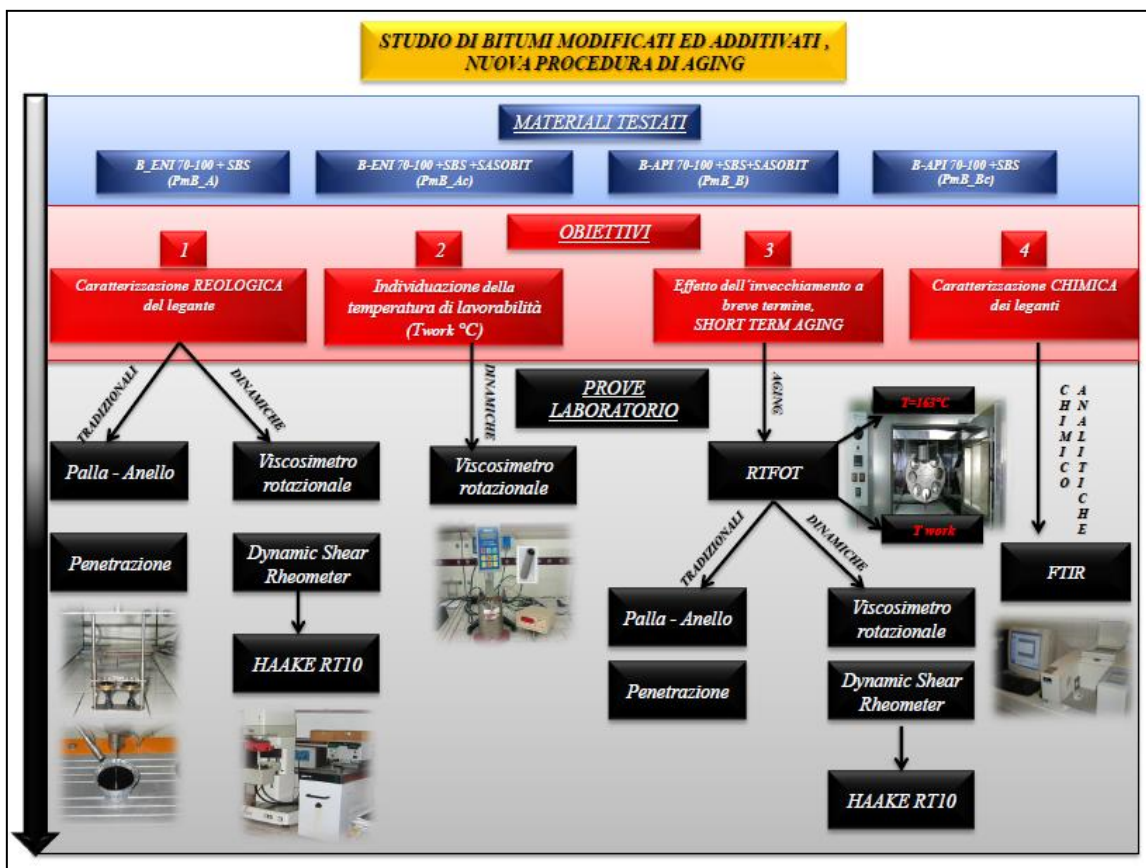


Figura 4.4- Flow chart del programma sperimentale

Obiettivo 1: Caratterizzazione reologica del legante e costruzione delle MASTER CURVES

E' stata eseguita una caratterizzazione preliminare dei materiali oggetto di studio (PmB_A, PmB_Ac, PmB_B, PmB_Bc) attraverso l'analisi dei risultati forniti dalle prove tradizionali e dinamiche di:

- **Palla – Anello**, in accordo alla norma UNI EN 1427;
- **Penetrazione**, in accordo alla norma UNI EN 1426;
- **Viscosisemetro rotazionale**, in accordo alle norme UNI EN 13302;
- **Dynamic Shear Rheometer (DSR)**, in accordo alla norma UNI EN 14770.

Dalle prove di palla-anello e penetrazione si sono individuati il punto di rammollimento e la durezza dei 4 bitumi; la prova di viscosità dinamica e di taglio, entrambe eseguite in regime oscillatorio, hanno reso possibile l'extrapolazione dei parametri reologici descritti nel capitolo 2, quali viscosità η , angolo di fase δ e modulo complesso $|G^*|$. Il passo successivo è stato la costruzione delle curve maestre per ogni singolo materiale.

Obiettivo 2: Individuazione della temperatura di lavorabilità (T_{work} °C)

Definendo la T_{work} come la temperatura alla quale il legante presenta una viscosità dinamica $\eta = 0,17$ Pa·s, si è ricavata tale temperatura per tutti e 4 i bitumi studiati, mediante l'utilizzo del:

- **Viscosisemetro rotazionale**, in accordo alle norme AASHTO TP48 e l'ASTM D4402.

Obiettivo 3: Effetto dell'invecchiamento a breve termine, SHORT TERM AGING

Il terzo obiettivo della ricerca è volto alla simulazione dell'invecchiamento a breve termine (*short term aging*) dei leganti mediante l'utilizzo di apparecchiatura *Rolling Thin Film Oven Test* (RTFOT), eseguita per ogni materiale alla temperatura di lavorabilità T_{work} e alla temperatura di 163°C (normativa UNI EN 12607-1). Le prove di invecchiamento sono state seguite dalla caratterizzazione degli 8 leganti così ottenuti (tabella 4.3), ripetendo per ciascuno di essi le prove tradizionali e dinamiche descritte nell'**obiettivo 1** e qui riportate:

- **Palla – Anello**, in accordo alla norma UNI EN 1427;
- **Penetrazione**, in accordo alla norma UNI EN 1426;
- **Viscosisemetro rotazionale**, in accordo alle norme UNI EN 13302;
- **Dynamic Shear Rheometer (DSR)**, in accordo alla norma UNI EN 14770.

<i>LEGANTI PRE-RTFOT</i>	<i>LEGANTI POST –RTFOT 163°C</i>	<i>LEGANTI POST - RTFOT Twork</i>
<i>PmB_A</i>	<i>PmB_A_163</i>	<i>PmB_A_200</i>
<i>PmB_Ac</i>	<i>PmB_Ac_163</i>	<i>PmB_Ac_190</i>
<i>PmB_B</i>	<i>PmB_B_163</i>	<i>PmB_B_185</i>
<i>PmB_Bc</i>	<i>PmB_Bc_163</i>	<i>PmB_Bc_180</i>

Tabella 4.3 – Nomenclatura degli 8 bitumi ottenuti in seguito all’*invecchiamento RTFOT* alla temperatura di prova e alla *Twork*

A seguito delle prove di invecchiamento e della caratterizzazione reologica degli 8 bitumi così ottenuti si è provveduto alla costruzione delle *master curves* per ciascun materiale; le 8 curve ricavate, confrontate con le 4 riferite all’**obiettivo 1**, sono state utilizzate per studiare l’evoluzione reo meccanica a seguito del processo di aging.

Obiettivo 4: Caratterizzazione CHIMICA dei leganti

Il quarto ed ultimo obiettivo della sperimentazione mira a valutare gli effetti dell’ossidazione a livello molecolare. Come descritto nel capitolo 1, il bitume è una sostanza di natura organica, pertanto, è evidente, che a livello microscopico l’invecchiamento di un legante potrà essere valutato prevalentemente dalla quantità di gruppi carbossilici C=O formati a seguito delle reazioni di ossidazione. E’ altresì evidente che l’alterazione della struttura molecolare del bitume, a seguito della modifica con SBS e dall’additivazione con Sasobit[®], possa causare all’interno del materiale una risposta differente all’ossidazione. La comprensione di tali aspetti ha condotto la ricerca sull’indagine microscopica, mediante l’utilizzo della prova spettroscopica di tipo analitico:

- **FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).**

La prova ha consentito di ricavare per i 12 materiali testati (tabella 4.4) gli spettri di risposta alla sollecitazione molecolare del bitume. Ciascun spettro valutato in funzione dell’assorbanza *A* e della lunghezza d’onda λ è univocamente definito per ciascun materiale e fortemente dipendente dal grado di ossidazione e dal tipo di modificante polimerico o paraffinico.

LEGANTE DI BASE	SBS (%)	SASOBIT® (%)	NOMENCLATURA
<i>Bitume API 70-100</i>	-	-	<i>Neat_B</i>
<i>Bitume API 70-100 - RTFOT 163°C</i>	-	-	<i>Neat_B_163</i>
<i>Bitume API 70-100 - RTFOT T_{work}</i>	-	-	<i>Neat_B_155</i>
<i>Bitume API 70-100</i>	-	2%	<i>Wax_Bc</i>
<i>Bitume API 70-100 - RTFOT 163°C</i>	-	2%	<i>Wax_Bc_163</i>
<i>Bitume API 70-100 - RTFOT T_{work}</i>	-	2%	<i>Wax_Bc_140</i>
<i>Bitume API 70-100</i>	5%	-	<i>PmB_B</i>
<i>Bitume API 70-100 - RTFOT 163°C</i>	5%	-	<i>PmB_B_163</i>
<i>Bitume API 70-100 - RTFOT T_{work}</i>	5%	-	<i>PmB_B_185</i>
<i>Bitume API 70-100</i>	5%	2%	<i>PmB_Bc</i>
<i>Bitume API 70-100 - RTFOT 163°C</i>	5%	2%	<i>PmB_Bc_163</i>
<i>Bitume API 70-100 - RTFOT T_{work}</i>	5%	2%	<i>PmB_Bc_180</i>

Tabella 4.4 – Nomenclatura degli 12 bitumi analizzati con FTIR

4.4. La sperimentazione : Prove di laboratorio

4.4.1. Palla – Anello – UNI EN 1427 –

E' definito *punto di rammollimento* il valore di temperatura in corrispondenza del quale il bitume inizia a perdere le sue caratteristiche di plasticità per entrare nello stato di fluido newtoniano. Tuttavia in una definizione più rigorosa, non si definisce un valore di soglia, ma si considera un intervallo di temperatura all'interno del quale il bitume inizia progressivamente a perdere consistenza ed a fluidificare. Il metodo di prova più utilizzato per determinare il punto di rammollimento è quello della **Palla - Anello**, descritto dalla norma UNI EN 1427. In questa prova il campione di bitume viene colato in uno speciale anello di ottone (figura 4.5)



Figura 4.5 - Particolare del bitume colato all'interno degli anelli

del diametro di circa 19 mm e dello spessore di 6 mm (figura 4.5).

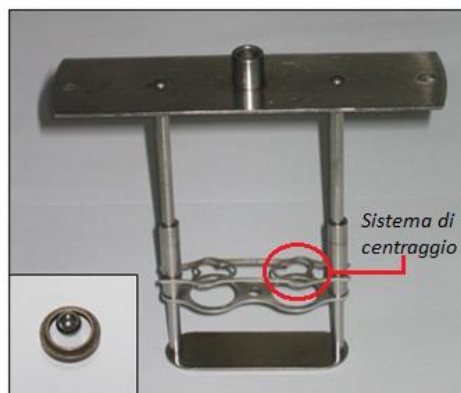


Figura 4.6 - Particolare castello di prova, anello e sfera

Il tutto viene successivamente posto in un bagno termico d'acqua (figura 4.7). Mediante un apposito sistema di centraggio (figura 4.6), presente al di sopra degli anelli, due

sferette di acciaio del peso di 3,5 grammi ognuna vengono poste a contatto col bitume. Durante il compimento della prova la temperatura viene innalzata con gradiente termico pari a 5°C/min.



Figura 4.7 - Esecuzione della prova

Il Punto di Rammollimento è la temperatura in corrispondenza della quale la sferetta oltrepassa il bitume fino a toccare una lastra sottostante posta alla distanza di 1 pollice (25,4 mm) rispetto alla posizione iniziale (figura 4.8)

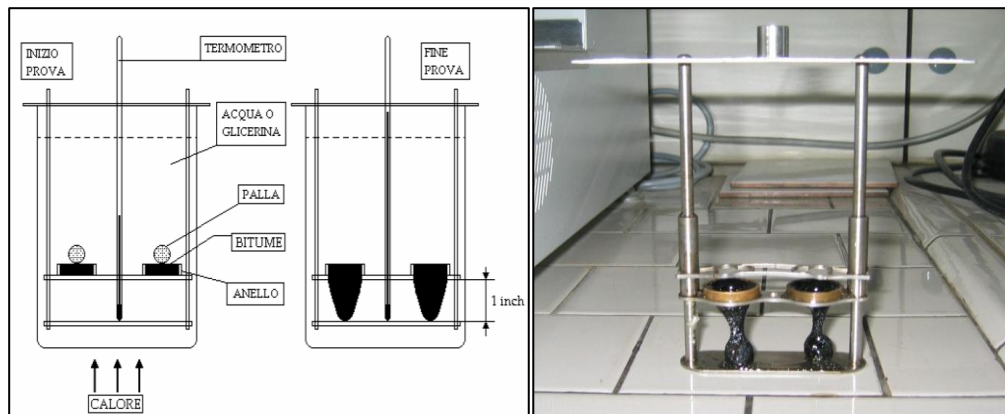


Figura 4.8 - Particolare a fine prova

I bitumi tradizionali non modificati destinati alle mescole per pavimentazioni stradali hanno una temperatura di rammollimento compresa tra i 45-55°C, mentre quelli modificati con polimeri presentano temperature di rammollimento tra i 75-80°C.

Il Punto di Rammollimento, o temperatura di palla e anello, fornisce un indice delle prestazioni del bitume alle alte temperature: più la temperatura di palla anello è alta, migliori saranno le prestazioni alle alte temperature.



Figura 4.9 - Particolare apparecchiatura di prova

4.4.2. Penetrazione – UNI EN 1426 –

Come tutti i materiali termoplastici, i bitumi presentano una consistenza variabile in funzione della temperatura: tendono a passare dallo stato di solido a quello di fluido newtoniano al crescere della temperatura. La penetrazione è la profondità alla quale un ago di dimensioni standard affonda in un bitume sotto determinate condizioni di carico, tempo e temperatura, dettate dalla norma UNI EN 1426. Viene applicato un carico pari a 100 g per un tempo di 5 secondi alla temperatura di 25°C. L'esatta temperatura del campione in fase di test viene assicurata immergendo quest'ultimo in un bagno termostatico, per sessanta minuti, per mezzo di una cella termostata (figura 4.10).



Figura 4.10 – Cella termostatica

Per penetrazioni maggiori a $500 \times 0,1$ mm, la temperatura di prova viene ridotta a 15°C , mentre gli altri parametri rimangono invariati (figura 4.11).

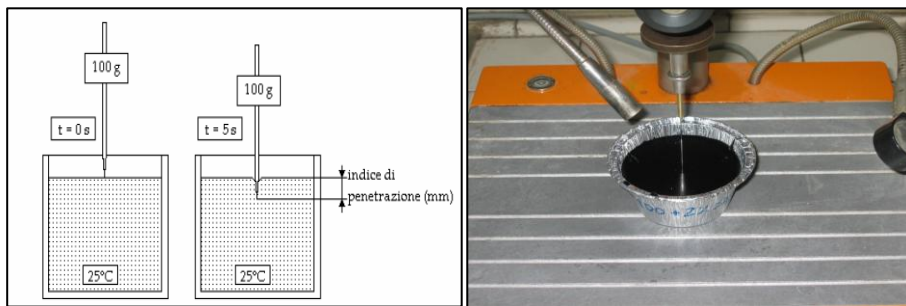


Figura 4.11 – Schema prova penetrazione e particolare del campione

Il test viene condotto utilizzando una specifica apparecchiatura detta penetrometro (figura 4.12).



Figura 4.12 - Penetrometro

Questa prova serve a determinare la consistenza e la durezza di un bitume (i bitumi più duri possiedono penetrazioni più basse). Maggiore è l'indice di penetrazione e più il bitume è "morbido". Un bitume "duro" tende ad assumere un comportamento visco-plastico a temperature più elevate rispetto ad un bitume "morbido", il suo utilizzo è quindi indicato per conglomerati che andranno a costituire una pavimentazione sottoposta ad alte temperature di esercizio (climi caldi). Al contrario, un bitume morbido tende a irrigidirsi a temperature più basse rispetto ad un bitume duro, è quindi indicato per conglomerati che andranno a costituire pavimentazioni sottoposte a basse temperature di esercizio (climi freddi). In Italia i più comuni bitumi utilizzati nel settore stradale hanno valori di penetrazione compresi nei seguenti intervalli: 50-70 dmm, 70-100 dmm ed in misura molto minore 20-30 dmm e 40-50 dmm. Per il settore industriale si utilizza soprattutto bitume 180-220 dmm. Intuitiva è la considerazione che tra il valore di Penetrazione e il Punto di Rammollimento esista una relazione di proporzionalità inversa; è facilmente dimostrabile che bitumi più consistenti, quindi con valore di Penetrazione minore, presentano Punti di Rammollimento più elevati e viceversa. Alla luce di questo, infatti, i risultati di queste prove vengono tradizionalmente combinati per determinare il cosiddetto Indice di Penetrazione (IP) che esprime la suscettività del bitume alla temperatura e viene in genere calcolato utilizzando l'espressione proposta da Pfeiffer e Van Doormaal:

$$IP = \frac{20-500a}{50a+1} \quad (4.1)$$

dove il valore di a si ricava dalla seguente relazione:

$$a = \frac{\log 800 - \log(\text{Pen } 25^\circ\text{C})}{PA-25} \quad (4.2)$$

L'indice IP decresce all'aumentare della suscettività termica dei bitumi e risulta compreso tra -1 e +1 per leganti stradali di buona qualità. I bitumi con un più alto punto di rammollimento possiedono un valore IP maggiore, ovvero una minor sensibilità alla temperatura.

4.4.3. Rotational Viscometer (RV) – UNI EN 13302–

Il viscosimetro rotazionale è utilizzato per testare la viscosità alle alte temperature. Il test di base misura la coppia necessaria per mantenere costante la velocità di rotazione di un mandrino cilindrico immerso in una matrice di bitume a temperatura costante (figura 4.13). Questa coppia viene quindi convertita in viscosità e visualizzata automaticamente dal viscosimetro.

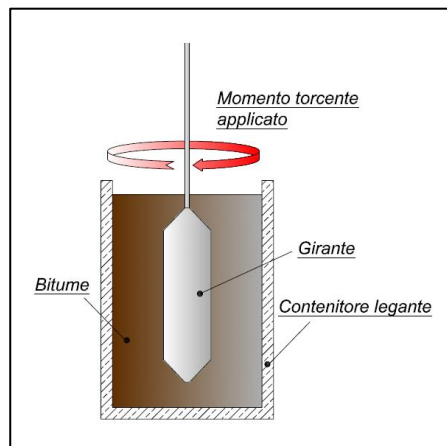


Figura 4.13 - Schema di funzionamento del viscosimetro rotazionale

La preparazione del campione consiste nel colare 9 grammi di bitume all'interno di un apposito contenitore (figura 4.14a). Il tutto viene poi inserito all'interno del viscosimetro rotazionale e la prova può avere inizio (figura 4.14b).



Figura 4.14 - Contenitori per il test e strumentazione

Misurando la viscosità (eq. 2.3) alle alte temperature si simula la lavorabilità del bitume alle temperature di miscelazione e di posa. Da questo emerge l'importanza di individuare un valore di viscosità ideale a cui associare la giusta temperatura di lavorabilità definita nei precedenti paragrafi come T_{work} . Per tutti e 4 i bitumi oggetto di studio è stata calcolata la viscosità dinamica in un range di temperature compreso tra i 210°C e 120°C. La lettura della viscosità v è stata eseguita ogni 5 gradi nell'intervallo tra i 210 e i 160°C, ogni 10°C nell'intervallo compreso tra i 160 e 120°C. Al fine di validare la prova rispettando rigorosamente le condizioni al contorno si è provveduto alla termostazione del campione prima di ogni rilevazione (7min per intervalli di 5°, 12min per intervalli di 10°). Le normative vigenti per lo svolgimento di questo test è l' *UNI EN 13302*.

4.4.4. Dynamic Shear Rheometer (DSR) – UNI EN 14770 –

Il principio di funzionamento del DSR prevede, in condizioni di temperatura controllata, che ad un provino di materiale avente simmetria assiale venga applicata una coppia sollecitante T variabile nel tempo secondo una legge predefinita; corrispondentemente vengono misurate le rotazioni angolari Θ subite dal campione stesso. La determinazione delle proprietà del materiale ($|G^*|$, G' , G'' , δ) avviene impiegando una relazione che lega il momento torcente alla relativa velocità angolare o rotazione e risalendo da queste alle tensioni e deformazioni tangenziali τ e γ . Uno dei vantaggi che offrono questi strumenti è la grande versatilità, ovvero la possibilità di variare, su una stessa macchina, il sistema di misura in funzione del tipo di indagine che si vuole eseguire. È possibile infatti l'impiego dei sistemi a cilindri coassiali, gli accoppiamenti piatto-piatto e piatto-cono, ognuno dei quali è disponibile in diverse dimensioni che possono essere standard o meno (custom made). Altre importanti prerogative, comuni a gran parte di tali apparecchiature sono la possibilità di eseguire le prove in regime continuo e in regime oscillatorio e la possibilità di operare sia in controllo di sollecitazione (*control stress*) che di deformazione (*control strain*). In controllo di sollecitazione, si applica una certa tensione voluta e si misurano le deformazioni ad esse conseguenti, mentre in controllo di deformazione, la coppia applicata al campione viene adeguata al valore che consente di ottenere determinate velocità ed ampiezze di deformazione [4].

4.4.4.1. *La configurazione di prova piatto-piatto*

Il sistema di misura è costituito da un piatto inferiore, generalmente fisso ed un piatto superiore, collegato all'albero motore dello strumento attraverso cui viene applicata la rotazione (figura 4.15).

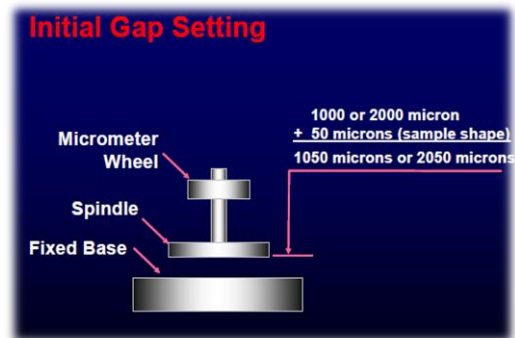


Figura 4.15 – Configurazione piatto-piatto

Le grandezze geometriche che definiscono il sistema sono il raggio R ed il cosiddetto gap , ovvero la distanza tra i piatti superiore ed

inferiore in posizione di misura (figura 4.15). Il gap deve essere opportunamente determinato sulla base della tipologia di materiale da testare; in generale si può affermare che debba essere almeno 5 volte più grande della massima dimensione delle particelle contenute nel provino, ciò per non determinare interferenze con il sistema e dunque errori nella misura. Noto il momento torcente T, l'angolo di rotazione Θ e la velocità angolare Ω , le grandezze di interesse si ricavano con le seguenti equazioni (figura 4.16) [4]:

$$\tau = \frac{2T}{\pi \cdot r^3}$$

$$\gamma = \frac{\theta \cdot r}{h} \tag{4.3}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega \cdot r}{h}$$

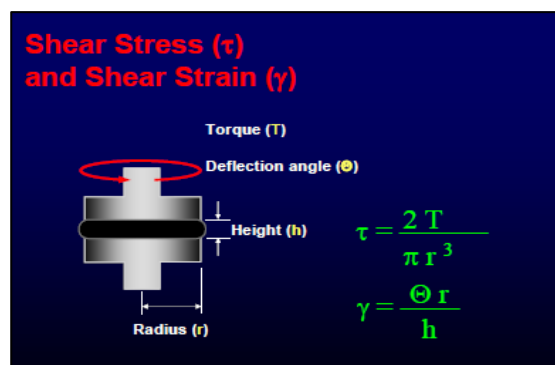


Figura 4.16 – Schema grafico dei parametri utilizzati nella formulazione dello sforzo di taglio (shear stress) e deformazione di taglio (shear strain)

La figura 4.17 mostra lo schema del dispositivo di prova ed il suo funzionamento in oscillatorio, per un singolo ciclo di carico; la determinazione delle tensioni e delle deformazioni corrispondenti avviene tramite le formulazioni sopra indicate (eq. 4.3).

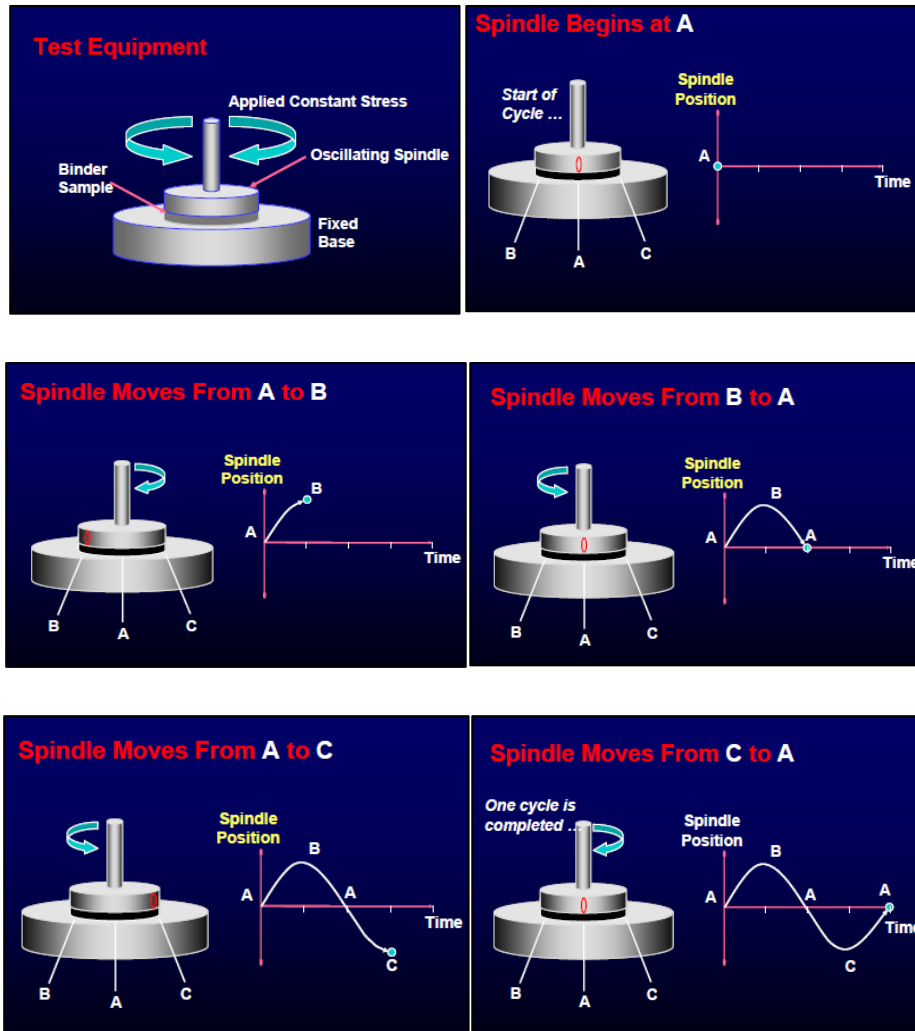


Figura 4.17 – Schema della prova in regime oscillatorio per un singolo ciclo di carico

4.4.4.2. Haake rotovisco RT10

Le principali parti costituenti lo strumento, presentate in figura 4.18, sono:

- il criostato per il raffreddamento HAAKE CH;

- l'unità ROTOVISCO RT10 con centralina elettronica di comando e centralina elettronica per il controllo della temperatura.



Figura 4.18 – Strumentazione HAAKE RT10

Ogni movimento dello strumento, come la salita e la discesa del piatto, l'imposizione della coppia all'albero motore e la regolazione del gap vengono gestiti elettronicamente dalla centralina ROTOVISCO RT10. All'interno della testa dello strumento si trova sia il motore che il trasduttore di deformazione. Il motore elettrico è posto nella parte più alta della macchina ed ha il compito di imporre e controllare la coppia sull'albero motore. La precisione, definita risoluzione, con cui tale coppia è applicata è di $8 \cdot 10^{-8} \text{ Nm}$ mentre il valore massimo raggiungibile è pari a $8 \cdot 10^4 \mu \text{ Nm}$. Il motore elettrico è sicuramente la parte più sicura dello strumento in quanto non sono presenti parti meccaniche o ingranaggi soggetti ad usura o deformazione; inoltre i più piccoli valori di coppia che generalmente vengono utilizzati durante l'esecuzione della prova sono superiori alla risoluzione di due ordini di grandezza. Esattamente sotto il motore elettrico si trova il trasduttore di deformazione di tipo RVDT. Esso fornisce il valore della deformazione in funzione dell'arco descritto dalla circonferenza esterna del disco amplificatore che è calettato sull'albero motore. Di fatto lo strumento legge un valore di rotazione che lega all'arco di circonferenza attraverso la relazione:

$$\theta = \frac{r}{\rho} \quad (4.4)$$

La risoluzione della lettura dell'angolo di rotazione è pari a $6 \cdot 10^{-5}$ rad. Il trasduttore di deformazione è costituito oltre che dal disco su cui sono segnate 2500 tacche equidistanti anche da un interpolatore elettronico che riesce a suddividere in 400 ulteriori punti l'arco compreso fra le due tacche. La posizione del trasduttore di deformazione è fonte di incertezze; infatti in determinate condizioni registra anche le torsioni dell'albero motore. L'ultima delle parti interne alla macchina che influenzano la misura è il cuscinettoguida dell'albero motore, che è posto immediatamente al di sotto del trasduttore. Esso è del tipo a sfere di zaffiro ed essendo un sistema di tipo meccanico è soggetto ad attrito volvente. Occorre precisare che ogni parte meccanica possiede una propria inerzia, della quale si deve tener conto nelle prove di tipo dinamico (regime oscillatorio). Ciò vale sia per l'albero motore, sia per tutte le sferette che compongono il cuscinetto. Le parti in vista della macchina sono l'albero motore e la vite conica per l'aggancio del sistema di misura. La parte superiore del sistema di misura, cioè il piatto o il cono, resta racchiusa all'interno di una cella per il controllo della temperatura mentre la parte inferiore, cioè il piatto, è situato sulla parte mobile del reometro [4].

Il controllo della temperatura è completamente elettronico, in particolare due resistenze al platino, dette PT100 (100Ω a 0°C), rilevano la temperatura sia sotto il piatto inferiore sia sopra il piatto o il cono superiore. Esse sono sensibili al calore con una risoluzione pari a $\pm 0,02^\circ\text{C}$ mentre il controllo massimo ottenibile è del decimo di grado stabile. Tale prestazione è elevatissima e notevolmente dispendiosa, ma indispensabile per lo studio del bitume che è sensibile appunto a qualche decimo di grado. Entrambe le parti costituenti il sistema di misura vengono riscaldate elettricamente: il piatto inferiore tramite resistenze poste direttamente a contatto con esso mentre il cono è portato in temperatura indirettamente attraverso una calotta di materiale conduttore che provvede al condizionamento termico. Il riscaldamento avviene per over boost, ovvero portando piatto e cono ad una temperatura superiore a quella richiesta al fine di vincere più velocemente l'inerzia termica, quindi raffreddandoli lentamente fino al raggiungimento della temperatura imposta. Inoltre il sistema di misura ed il provino sono circondati da una calotta termo-isolante che impedisce le forti dispersioni termiche eliminando il rischio di differenze di temperatura all'interno del campione stesso. Il calore del provino

inoltre non fluisce assolutamente lungo l'albero motore grazie al gambo in ceramica del cono che è praticamente insensibile al calore se si opera alle temperature ordinarie. Il raffreddamento avviene invece mediante la circolazione di un bagno di acqua e glicoletilenico a bassissima temperatura grazie al criostato. Questa fase è molto più lenta di quella del riscaldamento sia perché lo scambio termico è più difficile, sia perché esso è praticato solamente sotto il piatto inferiore. Dove non vi è la circolazione del bagno viene insufflata aria fredda proveniente dal criostato. L'aria per il raffreddamento del campione viene immessa nella camera che circonda il provino tramite dei fori per l'adduzione del gas inerte, mentre dell'aria a temperatura ambiente, proveniente dal compressore, viene costantemente pompata in parte sulle alette di raffreddamento del controllo di temperatura ed in parte in un condotto che porta direttamente al motore. Per ottimizzare la funzione di scambiatore di calore ed evitare tempi di attesa troppo lunghi la temperatura del criostato deve essere inferiore di 10°C rispetto alla temperatura della prova [4].

Una volta accese tutte le unità e montato il sistema di misura scelto, si lancia il software che permette l'impostazione del nuovo delle modalità di prova. Quindi attraverso il comando Manual Control si imposta la temperatura del piatto a cui è opportuno versare il bitume e si effettua lo "zero point" e il "Thermo Gap" al fine di definire il sistema di riferimento. Queste operazioni sono particolarmente importanti e vanno effettuate ogni qual volta si imposta una prova poiché le variazioni termiche a cui è sottoposto lo strumento e gli interventi dell'operatore nel montare o smontare il piatto ed il cono possono alterare il gap [4].

4.4.4.3. Esecuzione della prova

Le prove eseguite mediante il DSR richiedono una diversa preparazione dei provini, in funzione dei parametri adottati in fase di test. In particolare lo spessore di questi varia in funzione della temperatura di test:

- gap = 1 mm per la temperature di 50 °C;
- gap = 2 mm per le temperature di 25 °C e 10 °C.

Nelle analisi che richiedono gap pari a 1 mm, il bitume viene colato al di sopra di un'apposita carta siliconata: da una precedente calibrazione si è dedotto che un provino di questo spessore equivale a 0,35 grammi in peso (figura 4.19).



Figura 5 Provino gap = 1mm

Per quanto riguarda le prove eseguite con gap pari a 2 mm, invece, il bitume viene colato all'interno di un'apposita matrice e, una volta raffreddato, attraverso l'utilizzo di una lama calda, si asporta il materiale in esubero (figura 4.20).



Figura 4.20 - Matrice e provino al termine della rifilatura

Le specifiche americane SHRP prescrivono l'esecuzione dei test in regime oscillatorio adottando frequenze variabili comprese tra 0,1 e 100 rad/sec alle temperature di -35°C, -25°C, -15°C, -5°C, 5°C, 15°C, 35°C, 45°C, 60°C.

Il reometro, Haake RT10 non consente di eseguire la prova frequency sweep alle modalità proposte da SHRP e la centralina elettronica TC500 per il controllo della temperatura non è in grado di gestire temperature inferiori ai 0°C. Si è pertanto scelto di testare i bitumi adottando prove in scansione di frequenza variabile compresa tra 0,01 Hz e 10 Hz. Testando i materiali sino alla frequenza di 10 Hz è stato possibile ottenere una

sovrapposizione soddisfacente delle curve che rappresentano l'andamento del modulo complesso alle diverse temperature sul piano G^* - f.. Al fine di coprire un ampio range di frequenze e garantire una simmetria rispetto alla temperatura di riferimento, posta a 25°C, si è scelto di testare i materiali a 10°C, 25°C, 40°C e 50°C. I test sono stati svolti osservando i seguenti passi:

- settaggio della strumentazione;
- termostatazione del provino;
- misurazione in amplitude sweep per la valutazione del campo LVA;
- misurazione in frequency sweep.

Il settaggio della strumentazione è stato effettuato portando il reometro alla temperatura di prova ed imponendo tramite il software di comando lo zero point (figura 4.21).

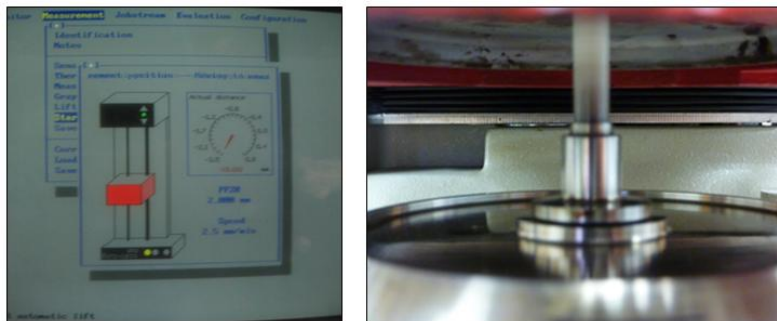


Figura 4.21 – Settaggio dello zero point

Successivamente, sempre in fase di settaggio iniziale, i piatti del reometro sono stati portati ad una temperatura (90 °C) tale da permettere la disposizione del campione nella propria sede, evitando così l'instaurarsi del cosiddetto fenomeno di “slippage” (non perfetta adesione tra campione e sistemi di misura); una volta raggiunta la temperatura desiderata, è stato applicato il campione (figura 4.22). L'elevata temperatura di applicazione del provino è da ricondursi alla modifica polimerica presente all'interno del campione.

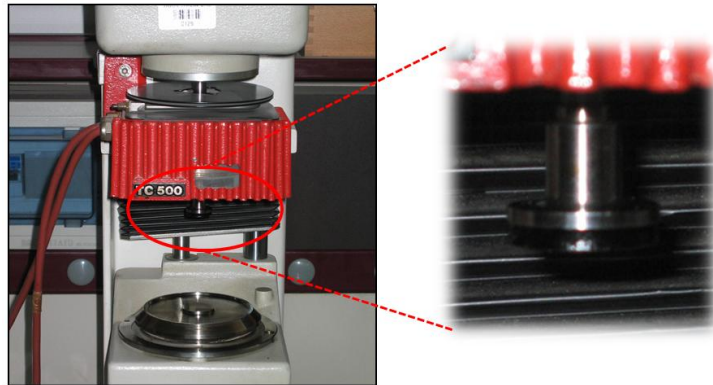


Figura 4.22 – Particolare del piatto superiore in seguito all'applicazione del provino

In seguito alla termostatazione del campione alla temperatura di prova per un tempo pari a 1800 secondi, sono state avviate le scansioni in frequency in controllo di deformazione. Al campione di bitume viene applicata una deformazione tale da farlo rientrare sempre nel campo di viscoelasticità lineare LVA. Durante l'esecuzione della prova in frequency sweep il campionamento dei dati è stato eseguito adottando i seguenti parametri:

- 6 frequenze per ogni unità logaritmica;
- 3 cicli di oscillazione (per ognuno dei quali viene rilevata la deformazione, la cui media dà il risultato del campionamento);
- 1 ciclo di attesa avente lo scopo di stabilizzare il valore della misura.

4.4.5. Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT) – UNI EN 12607-1 –

Questa prova consiste nel mettere piccole quantità di prodotto ($35 \pm 0,5$ g), poste in recipienti cilindrici all'interno di una stufa a tamburo rotante (15 giri/min), alla temperatura di $163 \pm 1^\circ\text{C}$, sottoposti per 85 minuti ad un getto di aria controllato (4000 ml/min) (figura 4.23).



Figura 4.23 – Preparazione campione

La norma che regola questa prova è la UNI EN 12607-1. Il parametro con cui più comunemente si indica la suscettibilità del bitume all'ossidazione è l'*ageing index*, ovvero il rapporto tra viscosità a 60°C del prodotto recuperato e l'analoga viscosità del prodotto iniziale. Oltre a questa per ogni legante invecchiato si è misurata la penetrazione residua, l'incremento del punto di rammollimento e la tendenza del bitume a perdere prodotti leggeri durante la miscelazione, attraverso la verifica della differenza di peso dei recipienti.

Oltre all'invecchiamento eseguito alla temperatura di 163°C, è stata eseguita la prova RTFOT, alla temperatura di lavorabilità T_{work} , per tutti e quattro i leganti modificati ed additivati. La proposta di invecchiamento sperimentale ha previsto che una volta impostata la temperatura, le restanti condizioni al contorno rimanessero come da normativa.



Figura 2.24 – Particolare strumentazione RTFOT

4.4.6. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy -FTIR -*

4.4.6.1. *Principi generali della Spettroscopia FTIR*

La Spettroscopia Infrarossa a Trasformata di Fourier è una tecnica spettroscopica di assorbimento, che studia i legami chimici. Quando un fotone infrarosso viene assorbito da una molecola, questa passa da uno stato fondamentale ad uno stato vibrazionale

eccitato e avviene, quindi, una transizione tra livelli energetici vibrazionali. Le transizioni vibrazionali possono essere di due tipi:

- *stiramento del legame chimico (stretching)*;
- *deformazione dell'angolo di legame (bending)*.

Lo stretching può essere simmetrico o asimmetrico. Anche il bending, a sua volta, può essere simmetrico (*scissoring*, apertura e chiusura di una forbice) o asimmetrico (*rocking*, oscillazione) nel piano; oppure simmetrico (*twisting*, torsione) o asimmetrico (*wagging*, agitazione) fuori dal piano. Per molecole lineari il numero di modi vibrazionali sono:

$$3n-5 \quad (4.5)$$

con:

n= numero di atomi nella molecola;

mentre per molecole non lineari i modi sono:

$$3n-6. \quad (4.6)$$

I modi visibili, sotto forma di bande o picchi, su uno spettro nella regione dell'IR, sono solo quelli che comportano una variazione del momento dipolare [8.1].

4.4.6.2. Lo spettrometro FTIR

In figura 2.25 è visibile la strumentazione dello spettrometro FTIR del tipo PerkinElmer, utilizzato nella ricerca. Le parti che compongono lo spettrometro sono (figura 2.26):

- *Interferometro di Michelson*;
- *comparto celle*;
- *rivelatore*;
- *sistema di elaborazione segnale e presentazione dati*;



Figura 2.25 – Strumentazione spettrometro FTIR –PerkinElmer

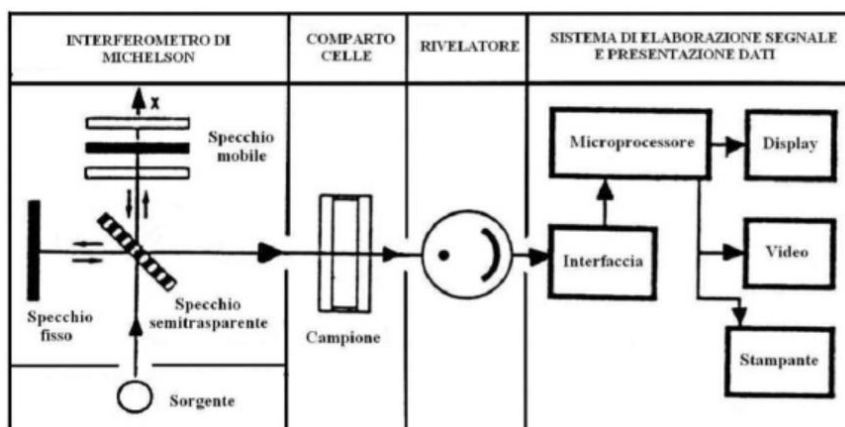


Figura 2.26 – Schema spettrometro IR a trasformata di Fourier

L' interferometro è composto dalla sorgente, da uno specchio fisso, da uno specchio mobile e da un *beam splitter* o separatore di raggio. La radiazione elettromagnetica viene generata dalla sorgente e mandata sul beam splitter. Qui la radiazione viene separata in due componenti, che vengono mandate rispettivamente sullo specchio fisso e sullo specchio mobile. La prima rimbalza sullo specchio e torna al beam splitter in un intervallo di tempo costante. La seconda, invece, impiega un tempo variabile per ritornare sul beam splitter, in relazione alla posizione dello specchio mobile. Le due componenti della radiazione percorrono quindi cammini ottici diversi e ritornano al separatore. Qui, si ha fenomeno di interferenza costruttiva o distruttiva. A questo punto la radiazione può investire il campione.

Nel *comparto celle* vi è l'alloggiamento del campione. La cella deve essere trasparente all'infrarosso, ciò significa che non dà il suo contributo sullo spettro.

Il *rivelatore* è un sensore DTGS (tridiglicinsolfato deuterato) che riceve la radiazione che ha attraversato il campione generando un interferogramma. Il segnale sull'interferogramma corrisponde quindi all'energia della radiazione incidente privata di quella assorbita dal campione ed è in funzione del tempo.

Per il *sistema di elaborazione segnale e presentazione dati*, lo spettrometro è interfacciato ad un computer che provvede automaticamente ad elaborare i dati. Grazie alla trasformata di Fourier, l'interferogramma diventa spettro in funzione del numero d'onda. Lo spettro è più facilmente interpretabile rispetto ad un interferogramma. Grazie al confronto con database e analisi di composti noti, si procede all'interpretazione dei dati acquisiti e al riconoscimento del campione [8.1].

4.4.6.3. *Esecuzione della prova*

Si descrivono di seguito le procedure di preparazione del campione sottoposto ad analisi spettroscopica all'infrarosso. Come primo passo si è creata una soluzione con bitume disciolto in cloroformio, CHCl_3 , presente in concentrazione pari al 5% in peso sul soluto (figura 4.27).



Figura 4.27 – Campione di bitume disciolto in CHCl_3

Successivamente, attraverso l'uso di un contagocce, si è depositata la soluzione precedentemente descritta su un disco di cloruro di sodio NaCl (figura 4.28). Il

disco di NaCl è trasparente e non interferisce con il raggio infrarosso iniettato nel campione.



Figura 4.28 – Disco di cloruro di sodio NaCl pre e post posizionamento del campione

Dopo aver depositato il campione sul disco, si è fatto evaporare il cloroformio in stufa a 110°C per circa 10 minuti(figura 4.30). Tale operazione è necessaria al fine di non avere interferenze nello spettro legate alla presenza del CHCl_3 .



Figura 4.30 – Evaporazione del cloroformio in stufa a 110°C

Terminata l'operazione di evaporazione si è disposto il materiale così ottenuto all'interno del comparto cella (figura 4.31) .



Figura 4.31 – Disposizione del provino nel reparto cella

Una volta inserito l'intero alloggiamento del campione all'interno dello spettrometro (figura 4.32), si è infine avviata la prova registrando i dati in uscita sottoforma di spettri in funzione della lunghezza d'onda λ e dell'assorbanza A .

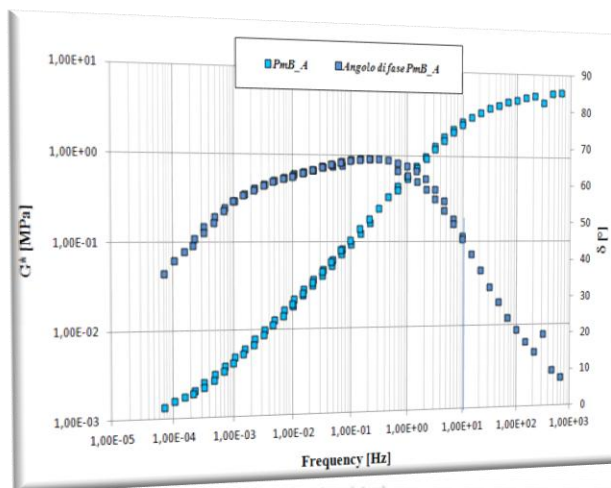


Figura 4.32 – Disposizione del reparto cella all'interno dello spettrometro

Si presentano nei successivi capitoli i risultati estrapolati nel corso della sperimentazione; in particolare si analizzeranno i parametri chimici – reologici caratterizzando i materiali pre e post aging.

Capitolo 5

ANALISI DEI RISULTATI



Capitolo 5 - ANALISI DEI RISULTATI

5.1. Caratterizzazione reologica dei leganti

5.1.1. Prove tradizionali

Le prove tradizionali, svolte per la caratterizzazione del legante, sono state eseguite in conformità alle normative vigenti (rif. capitolo 4), di seguito sono riportati i risultati ottenuti dalla prova palla-anello e dalla prova di penetrazione (tabella 5.1).

<i>LEGANTI</i>	<i>PALLA - ANELLO [°C]</i>	<i>PENETRAZIONE [dmm]</i>
	<i>PRE-AGING</i>	<i>PRE - AGING</i>
<i>PmB_A</i>	90	60
<i>PmB_Ac</i>	95	42
<i>PmB_B</i>	80	52
<i>PmB_Bc</i>	88	47

Tabella 5.1 – Risultati ottenuti dalla prove di palla-anello e penetrazione

Da questi valori si nota che su entrambi i leganti di base la presenza del polimero innalza sensibilmente il punto di rammollimento, e fa diminuire i valori relativi alla penetrazione; si evince inoltre che la cera produce una riduzione della penetrazione con conseguente innalzamento del valore del punto di rammollimento.

La modifica polimerica tende quindi ad aumentare la consistenza del bitume e tale cambiamento reologico è ancor più accentuato a seguito dell'aggiunta dell'additivo (figure 5.1 e 5.2).

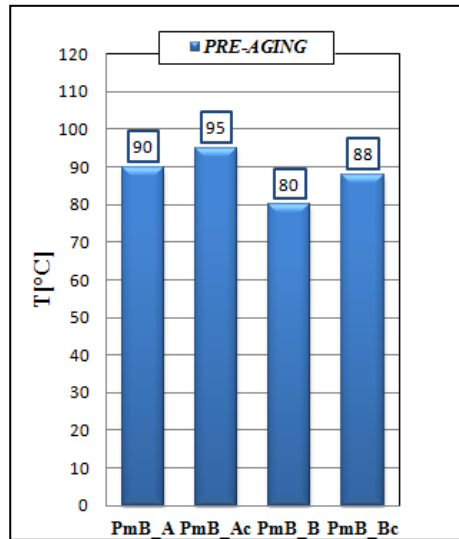


Figura 5.1 – Rappresentazione grafica della prova di rammollimento

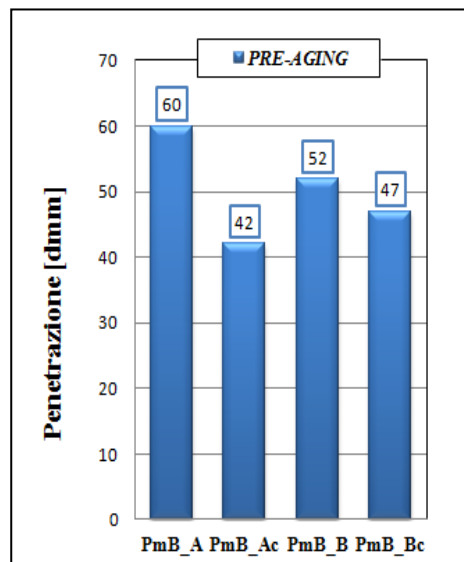


Figura 5.2 – Rappresentazione grafica penetrazione

La riduzione del valore di penetrazione, con l'introduzione della cera, è maggiormente marcato nei bitumi di tipo A. Infatti vi è un aumento del 30% rispetto al 10% del tipo B, trend confermato anche per la prova di rammollimento in cui l'aumento della temperatura è rispettivamente del 5% e del 10%.

5.1.2. Viscosità dinamiche

Dai dati sulla viscosità dei 4 leganti oggetto di studio, ricavati con il viscosimetro rotazionale, si è descritto l'andamento di η in funzione della temperatura (figura 5.3).

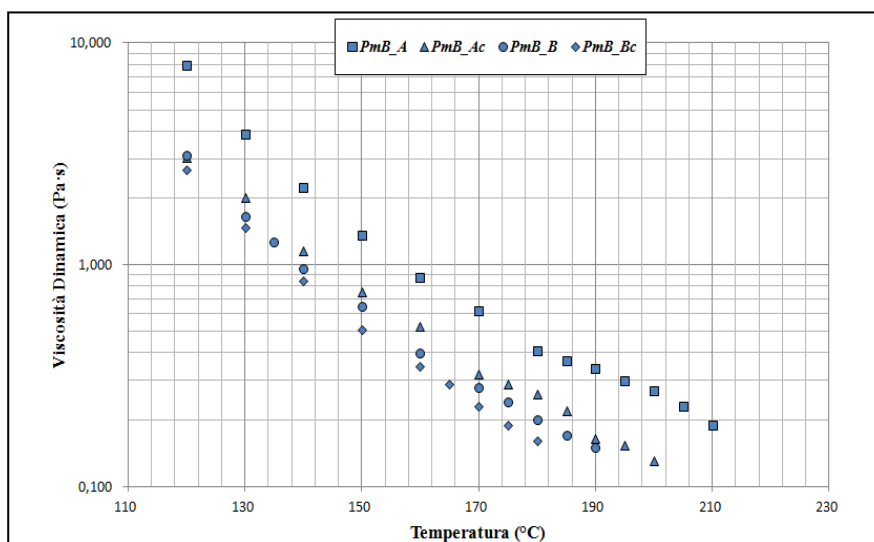


Figura 5.3 – Curve di viscosità dinamica Pmb_A,PmB_Ac,PmB_B,PmB_Bc

Dall'analisi dei risultati emerge che per i bitumi modificati ed additivati, PmB_Ac e PmB_Bc, vi è una sensibile diminuzione della viscosità a parità di temperatura di prova. E' il PmB_Bc che presenta i valori più bassi di viscosità dinamica, notevolmente inferiori rispetto a quelli mostrati dal PmB_A, nel quale la modifica polimerica con SBS fa sì che si raggiungano valori di η paragonabili con l'additivo in corrispondenza di temperature sensibilmente maggiori. Da un confronto tra i bitumi modificati con SBS emerge che i leganti di tipo B presentano valori di viscosità inferiori rispetto a quelli di tipo A. E' interessante sottolineare come per valori di temperatura più bassi, precisamente in corrispondenza di 120°C, i bitumi PmB_Ac, PmB_B e PmB_Bc tendano allo stesso valore di viscosità dinamica; tale fenomeno esclude il PmB_A che continua a presentare valori maggiori rispetto agli altri anche a temperature più basse.

5.1.3. Master curve

Attraverso i parametri reologici ricavati come output delle prove eseguite con il DSR, si sono estrapolate le curve maestre per ciascun legante. In particolare grazie all'applicazione del principio di sovrapposizione tempo – temperatura (TTS), si è potuto studiare l'andamento del modulo complesso $|G^*|$ e dell'angolo di fase δ in funzione della frequenza, all'interno di un nuovo dominio più ampio rispetto a quello delle singole curve iniziali. La costruzione delle curve è avvenuta mediante una traslazione dei dati ottenuti dai test alle diverse temperature, utilizzando lo shift factor precedentemente descritto nel corso del capitolo 2. Di seguito sono riportati i grafici ottenuti dalle prove eseguite in modalità *frequency sweep*, sui 4 materiali testati:

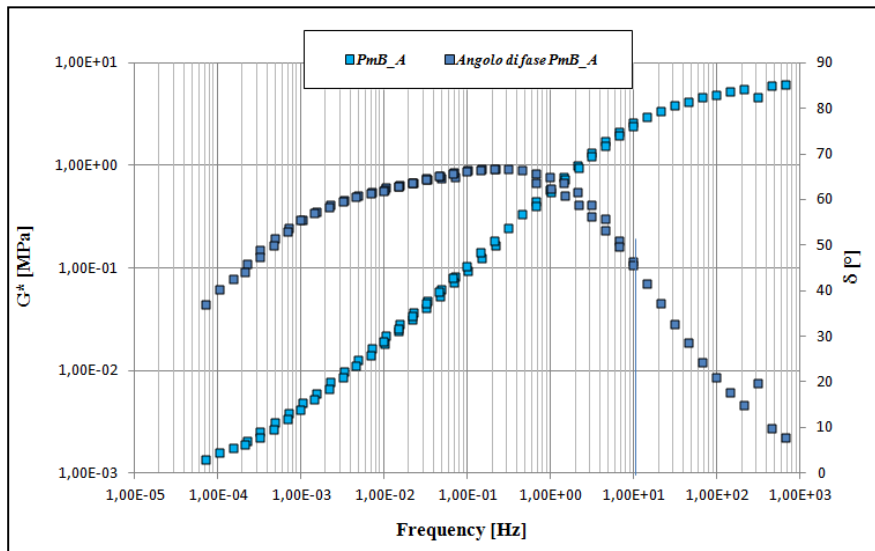


Figura 5.4 – Master Curve e angolo di fase del PmB_A, $T_{ref}=25^{\circ}C$

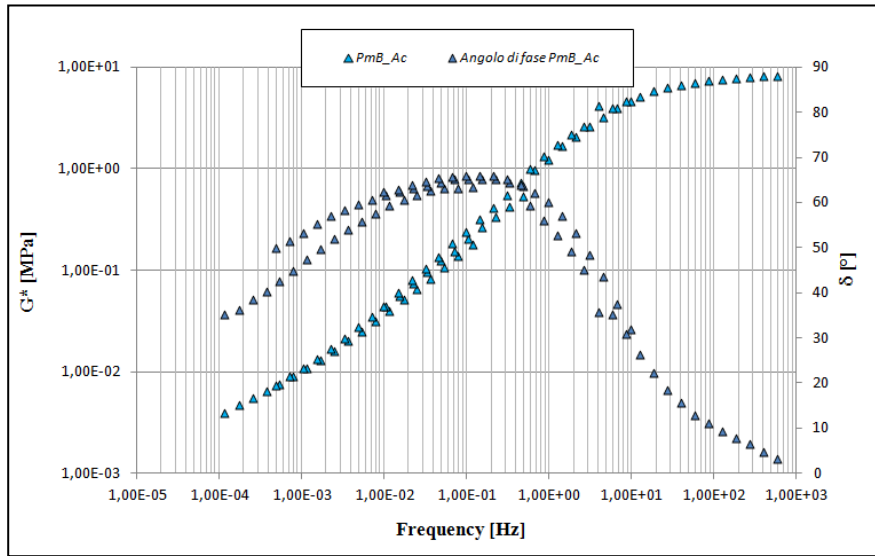


Figura 5.5 – Master Curve e angolo di fase del PmB_Ac, $T_{ref}=25^{\circ}C$

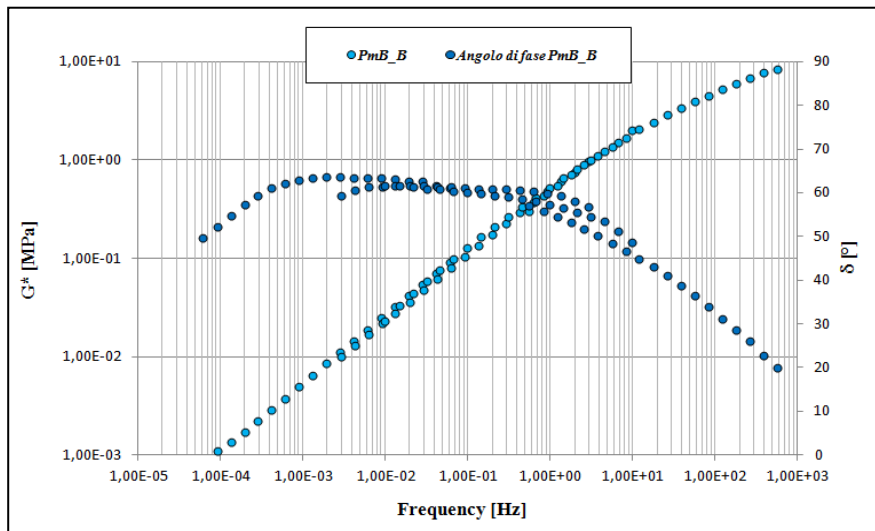


Figura 5.6 – Master Curve e angolo di fase del PmB_B, $T_{ref}=25^{\circ}C$

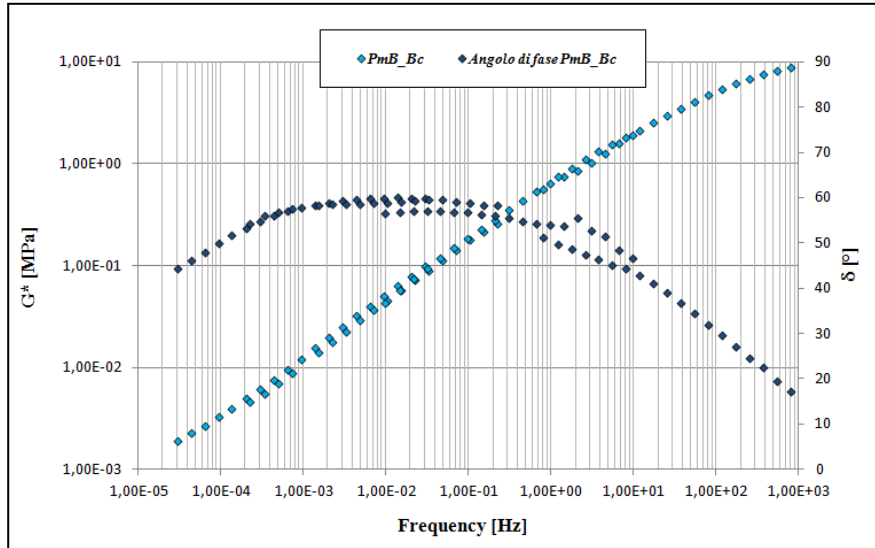


Figura 5.7 – Master Curve e angolo di fase del PmB_Bc, $T_{ref}=25^{\circ}C$

In tutti e quattro i leganti la presenza dell'SBS ha conferito maggiori caratteristiche elastoplastiche al bitume di partenza. Dalle curve sopra riportate, infatti, è visibile un notevole abbassamento dell'angolo di fase rispetto ad un legante tradizionale del tipo descritto in figura 5.8 :

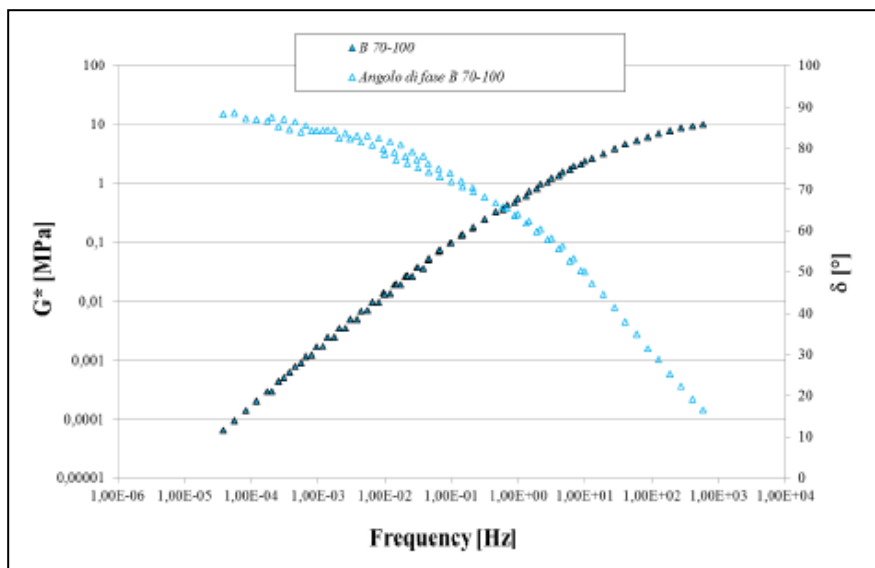


Figura 5.8 – Master Curve e angolo di fase di un bitume tal quale 70/100

Analizzando nel dettaglio le master curve, si nota come ad alte frequenze di carico tutti i leganti abbiano un andamento del modulo complesso $|G^*|$ tendente al modulo vetroso G_g , evidenziando un notevole irrigidimento del materiale alle basse temperature. Per quel che concerne le basse frequenze, le curve sembrerebbero tendere con asintoto orizzontale al modulo d'equilibrio G_e . Tuttavia come sottolineato nel capitolo 2, il valore di G_e nei leganti è nullo, in quanto alle alte temperature il bitume entra nella fase liquida annullando la sua rigidità. Pertanto occorre indagare tale fenomeno focalizzando l'attenzione sul range di temperature al quale sono stati eseguiti i test, evidenziando come al valore massimo di 50°C, i bitumi modificati presentano ancora una rigidità residua.

In tutte le curve l'andamento dell'angolo di fase è quello tipico dei bitumi modificati; in particolare alle alte frequenze i valori di δ si attestano in un intervallo compreso tra 0° e 45°, esprimendo la risposta elastica del materiale alle basse temperature. Alle frequenze medie la curva entra in campo viscoso con angoli di fase compresi tra i 45° e i 90°C. Infine nell'ultimo tratto, corrispondente alle basse frequenze, la curva ritorna in campo elastico, prima che il materiale raggiunga lo snervamento.

5.1.3.1. Studio e confronto delle master-curve in funzione della presenza dell'additivante

Mettendo a confronto i bitumi modificati con SBS, con quelli modificati ed additivati con cera (figure 5.8., 5.9), si riscontrano notevoli differenze sulle caratteristiche reologiche in risposta alla sollecitazione oscillatoria indotta dal DSR.

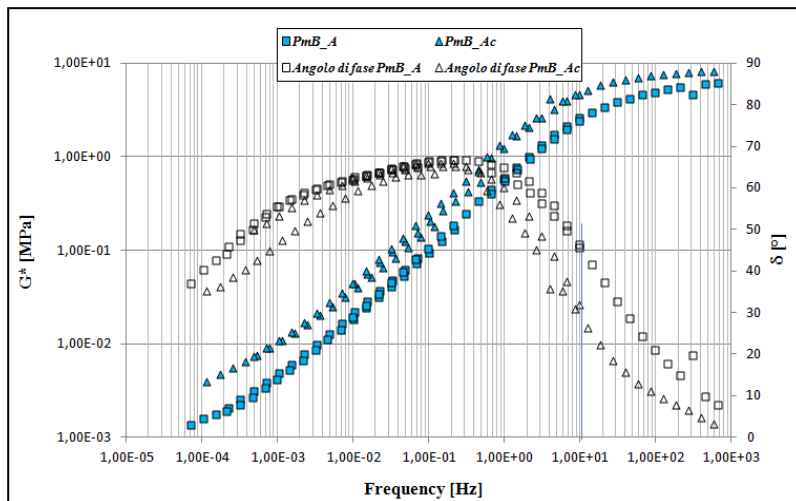


Figura 5.8 – Confronto fra Master Curve ed angolo di fase del PmB_A e PmB_Ac

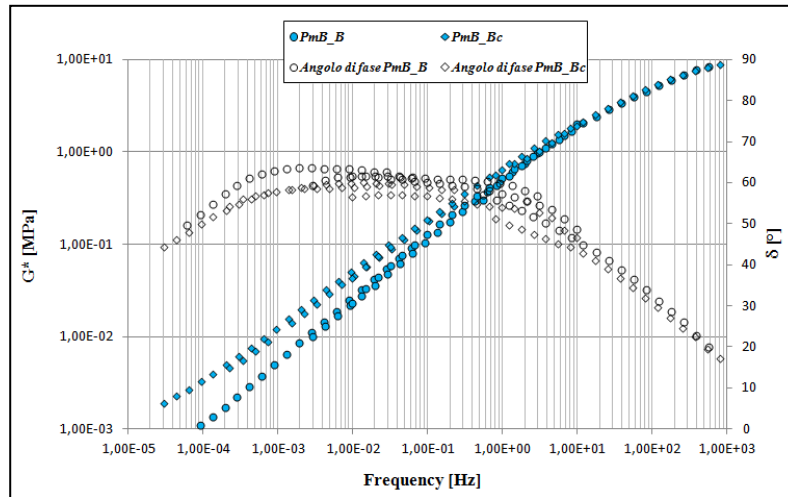


Figura 5.9 – Confronto fra Master Curve ed angolo di fase del PmB_B e PmB_Bc

A basse frequenze, i bitumi modificati ed additivati presentano angoli di fase minori rispetto a quelli modificati. La cera esalta le proprietà elastiche del materiale a scapito di quelle viscosi. In altri termini per sollecitazioni caratterizzate da carichi a basse frequenze, si manifesta un accumulo di deformazione reversibile maggiore. Analizzando poi il comportamento a frequenze via via maggiori (corrispondenti a temperature minori) si verifica un decremento dell'angolo di fase, che tende a zero in corrispondenza di sollecitazioni a frequenze elevate: in questo caso il comportamento del materiale è totalmente elastico. Le curve rappresentanti l'andamento del modulo complesso, invece, presentano comportamento inverso rispetto all'angolo di fase. A frequenze basse, quindi a temperature elevate, si verificano i valori minimi mentre andando analizzando temperature d'esercizio minori (frequenze elevate) i moduli complessi dei tre materiali aumentano presentando via via valori sempre più simili tra loro tendenti asintoticamente al valore di modulo vetroso; tale caratteristica è evidente nei leganti PmB_B e PmB_Bc. Si può quindi affermare che alle basse frequenze, range in cui l'effetto della cera è particolarmente marcato, si instaurano differenze tra i bitumi modificati e modificati-additivati. Come detto in precedenza, i valori di modulo complesso sono proporzionali alla rigidità del materiale. Più una curva nel piano è alta e maggiore sarà la rigidità attribuibile al materiale dalla quale è rappresentato.

A tal proposito, analizzando le frequenze medie, spettro di sollecitazione riconducibile al campo di sollecitazione provocato dal traffico veicolare (in particolare dei mezzi pesanti), si nota infine come il modulo complesso dei leganti modificati con SBS ed additivati con cera Sasobit® sia maggiore rispetto ai leganti esclusivamente modificati con SBS.

5.2. Individuazione della temperatura di lavorabilità T_{work}

La temperatura di miscelazione e compattazione di un conglomerato bituminoso è strettamente correlata al tipo e viscosità del legante impiegato. Un bitume presenta variazioni di viscosità, che possono essere viste come variazioni di consistenza, al variare della temperatura e della sua composizione. L'ente americano "Asphalt Institute" prescrive che per l'ottenimento di una miscelazione ottimale, il legante debba essere ad una temperatura per cui presenti una viscosità dinamica $\eta = 0,17 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, mentre le prescrizioni circa la viscosità da raggiungere in fase di compattazione prevedono un valore di $\eta = 0,28 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ [14]. In genere, come riscontrato nel paragrafo precedente, l'aggiunta di cera all'interno del legante genera una diminuzione della viscosità alle alte temperature. Alla luce di questo si è ricercata una relazione in grado di rapportare viscosità e temperatura, ottenibile grazie all'apparecchiatura del viscosimetro rotazionale.

Attraverso l'interpolazione dei dati sperimentali, si è giunti alla definizione della temperatura corrispondente ad una viscosità pari a $0,17 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (figure 5.10, 5.11, 5.12, 5.13). Detta temperatura è stata definita *temperatura di lavorabilità* o T_{work} . Nella fase di acquisizione dei dati, è stato seguito il protocollo di prova esposto nel capitolo 4 determinando per tutti e 4 i bitumi modificati ed additivati la temperatura di lavorabilità (tabella 5.2).

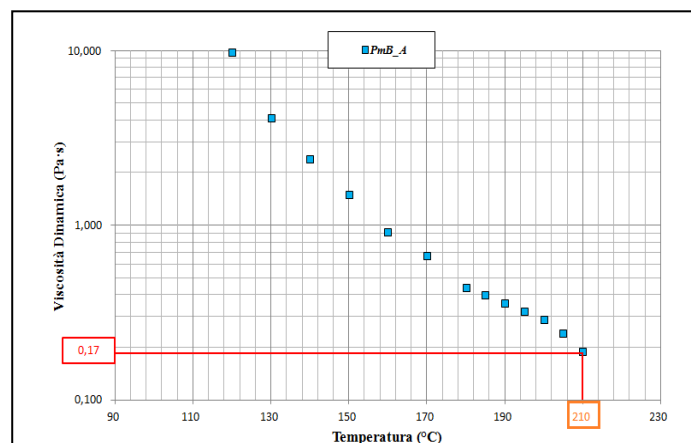


Figura 5.10 – Estrapolazione T_{work} per il bitume PmB_A

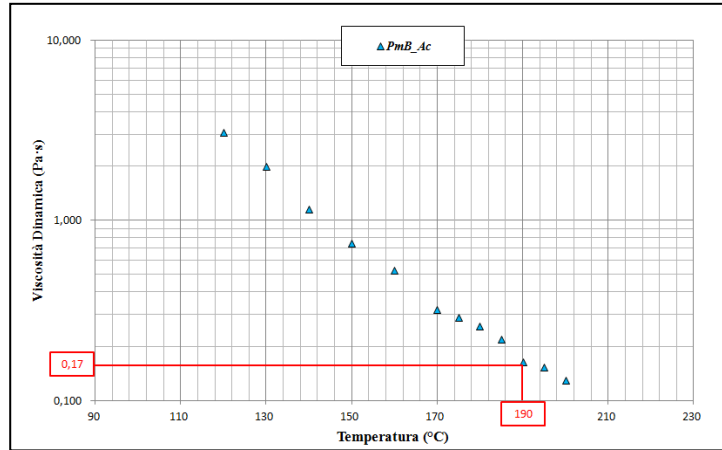


Figura 5.11 – Estrapolazione T_{work} per il bitume PmB_Ac

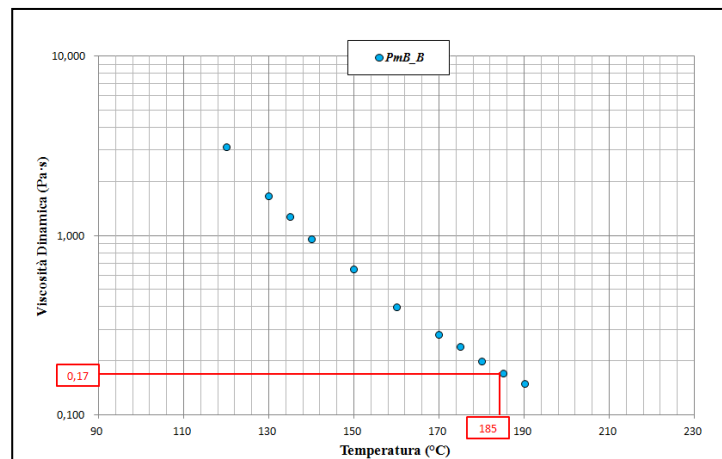


Figura 5.12 – Estrapolazione T_{work} per il bitume PmB_B

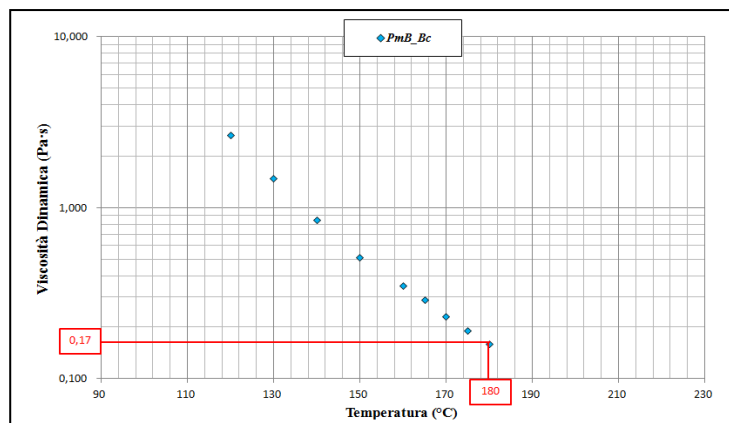


Figura 5.12 – Estrapolazione T_{work} per il bitume PmB_Bc

LEGANTI	T_{RTFOT} [°C]	T_{work} [°C]	Δt[°C]
<i>Pmb_A</i>	163	210	37
<i>PmB_Ac</i>	163	190	27
<i>PmB_B</i>	163	185	22
<i>PmB_Bc</i>	163	180	17

Tabella 5.2 - Analisi delle temperature ottenute dal principio di equiviscosità e confronto con le prescrizioni presenti nella vigente normativa

L'aggiunta dell'SBS aumenta sensibilmente la viscosità dei bitumi e di conseguenza la temperatura di lavorabilità. L'additivazione con cera, in aggiunta alla modifica con SBS, tende a far calare l'elevata viscosità indotta dal polimero, con conseguente riduzione della T_{work} . Da un confronto tra i leganti modificati senza additivazione emerge che la T_{work} relativa al PmB_A è superiore rispetto a quella del PmB_B. La stessa considerazione può essere fatta per i modificati - additivati PmB_Ac e PmB_Bc seppur con una differenza minore tra le due T_{work} . Il fenomeno appena descritto è da ricercare nella composizione molecolare interna dei leganti di base. In particolare il tipo A presenta una frazione di oli aromatici maggiore rispetto al tipo B che al contrario ha una percentuale di asfalteni superiore. Come descritto nel capitolo 3 gli oli del bitume sono assorbiti dall'SBS pertanto una frazione aromatica maggiore incrementa la modifica e conseguentemente la viscosità.

Occorre tener presente che la vigente normativa UNI – EN 12607-1 prescrive una temperatura di simulazione dell'invecchiamento a breve termine mediante RTFOT pari a 163 °C, quindi inferiore rispetto ai valori ottenuti per i bitumi modificati con SBS seguendo le prescrizioni dettate dall'Asphalt Institute. Lo studio di una nuova procedura di invecchiamento per tali miscele parte da i risultati ottenuti dalle prove di viscosità appena descritte; si individua infatti nella T_{work} la temperatura alla quale simulare l'invecchiamento primario di tali leganti, dal momento che è proprio per tali valori di temperatura che si ha la miscelazione e compattazione ottimale dei bitumi modificati con polimero.

5.3. Effetto Short Term Aging: 163°C – T_{work}

In relazione a quanto detto nel precedente paragrafo, si riportano di seguito i risultati delle prove reologiche effettuate sui quattro leganti soggetti ad invecchiamento primario sia alla temperatura di 163°C (UNI – EN 12607-1) che alla T_{work}. Occorre aggiungere che, al fine di evitare un completo degrado delle sostanze organiche e polimeriche del bitume PmB_A, è stata eseguita la prova RTFOT ad una temperatura inferiore rispetto a quella di equiviscosità. In particolare da 210°C si è scesi a 200°C in stufa rolling.

5.3.1. Prove tradizionali : 163°C-T_{work}

In tabella 5.3 sono riportati i valori delle prove tradizionali di palla-anello e penetrazione ottenuti dopo aver invecchiato i leganti alla temperatura di norma e alla temperatura di lavorabilità:

LEGANTI	PALLA - ANELLO [°C]			PENTRAZIONE [dmm]		
	PRE-AGING	RTFOT 163°C	RTFOT T _{work} °C	PRE-AGING	RTFOT 163°C	RTFOT T _{work} °C
PmB_A	90	82	65	60	50	38
PmB_Ac	95	92	90	42	25	21
PmB_B	80	82	83	52	32	26
PmB_Bc	88	90	95	47	38	25

Tabella 5.3 - Risultati ottenuti dalla prova di palla anello post RTFOT a 163°C e alla T_{work}

L'invecchiamento primario, modifica in modo evidente le caratteristiche chimico fisiche dei leganti. Dal confronto dei risultati, riportati in figura 5.13 è possibile trovare conferma di quanto affermato nel capitolo 1 riguardo agli effetti dovuti all'invecchiamento subito dai leganti. In particolare è possibile estrapolare un comportamento che accomuna i leganti di tipo A ed i leganti di tipo B: per i primi all'aumento della temperatura di miscelazione e compattazione, o simulazione di queste, consegue una diminuzione della temperatura di rammollimento; al contrario per i leganti

di tipo B vi è un aumento della temperatura di rammollimento. Anche in questo caso il comportamento differente è da valutare nell'ottica di un'analisi molecolare inerente i leganti di partenza.

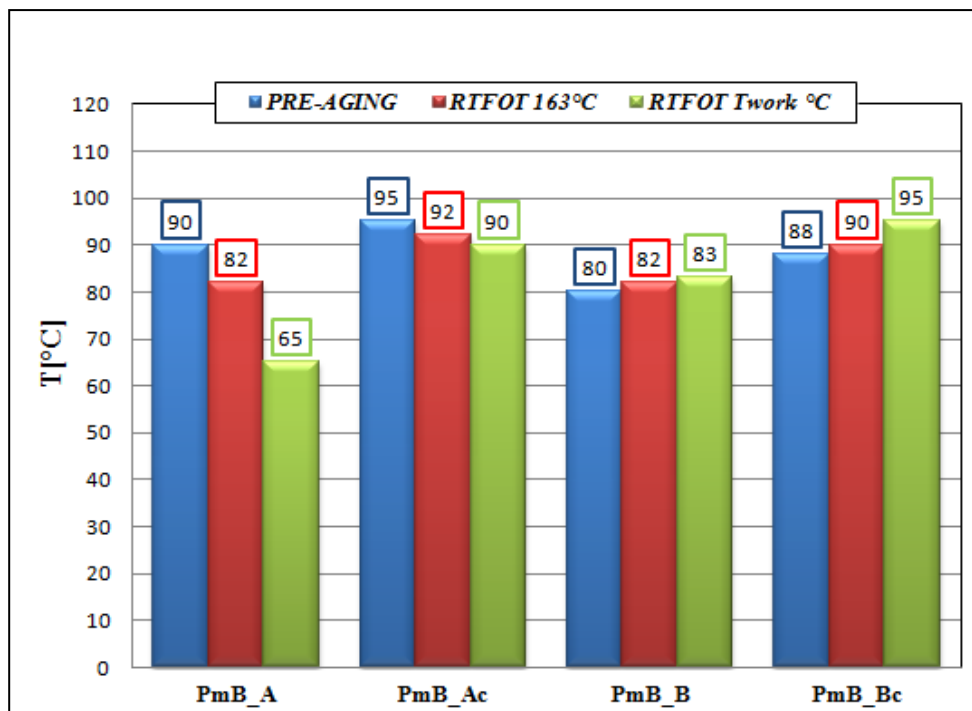


Figura 5.13- Rappresentazione grafica dei risultati ottenuti dalla prova di palla anello pre e post RTFOT a 163°C e alla T_{work}

Circa la prova di penetrazione, l'aumento della consistenza dei leganti causata dall'ossidazione *post aging*, porta ad una diminuzione dell'altezza di penetrazione, in quantità via via crescenti all'aumentare della temperatura di invecchiamento (figura 5.14). In tabella 5.4 sono visibili le percentuali residue di penetrazione (P.R.) a seguito dell'invecchiamento alle due temperature utilizzate nella simulazione.

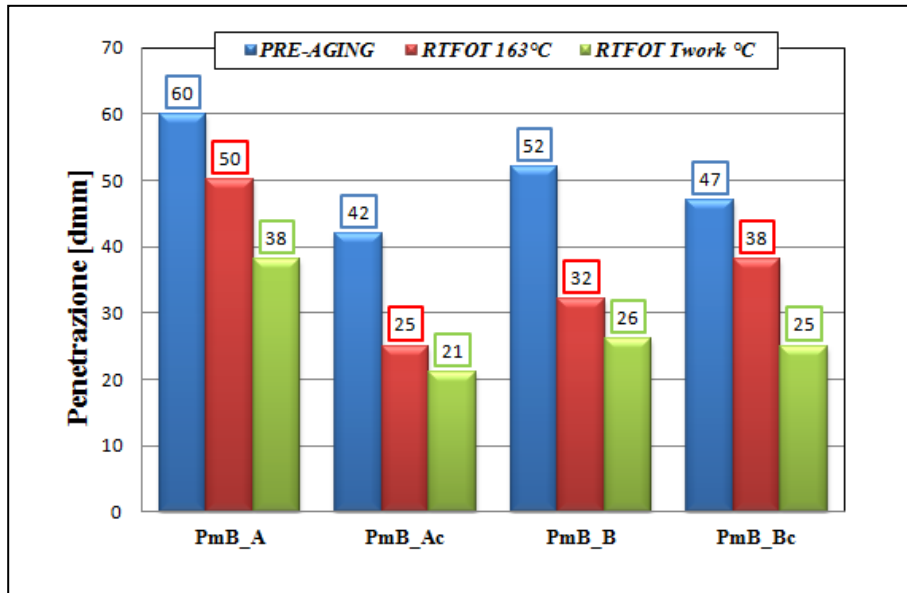
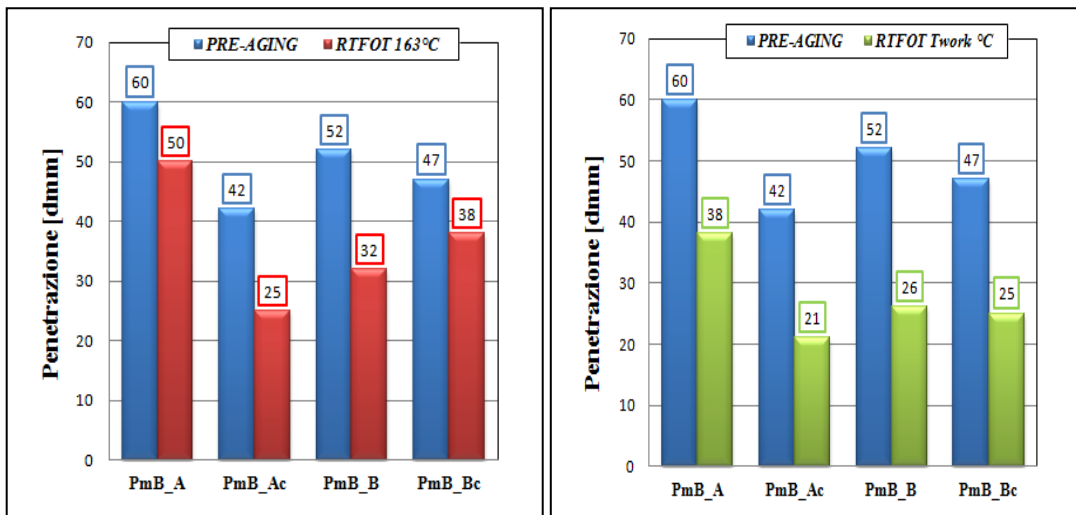


Figura 5.14 - Rappresentazione grafica dei risultati ottenuti dalla prova di penetrazione pre e post RTFOT a 163°C e alla Twork



LEGANTI	P.R.(%) RTFOT 163°C	P.R.(%) RTFOT Twork
<i>PmB_A</i>	83	67
<i>PmB_Ac</i>	60	50
<i>PmB_B</i>	61	50
<i>PmB_Bc</i>	80	53

Tabella 5.4 – Valori percentuali di penetrazione residua post aging

5.3.2. Viscosità dinamiche: 163°C-T_{work}

Una volta eseguita la simulazione dell'invecchiamento a breve termine, si è proceduto alla caratterizzazione dei bitumi invecchiati, mantenendo gli stessi protocolli di prova adottati nella prima fase della sperimentazione anche per le prove di tipo dinamico. Di seguito si pone l'attenzione sui risultati ottenuti dalla prova con viscosimetro rotazionale eseguita sugli 8 leganti ottenuti dall'invecchiamento primario a 163°C e alla T_{work}.

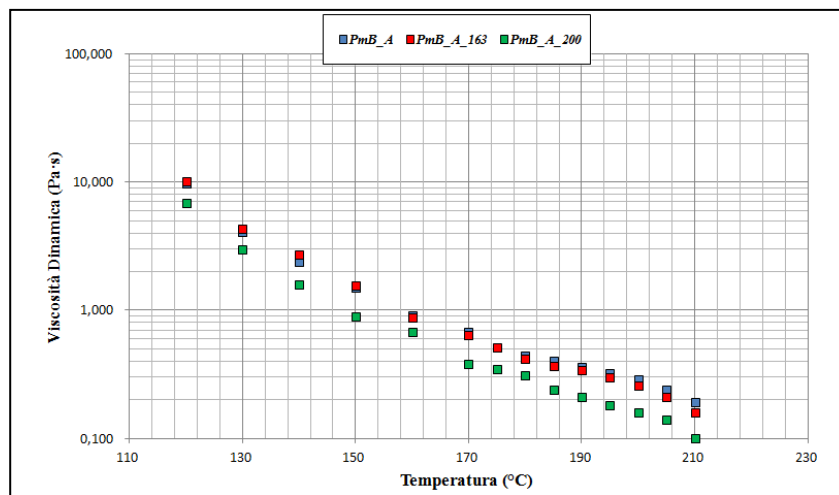


Figura 5.9 – Viscosità dinamica del Pmb_A ,posr RTFOT a 163°C e alla T_{work}

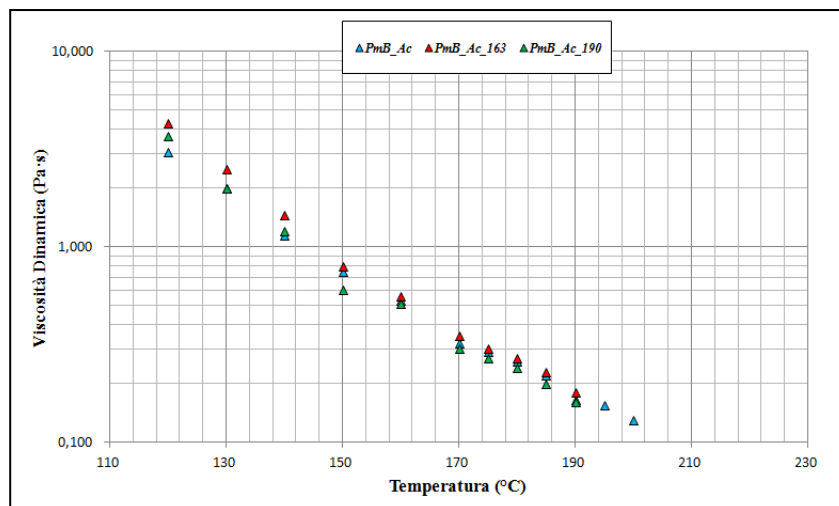


Figura 5.10 – Viscosità dinamica del Pmb_Ac ,post RTFOT a 163°C e alla T_{work}

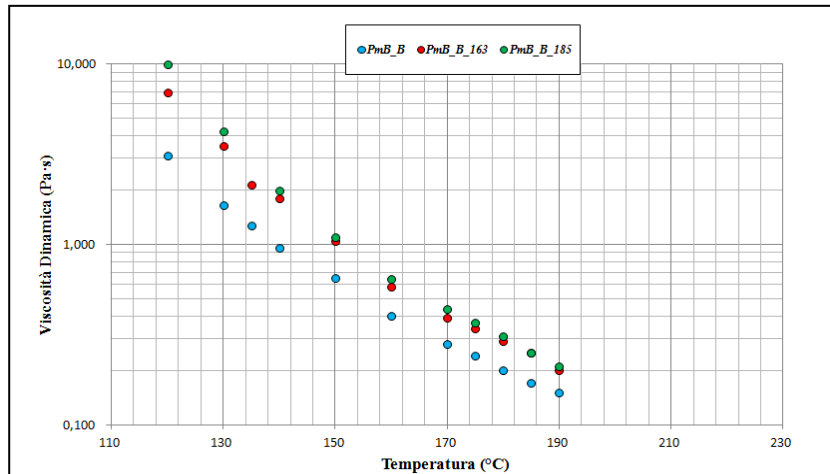


Figura 5.11 – Viscosità dinamica del Pmb_B ,post RTFOT a 163°C e alla T_{work}

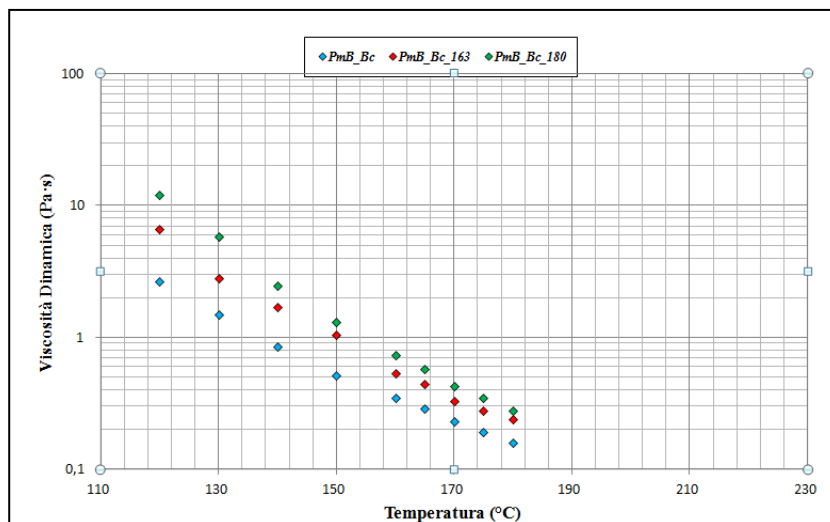


Figura 5.12 – Viscosità dinamica del Pmb_Bc ,post RTFOT a 163°C e alla T_{work}

Come detto più volte nel corso della dissertazione, l'ossidazione del bitume causa un irrigidimento del materiale che in termini reologici si traduce in un aumento della viscosità dinamica. In tutti e 4 i grafici mostrati nelle figure 5.9, 5.10, 5.11 e 5.12 il fenomeno appena descritto è visibile sui leganti invecchiati a 163°C. Al contrario analizzando l'andamento di η sui bitumi invecchiati alla T_{work} si nota nel PmB_A_200 un notevole abbassamento della viscosità dinamica rispetto al PmB_A e al PmB_163, e nel PmB_Ac_190 un andamento paragonabile al PmB_Ac ed inferiore al PmB_Ac_163. Quanto detto, apparentemente in contrasto con l'evoluzione chimica

da ossidazione, trova una spiegazione nell'analisi delle condizioni al contorno della prova RTFOT quali la temperatura di prova elevata e la non omogenea distribuzione del polimero all'interno del bicchiere di prova. I bitumi PmB_B e PmB_Bc non risentono di tale fenomeno, evidenziano infatti valori di viscosità crescenti all'aumentare della temperatura di invecchiamento. Si può affermare infine che tutti i leganti ossidati, alle alte temperature, tendono allo stesso valore di η .

5.3.3. **Master Curve: 163°C-Twork**

I risultati ottenuti dalle prove DSR in modalità *frequency sweep*, eseguite sui materiali invecchiati sono rappresentati in figure 5.13 – 5.16. Si provvede pertanto all’analisi dell’evoluzione dei parametri reologici post aging delle singole miscele:

5.3.3.1. **Studio e confronto delle master-curve del PmB_A pre e post aging**

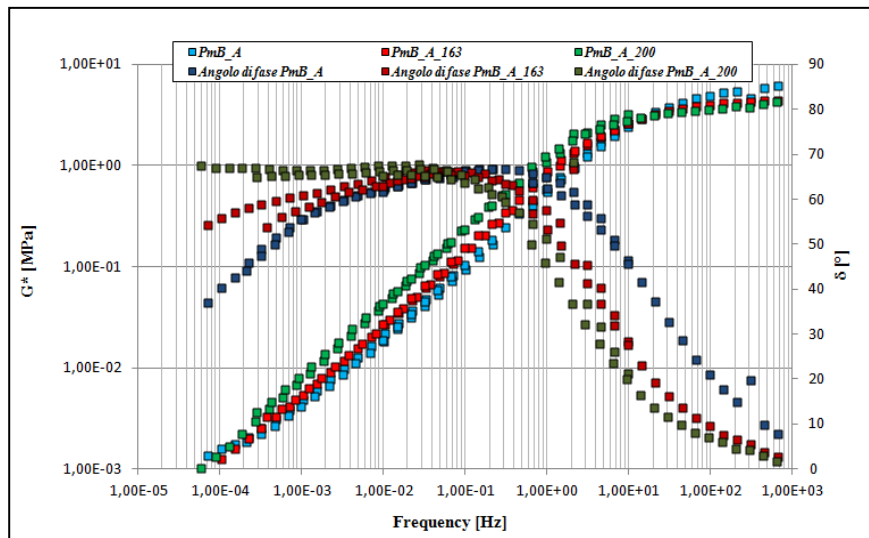


Figura 5.13 – Confronto andamento Master Curve ed Angolo di fase per il PmB_A post RTFOT a 163°C e alla T_{work}

Il grafico in figura 5.13 mostra come, alle alte frequenze, l’andamento dell’angolo di fase e del modulo complesso tendano allo stesso valore a prescindere dalla temperatura di ossidazione. Alle frequenze intermedie, l’aumento del modulo complesso in modo proporzionale all’aumento della temperatura di invecchiamento, risalta il comportamento più rigido del materiale a seguito dell’ossidazione. Alle stesse frequenze le curve dell’angolo di fase dei tre leganti si incrociano in un unico punto, nel ramo viscoso, prima di diramarsi su tre direzioni differenti alle basse frequenze. E’ proprio alle alte temperature (basse frequenze) che si ha una differenza notevole sull’andamento dell’angolo di fase. Nei leganti invecchiati il ramo di ritorno elastico è sempre meno evidente all’aumentare della temperatura di ossidazione. I valori di $|G^*|$ alle basse

frequenze tendono all'equilibrio, ovvero, a 50°C l'irrigidimento del PmB_A post RTFOT è sostanzialmente tracurabile.

5.3.3.2. Studio e confronto delle master-curve del PmB_Ac post aging

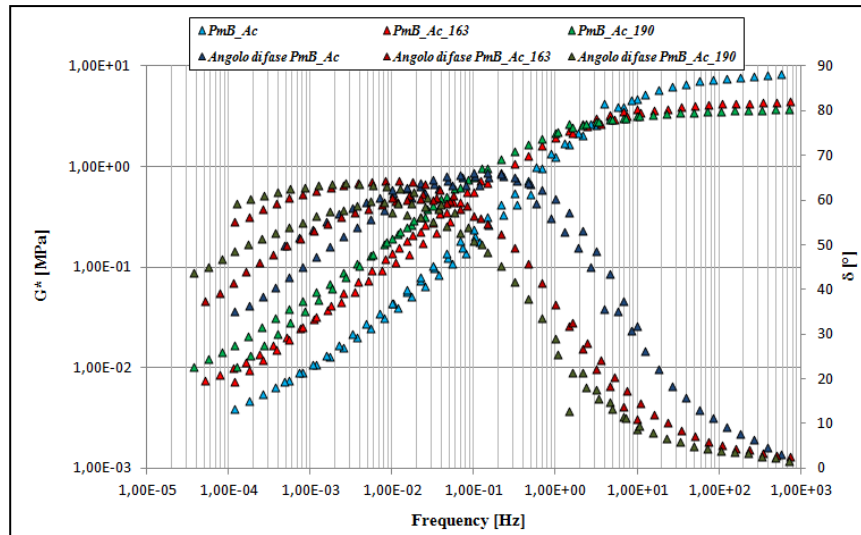


Figura 5.14 - Confronto andamento Master Curve ed Angolo di fase per il PmB_Ac post RTFOT a 163°C e alla T_{work}

Analizzando il grafico in figura 5.14 si nota che anche in questo caso, alle alte frequenze, l'andamento dell'angolo di fase e del modulo complesso tendono allo stesso valore. Tuttavia alle stesse frequenze, il PmB_Ac_163 e il PmB_190 mostrano valori del modulo più bassi rispetto al PmB_Ac; in sostanza alle alte temperature il materiale con cera non si irrigidisce a seguito dell'invecchiamento. Alle frequenze intermedie, vi è un sensibile aumento del modulo complesso in modo proporzionale all'aumento della temperatura di aging. La differenza evidente rispetto al PmB_A si registra però alle alte temperature; pur essendoci una differenza dell'andamento dell'angolo di fase, la presenza della cera fa sì che vi sia in tutti e tre i bitumi un ramo di ritorno elastico. I valori di $|G^*|$ alle basse frequenze aumentano all'aumentare della temperatura di ossidazione.

5.3.3.3. Studio e confronto delle master-curve del PmB_B pre e post aging

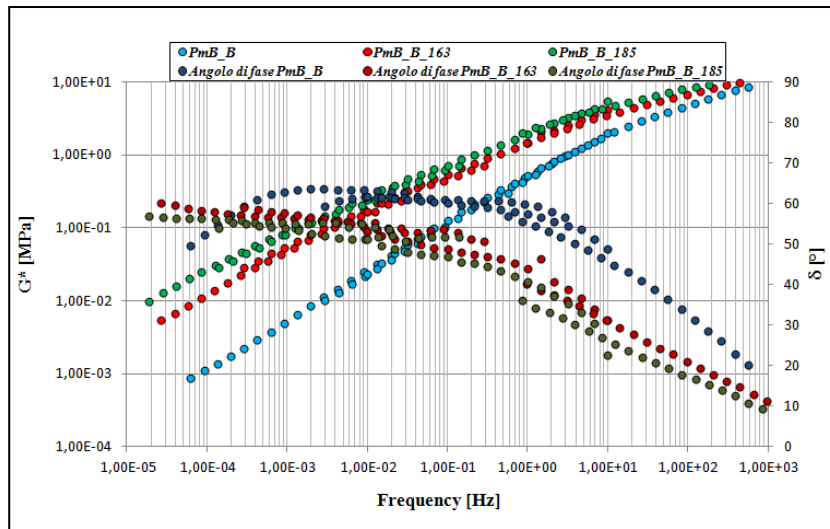


Figura 5.15– Confronto andamento Master Curve ed Angolo di fase per il PmB_A post RTFOT a 163°C e alla T_{work}

Il grafico in figura 5.15 mostra, anche per il modificato di tipo B, come alle alte frequenze l'andamento dell'angolo di fase e del modulo complesso tendano allo stesso valore a prescindere dalla temperatura di ossidazione. Alle frequenze intermedie, l'aumento del modulo complesso in modo proporzionale all'aumento della temperatura di invecchiamento, risalta il comportamento più rigido del materiale. Alle stesse frequenze le curve dell'angolo di fase dei tre leganti sono nel ramo viscoso. E' alle alte temperature (basse frequenze), che si ha una differenza notevole sull'andamento dell'angolo di fase dei PmB_B_163_190 rispetto al PmB_B. Nei leganti invecchiati il ramo di ritorno elastico scompare del tutto. I valori di $|G^*|$ alle basse frequenze aumentano sensibilmente all'aumentare della temperatura di ossidazione.

5.3.3.4. Studio e confronto delle master-curve del PmB_Bc pre e post aging

Lo studio del grafico in figura 5.16 evidenzia forti analogie circa la risposta all'invecchiamento del PmB_Bc rispetto al PmB_B. Come visto in precedenza, alle alte frequenze l'andamento dell'angolo di fase e del modulo complesso tendono allo stesso valore. Alle frequenze intermedie, l'aumento del modulo complesso evidenzia come

anche in presenza di cera all'aumentare dell'invecchiamento il modulo cresce notevolmente. Alle basse frequenze nei leganti invecchiati non è presente il ramo di ritorno elastico ed i valori di $|G^*|$ alle basse frequenze aumentano all'aumentare della temperatura di ossidazione.

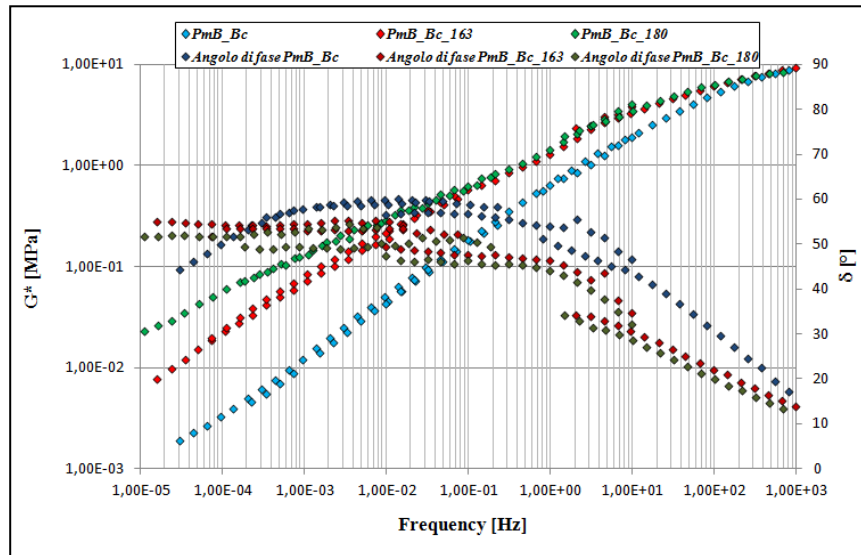


Figura 5.16 – Confronto andamento Master Curve ed Angolo di fase per il PmB_A post RTFOT a 163°C e alla T_{work}

5.3.3.5. Studio e confronto delle master-curve post aging in funzione del bitume di base

Si confronta di seguito l'evoluzione dei parametri reologici post-aging dei bitumi aventi lo stesso tipo di modifica e/o additivazione ma ottenuti da bitumi di base differenti. Partendo dalle considerazioni fatte nei precedenti paragrafi, si può affermare che anche in questo caso la diversa composizione interna del bitume di base influenza la risposta del materiale alle sollecitazioni dinamiche, eseguite dopo invecchiamento. In particolare si nota (figure 5.17,5.18) che sia il PmB_A_163 che il PmB_A_200 presentano in tutto lo spettro di frequenze moduli inferiori rispetto al PmB_B_163 e al PmB_185. Il bitume di tipo A si irrigidisce meno anche dopo averne simulato l'invecchiamento a 200°C. Analizzando l'angolo di fase alle alte frequenze si nota come i bitumi PmB_A_163 ed il PmB_A_200 reagiscano in modo perfettamente elastico anche dopo ossidazione ($\delta \rightarrow 0$), al contrario dei bitumi PmB_B_163 e

PmB_Bc_185 che seppur rimanendo all'interno del campo di elasticità, hanno δ maggiori. Alle alte frequenze vale quanto visto in precedenza, ovvero, la presenza di un ritorno elastico per i leganti di tipo A (sempre meno evidente all'aumentare della temperatura) ed una risposta viscosa dei leganti di tipo B.

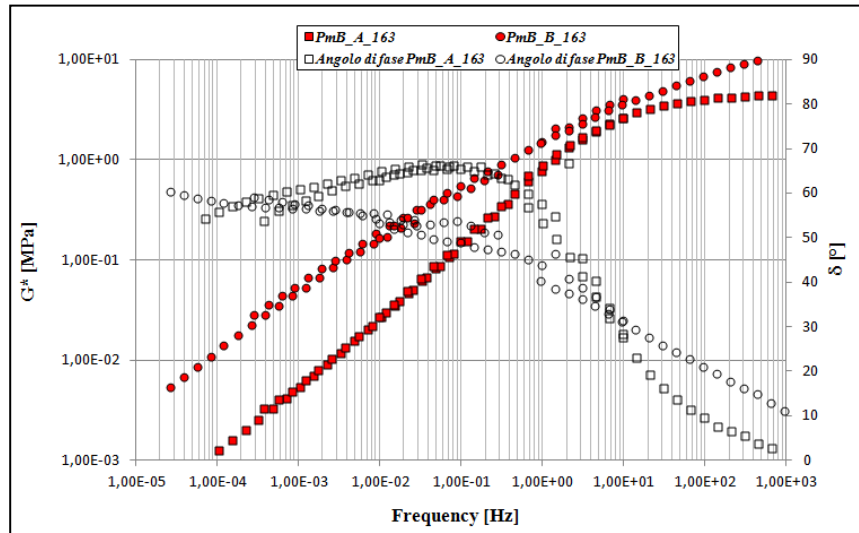


Figura 5.17– Confronto andamento Master Curve ed Angolo di fase fra il PmB_A e il PmB_B post RTFOT a 163°C

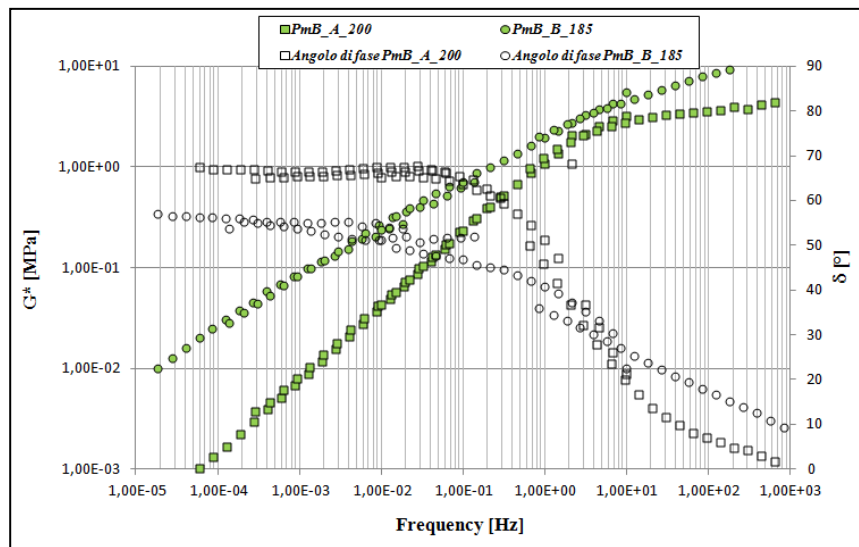


Figura 5.18 – Confronto andamento Master Curve ed Angolo di fase fra il PmB_A e il PmB_B post RTFOT alla Twork

Circa l'aggiunta dell'additivo valgono le considerazioni fatte in precedenza, tranne nell'analisi delle risposte alle frequenze medie per le quali la risposta del PmB_Ac_163_190 e del PmB_Bc_163_180 è analoga (figure 5.19,5.20).

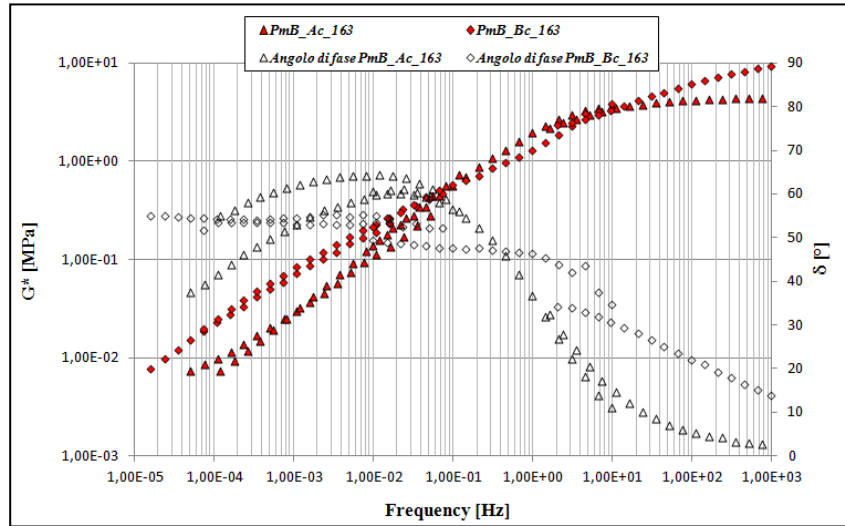


Figura 5.19 – Confronto andamento Master Curve ed Angolo di fase fra il PmB_Ac e il PmB_Bc post RTFOT a 163°C

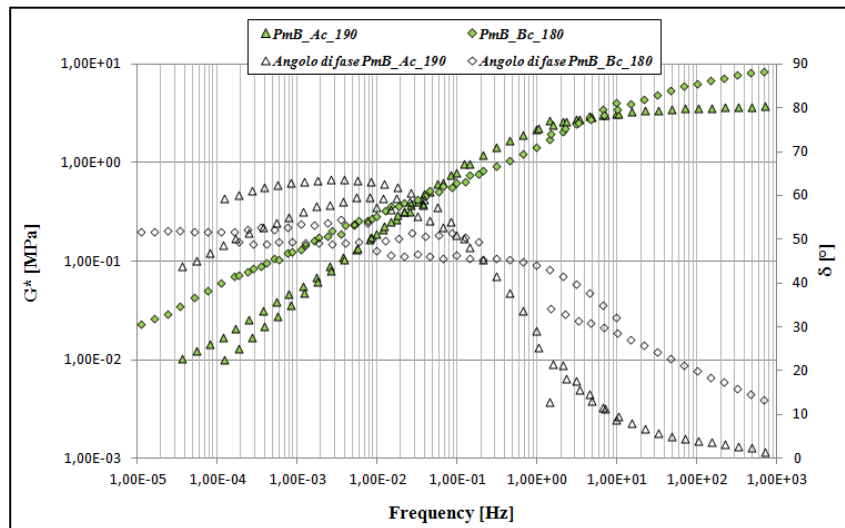


Figura 5.20 - Confronto andamento Master Curve ed Angolo di fase fra il PmB_Ac e il PmB_Bc post RTFOT alla T_{work}

5.3.3.6. Studio e confronto delle master-curve post aging in funzione della presenza dell'additivo

Al fine di completare l'analisi dei parametri reologici dei bitumi invecchiati si mettono a confronto i leganti invecchiati, modificati con SBS, con quelli invecchiati ,modificati ed additivati con Sasobit®. (figure 5.21-5.24). Anche in questo caso come visto precedentemente nel primo paragrafo si riscontrano notevoli differenze sulle caratteristiche reologiche in risposta alla sollecitazione oscillatoria.

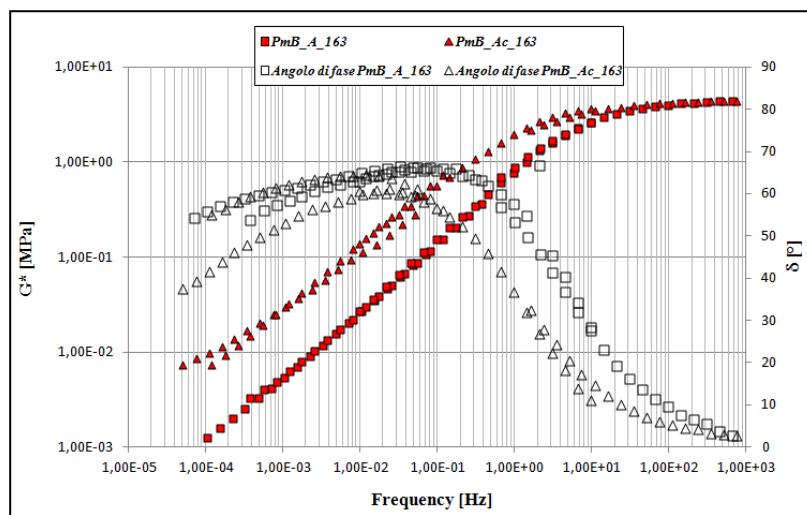


Figura 5.21 - Confronto andamento Master Curve ed Angolo di fase fra il PmB_A e il PmB_Ac post RTFOT a 163°C

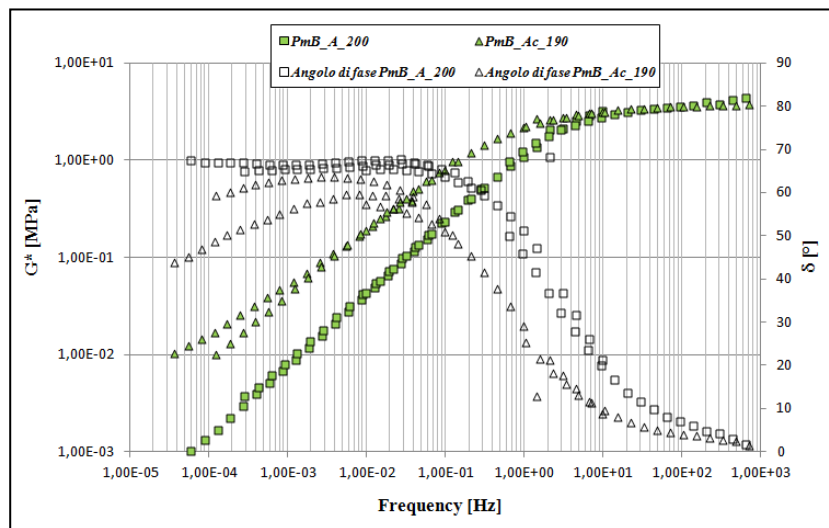


Figura 5.22 - Confronto andamento Master Curve ed Angolo di fase fra il PmB_A e il PmB_Ac post RTFOT alla T_{work}

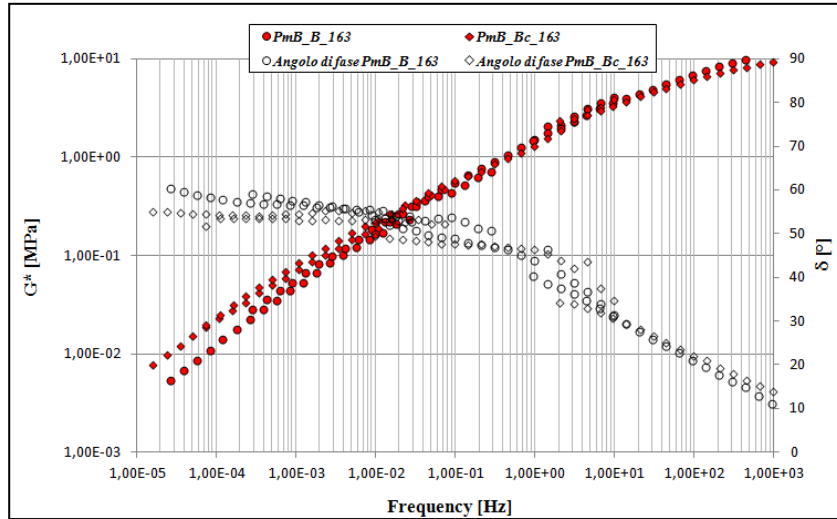


Figura 5.23 - Confronto andamento Master Curve ed Angolo di fase fra il PmB_B e il PmB_Bc post RTFOT a 163°C

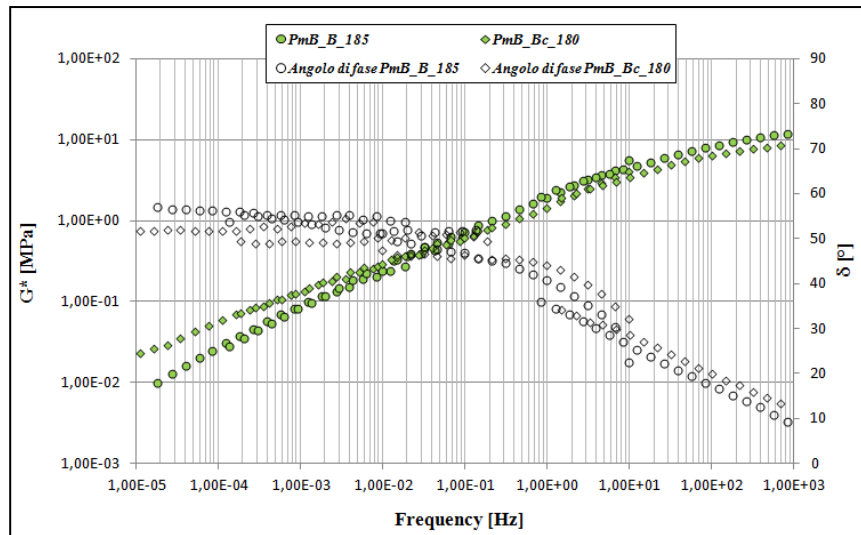


Figura 5.24 - Confronto andamento Master Curve ed Angolo di fase fra il PmB_B e il PmB_Bc post RTFOT alla T_{work}

Per quel che concerne i leganti di tipo A (figure 5.21-5.22), i bitumi modificati ed additivati presentano, alle alte frequenze, angoli di fase minori rispetto a quelli modificati, anche se sia nel caso dei PmB_A_163_200 che nel caso del PmB_Ac_163_200 il $\delta \rightarrow 0$. La cera esalta le proprietà elastiche del materiale anche dopo invecchiamento infatti, per gli additivati invecchiati alla temperatura di equiviscosità, vi è un residuo elastico dell'angolo di fase alle basse frequenze. I moduli complessi dei

modificati–additivati sono maggiori rispetto a quelli dei modificati presentando valori sempre più simili tra loro in prossimità de modulo vetroso. Per i bitumi PmB_B_163-200 e PmB_Bc_163_200b(figure 5.23-5.24) si riscontra un andamento analogo del modulo e dell’angolo di fase dalle medie alle alte frequenze. Le uniche differenze sono visibili alle basse frequenze, dove i modificati presentano valori di modulo inferiori ai modificati-additivati.

5.4. Estrapolazione dei parametri reologici dal CAM modified model

Nell'arco dell'intera vita utile, una pavimentazione stradale è soggetta a sollecitazioni dinamiche che si sviluppano in un ampio spettro di frequenze. Inoltre essendo il bitume un materiale termoreologicamente semplice, la risposta meccanica a tali sollecitazioni è sensibilmente influenzata dalle condizioni ambientali e dalla temperatura esterna. E' ormai noto che seppur in percentuali esigue rispetto all'inerte (circa 8/10%) il comportamento meccanico dei conglomerati è fortemente influenzato dalle caratteristiche chimiche e reologiche dei leganti. Pertanto risulta fondamentale l'utilizzo di modelli matematici che partendo dai dati delle prove in regime oscillatorio, ne descrivano analiticamente la risposta dinamica. Estrapolando le variabili legate al modello è possibile caratterizzare il materiale e prevederne con precisione il comportamento in un ampio range di frequenze e temperature. Si studiano di seguito i risultati ottenuti applicando il modello modificato di *Christensen, Anderson e Marasteanu (modified CAM model)*. Il modello è stato elaborato per lo studio dei leganti modificati da Zeng, Bahia, Zhai, Anderson e Turner ed è stato presentato per la prima volta in florida nel corso dell' *Asphalt Paving Technology Conference* del 2001.

5.4.1. CAM modified model

Come descritto nel corso del capitolo 2, il *CAM modified model* associa il comportamento del bitume ad un fluido viscoelastico, ed in particolare descrive l'andamento del modulo complesso $|G^*|$ attraverso l'equazione 2.53. I parametri, ricavati dal modello, significativi al fine dello studio reologico sono:

- G_e^* = E' il modulo d'equilibrio, rappresenta il valore del modulo in corrispondenza del quale il legante è in grado di offrire la minima resistenza al taglio. Alle alte temperature tende a 0 ed è pari al modulo complesso $|G^*|$ in corrispondenza delle basse frequenze.
- G_g^* = E' il modulo vetroso, rappresenta il valore del modulo in corrispondenza del quale il legante è in grado di offrire la massima resistenza al taglio. Nei leganti

modificati, alle basse temperature, tende ad 1GPa ed è pari al modulo complesso in corrispondenza delle alte frequenze.

- $R(k, m_e, G_e^*, G_g^*) = E'$ l'indice di forma (eq. 2.55), è indicatore della larghezza dello spettro di rilassamento. Valori elevati di R indicano un passaggio graduale del bitume dalla fase elastica alla fase viscosa. L'indice R cresce al diminuire di $|G^*|$ e all'aumentare dei valori dell'angolo di fase alle frequenze intermedie.

- $f_c =$ è la frequenza di crossover, indica la frequenza in corrispondenza della quale la componente elastica G' è uguale alla componente viscosa G'' . Un alto valore di f_c è associabile ad un comportamento maggiormente viscoso del legante [13].

5.4.2. Costruzione Master Curve

I parametri reologici ricavati dalle prove in *frequency sweep*, ed analizzati nel capitolo precedente, sono stati utilizzati in fase di calibrazione del modello. In particolare dopo aver estrapolato il modulo complesso $|G^*|$ dalla 2.53 si è calcolato lo scarto quadratico medio tra il $|G^*|$ del modello ed il $|G^*|$ misurato dalle prove in oscillatorio eseguite con il DSR. Attraverso una regressione lineare si sono quindi ricavati i parametri reologici descritti nel precedente paragrafo, in grado di fittare con una bassissima percentuale di errore, i punti della master curve sperimentale (figure 5.25-5.30).

Si riportano inoltre in tabella 5.5 i parametri reologici estrapolati dal modello, mostrando in figura 5.31 l'evoluzione della frequenza di crossover f_c e dell'indice R dei 12 leganti studiati.

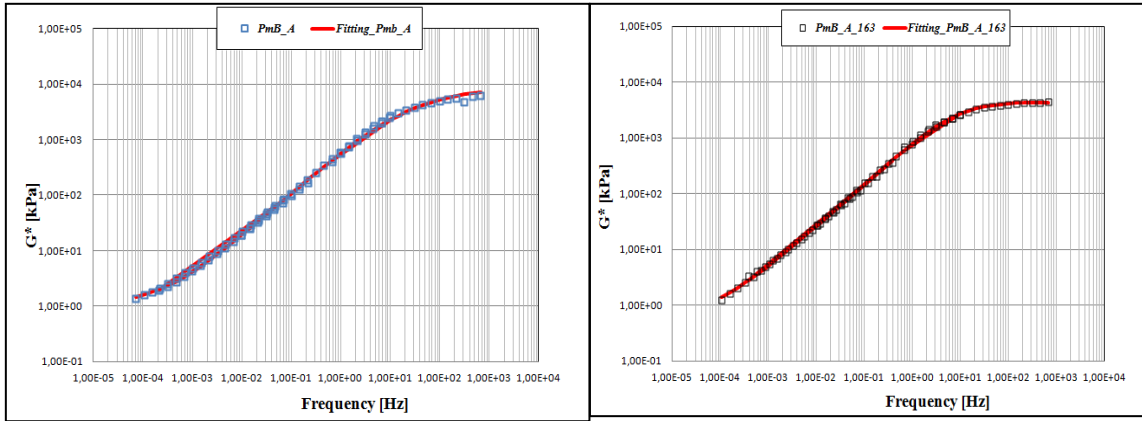


Figura 5.25 – Confronto DSR master curve e CAMm master curve del PmB_A(a) e PmB_A_163(b)

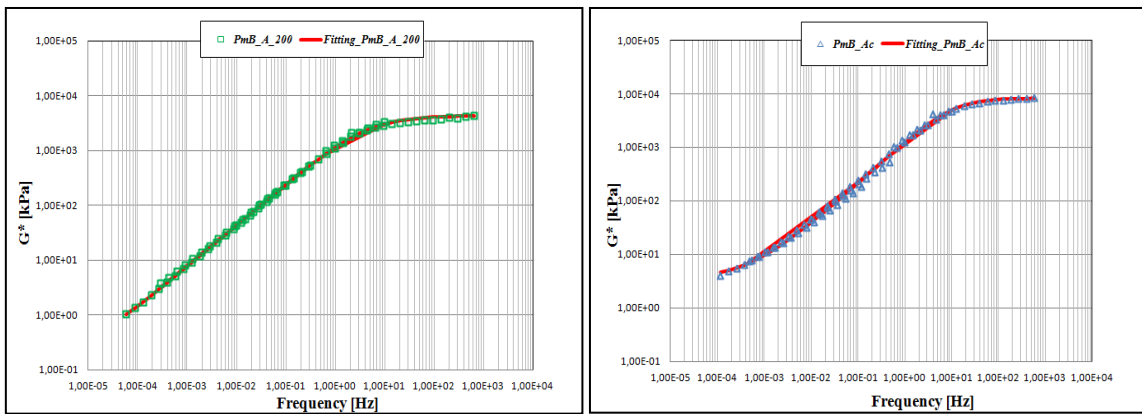


Figura 5.26 – Confronto DSR master curve e CAMm master curve del PmB_A_200(a) e PmB_Ac(b)

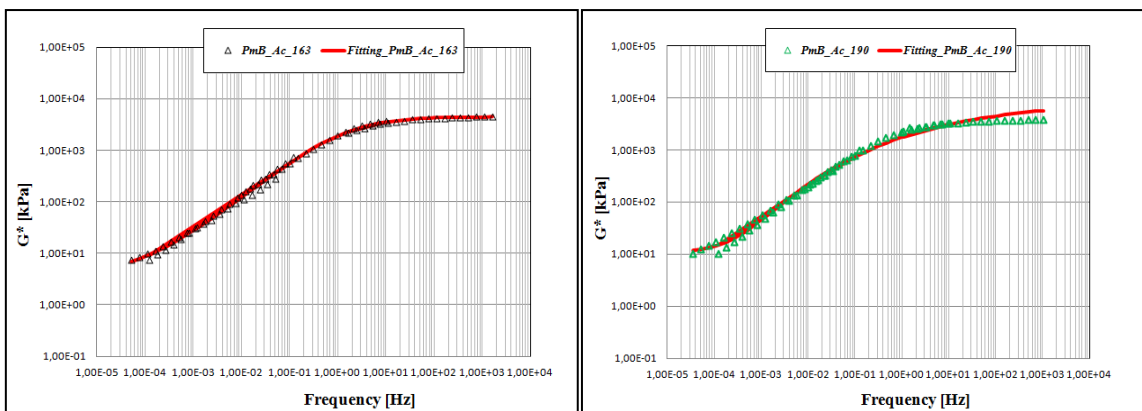


Figura 5.27 – Confronto DSR master curve e CAMm master curve del PmB_Ac_163(a) e PmB_Ac_190(b)

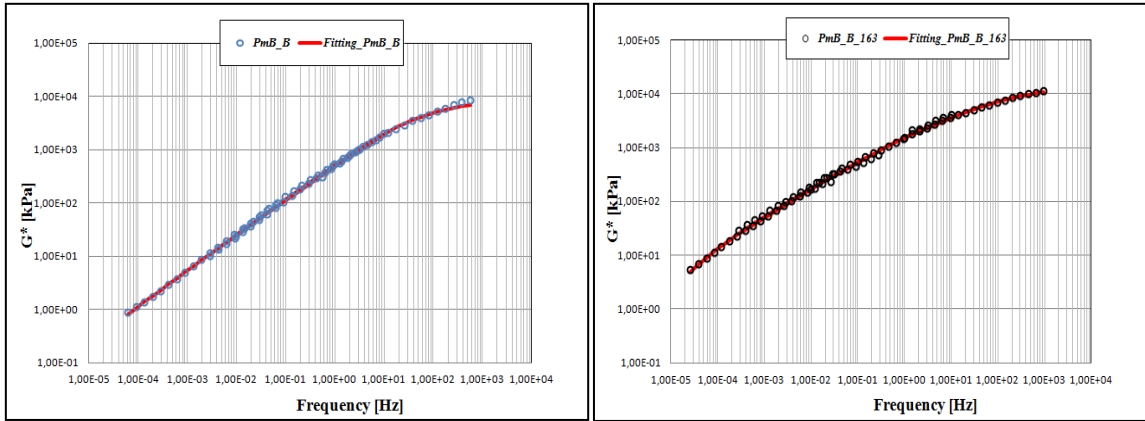


Figura 5.28 – Confronto DSR master curve e CAMm master curve del PmB_B(a) e PmB_B_163(b)

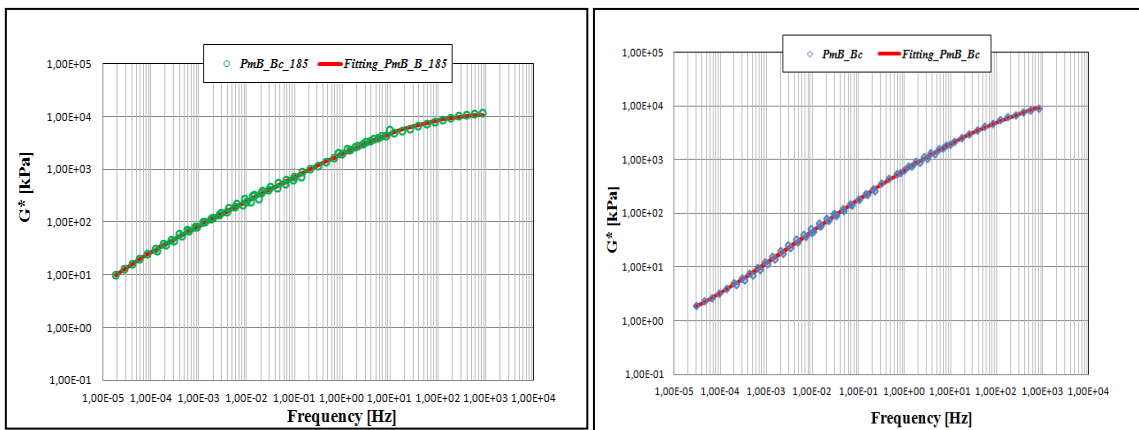


Figura 5.29 – Confronto DSR master curve e CAMm master curve del PmB_B_185(a) e PmB_Bc(b)

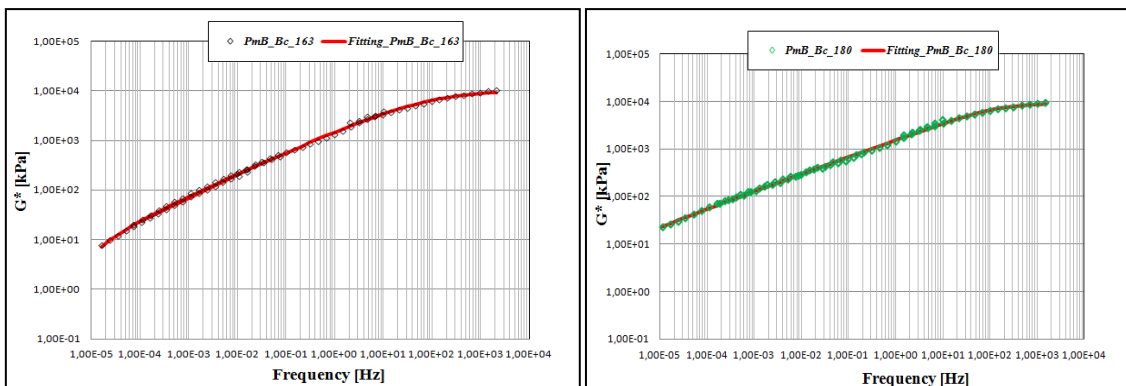


Figura 5.30 – Confronto DSR master curve e CAMm master curve del PmB_Bc_163(a) e PmB_Bc_180(b)

PARAMETERS CAM MODIFIED MODEL						
	$G^*(\omega) = G_g / [1 + (f_c/f)^k]^{m_e/k}$					
LEGANTI	Ge*[kPa]	Gg*[kPa]	fc [Hz]	k	m _e	R
PmB_A	1,05	8499,95	2,70E+01	0,608109822	0,775648477	0,449413973
PmB_A_163	0,54	4382,44	9,18E+00	1,003771353	0,752327091	0,224801626
PmB_A_200	0,11	4329,20	4,46E+00	0,847398339	0,754260498	0,298956216
PmB_Ac	3,38	8248,94	1,19E+01	1,194378363	0,765329091	0,153169888
PmB_Ac_163	4,07	4473,30	1,50E+00	0,699708087	0,715157405	0,369834997
PmB_Ac_190	11,03	8499,86	2,83E-05	0,201973971	2,812544082	1,522733688
PmB_B	-0,03	8461,59	6,27E+01	0,675284762	0,666241865	0,37107408
PmB_B_163	-3,57	17819,07	6,30E+01	0,34813353	0,520655351	0,615258808
PmB_B_185	-4,52	11873,32	4,53E+01	0,644850514	0,456733082	0,21321276
PmB_Bc	0,72	31520,42	1,74E+02	0,270153744	0,652920031	0,764889592
PmB_Bc_163	-6,45	10226,68	8,35E+01	0,589555718	0,4283302	0,35876672
PmB_Bc_180	-3,42	9261,91	1,55E+02	0,953489806	0,356076998	0,127928666

Tabella 5.5 – Parametri reologici ricavati dal CAMm model

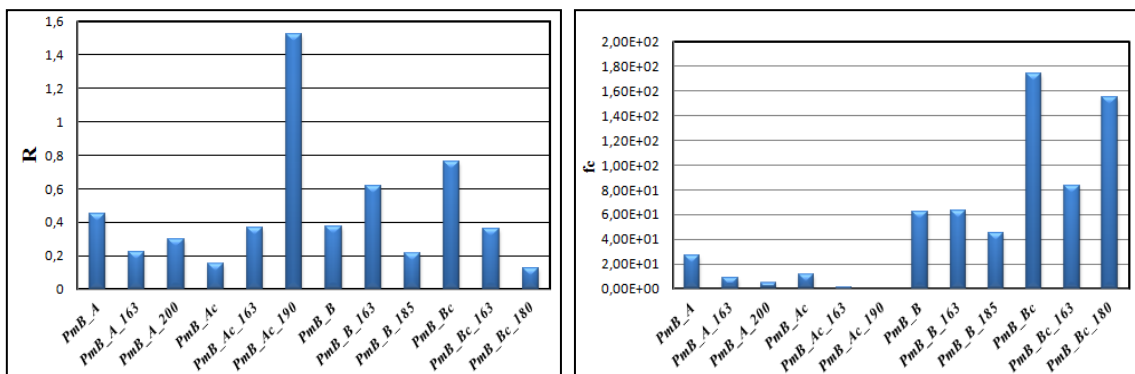


Figura 5.31– Evoluzione dell’indice di forma R e della frequenza di crossover fc per il 12 leganti studiati

5.4.3. Analisi risultati

Dall’analisi dei risultati si nota una difformità dei parametri reologici estrapolati rispetto a quanto atteso. L’indice di forma R cresce all’aumentare della temperatura di invecchiamento, solo nel PmB_Ac, evidenziando come il valore massimo sia quello in corrispondenza del PmB_Ac_190. Per quel che concerne gli altri leganti, l’irregolarità dell’andamento di R non consente di formulare un’analisi rigorosa che possa essere

estesa a tutti i biutmi analizzati. Circa la frequenza di crossover f_c , vi è una continuità di comportamento rispetto a quanto visto in precedenza. Solo nel caso del PmB_Ac si può notare un'andamento regolare, inversamente proporzionale ad R. Per gli altri tre leganti la variabilità degli andamenti non consente di uniformare l'analisi. In futuro si potrebbe pensare di calibrare il modello impostando il valore di G_e e G_g come dati di default, aventi rispettivamente il valore di 0 e 1GPa.

Capitolo 6

ANALISI RISULTATI FTIR



Capitolo 6 - ANALISI RISULTATI FTIR

6.1. Introduzione

Come descritto nel primo capitolo, il bitume è un polimero naturale, ha una natura viscoelastica, è fragile alle basse temperatura, flessibile a temperatura ambiente e liquido-viscoso alle altissime temperature. Essendo un derivato del petrolio, presenta al suo interno una combinazione di idrocarburi aromatici, resine e paraffine. Pertanto le caratteristiche chimiche del bitume dipendono fortemente dalle percentuali di acidi grassi saturi, aromatici, resine ed asfalteni (SARA), presenti al suo interno ed individuabili mediante tecniche chimico analitiche quali la spettrometria o la cromatografia. È stato sottolineato più volte nel corso della seguente dissertazione, come i leganti influenzino notevolmente la risposta del conglomerato alle sollecitazioni dinamiche; da qui l'esigenza di alterare la morfologia interna del bitume con l'aggiunta di polimeri, nel caso particolare SBS, aumentandone l'elasticità e la resistenza a fatica. Accanto alla modifica inoltre, negli ultimi anni, si è affiancata l'additivazione con cera, in questo studio Sasobit[®], che non varia la morfologia del bitume ma ne abbassa il punto di fusione, fornendo un contributo importante anche in termini di aumento di elasticità e riduzione dell'ossidazione. Si è scelto pertanto di affiancare all'indagine reologica descritta nei precedenti capitoli, un'analisi chimica di leganti modificati, additivati e modificati-additivati. Si è studiato in che modo la presenza del polimero, della cera o di polimero e cera presenti contemporaneamente, influenzino circa i cambiamenti molecolari all'interno dei leganti dopo i processi di ossidazione.

Occorre sottolineare che la scelta del metodo di analisi è caduta sulla tecnica analitica della spettrometria ad infrarosso FTIR, studiando quindi l'evoluzione degli spettri in termini di rapporto d'area a lunghezze d'onda note.

6.2. Background

L'avvento dei leganti modificati ed additivati, ha condotto la ricerca verso lo studio di questi materiali non solo da un punto di vista reologico, ma anche da un punto di vista chimico. In particolare si è studiata la modifica apportata dal polimero al bitume, attraverso le moderne tecniche di analisi come la Spettroscopia ad Infrarossi in Trasformata di Fourier (FTIR), la Gascromatografia e la Spettrometria di massa. Nel corso di questi studi si è visto che il cambiamento reologico nel bitume è fortemente influenzato dalla composizione chimica e dalla struttura del polimero oltre che dal tempo e dalla temperatura di miscelazione. I risultati ottenuti con tecnica FTIR (Zainab Habib, Ibrahim Kamaruddin “*The Application of Modern Analytical Techniques to study Rheology and Morphology of Polymer Modified Bitumen*”) hanno rilevato che gli alcheni (C=C), idrocarburi alifatici insaturi, ed il propene, sono i composti maggiormente presenti sia nel bitume neat che in quello modificato. Si è inoltre rilevato che la presenza del gruppo carbonilico C=O, rilevato a circa 1739 cm^{-1} , causa l'indurimento del materiale con conseguente abbassamento dell'altezza di penetrazione. Gli stessi ricercatori, attraverso microscopio atomico AFM, hanno appurato che un'elevata percentuale di polimero, potrebbe separarsi dal bitume, nel caso in cui la miscelazione non sia avvenuta correttamente [20].

Altri studi (Ylva Edwards, Yuksel Tasdemir, Ulf Isacson, “*Influence of Commercial Waxes on Bitumen Aging Properties*”) hanno focalizzato l'attenzione sull'evoluzione chimica del bitume a seguito dell'additivazione con cera. In particolare sempre con tecnica FTIR, analizzando il bitume dopo RTFOT, hanno rilevato una minore formazione dei gruppi carbonilici rispetto ad un bitume tal quale invecchiato, ed un degrado della frazione paraffinica attorno a 700 cm^{-1} [19].

Da entrambi gli studi riportati è emerso un sensibile cambiamento chimico-fisico nel bitume causato dalla modifica e dall'additivazione; si è visto inoltre come tale cambiamento si rifletta sulle caratteristiche reologiche dei materiali pre e post aging.

6.3. La spettroscopia e la tecnica analitica FTIR

La spettroscopia di assorbimento infrarosso, il cui acronimo FTIR deriva dall'inglese Fourier Transform Infrared Spectroscopy, è una tecnica analitica ampiamente impiegata per l'identificazione di materiali organici e, in alcuni casi, inorganici. La regione dello spettro infrarosso comprende i numeri d'onda^[1] nell'intervallo 14000-20 cm^{-1} e viene usualmente distinta in tre parti: vicino infrarosso (14000-4000 cm^{-1}), medio infrarosso (4000-500 cm^{-1}) e lontano infrarosso (500-20 cm^{-1}). In figura 6.1 è riportata la rappresentazione delle regioni principali dello spettro elettromagnetico con l'esempio di uno spettro FTIR raccolto nella regione del medio infrarosso [6.1].

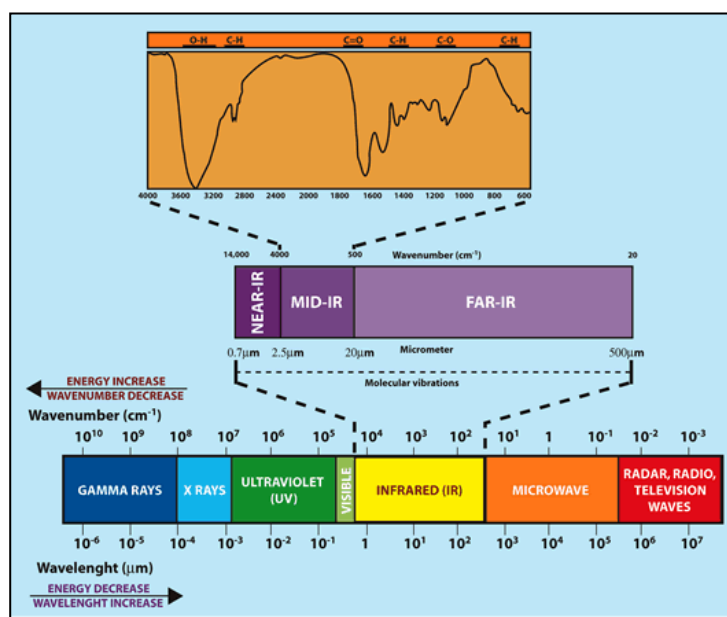


Fig. 6.1 - Regioni spettrali della radiazione elettromagnetica con espansione della regione infrarossa. In alto è riportato un tipico spettro IR.

La tecnica FTIR misura l'intervallo di lunghezze d'onda facenti parte della regione dello spettro infrarosso che viene assorbito dal materiale. L'assorbimento della radiazione infrarossa produce nelle molecole dei moti vibrazionali caratteristici [6.1].

^[1]L'energia dello spettro elettromagnetico è rappresentata da funzioni d'onda periodiche definite da ampiezza, frequenza e lunghezza d'onda. L'ampiezza è l'altezza dell'onda (intensità), la frequenza n è il numero di oscillazioni per unità di tempo (cicli per secondo) e la lunghezza d'onda λ è la distanza tra due massimi successivi. Il numero d'onda n è definito come il numero di onde per unità di lunghezza (in cm^{-1}), cioè $1/\lambda$.

Tali moti vibrazionali sono definiti come *stretching* (stiramento) e *bending* (piegamento). Come illustrato in figura 6.2, lo stiramento è il risultato di una continua variazione delle distanze di legame tra due atomi e può essere simmetrico o antisimmetrico; il piegamento, invece, si riferisce alla modifica dell'angolo di legame sullo stesso piano o fuori dal piano su cui sono situati gli atomi considerati. L'apporto di energia necessario per produrre ciascun tipo di moto vibrazionale dipende direttamente dalla forza e dalla polarità dei legami tra gli atomi della molecola analizzata [6.1].

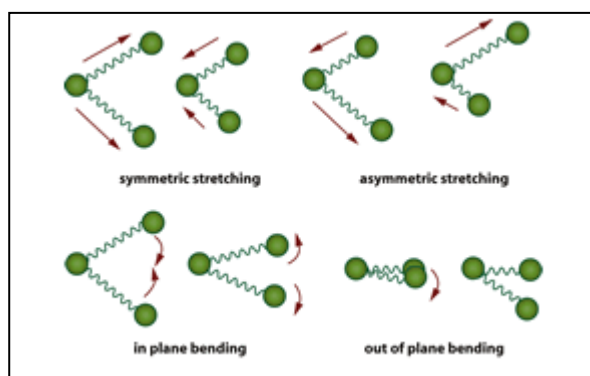


Fig. 6.2- Moti vibrazionali di stiramento simmetrico o antisimmetrico e di piegamento sul piano e fuori dal piano. Le sfere schematizzano la posizione degli atomi all'interno della molecola.

6.3.1. Analisi qualitativa dei composti organici

La principale applicazione della spettroscopia FTIR riguarda l'analisi qualitativa di composti organici. Ogni composto organico, infatti, presenta uno spettro infrarosso caratteristico che dipende dalla corrispondente struttura molecolare. Un comune metodo di interpretazione di spettri FTIR consiste nel considerare due regioni spettrali del medio infrarosso: la zona dei gruppi funzionali^[2] ($4000-1250\text{ cm}^{-1}$) e la zona caratteristica detta impronta digitale ($1250-700\text{ cm}^{-1}$). La combinazione tra l'interpretazione della regione dei gruppi funzionali e il confronto della regione caratteristica con quelle contenute in librerie spettrali fornisce, nella maggior parte dei casi, l'evidenza sperimentale sufficiente ad identificare un composto.

In figura 6.3 è riportato lo spettro FTIR di un composto polimerico molto comune, il polietilene. La risposta del detector è rappresentata nello spettro come assorbanza in ordinata, mentre la frequenza è indicata come numero d'onda (cm^{-1}) in

ascissa. L'assorbanza è l'unità di misura della radiazione infrarossa assorbita da un campione ed è definita dall'equazione:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (6.1)$$

dove

I_0 = intensità della radiazione incidente ;

I = intensità radiazione trasmessa attraverso il campione.

I valori di A variano tra 0 (assorbimento nullo = trasmissione totale) e 1 (assorbimento totale = trasmissione nulla) a seconda della frequenza della radiazione. La risposta del detector è proporzionale all'intensità della radiazione IR che raggiunge il detector dopo aver attraversato il campione, quindi indica il grado di interazione della radiazione IR con il campione polimerico. L'assorbanza presenta dei massimi, denominati bande di vibrazione, che indicano la presenza di gruppi $-\text{CH}_2-$ (*stretching asimmetrico* a 2921.4, *stretching simmetrico* a 2851.1, *scissoring* a 1467.5 e *rocking* a 725.1 cm^{-1}). La posizione delle bande di vibrazione caratterizza inequivocabilmente il polietilene la cui struttura chimica, $\text{H}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n\text{H}$, presenta catene di gruppi funzionali $-\text{CH}_2-$.

Per quanto riguarda la zona dei gruppi funzionali sono disponibili dati tabulati noti col nome di tavole di correlazione che riassumono gli intervalli di frequenze degli assorbimenti per specifici gruppi funzionali. Nei casi più complessi, tuttavia, la spettroscopia infrarossa può necessitare la combinazione con altri metodi analitici come la spettrometria di massa, la risonanza magnetica nucleare e l'analisi elementare per identificare inequivocabilmente una sostanza [6.1].

^[2] In chimica organica è detto gruppo funzionale una parte della struttura di una molecola caratterizzata da specifici elementi e da una struttura ben precisa, che conferisce al composto una reattività tipica e simile a quella di altri composti contenenti lo stesso gruppo. Tra i gruppi funzionali più comuni ci sono il gruppo idrossilico ($-\text{OH}$) presente negli alcoli, il gruppo estereo ($-\text{COOR}$ in cui R è un gruppo alchilico tipo il metile CH_3) e quello carbossilico ($-\text{COOH}$).

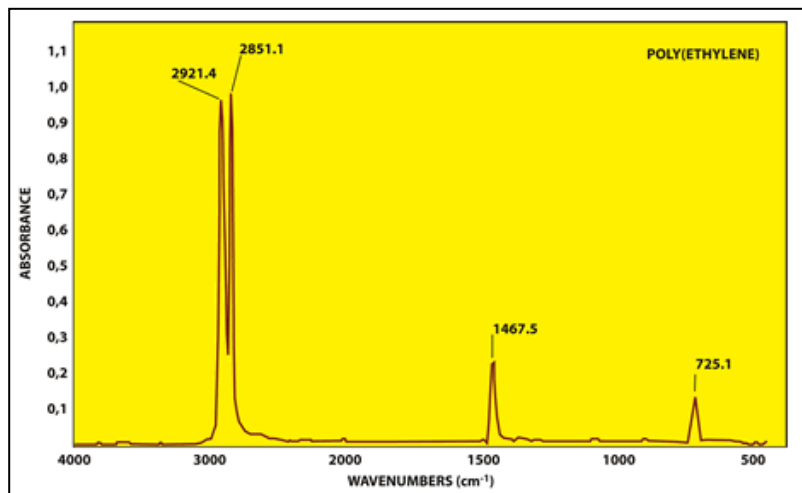


Figura 6.3 - Spettro FTIR di riferimento del polietilene;

6.3.2. *Analisi quantitativa dei composti organici*

Le tecniche di assorbimento infrarosso trovano una particolare applicazione per l'analisi quantitativa di un gran numero di inquinanti atmosferici. Con l'eccezione delle molecole omonucleari, infatti, tutte le specie molecolari organiche e inorganiche assorbono nella regione infrarossa. Inoltre, l'unicità dello spettro infrarosso arriva ad un tale grado di specificità che è uguagliato o superato solo da pochissimi altri metodi. Per poter ottenere un'analisi quantitativa affidabile si devono verificare le seguenti condizioni:

- l'identificazione delle specie presenti deve essere esaustiva;
- almeno una delle bande di vibrazione relative a ciascun componente di cui si desidera quantificare la concentrazione deve essere isolata e definite;
- è auspicabile che non si verifichino deviazioni dalla legge di Lambert-Beer.

Secondo la legge di Lambert-Beer l'assorbanza A è direttamente proporzionale alla concentrazione c (espressa in mol/L) della specie assorbente contenuta nel campione (solido, liquido o gassoso):

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad (6.2)$$

dove ϵ è una costante di proporzionalità chiamata coefficiente di assorbimento molare e b la lunghezza del cammino percorso dalla radiazione attraverso il campione. La validità di questa legge consente di costruire delle rette di taratura rappresentate con i valori di assorbanza in funzione di concentrazioni note da cui si determina la concentrazione di campioni incogniti [6.1].

6.3.3. Vantaggi della spettroscopia infrarossa

Come evidenziato in precedenza i vantaggi della spettroscopia IR sono numerosi e vengono di seguito riassunti:

- necessità di campione ridotte per l'analisi (non distruttiva);
- possibilità di analizzare il campione tal quale;
- velocità nell'effettuare l'analisi;
- analisi qualitative e quantitative a seconda del tipo di miscela;
- analisi di composti in qualsiasi stato fisico;
- informazione strutturale utile per il riconoscimento immediato di composti organici ed inorganici [6.1].

6.4. Materiali utilizzati

Come detto nel paragrafo introduttivo, in fase di ricerca sperimentale sono stati analizzati 4 tipologie di leganti (tal quale, additivato, modificato ed additivato-modificato) aventi lo stesso bitume di base proveniente dalla raffineria API di falconara. In particolare si riporta per ciascuno la nomenclatura adottata e la percentuale di modificante e/o additivante presente:

- *Neat_B* = bitume tal quale;
- *Wax_Bc* = bitume tal quale + 2% Sasobit[®];
- *PmB_B* = bitume tal quale + 5% SBS;
- *PmB_Bc* = bitumen tal quale + 2% Sasobit[®] + 5% SBS.

Ogni bitume è stato sottoposto a processi di ossidazione, simulando l'invecchiamento primario con prova RTFOT alla temperatura di 163°C e alla Twork. A seguito del processo di aging si sono analizzati gli 8 bitumi così ottenuti (tabella 6.1), confrontando quindi gli spettri di risposta in assorbanza pre e post RTFOT.

<i>LEGANTI TAL QUALI</i>	<i>LEGANTI POST RTFOT 163°C</i>	<i>LEGANTI POST RTFOT T_{work}</i>
<i>Neat_B</i>	<i>Neat_B_163</i>	<i>Neat_B_155</i>
<i>Wax_Bc</i>	<i>Wax_Bc_163</i>	<i>Wax_140</i>
<i>PmB_B</i>	<i>PmB_B_163</i>	<i>PmB_B_185</i>
<i>PmB_Bc</i>	<i>PmB_Bc_163</i>	<i>PmB_Bc_180</i>

Tabella 6.1 – Nomenclatura dei 12 bitumi analizzati con FTIR

6.5. Metodologia di analisi

Lo studio del cambiamento chimico della struttura del bitume modificato con polimero SBS, è stato effettuato in accordo con gli studi eseguiti da Lamontagne (2001)[1]; in particolare ai gruppi carbonilici è stata associata la banda di assorbimento attorno ai 1700 cm^{-1} , ai gruppi solfossidi è stata associata la banda di assorbimento attorno ai 1030 cm^{-1} ed infine è stata individuata la banda del butadiene attorno ai 968 cm^{-1} . In figura 6.4 è visibile il cambiamento spettrale e microscopico del bitume in seguito all'aggiunta dell'SBS [9].

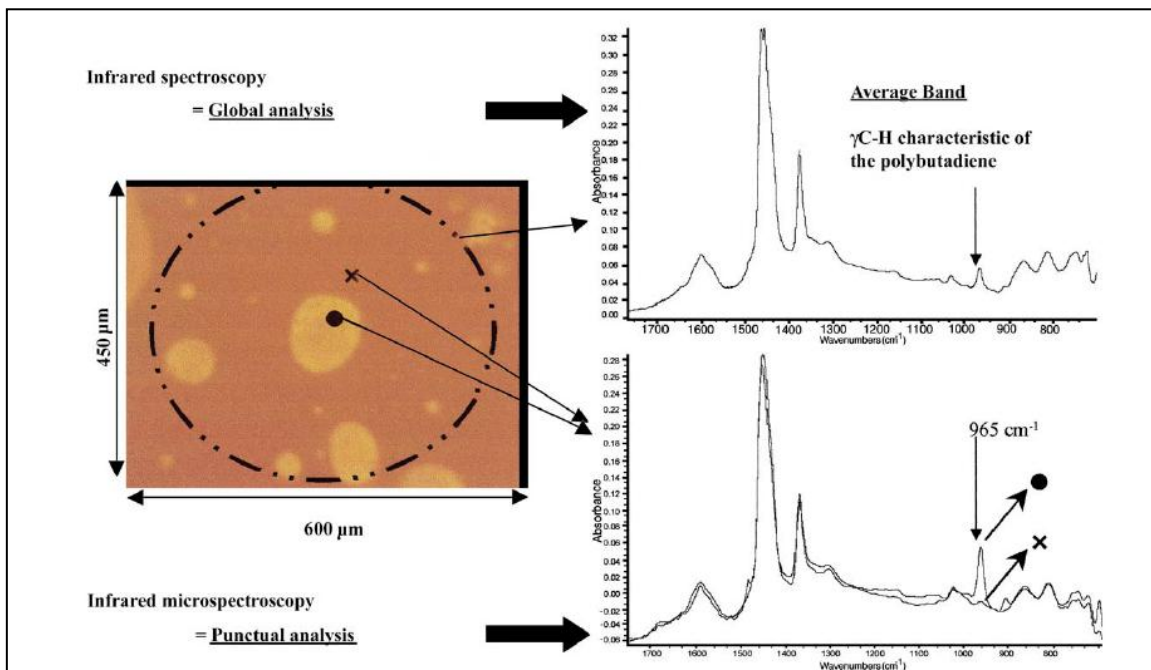


Figura 6.4 – Evoluzione microscopica e spettrale del bitume in seguito all'aggiunta del SBS

Si è valutata la modifica e l'evoluzione post aging calcolando gli indici dei gruppi funzionali e strutturali dalle seguenti formule:

$$I_{C=O} = \frac{\text{Area corretta della banda dei gruppi carbonilici attorno a } 1700\text{ cm}^{-1}}{\sum \text{Aree delle bande spettrali tra } 2000 \text{ e } 600\text{ cm}^{-1}} \quad (6.3)$$

$$I_{S=O} = \frac{\text{Area corretta della banda dei gruppi solfossidi attorno a } 1030 \text{ cm}^{-1}}{\sum \text{Aree delle bande spettrali tra } 2000 \text{ e } 600 \text{ cm}^{-1}} \quad (6.4)$$

$$I_{SBS} = \frac{\text{Area corretta della banda del butadiene attorno a } 968 \text{ cm}^{-1}}{\sum \text{Aree delle bande spettrali tra } 2000 \text{ e } 600 \text{ cm}^{-1}} \quad (6.5)$$

Per quel che concerne lo studio del cambiamento chimico apportato dall'additivo Sasobit®, è stata seguita la metodologia di analisi di Edwards, Tasdemir e Isacson (2005)[1], associando alla paraffina la banda di assorbimento attorno ai $750/680 \text{ cm}^{-1}$. Si è valutato l'invecchiamento studiando l'evoluzione del picco della cera e dei gruppi carbonilici e solfossidi, come nell'esempio riportato in figura 6.5 [19].

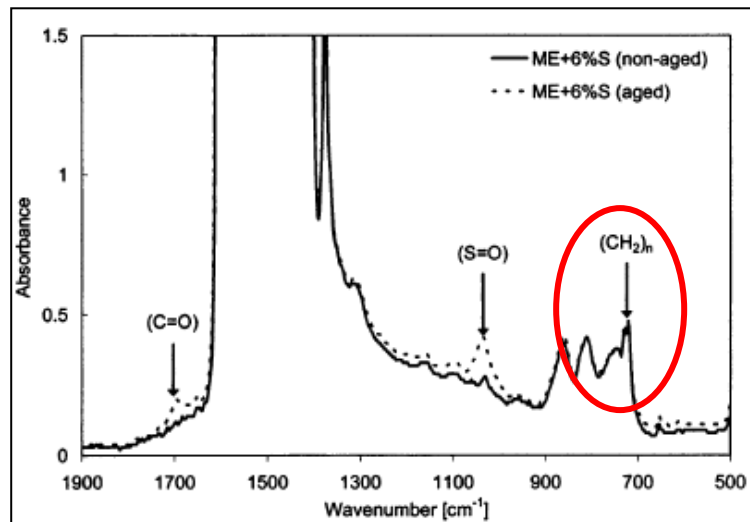


Figura 6.5 – Spettro bitume modificato con cera pre e post RTFOT

6.6. Analisi dei risultati

Si riportano di seguito gli spettri elaborati dal software Spectrum v5.0.1, con i rapporti dei gruppi funzionali calcolati pre e post aging attraverso le equazioni 6.3, 6.4, 6.5.. Si esegue inoltre un'analisi qualitativa dei risultati ottenuti per ciascun legante studiato.

6.6.1. Studio spettri FTIR del Neat_B pre e post RTFOT

In figura 6.6 sono illustrati gli spettri di assorbimento del Neat_B ricavati dopo aver sottoposto il bitume ad invecchiamento alla temperatura di 163°C e alla T_{work} .

Da un'analisi di tipo qualitativo è possibile notare un sensibile incremento delle bande del gruppo carbonile C=O e del gruppo solfossido S=O, dopo aver sottoposto il bitume ad invecchiamento primario a 163°C. Tale incremento è meno evidente nel bitume ossidato alla T_{work} che in questo caso è inferiore alla temperatura di norma. Lo stesso risultato è visibile dall'analisi degli indici dei gruppi funzionali (tabella 6.2) effettuata in termini di rapporto tra aree come nelle equazioni 6.3, 6.4 e 6.5. In particolare gli indici $I_{C=O}$ e $I_{S=O}$ crescono all'aumentare della temperatura di aging, evidenziando la formazione di legami C=O ed S=O.

<i>LEGANTI</i>	$I_{C=O} \lambda=1700$	$I_{S=O} \lambda=1070$	$I_{SBS} \lambda=968$
<i>Neat_B</i>	0,0006905	0,0123940	-
<i>Neat_B_163</i>	0,0027329	0,0153175	-
<i>Neat_B_155</i>	0,0017444	0,0145775	-

Tabella 6.2 – Indici dei gruppi funzionali C=O ed S=O del Neat_B pre e post RTFOT a 163°C e alla T_{work}

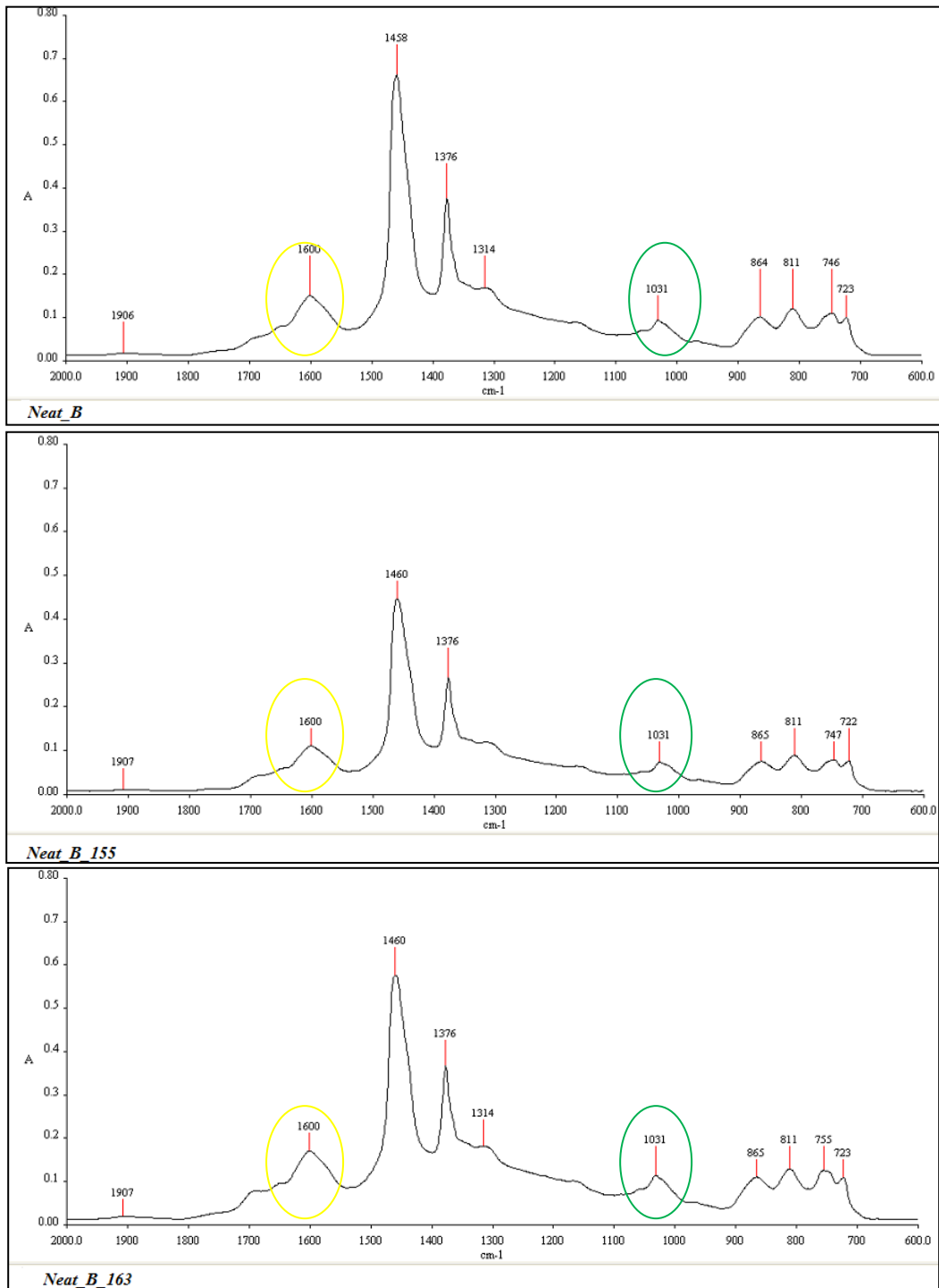


Figura 6.6 – Spettri Neat_B pre e post RTFOT a 163°C e alla Twork

6.6.2. Studio spettri FTIR del Neat_B pre e post RTFOT

In figura 6.7 sono illustrati gli spettri di assorbimento del Wax_B ricavati dopo aver sottoposto il bitume ad invecchiamento alla temperatura di 163°C e alla T_{work} .

Da un'analisi di tipo qualitativo è possibile notare un incremento delle bande del gruppo carbonile C=O e del gruppo solfossido S=O, dopo aver sottoposto il bitume ad invecchiamento primario a 163°C a alla T_{work} . Tale incremento è tuttavia meno evidente rispetto al bitume non additivato analizzato in precedenza. Quanto detto è avvalorato dall'analisi degli indici dei gruppi funzionali (tabella 6.3). In particolare gli indici $I_{C=O}$ e $I_{S=O}$ crescono attestandosi su ordini di grandezza analoghi nonostante l'aumento della temperatura di aging. Si nota inoltre nello spettro del bitume non invecchiato la presenza della banda paraffinica in corrispondenza di 758 cm^{-1} , con un graduale decremento della stessa a seguito della rarefazione della cera dopo invecchiamento.

LEGANTI	$I_{C=O}$ $\lambda=1700$	$I_{S=O}$ $\lambda=1070$	I_{SBS} $\lambda=968$
Wax_Bc	0,0000271	0,0107643	-
Wax_Bc_163	0,0000420	0,0135751	-
Wax_Bc_140	0,0000253	0,0137587	-

Tabella 6.3 – Indici dei gruppi funzionali C=O ed S=O del Wax_B pre e post RTFOT a 163°C e alla T_{work}

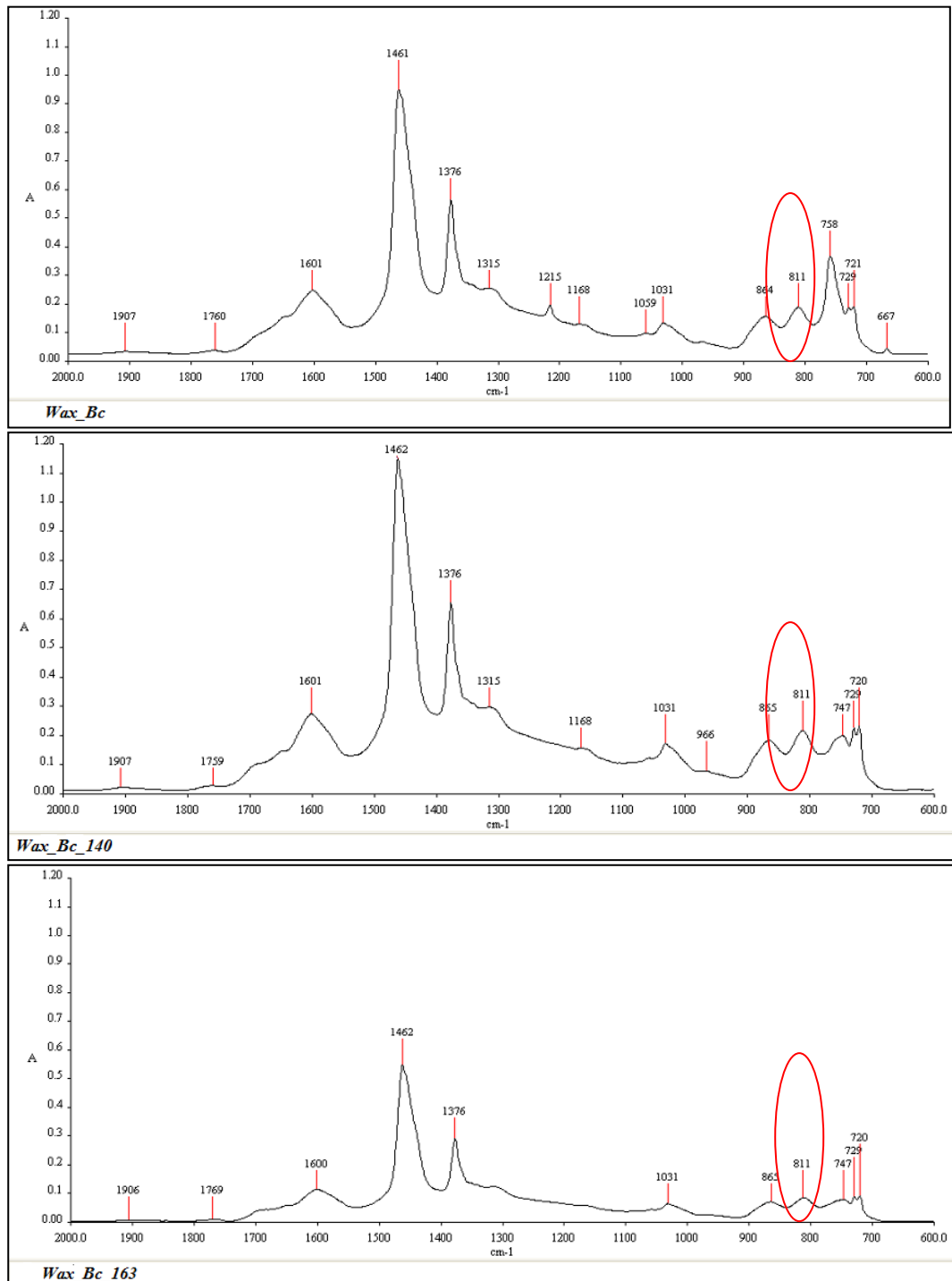


Figura 6.7 – Spettri del Wax_B pre e post RTFOT a 163°C e alla T_{work}

6.6.3. Studio spettri FTIR del PmB_B pre e post RTFOT

In figura 6.8 sono illustrati gli spettri di assorbimento del PmB_B ricavati dopo aver sottoposto il bitume ad invecchiamento alla temperatura di 163°C e alla T_{work} .

Da un'analisi di tipo qualitativo è possibile notare un sensibile incremento delle bande del gruppo carbonile C=O e del gruppo solfossido S=O, dopo aver sottoposto il bitume ad invecchiamento primario a 163°C e alla T_{work} . Lo stesso risultato emerge dall'analisi degli indici dei gruppi funzionali (tabella 6.4). In particolare gli indici $I_{C=O}$ e $I_{S=O}$ crescono rispettivamente di due e di uno ordini di grandezza all'aumentare della temperatura di aging. Si nota inoltre nello spettro del bitume non invecchiato la presenza della banda del butadiene (C_4H_6) in corrispondenza di 968 cm^{-1} , con un graduale decremento della stessa causato dal degrado del butadiene che forma con l'ossigeno radicali liberi. Questo fenomeno spiega l'aumento dell'indice I_{SBS} causato da una diminuzione dell'area totale delle bande comprese tra 600 e 2000 cm^{-1} (vedi equazione 6.5).

<i>LEGANTI</i>	$I_{C=O}\ \lambda=1700$	$I_{S=O}\ \lambda=1070$	$I_{SBS}\ \lambda=968$
<i>PmB_B</i>	0,0000202	0,0083424	0,0051593
<i>PmB_B_163</i>	0,0030356	0,0113131	0,0063972
<i>PmB_B_185</i>	0,0037708	0,0130301	0,0067180

Tabella 6.4 – Indici dei gruppi funzionali C=O, S=O, e C_4H_6 B del PmB_B pre e post RTFOT a 163°C e alla T_{work}

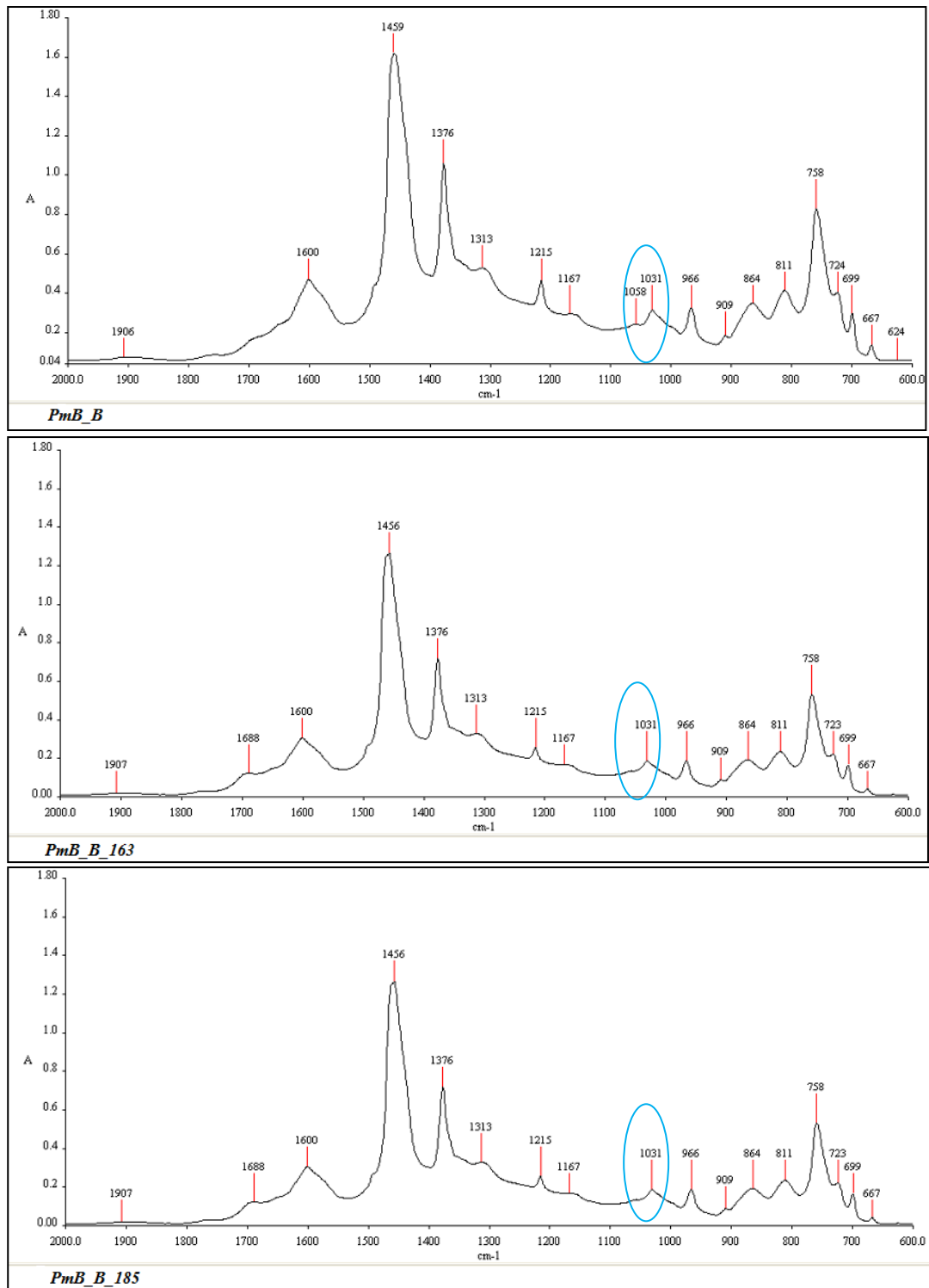


Figura 6.8 – Spettri PmB_B pre e post RTFOT a 163°C e alla T_{work}

6.6.4. Studio spettri FTIR del PmB_Bc pre e post RTFOT

In figura 6.8 sono illustrati gli spettri di assorbimento del PmB_B ricavati dopo aver sottoposto il bitume ad invecchiamento alla temperatura di 163°C e alla T_{work} .

Da un'analisi di tipo qualitativo è possibile notare, in analogia al PmB_B, un sensibile incremento delle bande del gruppo carbonile C=O e del gruppo solfossido S=O, dopo aver sottoposto il bitume ad invecchiamento primario a 163°C e alla T_{work} . Analizzando gli indici dei gruppi funzionali (tabella 6.6) si nota come gli indici $I_{C=O}$ e $I_{S=O}$ all'aumentare della temperatura di aging seppur in maniera ridotta rispetto ai valori visti per gli indici del PmB_B. Si nota nello spettro del bitume non invecchiato la presenza della banda del butadiene in corrispondenza di 968 cm^{-1} e quella della cera attorno a 700 cm^{-1} . Come nei casi precedenti è visibile un graduale decremento delle due bande causato dal degrado del butadiene e della cera. In questo caso l'indice I_{SBS} decresce dopo invecchiamento mostrando i valori più bassi nel caso di aging condotto a 163°C. Questo dato è riconducibile alla presenza dell'area della banda paraffinica che aumenta l'area totale, facendo diminuire di conseguenza l'indice I_{SBS} (eq. 6.5). Si nota inoltre che l'indice del gruppo butadienico del PmB_Bc_180 è maggiore di quello del PmB_Bc_163, in quanto a 180°C l'area della cera diminuisce sensibilmente facendo calare l'area totale.

LEGANTI	$I_{C=O\ \lambda=1700}$	$I_{S=O\ \lambda=1070}$	$I_{SBS\ \lambda=968}$
<i>PmB_Bc</i>	0,0000085	0,0081148	0,0082775
<i>PmB_Bc_163</i>	0,0009847	0,0050513	0,0027796
<i>PmB_Bc_180</i>	0,0029919	0,0122640	0,0044405

Tabella 6.5 – Indici dei gruppi funzionali C=O, S=O, e C₄H₆ B del PmB_B pre e post RTFOT a 163°C e alla T_{work}

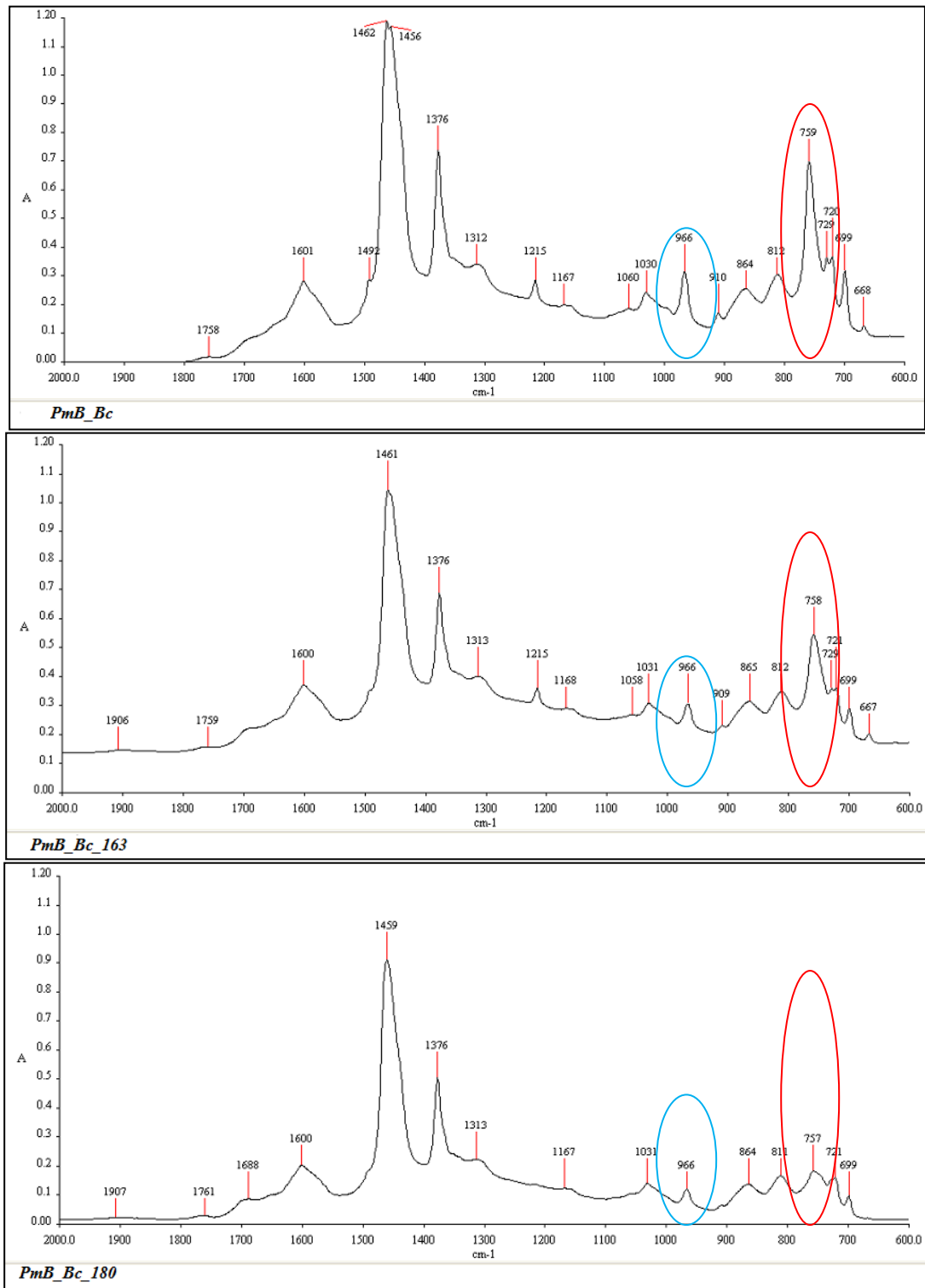


Figura 6.9 – Spettri PmB_Bc pre e post RTFOT a 163°C e alla T_{work}

6.7. Conclusioni

L'applicazione del metodo analitico FTIR per lo studio dei processi di invecchiamento dei bitumi modificati e/o additivati ha condotto alle seguenti conclusioni:

- Nel bitume non modificato vi è un sensibile incremento dei gruppi carbonilici e solfossidi post aging; inoltre l'innalzamento della temperatura di prova RTFOT ne aumenta la formazione. Tale fenomeno evidenzia come il bitume tal quale sia maggiormente soggetto ad ossidazione e quindi ad indurimento alle alte temperature di miscelazione.

- Nel bitume additivato con cera Sasobit[®], l'aumento dei gruppi carbonilici e solfossidi a seguito della prova RTFOT è sensibilmente inferiore rispetto al caso del bitume tal quale. La cera ostacola i processi di ossidazione, rallentando la formazione di gruppi C=O ed S=O. All'aumentare della temperatura di prova è emerso inoltre un graduale degrado della componente paraffinica.

- Nel bitume modificato con SBS, a seguito dell'invecchiamento primario, vi è un considerevole aumento dei gruppi C=O ed S=O accanto ad un degrado del gruppo butadienico. L'aumento della temperatura di prova incrementa la parte carbonilica e solfossida e consuma maggiormente la componente polimerica.

- Nel bitume modificato con SBS ed additivato con cera, l'invecchiamento genera gruppi carbonilici e solfossidi, oltre a causare il degrado del butadiene e della paraffina. Tuttavia rispetto al modificato PmB_B, la presenza della cera limita maggiormente la formazione dei gruppi C=O e dei gruppi S=O, e contribuisce ad un minore consumo della parte polimerica.

Capitolo 7

CONCLUSIONI

Capitolo 7 - Conclusioni

Nella ricerca sperimentale descritta nella tesi di laurea si è studiato il fenomeno dell'invecchiamento primario a cui è soggetto il bitume durante le fasi di miscelazione e messa in opera. In particolare si è indagato come tale fenomeno influisca sul comportamento chimico-reologico dei leganti modificati con SBS ed additivati con cera paraffinica Sasobit®.

Nella fase preliminare di studio si è studiata la reologia dei bitumi modificati ed additivati pre-aging, affiancando alle prove tradizionali di palla anello e penetrazione, prove di caratterizzazione avanzata in regime oscillatorio quali il viscosimetro rotazionale e il Dynamic Shear Rheometer eseguiti in accordo alla Normativa Europea. In particolare i risultati ottenuti hanno evidenziato che la presenza del polimero genera un sensibile aumento della viscosità ed un incremento del modulo complesso nell'intero spettro di frequenze, come preventivato. Il polimero varia la composizione morfologica del bitume e la sua risposta alle sollecitazioni. Angoli di fase più bassi rispetto a quelli dei bitumi tal quali evidenziano una maggiore elasticità dei leganti, non solo alle alte frequenze e quindi alle basse temperature, ma anche alle frequenze medio-alte. Nei bitumi in cui oltre alla modifica, è stata apportata un'additivazione, si è riscontrato un calo della viscosità rispetto a quelli esclusivamente modificati in quanto la cera riduce la viscosità del legante. Questi bitumi presentano angoli di fase minori, manifestando quindi un maggiore accumulo di deformazione reversibile. La cera inoltre causa un irrigidimento del materiale innalzando i valori di modulo complesso $|G^*|$.

I risultati dell'analisi reologica preliminare hanno condotto la ricerca verso l'elaborazione di una nuova proposta di invecchiamento che tenesse conto dei cambiamenti reo-morfologici apportati dai modificanti. Gli elevati valori di viscosità riscontrati, infatti, richiedono che i bitumi studiati siano miscelati a temperature maggiori rispetto ai tradizionali, subendo di conseguenza, un processo di invecchiamento primario a temperature più alte. Per ogni legante oggetto di studio è stata ricavata la temperatura di equiviscosità, ovvero quel valore della temperatura in corrispondenza del quale il bitume assume valori di viscosità dinamica $\eta = 0,17 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Secondo le prescrizioni dell' "Asphalt Institute", tale valore di temperatura risulta essere quello per cui si ha la miscelazione

ottimale; quindi è stata effettuata su tutti i leganti oggetto di studio la prova RTFOT alla T_{work} . In conformità con quanto emerso nella fase preliminare di studio, i leganti modificati ed additivati hanno mostrato le temperature di equiviscosità più basse.

Dopo aver sottoposto i materiali ad invecchiamento primario sia alla temperatura di 163°C che alla temperatura di lavorabilità T_{work} trovata si è proceduto ad una caratterizzazione reologica degli stessi al fine di riscontrare le differenze avvenute tra le due modalità di invecchiamento. I processi ossidativi, si amplificano all'aumentare della temperatura di prova, tale risultato è reso evidente dalla diminuzione dell'altezza di penetrazione che presenta percentuali residue maggiori nei leganti invecchiati a 163°C rispetto a quelli invecchiati alla T_{work} . Come risultato rilevante ottenuto dalle prove di viscosità dinamica si evidenzia come per il bitume altamente modificato, dopo RTFOT eseguita alla T_{work} , vi sia una diminuzione dei valori di η rispetto a quelli del bitume non invecchiato. Tale risultato pone l'attenzione sui limiti delle condizioni al contorno della simulazione, attribuendo tale fenomeno ad una non omogenea distribuzione del legante all'interno del bicchiere di prova. Circa la risposta a taglio in regime oscillatorio (DSR), si riscontrano differenze evidenti tra i bitumi modificati e quelli modificati-additivati. In particolare per quel che concerne i primi, si manifesta un innalzamento del modulo in modo proporzionale all'aumento della temperatura di ossidazione solo alle medie frequenze, conservando una rigidità analoga alle alte e alle basse temperature. Si è riscontrato inoltre che nel bitume invecchiato alla temperatura di equiviscosità maggiore i valori dell'angolo di fase, alle medie frequenze, ricadono interamente nel ramo viscoso. Se da un lato l'alta temperatura di lavorabilità assicura una corretta miscelazione del polimero con il legante, dall'altro compromette la risposta elastica del materiale, alle frequenze di carico a cui maggiormente sarà sollecitato nel corso della sua vita utile. A tal proposito risultati rilevanti sono stati forniti dai modificati-additivati; per questi un irrigidimento del materiale post aging è accompagnato da un abbassamento dell'angolo di fase alle medie frequenze. La cera mantiene inalterata la risposta elastica nonostante l'aumentare della temperatura di invecchiamento. Tale fenomeno è attribuibile alla struttura della paraffina che alle temperature medio basse conserva la sua struttura solido cristallina, e conferisce al bitume maggiore elasticità anche dopo i processi di invecchiamento.

Parallelamente allo studio reologico si è studiato l'invecchiamento anche da un punto di vista molecolare, in quanto la risposta meccanica di un bitume è fortemente influenzata dai processi ossidativi che coinvolgono la sua parte organica. Lo studio chimico-analitico mediante spettroscopia ha evidenziato come sia nel bitume non modificato che in quello modificato esclusivamente con polimero, vi è un elevato aumento dei gruppi carbonilici e solfossidi, all'aumentare della temperatura di invecchiamento. Al contrario nel bitume additivato e in quello modificato-additivato vi è un incremento dei gruppi C=O ed S=O sensibilmente inferiore rispetto ai primi due, evidenziando come la presenza della cera ostacoli la formazione dei doppi legami carbonio ossigeno. E' emerso inoltre che all'aumentare della temperatura di aging sia la cera che il butadiene sono soggetti a degrado molecolare, tuttavia tale fenomeno è rallentato nel bitume che presenta al suo interno entrambe le componenti.

In conclusione grazie ai risultati emersi nel corso della ricerca, si può affermare che:

- la prova RTFOT eseguita a 163°C, non rispecchia le reali condizioni di invecchiamento primario dei bitumi modificati ed additivati;
- la prova RTFOT eseguita alla temperatura di equiviscosità simula in modo più rigoroso i processi ossidativi che si instaurano nei bitumi in fase di compattazione e miscelazione.
- la modifica polimerica aumenta sensibilmente la viscosità del bitume e conseguentemente la temperatura di lavorabilità;
- l'aggiunta della cera assieme alla modifica polimerica, riduce la temperatura di lavorabilità; la paraffina preserva le caratteristiche elastiche del bitume alle medie frequenze e rallenta i processi ossidativi in fase di miscelazione e compattazione.

Una sviluppo futuro della ricerca è la valutazione della resistenza a fatica dei leganti invecchiati alla temperatura di equiviscosità, indagando tale proprietà mediante l'utilizzo di prove dinamiche in regime oscillatorio a controllo di tensione (DSR).

BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

- [1] *Biondi, Polacco, “ I bitumi modificati con polimeri ”. AIM Magazine vol. 59, nr. 1-2.*
- [2] *Burak Sengoz , Giray Isikyakar, “Analysis of styrene-butadiene-styrene polymer modified bitumen using fluorescent microscopy and conventional test methods”. Journal of Hazardous Materials 150 (2008) 424–432.*
- [3] *David Anderson, Mihai Marasteanu, “Continous model for characterizing linear viscoelastic behavior of asphalt binder”. ISAP Workshop on Asphalt binders and mastics, Settembre 2010.*
- [4] *Davide Dalmazzo, “Caratterizzazione reologica del danneggiamento per fatica e dell’autoriparazione dei leganti bituminosi”, Tesi di Dottorato in Ingegneria Civile, Università delle Marche, 2008.*
- [5] *Didier Leseur, “The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification”. Advances in Colloid and Interface Science 145 (2009) 42–82.*
- [6] *Fausto Bernardoni, “ Caratterizzazione delle proprietà reologiche dei bitumi tiepidi fluidificati ed identificazione di una procedura ottimale di invecchiamento”, Tesi di Laurea in Ingegneria Civile, Università degli studi di Bologna, 2011.*
- [7] *Filippo Merusi, “Metodi reologici avanzati per l’analisi del comportamento dei bitumi stradali negli stati critici di esercizio”, Tesi di Dottorato in Ingegneria Civile, Università degli studi di Parma, 2009.*
- [8] *Graham C. Hurley, Brian D. Prowell, “Evaluation of Sasobit® for use in Warm Mix Asphalt” NCAT Report 05-06, Gennaio 2005.*
- [9] *J. Lamontagne, P Dumas, V Mouillet, J Kister “Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens” Fuel, volume 80, uscita 4, March 2001, 483 -488.*

- [10] Luca Martelli, “Studio delle proprietà reologiche di leganti bituminosi modificati ad ‘alta lavorabilità’ mediante dynamic shear rheometer”, Tesi di Laurea in Ingegneria Civile, Università degli studi di Bologna, 2010.
- [11] Mirko Pinarello, “Analisi delle proprietà dei compaund bitume-polimero durante il processo di miscelazione”. Tesi di laurea in “Ingegneria dei processi industriali e dei materiali”, Univesità degli Studi di Padova, 2012.
- [12] Montepara A., Giuliani F., “L’invecchiamento primario dei bitumi stradali: analisi sperimentale sulle proporzioni e sull’evoluzione chimica dei gruppi costituenti”. X Convegno Nazionale della Società italiana Infrastrutture Viarie (SSIV), Milano, 1998.
- [13] NCHRP “Characterization of Modified Asphalt Binders in Superpave Mix Design” ,Report 459.
- [14] NCHRP “Mixing and Compaction Temperatures of Asphalt Binders in Hot-Mix Asphalt”, Report 648.
- [15] NCHRP “Investigation of Short-Term Laboratory Aging of Neat and Modified Asphalt Binders”, Report 709.
- [16] Nur Izzi Yusoff, Montgomery T. Shaw b, Gordon D. Airey, “Modelling the linear viscoelastic rheological properties of bituminous binders”. *Construction and Building Materials* 25 (2011) 2171–2189.
- [17] Shao-peng Wu, Ling Pang, Lian-tong Mo, Yong-chun Chen, Guo-jun Zhu, “Influence of aging on the evolution of structure, morphology and rheology of base and SBS modified bitumen”. *Construction and Building Materials*, Febbraio 2009, 1005 - 1010.
- [18] Xiaohu Lu, Ulf Isacsson “Chemical and rheological evaluation of ageing properties of SBS polymer modified bitumens”.

[19] *Ylva Edwards, Yuksel Tasdemir, Ulf Isacsson, "Influence of Commercial Waxes on Bitumen Aging Properties". Energy & Fuels 19 (2005) 2519-2525.*

[20] *W. Hurley, Prowell, Evaluation of Sasobit ® for use in warm mix asphalt. NCAT Auburn University 2005.*

[21] *Zainab Habib, Ibrahim Kamaruddin "The Application of Modern Analytical Techniques to study Rheology and Morphology of Polymer Modified Bitumen".*

[1.1] <http://bio-architettura.org/articoli/145-bitumi.html>

[2.1] http://www.treccani.it/export/sites/default/Portale/sito/altre_aree/Tecnologia_e_Scienze_applicate/enciclopedia/italiano_vol_2/089-104ITA3.pdf

[3.1] http://www.geologia.com/area_raga/petrolio/petrolio.html

[4.1] <http://pcfarina.eng.unipr.it/dispense01/pongolini130191/pongolini130191.htm>

[5.1] <http://www.buildup.it/portal/index.asp?location=News§ion=Rassegna%20Stampa&objcode=28926>

[6.1] <http://www.enco-journal.com/journal/ej30/birelli.html>

[7.1] <http://users.unimi.it/CLB/pagina%20web%20FT.pdf>

[8.1] <http://it.scribd.com/doc/28697438/Spettroscopia-FT-IR>

RINGRAZIAMENTI

Ringrazio il Prof. Giulio Dondi, per avermi concesso l'opportunità di realizzare il presente elaborato, e per avermi dimostrato sempre massima disponibilità e cordialità.

Ringrazio il Prof. Andrea Simone per la disponibilità nel donarmi i suoi numerosi e puntuali consigli nel corso della stesura della tesi.

Ringrazio l'Ing. Francesco Petretto, è stato guida e sostegno durante l'intero arco della sperimentazione ed elaborazione della tesi; mi ha trasmesso la sua passione per la ricerca, mi ha incoraggiato nei momenti di difficoltà spronandomi a credere in me stesso; un vero 'coach' di didattica e di vita.

Ringrazio l'Ing. Matteo Pettinari, i suoi suggerimenti e consigli hanno accompagnato l'intera fase sperimentale; è stato il primo, sin dalla tesi di Laurea Triennale, a credere in me e gran parte dell'entusiasmo con cui ho affrontato il mio lavoro finale, l'ho ereditato da lui.

Ringrazio l'Ing. Cesare Sangiorgi e l'Ing. Valeria Vignali, per l'immensa disponibilità e gentilezza dimostratami ogni qual volta ho avuto bisogno dei loro consigli.

Ringrazio l'Ing. Claudio Lantieri, l'Ing. Giulia Manganelli e l'Ing. Federico Irali per l'accoglienza i sorrisi ed il sostegno donatomi in tutti i mesi di lavoro all'interno del dipartimento.

Ringrazio l'intero laboratorio di analisi e controllo di Valli Zabban, in particolare il Direttore Fabio Capannelli, Massimo, Federico, Mario e Tiziana, hanno messo a mia disposizione l'intera strumentazione di prova, oltre alla loro professionalità, disponibilità e gentilezza, accogliendomi sin dal primo giorno di sperimentazione come uno di loro.

Ringrazio il Dott. Pierluigi Monari, ha seguito scrupolosamente la fase di sperimentazione chimica, guidandomi nella conoscenza di una materia di studio per me del tutto nuova; mi ha aiutato ad affrontare e risolvere le problematiche incontrate con massima disponibilità e cordialità.

