

SITEBSi srl
**Rassegna
del bitume**

RIVISTA DEL SITEB-ASSOCIAZIONE ITALIANA BITUME ASFALTO STRADE

ESTRATTO DAL N° **29/97**

Simulazione e valutazione dell'invecchiamento del bitume

Bitumen ageing: simulation and evaluation

Carlo Giavarini

Università di Roma "La Sapienza", Dipartimento di Ingegneria Chimica

Marco Scarsella

Università di Roma "La Sapienza", Dipartimento di Ingegneria Chimica

Simulazione e valutazione dell'invecchiamento del bitume

Bitumen ageing: simulation and evaluation

CARLO GIAVARINI, MARCO SCARSELLA

Università di Roma "La Sapienza", Dipartimento di Ingegneria Chimica

Riassunto

La suscettibilità all'invecchiamento costituisce oggi uno dei parametri fondamentali per la valutazione delle qualità prestazionali a lungo termine di un legante bituminoso.

Negli USA, con il progetto di normativa SHRP (Strategic High way Research Program), viene dato grande peso alla suscettibilità all'invecchiamento nella valutazione delle tipologie dei leganti bituminosi; in Europa, in sede di unificazione delle norme Europee CEN, le specifiche prevedono prove relative alla valutazione della suscettibilità all'invecchiamento. L'articolo descrive il fenomeno dell'invecchiamento ed analizza criticamente i principali metodi di simulazione oggi in uso.

Summary

Ageing is today one of the fundamental parameters for the evaluation of the performance qualities during field service.

In the USA, the SHRP program (Strategic High way Research Program), has attached great importance to ageing to evaluate the performance grade of bituminous binders; in Europe the project for the standardisation of European specifications CEN, provides tests for the evaluation of ageing hardening. This article describes the ageing phenomenon and analyses the main ageing test methods today utilised.

1. Il fenomeno dell'invecchiamento

Tra i numerosi fattori che determinano le caratteristiche prestazionali a lungo termine di un manto stradale (composizione del conglomerato, qualità

dell'inerte, fattori climatici, qualità e quantità di traffico), è di fondamentale importanza la qualità del legante bituminoso utilizzato, principalmente la sua suscettibilità all'invecchiamento [1-7].

Ai fini della durata del manto stradale, un bitume sarà definito di qualità quando:

- possiede le proprietà fisiche e reologiche necessarie all'ottenimento del conglomerato avente le prestazioni desiderate.
- tali proprietà fisiche e reologiche permangono nel tempo, assicurando così la costanza a lungo termine delle prestazioni del conglomerato.

Quest'ultima caratteristica viene più specificamente chiamata suscettibilità o resistenza all'invecchiamento: ovviamente più un bitume sarà resistente all'invecchiamento, migliori risulteranno le qualità prestazionali a lungo termine di un manto stradale. Le proprietà fisiche e reologiche di un bitume, così come la sua resistenza all'invecchiamento, sono strettamente legate alla composizione del bitume stesso [8-9], in particolare alla percentuale, natura e composizione chimica degli eterocomposti alchilnaftenoaromatici che, nel classico processo di separazione SARA di un bitume [10], costituiscono le frazioni degli asfalteri e delle resine [11]. La relazione tra composizione chimica, proprietà fisiche e reologiche, e resistenza all'invecchiamento non è ancora del tutto chiara: una migliore conoscenza dei fattori "chimici" che determinano o influenzano le caratteristiche fisiche e reologiche di un bitume è di fondamentale importanza per la comprensione del fenomeno dell'invecchiamento.

Da un punto di vista reologico, l'invecchiamento corrisponde ad una variazione delle proprietà di scorrimento, collegata a un indurimento e aumento della rigidità del bitume; i fattori che possono determinare una alterazione delle proprietà reologiche sono la perdita delle frazioni più volatili [12], la variazione

della composizione chimica dovuta all'ossidazione del bitume [3, 13-151, e il processo di strutturazione reversibile riguardante molecole e aggregati molecolari (indurimento sterico) [1, 16-17].

Studi precedenti [18-20] hanno dimostrato che la perdita di frazioni volatili non é in genere la principale responsabile dei fenomeni di invecchiamento. Quando é presente e determinabile una perdita di frazioni volatili di una certa importanza, la variazione delle proprietà reologiche che ne deriva é facilmente spiegabile, agendo le frazioni leggere non polari come solvente per le frazioni polari, più pesanti.

Più profondamente studiato e meglio compreso é il fenomeno dell'invecchiamento ossidativo [21-23]: trattasi sostanzialmente della reazione di ossidazione dei componenti del bitume con ossigeno atmosferico, con produzione di chetoni e solfossidi come principali gruppi funzionali, nonché di piccole quantità di anidridi e acidi carbossilici; tali reazioni di ossidazione, pur interessando principalmente la frazione asfaltenica, avvengono anche sulle altre frazioni, seppure in modo meno importante. Durante l'invecchiamento ossidativo, le interazioni associative intermolecolari di tipo polare sono favorite dalla crescente concentrazione di gruppi funzionali polari contenenti ossigeno, causando quindi l'aumento progressivo della viscosità e del carattere "gel" per il bitume considerato. Infine, l'invecchiamento può essere dovuto a fenomeni di strutturazione reversibile riguardante molecole e aggregati molecolari [24-26]: in tal caso la variazione delle proprietà di scorrimento non sarà associata a una variazione della composizione chimica degli asfalteni, come nel caso dell'invecchiamento ossidativo. Tale fattore di invecchiamento, definito come un indurimento reversibile non ossidativo, é strettamente legato alla struttura colloidale del bitume e alla sua evoluzione nel tempo [27-28], oltre che alla qualità dell'inerte, la cui superficie agisce da promotore dell'indurimento sterico [29-30]; é un processo molto lento, che può continuare per anni. Ancora oggi tra i fenomeni chimico-fisici che interessano il bitume, l'indurimento sterico risulta tra i meno compresi, soprattutto per la difficoltà di mettere a punto adeguate metodologie di analisi che ne permettano la quantificazione: i metodi normalmente utilizzati per il recupero del legante bituminoso da un conglomerato, basati sull'uso di solventi o sul riscaldamento del campione, distruggono lo stato di strutturazione raggiunto nel tempo, non permettendone quindi una chiara valutazione. Se si prescinde dai fenomeni di perdita di frazioni volatili e di blanda ossidazione che possono avveni-

re in fase di stoccaggio e trasporto, nella vita di un bitume possono distinguersi due differenti fasi di invecchiamento:

- fase di produzione e posa in opera del conglomerato
- fase di esercizio del manto stradale.

Il processo di confezionamento del conglomerato e la sua stesa avvengono ad alta temperatura e in atmosfera ossidante: il bitume, sotto forma di film sottile, é sottoposto a condizioni particolarmente severe e adatte a favorire l'invecchiamento, sia per eventuale perdita delle frazioni più volatili, sia soprattutto per ossidazione: é in questa fase che avviene il cambiamento più microscopico e veloce delle proprietà reologiche e prestazionali di un bitume.

Dopo la posa in opera e durante tutta la fase di esercizio del manto stradale, il legante presente nel conglomerato subisce un progressivo e lento processo di invecchiamento, in condizioni generalmente blande e che dipendono soprattutto da fattori climatici e ambientali. Si può immaginare che in tale fase l'invecchiamento sia dovuto a fenomeni di ossidazione e a processi non ossidativi di strutturazione reversibile.

2. Le prove di simulazione dell'invecchiamento

2.1. Simulazione della produzione e posa in opera del conglomerato

I metodi normalmente utilizzati in laboratorio per simulare l'invecchiamento che avviene durante la produzione e la posa in opera del conglomerato sono sostanzialmente il TFOT (Thin Film Oven Test, ASTM D-1754) e l'RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test, ASTM D-2872); questi due metodi, adottati dalla American Society for Testing and Materials (il primo agli inizi degli anni sessanta e il secondo agli inizi degli anni settanta) hanno i loro corrispondenti in svariate norme nazionali di paesi europei (AFNOR, DIN, UNI, etc.).

Esiste poi un metodo sviluppato in alternativa in Germania, comunemente chiamato "German Rotating Flask Test" (DIN 52016).

Nel metodo TFOT, un film dello spessore di 3,2 mm di materiale bituminoso posto in un recipiente cilindrico (diametro 14 cm, altezza 9,5 mm) di alluminio o acciaio viene riscaldato in un forno ventilato mediante correnti d'aria di convezione, alla temperatura di 163 °C per 5 ore. La suscettibilità all'invecchiamento viene determinata dalla perdita di massa e dalla misura di proprietà fisiche o reologiche (viscosità a 60 e 135 °C, punto di rammollimen-

to, penetrazione), prima e dopo l'invecchiamento. Il Rolling Thin Film Oven Test nasce come miglioramento del TFOT [31-32], che presenta come inconvenienti principali una durata piuttosto lunga e un invecchiamento non omogeneo, evidenziato dalla formazione di una pellicola sulla superficie del campione.

Nel Rolling Thin Film Oven Test, un film continuamente rinnovato di materiale bituminoso posto in un recipiente cilindrico in vetro viene riscaldato alla temperatura di 163 °C per 75 minuti in un forno ventilato con aria. Il forno é munito di un ventilatore che assicura una circolazione omogenea d'aria sulle pareti laterali e sul fondo, e di una piastra verticale ruotante ad una velocità di 15 giri al minuto (la piastra permette l'alloggiamento dei recipienti cilindrici contenenti i campioni); il getto d'aria é collocato in modo tale da soffiare aria calda, con una portata costante di 4000 ml al minuto, in ciascuno dei recipienti cilindrici posti nella piastra ruotante (Fig. 1).

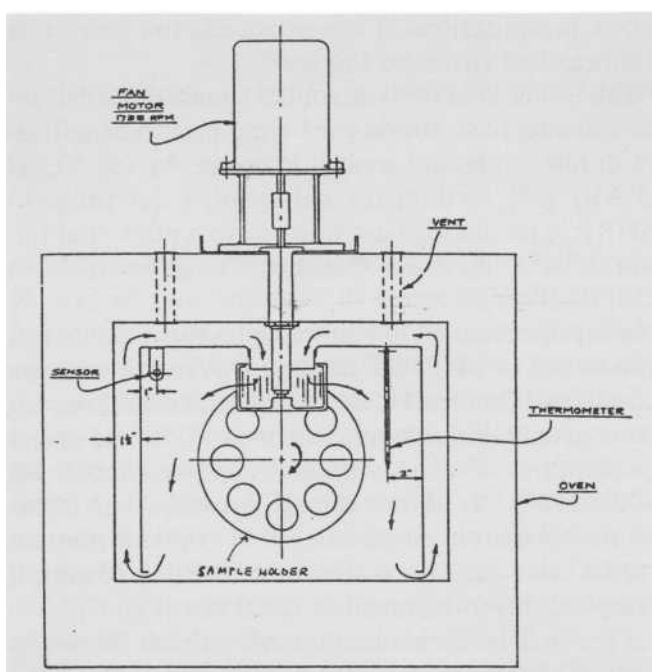


Fig. 1 - Schema del forno utilizzato per il Rolling Thin Film Oven Test

Come nel caso precedente, anche nel RTFOT la suscettibilità all'invecchiamento viene determinata dalla perdita in peso e dalla misura di proprietà fisiche e reologiche (viscosità a 60 e 135 °C, punto di rammolimento, penetrazione) prima e dopo l'invecchiamento simulato.

Essendo una prova dinamica, il Rolling Thin Film Oven Test presenta il vantaggio di una maggiore omogeneità dell'invecchiamento: l'aria calda infatti agisce sulla totalità del campione e non soltanto sulla sua superficie, come nello statico Thin Film Oven Test; altro vantaggio é la sua brevità, che viene realizzata impiegando un quarto del tempo necessario per la realizzazione del TFOT.

Anche se il RTFOT risulta un po' più severo del TFOT, entrambi i metodi simulano abbastanza correttamente l'invecchiamento che avviene durante la produzione del conglomerato e la posa in opera. Nel German Rotating Flask Test, 100 grammi di legante bituminoso sono posti in un pallone di un evaporatore ruotante (20 giri al minuto) per un periodo di 150 minuti, alla temperatura di 150 °C sotto un flusso d'aria di 500 ml al minuto; la suscettibilità all'invecchiamento viene determinata come nei metodi precedenti. Tale prova viene anche chiamata "metodo Rotavap", con riferimento al nome (Rotavapor) dell'apparecchio utilizzato (Fig. 2).



Fig. 2 - Il Rotavapor, utilizzato per il German Rotating Flask Test

Il German Rotating Flask Test é un metodo standardizzato e ben controllato che presenta alcuni vantaggi rispetto ai metodi precedenti: oltre ad essere come l'RTFOT, una prova dinamica che assicura una omogeneità di invecchiamento e previene la formazione di film superficiali, permette il rapido raggiungimento della temperatura richiesta ed elimina il problema del

riscaldamento radiante associato ad alcuni modelli di forno; l'apparecchiatura utilizzata infatti (il Rotavapor), prevede un riscaldamento a bagno d'olio. Inoltre, la disponibilità di maggiori quantità di campione permette di effettuare varie analisi e prove su di esso.

Il metodo RTFOT é presente nel progetto di normativa SHRP [33] (che prevede una perdita in peso massi ma dell' 1%) e nel progetto di normativa europea CEN; esso é già stato introdotto da qualche anno a livello nazionale dalle autorità francesi tra le specifiche dei bitumi, a seguito della validazione fornita da una importante sperimentazione su scala nazionale, che ha potuto dimostrare la pertinenza del RTFOT come metodo di simulazione dell'invecchiamento in fase di confezionamento e stesa del conglomerato.

2.2. Simulazione dell'invecchiamento durante l'esercizio del manto stradale

Per quanto riguarda l'invecchiamento che avviene in fase di esercizio del manto stradale (dopo la stesa), non esiste a tutt'oggi alcun metodo di simulazione normalizzato, anche se negli ultimi decenni varie proposte sono state presentate dalla letteratura tecnico-scientifica. Tutti i metodi ignorano in genere il contributo dato all'invecchiamento su strada dai processi non ossidativi di strutturazione reversibili; come si é già detto, questi sono estremamente difficili da analizzare e quantificare. I metodi di uso comune, infatti, prendono in considerazione soltanto l'invecchiamento ossidativo a lungo termine.

Potschka [34] propone una prova di resistenza all'invecchiamento che consiste nel riscaldare il conglomerato a 180 °C sotto un flusso d'aria di 500 ml al minuto.

Petersen [35] descrive un test di invecchiamento a 130 °C su granulati ricoperti di legante bituminoso posti in una colonna cromatografica in corrente d'aria. I risultati ottenuti utilizzando una modificazione di tale prova [20] (che prevede l'invecchiamento di 4 grammi di bitume, a 113 °C per 72 ore) sono stati comparati dallo stesso Petersen con i risultati ottenuti da Zube e Skog [36], che hanno seguito le variazioni di viscosità di bitumi invecchiati su strada, concludendo che il metodo non riproduce l'invecchiamento su strada, essendo differente la cinetica di ossidazione nei due casi.

Il metodo di invecchiamento artificiale messo a punto dal Centro di Ricerche Stradali di Bruxelles (CRRB) [3] si basa su una camera cilindrica in acciaio all'in-

terno della quale si trova un rullo che assicura la ripartizione del bitume in un film dello spessore di 2 mm sulle pareti interne della camera. Il bitume viene quindi riscaldato a 85 °C sotto un flusso di ossigeno di 75 ml al minuto.

Lee [2] utilizza un sistema di invecchiamento sotto pressione di ossigeno sviluppato dal British Road Research Laboratory [37]: dopo aver subito un TFOT, il bitume é mantenuto per 1000 ore (41,7 giorni!) a una temperatura di 65 °C e a una pressione di ossigeno di 31,5 atm.

Edler [23] utilizza il medesimo metodo, ma riscaldando il bitume, posto in strato sottile (30µm) su una lastra in vetro a 65 °C, per 96 ore, ad una pressione di ossigeno di 20,68 atm.

Il problema di tutti questi metodi e della "validazione" di nuove prove per la simulazione dell'invecchiamento ossidativo a lungo termine, resta comunque connesso alla difficoltà di reperimento di campioni di confronto, realmente invecchiati su strada: senza la possibilità di un confronto di dati di invecchiamento simulato e su strada sullo stesso legante bituminoso, la validazione di una prova e la sua necessaria calibrazione risultano impossibili.

Negli ultimi anni i soli metodi di simulazione dell'invecchiamento su strada che hanno potuto beneficiare di tale confronto sono il Pressure Ageing Vessel (PAV) [38], sviluppato nel quadro del progetto SHRP, e un analogo metodo messo a punto dal Laboratoire Centrai des Ponts et Chaussées (LCPC) [39].

Nella procedura PAV il bitume, preventivamente sottoposto al test RTFOT (così da trovarsi nelle stesse condizioni chimico-fisiche di invecchiamento riscontrate nella messa in opera) viene posto in una camera cilindrica contenuta in una cella riscaldata a 90, 100 o 110 °C; la temperatura di prova é scelta in base alle condizioni climatiche che si vogliono simulare. La cella viene pressurizzata con aria a 20 atm; il tempo di invecchiamento é di 20 ore (Fig. 3).

La prova di invecchiamento PAV richiede 24 ore; in base al confronto con dati di invecchiamento "reali", essa riproduce l'invecchiamento che si ha per un bitume dopo 5 anni dalla posa in opera. Una critica a tale metodo riguarda il tempo di esecuzione, giudicato troppo lungo; esistono riserve anche sulla reale rispondenza con i dati di invecchiamento reale su strada.

Il metodo proposto dall'LCPC prevede ugualmente l'utilizzazione di una camera cilindrica in acciaio contenuta in una cella termoregolata: il campione di bitume dello spessore di 4 mm, posto al suo interno,

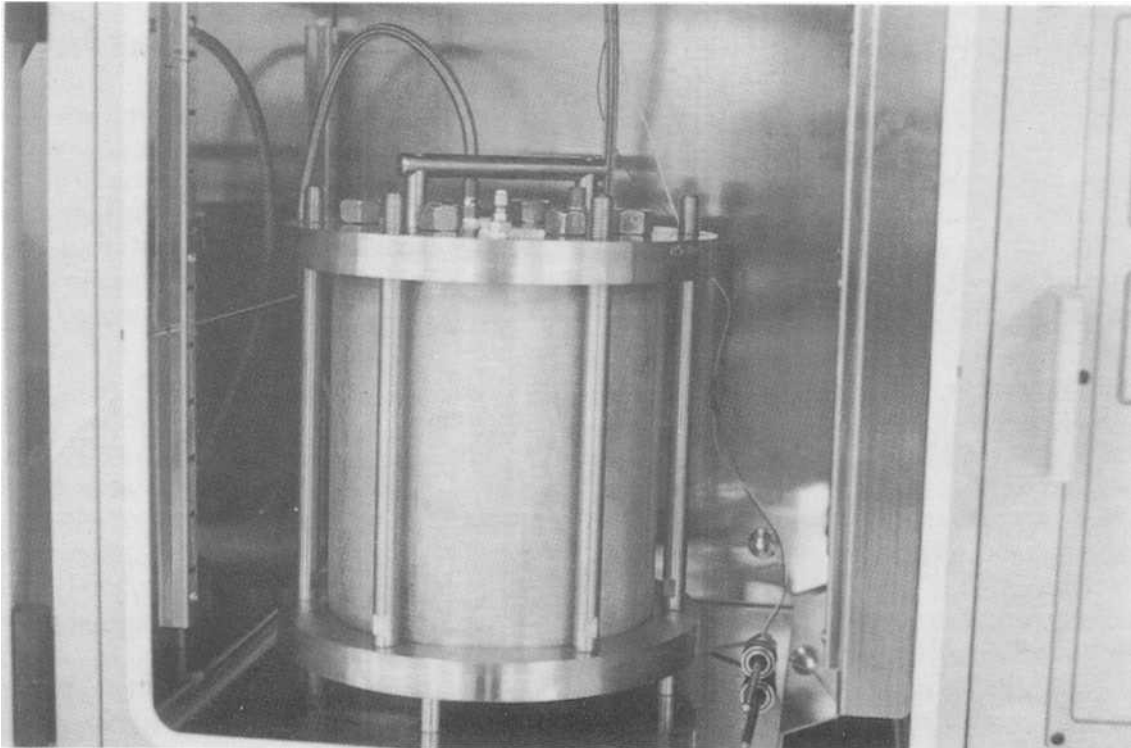


Fig. 3 - La camera cilindrica in acciaio utilizzata per il Pressure Aging Vessel Test

viene riscaldato a temperature di 50 °C o 70 °C, per 96 ore, ad una pressione di ossigeno di 20 atm.

In tali condizioni di pressione di ossigeno, il metodo riproduce, a 70 °C, l'invecchiamento su strada che si ha dopo un periodo compreso tra 43 e 70 mesi dalla stesa. È stato dimostrato che con tale metodo una ossidazione alla temperatura di 50 °C, a una pressione di ossigeno di 20 atm per 24 ore, equivale al metodo RTFOT; in tali condizioni quindi il metodo proposto dall'LCPC simula correttamente l'invecchiamento che avviene in fase di confezionamento e di stesa del conglomerato.

La filosofia scelta dall'LCPC è stata quella di privilegiare l'ossidazione a basse temperature, in modo da restare il più possibile vicini alle condizioni di ossidazione reali: si è quindi agito sulla cinetica dell'ossidazione lavorando ad alte pressioni con ossigeno e non con aria.

Il lavoro sperimentale di messa a punto e calibrazione del metodo non è ancora concluso, anche se i risultati fin qui ottenuti indicano una simulazione corretta della cinetica della evoluzione delle proprietà reologiche di leganti bituminosi.

3. Considerazioni critiche

È chiaro che la messa a punto di una metodologia di simulazione di un fenomeno chimico-fisico presuppone in ogni caso una conoscenza approfondita del fenomeno stesso, della composizione e struttura e del comportamento chimico-fisico del materiale a cui tale fenomeno è legato.

Nel caso del bitume, anche se grandi progressi sono stati fatti in questi ultimi anni, siamo ancora lontani da una chiara conoscenza del suo chimismo, della sua struttura colloidale e del suo comportamento chimico-fisico, né si è giunti ad una completa comprensione del fenomeno dell'invecchiamento e dei fattori che lo determinano: in tale situazione, la progettazione di una qualsivoglia metodologia per la simulazione del fenomeno resta del tutto empirica; se si dispone di dati di invecchiamento reali, la sua validazione è soprattutto legata alla comparazione di proprietà tecnologiche (come penetrazione e punto di rammollimento) e non allo studio e alla comparazione delle profonde modificazioni chimiche e strutturali che sono responsabili della evoluzione delle proprietà tec-

nologiche (come penetrazione e punto di rammollimento) e non allo studio e alla comparazione delle profonde modificazioni chimiche e strutturali che sono responsabili della evoluzione delle proprietà tecnologiche nel tempo.

Nella presente nota si è quindi privilegiata la descrizione dei metodi di simulazione dell'invecchiamento, senza addentrarsi in quella selva di ipotesi e dati che ne costituisce il "background".

La relativa facilità di campionamento durante il periodo compreso tra l'arrivo del bitume nell'impianto di conglomerato e la sua posa in opera, ha permesso l'analisi della evoluzione delle caratteristiche reologiche e prestazionali di un legante bituminoso durante tale periodo, mostrando senza alcuna ambiguità la drammatica importanza della fase di produzione e di posa in opera del conglomerato sull'invecchiamento.

Più problematiche restano invece la descrizione e la comprensione dell'invecchiamento a lungo termine su strada: a tal fine è necessario disporre di campioni prelevati dalla strada nel corso degli anni, cosa tutt'altro che banale e che presuppone una organizzazione ed un progetto di ricerca a lunga scadenza. In Francia un cantiere sperimentale è stato realizzato dall'LCPC sull'autostrada A08 nel 1986, allo scopo di seguire l'evoluzione nel tempo delle proprietà reologiche e delle caratteristiche strutturali di tre bitumi della classe 35/50. In Italia, a nostra conoscenza, non esiste alcuna struttura che disponga di un cantiere sperimentale ove effettuare un campionamento a lunga scadenza per lo studio dell'invecchiamento del bitume su strada.

Ovviamente, anche la messa a punto di un metodo per la simulazione dell'invecchiamento su strada e la sua validazione prevedono necessariamente la comparazione delle caratteristiche tecnologiche e strutturali di un medesimo bitume invecchiato artificialmente in laboratorio e realmente su strada. Anche se il "fenomeno globale" dell'invecchiamento del bitume non è quindi stato ancora completamente compreso, possiamo dire che alle due diverse fasi di invecchiamento delineate corrispondono differenti filosofie di intervento: il mal compreso fenomeno del lento invecchiamento in fase di esercizio di un manto stradale sembra un fenomeno su cui l'operatore può difficilmente intervenire, e la soluzione o minimizzazione di tale problema resta legata alla comprensione della chimica-fisica del fenomeno, alla scelta di prodotti di qualità e alla formulazione di adatti additivi anti-invecchianti da utilizzare a monte della preparazione del conglomerato.

Dove invece l'operatore può sicuramente agire è sull'invecchiamento durante la fase di preparazione e posa in opera del conglomerato: il problema legato all'invecchiamento durante tali fasi, anche se non può essere completamente risolto, può comunque essere ridotto mediante un attento controllo delle condizioni di temperatura e tempi di lavorazione, che spesso risultano eccessivi. In breve: produttori del conglomerato e applicatori, controllate meglio le temperature di confezione e stesa del conglomerato!.

Bibliografia

- [1] R.N. Traxler, *Rheology and rheological modifiers other than elastomers: structure and time*, Bituminous Materials, Ed. Arnold J. Hoiberg, Interscience Publishers, 1964, vol. 1, pp. 143-211.
- [2] D.Y. Lee, *Highway Research Board Record*, 1973, 468, pp. 43-60.
- [3] F. Choquet, *Le vieillissement du bitume*, Preprint of International Conference: *Strategic Highway (SHRP) and Traffic Safety in Two Continents*, The Hague, The Netherlands, September 22-24, 1993.
- [4] B.M. Gallaway, Symposium on Chemistry and Composition of Asphalts, American Chemical Society, Division Petroleum Chemistry, April 13-18, 1958.
- [5] D.G. Campbell, J.R. Wright, *Journal of Research of the National Bureau of Standards-C. Engineering and Instrumentation*, 1964, 68C, 115.
- [6] F.C. Lang, T.W. Thomas, *Laboratory Studies of Asphalt Cements*, University of Minnesota Engineering Experiment Station, Bull. 55, vol. XLII.
- [7] J.J. Heilthaus, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 1962, 1(3), 149.
- [8] C. Giavarini, M. Scarsella, *La Chimica & l'Industria*, 1993, 75, 754 e letteratura citata.
- [9] P. De Filippis, M. Scarsella, *Rassegna del Bitume*, 1994, 23, 17 e letteratura citata.
- [10] L.W. Corbett, *Anal. Chem.*, 1969, 41(4), 576.
- [11] K.H. Altgelt, O.L. Harle, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 1975, 14(4), 240.
- [12] M. Zupanick, V. Baselice, *Characterizing Asphalt Volatily*, Transportation Research Board, 76th Annual Meeting, Washington, D.C., January 12-16, 1997, paper No. 971223.
- [13] W.P. Van Oort, *Ind. Eng. Chem.*, 1956, 48, 1169.
- [14] P. Doumenq, M. Guillano, G. Mille, K. Kister, *Anal. Chim. Acta*, 1991, 242, 137.
- [15] M.R. Gray, J.H.K. Choi, N.O. Egiebor, R.P.

- Lirchen, E. Sanford, *Preprints of the American Chemical Society, Division Petroleum Chemistry*, 1988, 33(2), 277.
- [16] A.B. Brown, J.W. Sparks, F.M. Smith, *Proc., Association of Asphalt Paving Technologists*, 1957, 26, 486.
- [17] D.L. Vanderhart, W.F. Manders, G.C. Campbell, *Investigation of Structural Inhomogeneity and Physical Aging in Asphalts by Solid NMR*, American Chemical Society, Division Fuel Chemistry, Washington, D.C., August 26-31, 1990.
- [18] L.W. Corbett, R.F. Mertz, *Transportation Research Record* 544, TRB, National Research Council, Washington, D.C. 1975, pp. 27-34.
- [19] R.J. Smith, *Laboratory Measurement of the Durability of Paving Asphalts*, ASTM STP 532, American Society for Testing and Materials, 1973, pp. 79-99.
- [20] J.C. Petersen, *Proc. Association of Asphalt Paving Technologists*, 1989, 58, 220.
- [21] J.C. Petersen, *Transportation Research Record* 999, TRB, National Research Council, Washington, D.C. 1984, pp. 13-30 e letteratura citata.
- [22] J.C. Petersen, *Transportation Research Record* 1096, TRB, National Research Council, Washington, D.C. 1986, pp. 1-11.
- [23] A.C. Edler, M.M. Hattingh, V.P. Servas, C.P. Marais, *Proc. Association of Asphalt Paving Technologists*, 1985, 54, 118.
- [24] A.J. Hoiberg, *Ind. Eng. Chem.*, 1951, 43, 1419.
- [25] R.N. Traxler, H.W. Schwyer, *Proc. American Society of Testing Materials*, 1936, 36(II), 544.
- [26] R.N. Traxler, C.E. Coombs, *Development of Internal Structure in Asphalts with Time*, Proc. American Society of Testing Materials, 1937, 37(II), 549.
- [27] R.N. Traxler, C.E. Coombs, *J. Phys. Chem.*, 1936, 40, 1133.
- [28] E.K. Ensley, *H. Colloid Interface Sci.*, 1975, 53, 452.
- [29] E.K. Ensley, *J. Inst. Petrol.*, 1973, 59, 279.
- [30] E.K. Ensley, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 1975, 25, 671.
- [31] M. Zupanick, *Factors Which Affect Severity and Precision of the Thin Film Oven Test*, Report to ASTM Subcommittee 4.46, June 15, 1992.
- [32] R.J. Schmidt, *The Rolling Thin-Film Circulating Oven - An Improved Rolling Thin-Film Oven Test*, American Society for Testing and Materials - Special Technical Publication 532, 1973.
- [33] Preprint of International Conference: *Strategic Highway (SHRP) and Traffic Safety on Two Continents*, The Hague, The Netherlands, September 22-24, 1993.
- [34] V. Potchka, *Strasse und Verkehr*, 1988, 2B-21, 285.
- [35] T.C. Davis, J.C. Petersen, *Anal. Chem.*, 1966, 38, 1938.
- [36] E. Zube, J. Skog, *Proc. Association of Asphalt Paving Technologists*, 1969, 38, 1.
- [37] Great Britain, Department of Scientific and Industrial Research Laboratory, *Bituminous Materials in Road Construction*, London, HMSO, 1962, pp. 204-205.
- [38] Strategic Highway Research Program, *Technology Information Sheet, SHRP Test Method B005*, July 15, 1992.
- [39] F. Farcas, *Etude d'une Methode de Simulation du Vieillissement sur Route des Bitumes*, Tesi di Dottorato di Ricerca in Chimica Analitica, Université Paris VI, 1996.