

Microstruttura del bitume: torniamo sull'argomento

Reconsidering the bitumen microstructure



To Bees or not to Bees?

RIASSUNTO

In un precedente articolo della Rassegna del Bitume (n° 79/15) avevamo mostrato come le potenti tecniche analitiche attuali, in particolare la microscopia a forza atomica, potevano mostrarci i particolari della struttura superficiale del bitume, mettendo in evidenza delle particolari strutture simili ad api (bees).

Gli Autori dello studio riportato mettevano in relazione tali strutture con gli agglomerati asfaltenici presenti nel bitume. Ulteriori e più recenti studi, riassunti nel presente articolo, sembrano però attribuire la esistenza delle bees alla presenza di cere paraffiniche nel bitume. Le ulteriori tecniche di indagine impiegate dono state la DSC e la TOF-SIMS.

SUMMARY

In a previous article published by the Rassegna del Bitume (n° 79/15) we have explained how the powerful modern analytical techniques (especially the atomic force microscopy) were capable to showing in detail the structure of bitumen, detecting distinctive molecular clusters in the form of "bees". The Authors of the research work were connecting such molecular structures with the presence of asphaltene clusters into the bitumen.

More recent research works, however, have stated that the bees structures are instead related to the presence of paraffinic waxes into the bitumen. The conclusions of these studies, mostly based on DSC and TOF-SIMS technics, are reported in the present article.

1. Premessa

Nel numero 79/15 della Rassegna del Bitume avevamo riportato un'estesa elaborazione derivata da una presentazione del Prof. R. Blab e da un articolo a vari nomi pubblicato da ricercatori delle Università di Vienna e di Delft qualche anno prima.

Ciò per dimostrare che gli attuali sviluppi delle tecniche analitiche, soprattutto della microscopia a forza atomica (AFM) offrono possibilità impensabili fino a pochi anni fa. In particolare, venivano mostrate immagini della superficie del bitume che mettevano in evidenza la presenza di agglomerati molecolari a striscie, simili ad api (*bees*) (**Fig. 1**).

Gli aggregati a forma di api erano attribuiti dagli autori agli asfalteni dispersi nella fase maltenica. Sembrava quindi possibile “vedere” gli aggregati asfaltenici direttamente al microscopio.

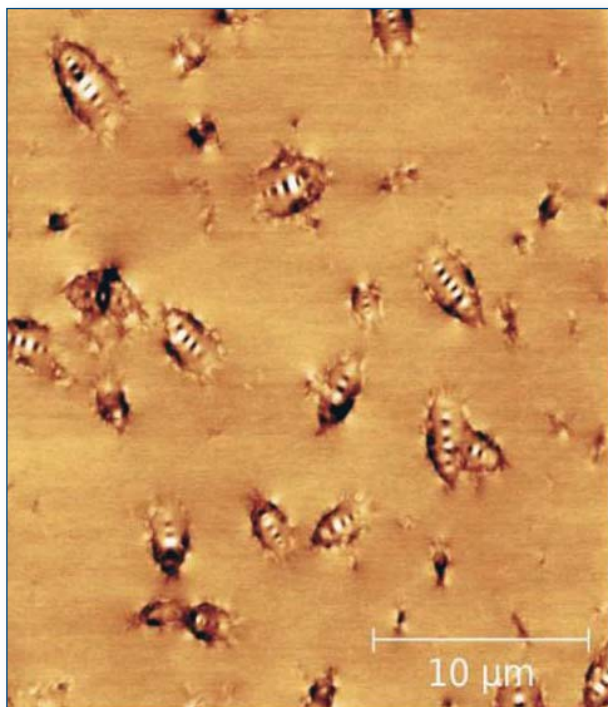


Fig. 1 Microstruttura del bitume vista tramite la microscopia a forza atomica

2. Sviluppi Attuali

L'indagine Rilem

Le sopra citate osservazioni fatte tramite AFM, e soprattutto la loro interpretazione, hanno aperto una ampia discussione tra i ricercatori che si occupano di bitume, non tutti convinti che alla base delle “api” ci fossero solo gli asfalteni. Rilem ha condotto uno studio del tipo *round robin* mettendo insieme le tecniche di Calorimetria Differenziale (DSC) e di microscopia AFM per determinare l'influenza delle paraffine sulle fasi (*bees*) precedentemente osservate, anche in funzione della storia termica e della preparazione dei campioni. Ne è derivato un articolo a più nomi (riferiti a vari centri di ricerca internazionali) dal titolo: “*Laboratory investigation of bitumen based on round robin DSC and AFM tests*” raccolto nel volume Rilem “Materials and Structures” (ISSN 1359-5997, pubblicato online il 21 giugno 2013).

Le tecniche DSC sono impiegate per misurare varie proprietà e fenomeni connessi a mutamenti fisici, come la transizione vetrosa T_g , e a cambi di fase come la fusione e la cristallizzazione. Se sono presenti cere paraffiniche, tali tecniche possono essere impiegate per determinare il contenuto di paraffine nel bitume. In genere nel bitume sono contenuti due tipi di cere, cosiddette *paraffiniche* e *microcristalline*, rispettivamente.

Le prime (o macrocristalline) si riferiscono a un gruppo di n-alcani praticamente senza ramificazioni, mentre le cere microcristalline contengono in prevalenza iso e ciclo-paraffine. Tramite AFM si osservano tre fasi nei bitumi contenenti cere (**Fig. 2**): *catana* o *bee-phase*, *peri-phase* e *perpetua-phase*.

I cambiamenti di fase osservati tramite AFM durante il riscaldamento sono stati correlati con le curve DSC. Si è visto che la cosiddetta struttura ad api (*bee*) sparisce in corrispondenza col picco di fusione delle curve DSC; da qui la conclusione raggiunta dal team Rilem che esiste una relazione tra mi-

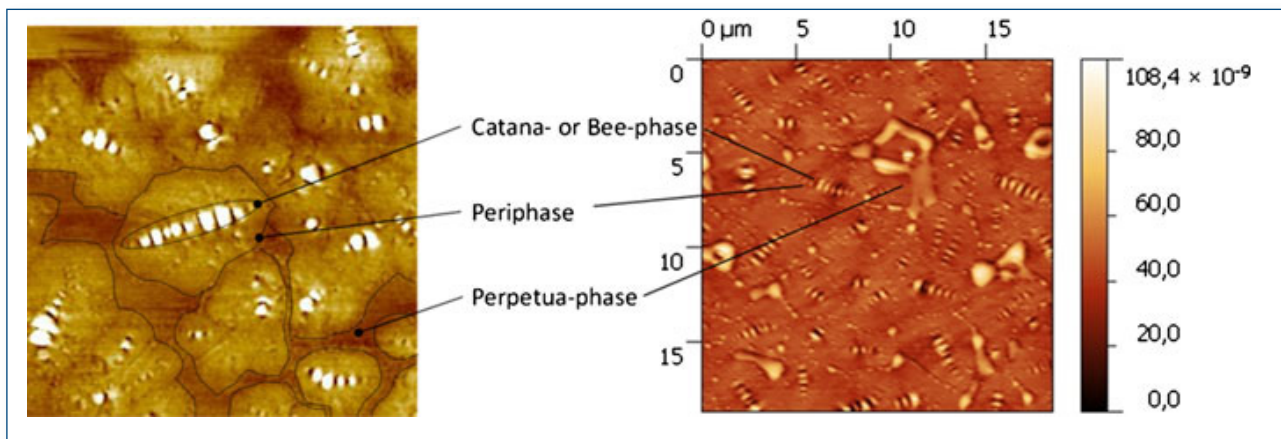


Fig. 2 Identificazione di tre fasi (catana, peri-fase e perpetua-fase). La foto a sinistra mostra un campione fresco, mentre quella di destra mostra il campione invecchiato per tre settimane a temperatura ambiente

crostruttura del bitume e contenuto di cere. In effetti uno degli svantaggi della tecnica AFM è quello di produrre solo immagini della superficie di un campione, che deve essere liscia e perfetta.

È quindi logico pensare che la misura è influenzata dalle modalità di preparazione del campione e che la stessa superficie non sempre riflette le proprietà di tutto il campione.

L'indagine svedese della Nynas

Una recente relazione su una ricerca condotta in Svezia, dal titolo "*Structural and chemical analysis of bitumen using time-of flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS)*", è stata accettata per la pubblicazione dalla rivista FUEL il 23.02.2017 e dovrebbe quindi essere pubblicata in questi mesi. Gli autori sono: Xiaohu Lu, Peter Sjoval e Hilde Soenen. Viene applicata allo studio la moderna tecnica di spettrometria di massa TOF-SIMS, che fornisce informazioni chimiche dettagliate sugli strati molecolari esterni di superfici solide. Tale tecnica viene solitamente applicata allo studio dei ricoprimenti superficiali industriali per controllarne le contaminazioni o impurezze, e per caratterizzare vari biomateriali e polimeri.

In pratica bitumi non contenenti cere sono stati confrontati sia con bitumi contenenti naturalmente cere, sia con bitumi additivati di paraffine (**Fig. 3**).

Il metodo adottato permetteva di seguire la segregazione di specifici composti chimici (es. cere) direttamente sulla superficie, senza ulteriori trattamenti. È stato evidenziato che, per raffreddamento in aria, il bitume contenente cere tende a separare la fase cerosa arricchendo la superficie del bitume. Sulle superfici raffreddate in aria, l'analisi TOF-SIMS riesce a distinguere le strutture che hanno forma e dimensioni pari a quelle osservate tramite AFM. I campioni di bitume senza cere mostrano invece una superficie omogenea senza variazioni chimiche o strutture di fase, rivelando la presenza di composti aromatici. Se si aggiunge la cera al bitume, si nota una estesa segregazione di fase cerosa, senza però la formazione di api.

Le superfici di frattura dei bitumi contenenti cere mostrano la presenza di strutture circolari, molto diverse da quelle delle superfici raffreddate in aria.

3. Conclusione

Gli ulteriori studi fatti a seguito delle precedenti indagini tramite microscopia AFM, indicano in modo con-

vincente che la osservata microstruttura superficiale del bitume è da correlarsi al comportamento delle cere contenute nel bitume, piuttosto che agli asfaltini. La cosiddetta struttura ad api (*bees*) è quindi indotta dalla presenza delle cere che si raccolgono sulla superfi-

cie durante il raffreddamento in aria. L'influenza degli asfaltini però non va, a parer nostro, completamente esclusa in quanto composti del tipo di quelli costituenti le cere possono entrare a far parte degli asfaltini, quando le loro dimensioni sono sufficientemente grandi.

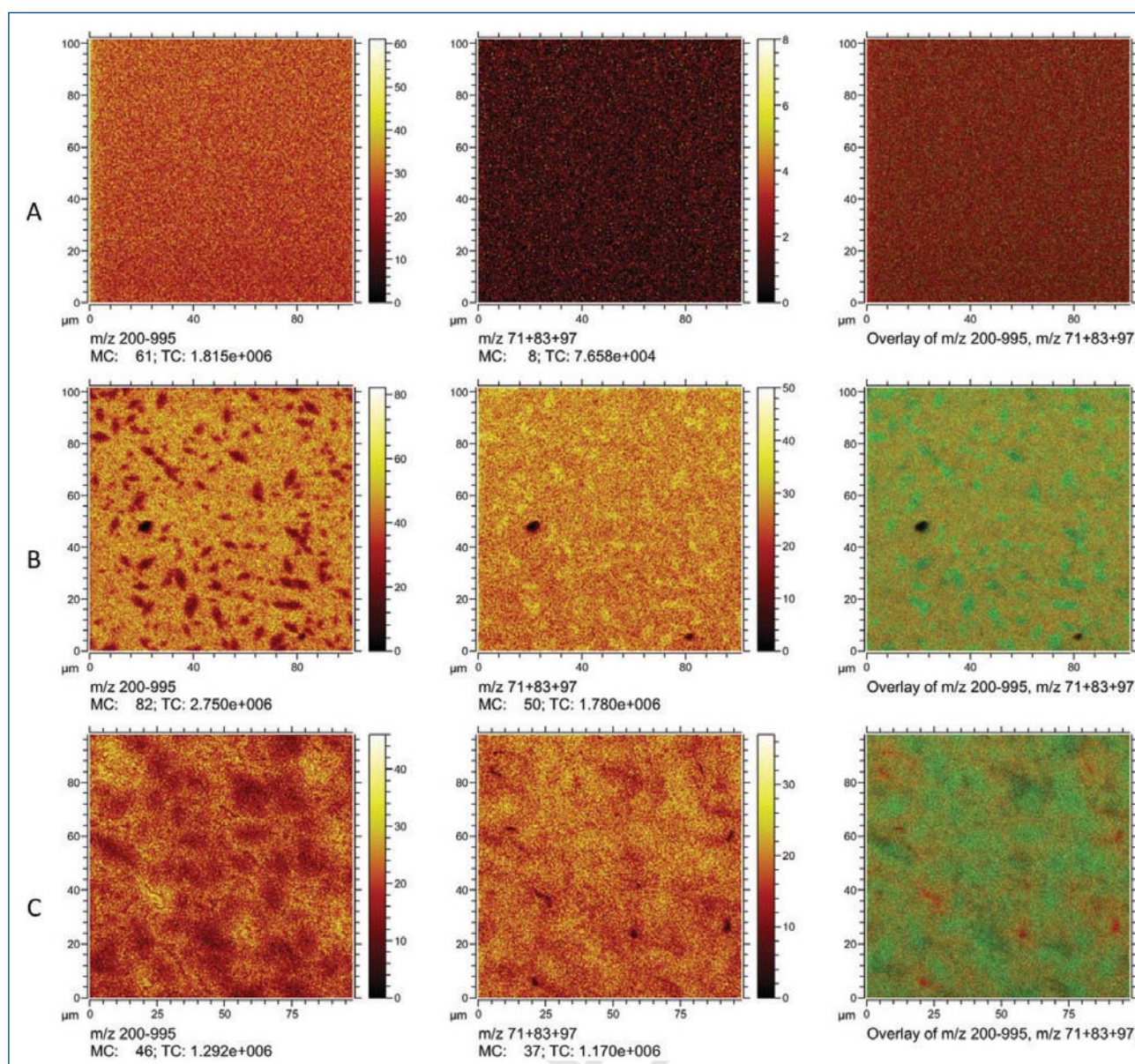


Fig. 3 Veduta microscopica di un bitume non contenente cere (A), di uno contenente naturalmente cere (B) e di uno contenente cere aggiunte in laboratorio (C)