

Microstruttura e reologia del bitume

Microstructure and rheology of bitumen

Traduzione e sintesi di un lavoro dei citati Autori e di una presentazione di R. Blab, a cura del Prof. Carlo Giavarini



RIASSUNTO

Gli attuali eccezionali sviluppi delle tecniche di indagine microscopica (soprattutto la microscopia a forza atomica, AFM) permettono di vedere nell'intimo la struttura del bitume. Una miglior conoscenza del legante permette di meglio ottimizzare il conglomerato finale e tarare le additivazioni più adatte a migliorarne le proprietà. La presente elaborazione tratta da articoli e presentazioni di ricercatori dell'Università di Vienna, in collaborazione con l'Università di Delft, mostra un esempio della potenzialità di tali tecniche e aggiorna circa la struttura del bitume, vista da molto vicino.

SUMMARY

The present development of the microscope analytical techniques, mostly the atomic force microscopy AFM, makes it possible a deep insight into the bitumen structure. On his turn, a better knowledge of the binder allows us to optimize the asphalt mix properties and to choose the most effective additives.

The following article is based on a translation of a paper written by scientist of Vienna and Delft Universities and on a presentation of Prof. R. Blab.

1. Introduzione e scopi

Il bitume rimane oggi il materiale legante di gran lunga più importante per le costruzioni stradali in Europa. La crisi economica ha imposto importanti sfide all'ingegneria: l'efficienza energetica e il riciclaggio sono priorità per la attuale ricerca. Sia le prestazioni nel tempo che la possibilità di riciclaggio sono strettamente legate alla comprensione della microstruttura e dell'invecchiamento del bitume.

Dal punto di vista chimico, il bitume è descritto come un materiale che può essere facilmente separato in due principali frazioni per estrazione con solvente n-eptano: a) una frazione insolubile chiamata *asphalteni* e 2) una frazione solubile chia-

mata *malteni*. A sua volta la frazione solubile può essere suddivisa in tre frazioni mediante cromatografia su colonna: *saturi*, *aromatici* e *resine* (dette anche aromatici polari). Trattasi di classi di solubilità (e non di specifici composti chimici) basate sulla polarità ma anche su dimensione e aromaticità delle molecole.

Relativamente alla microstruttura del bitume, si conviene sul fatto che gli aggregati degli asfalteni siano stabilizzati da molecole più piccole e meno polari, come micelle in una matrice maltenica. L'esistenza di agglomerati ordinati è stata confermata da analisi ai raggi X e la natura della agglomerazione asfaltenica è ben stabilita per diversi solventi,

portando a discussioni circa la effettiva dimensione e aggregazione degli asfalteni.

La microstruttura del bitume è stata confermata e visualizzata da varie e più moderne tecniche, come la microscopia laser a scansione (CLSM), la microscopia elettronica a scansione (SEM), la microscopia a forza

atomica (AFM).

La comprensione dell'influenza del bitume sulle proprietà del conglomerato può essere definita tramite un modello multi-scala i cui componenti sono il conglomerato (aggregati, malta e vuoti, sistema continuo su macro-scala), la malta, il mastice e il bitume, (sistema quest'ultimo considerato continuo, la cui microstruttura non era stata considerata) (Fig. 1).

Studi più recenti hanno esteso il modello multi-scala

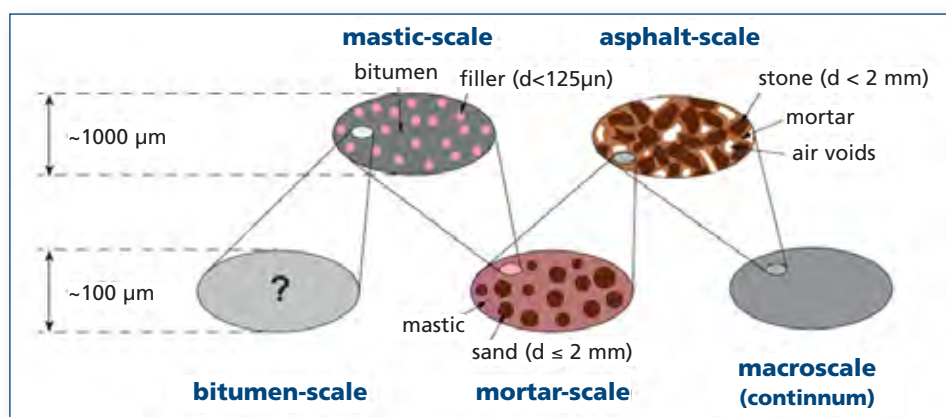


FIG. 1 Modello multi-scala del conglomerato bituminoso



anche al bitume per vedere la sua influenza sulle proprietà meccaniche del legante e la loro influenza fino alla macro-scala.

Alcuni campioni a differente contenuto di asfaltini sono stati sottoposti a prove di *creep-recovery* (CR) per determinare direttamente il comportamento viscoelastico della fase maltenica e, indirettamente, quello degli asfaltini. Questo approccio non era mai stato usato in precedenza per la caratterizzazione del materiale.

In sintesi, l'**obiettivo principale** della ricerca è stato di verificare se il processo di separazione con n-eptano e di riproduzione di campioni a diversa composizione a partire dai costituenti originali, portava a materiali validi in termini di microstruttura e di viscosità lineare (LVE). Inoltre si controllava anche l'influenza della concentrazione degli asfaltini sulla microstruttura e su LVE, tramite prove AFM.

2. Materiali e prove

Campioni di bitume sono stati separati, tramite n-eptano, in malteni solubili e in asfaltini insolubili (Fig. 2).

Con tali costituenti, sono stati quindi ricostruiti campioni *sintetici* contenenti varie concentrazioni di asfaltini, da zero

al 30%. È stato usato un bitume S.R. 70/100 (B287A) avente contenuto di asfaltini pari a 8,73%, penetrazione 91 dmm, P&A 46,7 °C e PG 58-22. Tutte le prove sono state fatte secondo gli Standard Europei.

Per le prove di creep dinamico è stato impiegato un reometro DSR, effettuando prove a 5 e 15 °C su campioni contenenti rispettivamente 0%, 5%, 15%, 20%, 30% in peso di asfaltini, oltre che sul campione originale contenente 8,73% di asfaltini. Le prove di microscopia AFM sono state fatte a 25 °C in aria.

Dati più dettagliati sulle modalità sono riportati sui lavori dei succitati Autori, in corso di pubblicazione in inglese e tedesco.

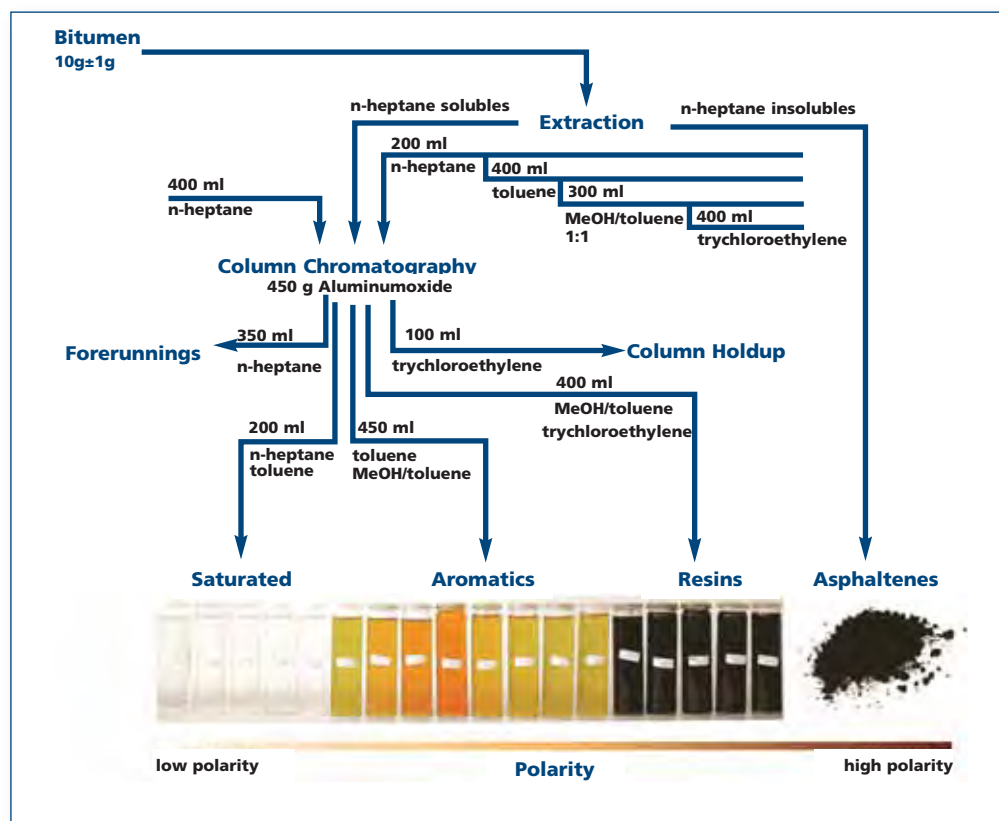
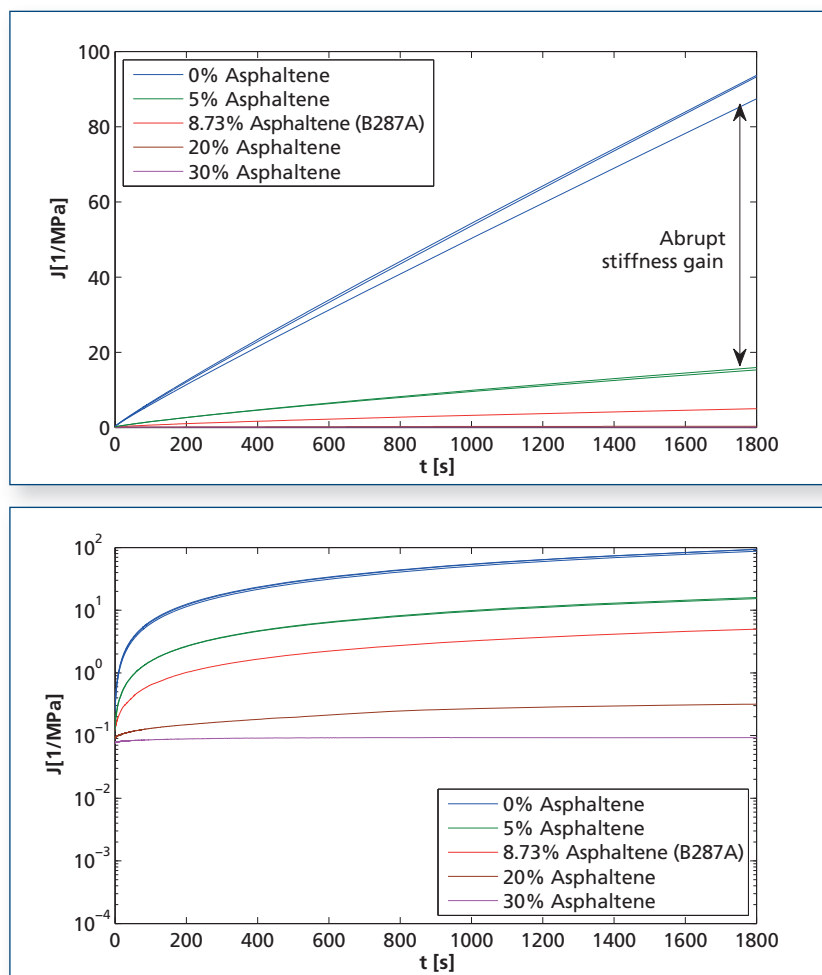


FIG.2 Schema della separazione del bitume secondo la procedura ASTM 4124. I solubili in n-eptano costituiscono i malteni



FIGG. 3a-3b Comportamento al creep (prove CR) di campioni di bitume a 5 °C

3. Risultati e discussione

3.1 Prove reologiche di creep

Le Figg. 3a-3b riportano i dati delle prove di creep, fatte a 5 °C, su due diagrammi, di cui quello di Fig. 3b in scala logaritmica; in ordinate figura il parametro J (*creep compliance*). Si possono notare tre fenomeni: a) l'aumento di asfaltene fa diminuire il parametro J , indice di comportamento più rigido del materiale; b) il rapporto dJ/dt diminuisce all'aumentare del contenuto di asfaltene fino ad arrivare ad un comportamento quasi elastico; c) l'aggiunta di basse quantità di asfaltene (5%) alla fase maltenica

(indicata come 0%) causa un deciso aumento di rigidità. Si conferma quindi che l'aggiunta di asfaltene introduce una strutturazione nel bitume, che a sua volta influenza fortemente il comportamento meccanico. I risultati del bitume originale lo pongono tra i ricostruiti con il 5% e il 20% di asfaltene, a conferma che i campioni ricostruiti sono affidabili per lo studio del comportamento LVE.

3.2 Microstruttura da prove AFM

Sono stati studiati 4 campioni: 1) il bitume originale, 2) la frazione maltenica, 3) la stessa additivata di 8,73% di asfaltene e 3) del 30% di asfaltene. La Fig. 4 mostra la microstruttura AFM del bitume originale, con i caratteristici corrugamenti dovuti ai domini degli aggregati asfaltene (struttura a forma di *api*) dispersi nella fase maltenica. I domini cristallini sono circondati da una *fase a terrazza* che fa da collegamento con la fase maltenica

dispersante. La successiva Fig. 5 mostra la sola fase maltenica in cui non appaiono i caratteristici corrugamenti dei domini cristallini (*api*), così come i cristalliti *terrazzati*. Sono presenti strutture globulari disperse nella matrice che costituiscono la transizione verso i domini cristallini, i cui contorni sono meglio evidenziati nella visualizzazione di fase, anziché in quella topografica (immagini inferiori di Fig. 5).

L'aggiunta di asfaltene (8,73% e 30%) alla fase maltenica porta a diverse microstrutture (Figg. 6 e 7, rispettivamente). L'aggiunta dell' 8,73% di asfal-

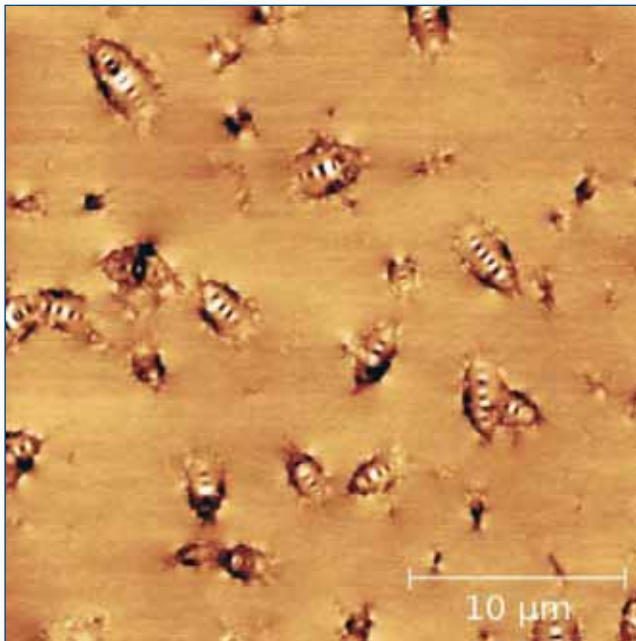


FIG. 4 Microstruttura del bitume originario ottenuta mediante AFM

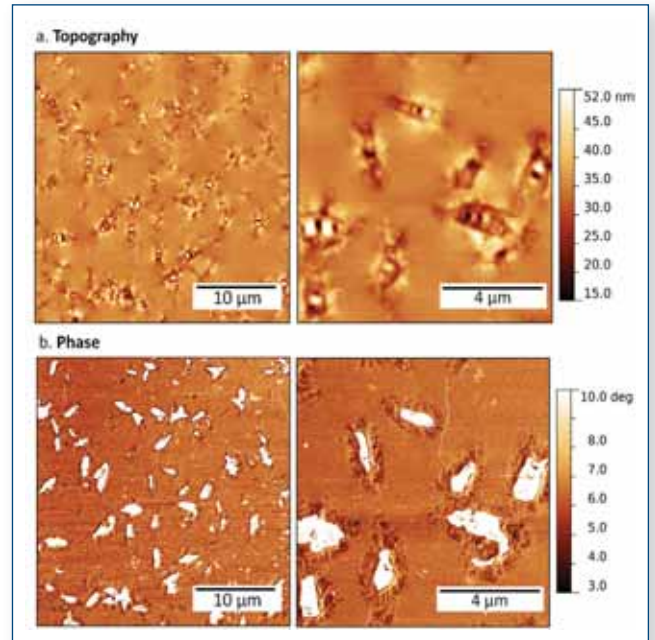


FIG. 6 Microstruttura del campione ricostruito con aggiunta ai maltene dell'8,73% di asfaltene

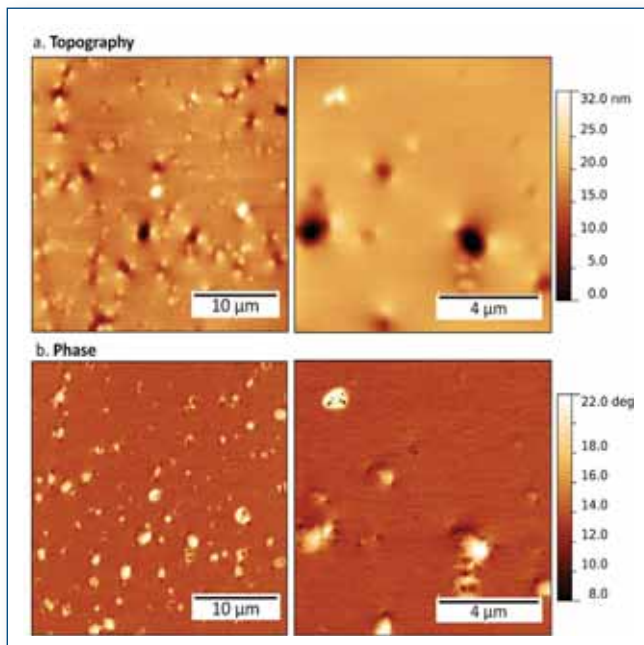


FIG. 5 Microstruttura di maltene ottenuti dal bitume originale, nella evidenziazione topografia e di fase

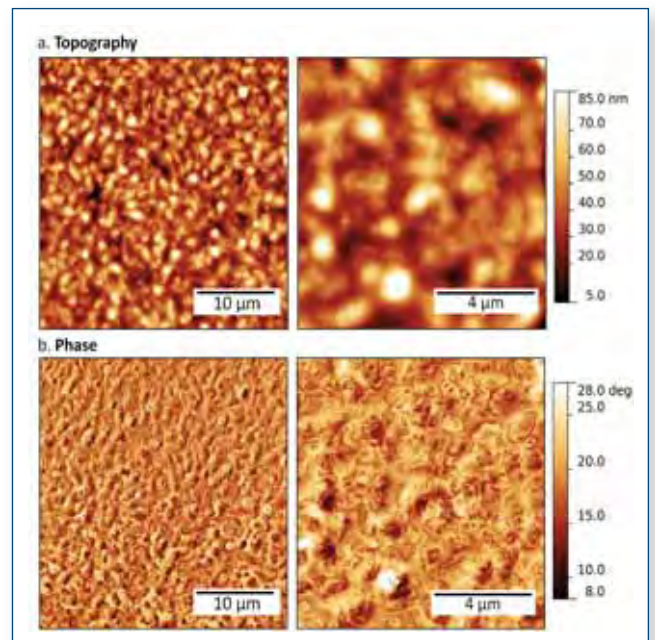


FIG. 7 Microstruttura del campione contenente il 30% di asfaltene aggiunti

teni porta al ripristino della struttura ad *api*. Gli asfalteni hanno indotto una speciale interazione chimico-fisica tra i componenti molecolari che porta al ripristino delle caratteristiche microstrutturali del legante.

Con percentuali maggiori di asfalteni, la microstruttura cambia drasticamente. La superficie appare interamente coperta di grumi, con morfologia molto più grossolana. l'alto contenuto di asfalteni ha introdotto una alterazione dell'interazione molecolare e una diversa architettura molecolare.

4. Conclusioni

La conoscenza della microstruttura del legante bitume, permessa dai nuovi potenti mezzi analitici e sintetizzata nel modello di **Fig. 8**, è fondamentale per l'ottimizzazione delle miscele bituminose e permette di espandere il modello multi-scala. Lo studio ha confermato che gli asfalteni giocano un ruolo importante sulla reologia dei leganti: l'aggiunta del solo 5% di asfalteni alla fase maltenica, aumenta più di 5 volte la consistenza e rigidità, grazie all'introduzione di una struttura reticolare. Gli asfalteni sono inoltre responsabili della componente di comportamento elastico del bitu-

me. I campioni di bitume ricostruito si comportano in modo analogo ai campioni direttamente ottenuti in raffineria. L'analisi AFM dei malteni non mostra la presenza degli aggregati (*api*) cristallini asfaltenici, ma mostra comunque due fasi. Forse sarà necessario studiare le fasi ottenute mediante precipitazione degli asfalteni con n-pentano, così da avere probabilmente delle fasi più *pulite* (*).

Aggiungendo gli asfalteni ai malteni si può ricostruire la microstruttura (e le proprietà) del bitume originario, confermando che questi campioni ricostruiti sono materiali del tutto simili al bitume di origine. Percentuali molto elevate di asfalteni aggiunti (30%) portano alla formazione di grumi grossolani e cambiano drasticamente la struttura. Sarebbe interessante studiare la struttura di un bitume naturale, originariamente ricco di asfalteni (*).

(* Osservazioni di C. Giavarini

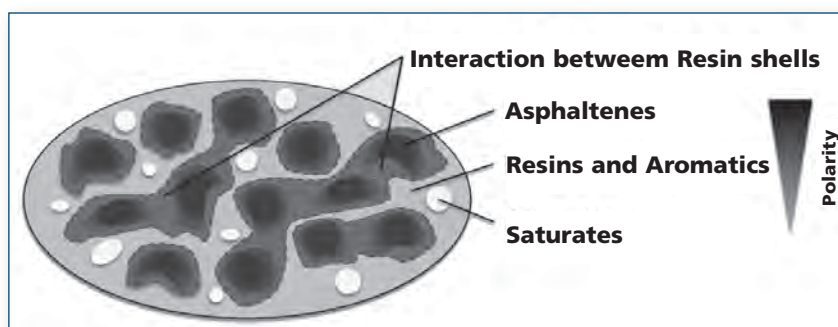


FIG. 8 Modello della microstruttura del bitume

