

SITEBSi srl
**Rassegna
del bitume**

RIVISTA DEL SITEB-ASSOCIAZIONE ITALIANA BITUME ASFALTO STRADE

ESTRATTO DAL N° **31/98**

**Applicazione della reologia alla valutazione e interpretazione
dell'invecchiamento del bitume**

**Application of rheology to the evaluation and interpretation
of bitumen ageing**

Daniela Mastrofini

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

Marco Scarsella

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

Applicazione della reologia alla valutazione e interpretazione dell'invecchiamento del bitume

Application of rheology to the evaluation and interpretation of bitumen ageing

DANIELA MASTROFINI, MARCO SCARSELLA

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

Riassunto

L'affermazione della reologia nell'ambito della classificazione e della valutazione prestazionale di leganti bituminosi permette oggi una più chiara visione del comportamento del bitume quando sottoposto a sollecitazioni termiche e meccaniche, come avviene durante la posa in opera e l'esercizio della strada.

Oltre a dati numerici essenziali (come ad esempio il valore minimo della resistenza allo scorrimento dinamico $G^/\sin\delta$, misurato ad una frequenza di 10 rad/s, che secondo la normativa SHRP deve essere di 1,00 KPa alla temperatura specifica per la classe prestazionale del bitume in oggetto), l'interpretazione anche soltanto qualitativa della risposta reologica può fornire informazioni importanti per una maggiore comprensione delle prestazioni del nostro materiale e delle relazioni chimico-fisiche prestazione-struttura che lo caratterizzano.*

Nel seguente lavoro ci si è avvalsi della reologia al fine di studiare la suscettibilità di un bitume all'invecchiamento, tramite l'analisi delle proprietà viscoelastiche, sia per il prodotto nella sua integrità, sia per la corrispondente frazione maltenica, prima e dopo invecchiamento.

Sommario

Over the past few years, rheology has developed in order to classify and evaluate bitumen binders according to their performance qualities. This led to a de-

per knowledge of bitumen behaviour if subjected to different thermic and mechanical conditions, as occurs during road construction and service in the field. Both quantitative (as the minimum value of the dynamic shear $G^/\sin\delta$ measured at 10 rad/s and at the temperature indicated in the specifications) and qualitative information may be obtained by rheological data. As a matter of fact, a qualitative interpretation of rheological measurements provides useful information about bitumen performances and the relationship between them and the chemical physical structure.*

In the present work rheological techniques were used to investigate the ageing phenomenon, analysing the viscoelastic properties of both the bitumen and its maltenes, before and after R TFO test.

Introduzione

Attualmente l'invecchiamento è considerato uno dei fenomeni principali legati alla maggiore o minore stabilità di un prodotto petrolifero: di tale fenomeno e della sua valutazione si è parlato estesamente in un precedente numero della *Rassegna del Bitume* [1]. Esistono diversi metodi standard per la simulazione dell'invecchiamento, che permettono una valutazione della stabilità nel tempo dei leganti bituminosi. I più utilizzati tuttora sono due metodi ASTM: il metodo TFOT (Thin Film Oven Test, ASTM D-1754) ed il metodo RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test, ASTM D-2872). In entrambi i casi l'invecchiamento

viene valutato misurando la variazione in massa e viscosità tra il campione originale e quello sottoposto al metodo di invecchiamento standard; vengono anche prese in considerazione le variazioni dei valori di penetrazione e palla & anello misurati.

In seguito ad un processo di invecchiamento, si osserva sia una variazione nella composizione chimica del prodotto, a carico soprattutto dei costituenti più polari, asfaltini e resine, la cui percentuale aumenta, che una variazione delle proprietà di scorrimento. Il diverso comportamento reologico si ritiene essere dovuto a tre possibili cause: perdita delle frazioni più volatili [2], variazione della composizione chimica per ossidazione [3-6] ed evoluzione della strutturazione molecolare [7-9].

Le variazioni nella composizione e nelle proprietà tecnologiche dovute al processo di invecchiamento possono avere una grande influenza sulle proprietà viscoelastiche e di conseguenza sul comportamento reologico dei residui petroliferi; la maggiore sensibilità delle tecniche reologiche le rende quindi un valido strumento di indagine, complementare e/o alternativo alle altre tecniche utilizzate, in grado anche di fornire informazioni circa l'evoluzione della struttura colloidale tipica del bitume.

Oggetto del seguente lavoro è lo studio del diverso comportamento reologico di un bitume e della corrispondente frazione maltenica prima e dopo invecchiamento tramite RTFO test.

Il residuo usato in questa ricerca è un bitume ottenuto mediante distillazione sotto vuoto del grezzo Safaniya proveniente dal Medio Oriente. Il suddetto residuo è stato invecchiato mediante RTFO test, secondo il metodo ASTM D-4124-86.

Le analisi SARA sono state effettuate secondo la procedura ASTM D-4124-86. Le frazioni malteniche sono state separate secondo IP 143/81.

I valori di penetrazione e palla & anello sono stati determinati secondo ASTM D5 e D36, rispettivamente.

L'indice di penetrazione I. P. è stato calcolato nel modo seguente:

$$\frac{20 - I.P.}{10 + I.P.} \cdot \frac{1}{50} = \frac{\log 800 - \log Pen_T}{T_{p\&a} - T}$$

dove T è la temperatura in °C alla quale viene determinata la penetrazione Pen_T e T_{p&a} è la temperatura di rammollimento (palla & anello).

L'invecchiamento percentuale viene espresso come:

$$\left[\frac{\eta_0(\text{dopo RTFOT}) - \eta_0(\text{originale})}{\eta_0(\text{originale})} \right] \cdot 100$$

dove η_0 = viscosità misurata a 60 °C.

Le prove reologiche sono state effettuate con un reometro rotazionale, Rheometrics RAA, operante in deformazione controllata, lavorando in condizioni isoterme in scansione di frequenza, oppure in condizioni isocrone ($\omega = 50$ rad/s) in scansione di temperatura.

I campioni di bitume da sottoporre alle misure reologiche sono stati preventivamente riscaldati alla temperatura di 135 °C in recipiente chiuso, in modo da assicurare la completa distruzione del grado di strutturazione che è alla base del fenomeno dell'indurimento sterico.

Risultati e discussione

In tabella 1 sono riportate le principali proprietà tecnologiche relative al bitume in esame, prima e dopo invecchiamento

Tabella 1 - Principali proprietà tecnologiche per il bitume Safaniya originale e dopo RTFO test

Bitume	Pen. a 25 °C [1/10 mm]	Palla & anello [°C]	I.P.	Viscosità a 60 °C [Pa·s]	Invecchiamento (%)
Originale	68	50	-0,44	322	—
Invecchiato	37	57	-0,27	819	154

Il basso valore dell'invecchiamento percentuale (154%) indica la buona stabilità all'invecchiamento del residuo considerato. Sono evidenti variazioni nei valori di penetrazione e palla & anello, in seguito all'invecchiamento: il prodotto invecchiato è caratterizzato da una maggiore durezza e minore suscettibilità termica, in confronto al prodotto originale. In tabella 2 sono riportati i risultati delle analisi SA-

Tabella 2 - Analisi SARA per il bitume Safaniya originale e dopo RTFO test (% peso)

Bitume	Asfaltini (A)	Resine (B)	Aromati-ci + Saturi (C)	Rapporto B/A	Rapporto C/B
Originale	15,1	27,6	57,3	1,83	2,08
Invecchiato	16,8	29,7	53,5	1,76	1,80

RA sui prodotti originale e invecchiato. Come ci si aspetta, è evidente una conversione di resine a asfalti e di saturi e aromatici a resine. Tale conversione dà luogo ad un decremento sia del rapporto resine/asfalti, sia del rapporto (saturi + aromatici)/resine, dovuto al processo di invecchiamento.

La rappresentazione più frequentemente usata per caratterizzare il comportamento reologico di campioni bituminosi è l'isoterma (a 20 °C) del modulo complesso G^* in funzione della frequenza ω . L'importanza di una tale rappresentazione risiede nel fatto che G^* , essendo la somma del modulo elastico (G') e del modulo viscoso (G''), contiene molte informazioni necessarie per predire il comportamento viscoelastico del campione nelle condizioni di utilizzo.

La curva che raffigura G^* vs. ω viene costruita in base al principio di sovrapposizione tempo-temperatura, valido nel caso di materiali "termoreologicamente semplici". Secondo tale principio, dati ottenuti in condizioni isoterme in uno stretto intervallo di frequenze possono essere spostati lungo l'asse della frequenza (ad alte frequenze corrispondono basse temperature e viceversa) in modo da ottenere una singola curva (master curve), una volta che la temperatura di riferimento venga fissata; ciò è valido a condizione che i dati originari siano registrati nel campo di viscoelasticità lineare del campione in esame. L'intervallo di temperatura analizzato è compreso tra -10 °C e 60 °C per i bitumi, tra -30 °C e 20 °C per i relativi malteni; la temperatura scelta come riferimento è 20 °C in entrambi i casi.

Per quanto riguarda il bitume considerato, prima e dopo l'invecchiamento, l'andamento in funzione della frequenza di G^* è riportato nella figura 1.

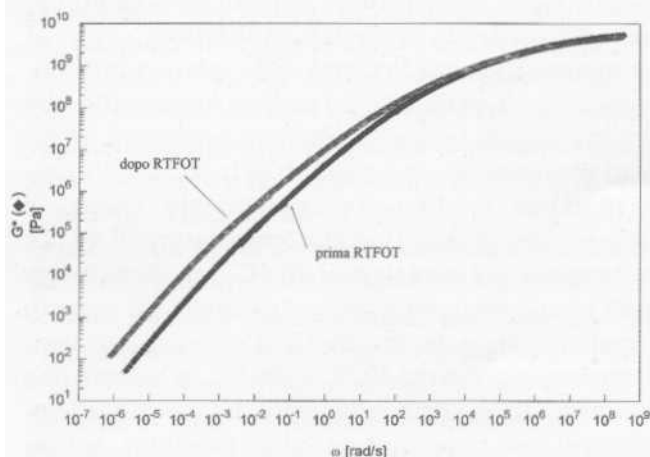


Fig. 1 - Valori del modulo complesso G^* in funzione della frequenza per il bitume Safaniya, prima (♦) e dopo invecchiamento (▼)

Nel campo delle basse frequenze (alte temperature), dove il materiale si comporta come un fluido Newtoniano, il campione invecchiato è caratterizzato da un valore del modulo complesso sempre maggiore rispetto al campione non invecchiato: il residuo invecchiato mantiene le sue caratteristiche viscoelastiche in un intervallo più ampio e più spostato verso le alte temperature. Nel campo delle alte frequenze (basse temperature), al contrario, il comportamento reologico del residuo non subisce alcuna variazione in seguito all'invecchiamento.

Dalla master curve è possibile inoltre ricavare dati di viscosità: il rapporto G^*/ω infatti definisce una viscosità complessa η^* . Il valore di η_0 si ottiene estrapolando il valore della viscosità complessa η^* per valori di frequenze tendenti a zero, sulla master curve avente come temperatura di riferimento la temperatura alla quale si vuole determinare il valore di η_0 . Nel nostro caso i valori di viscosità misurati in condizioni statiche a 60 °C e riportati in tabella 1 sono in buon accordo con i valori estrapolati dalla viscosità complessa η^* : rispettivamente 312 e 806 Pa·s per il campione originale e invecchiato.

Come indice della viscoelasticità dei residui originale ed invecchiato sono stati riportati gli andamenti della tangente dell'angolo di sfasamento (δ) tra componente elastica e componente viscosa in funzione della temperatura (T), registrati alla frequenza di 50 rad/s. Misure accurate di $\tan\delta$ (pari a G''/G') al variare della temperatura forniscono un'immagine completa di come cambiano, in un vasto intervallo di temperature, le proprietà viscoelastiche del campione a seconda che la componente viscosa prevalga sulla componente elastica o viceversa. $\tan\delta$ in funzione della temperatura di conseguenza dà un'indicazione del comportamento del bitume sottoposto ad escursioni termiche anche notevoli, come quelle che si hanno sulla strada.

In figura 2 sono riportati gli andamenti di $\tan\delta$ vs. T registrati per il bitume in esame prima e dopo l'RTFOT. L'andamento che si osserva è il seguente: la modificazione della struttura colloidale, al crescere della temperatura, da gel a sol (cioè da uno stato più elastico e strutturato ad uno stato più viscoso e fluido) provoca un aumento di $\tan\delta$ con la temperatura stessa. Però, mentre fino alla temperatura di 40 °C il campione originale ed invecchiato mostrano uno stesso comportamento viscoelastico, per temperature superiori a 40 °C il carattere gel relativo al residuo dopo invecchiamento è nettamente più elevato: esso mostra un grado di strutturazione maggiore, correlabile con quanto evidenziato dalla master curve.

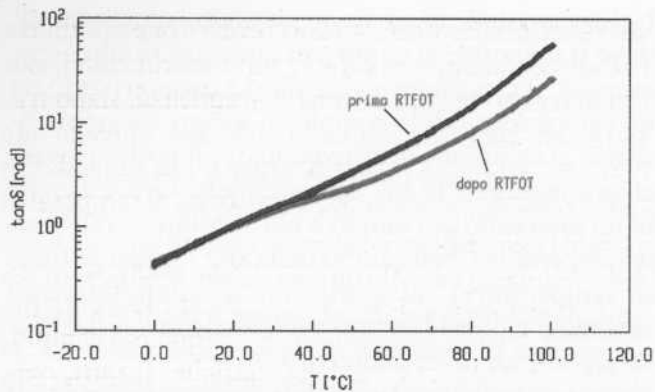


Fig. 2 - Valori di $\tan \delta$ in funzione della temperatura, a 50 rad/s, per il bitume Safaniya, prima e dopo invecchiamento

Un ulteriore parametro ottenibile dalla figura 2 è la velocità di variazione di $\tan \delta$ con T , data dalla pendenza della curva ed indice della suscettibilità termica del materiale. In base agli andamenti registrati, la dipendenza termica delle proprietà viscoelastiche risulta leggermente più alta nel caso del campione prima dell'invecchiamento (0,45) rispetto a quello dopo (0,40). Tali valori sono in accordo con i valori dell'indice di penetrazione (tabella 1) trovati per i rispettivi campioni: a pendenza minore corrisponde un maggiore indice di penetrazione, quindi una minore suscettibilità termica.

Le prove reologiche effettuate sui campioni bituminosi dimostrano che l'invecchiamento determina una modificazione della struttura colloidale verso uno stato più gel, e quindi delle proprietà di scorrimento del prodotto esaminato. Allo scopo di stabilire se l'effetto dell'invecchiamento sia dovuto a modificazioni strutturali a carico della frazione asfaltenica oppure maltenica del campione, anche i malteni sono stati oggetto di indagine in tale ricerca.

L'andamento del modulo complesso G^* in funzione di ω (per $T = 20^\circ\text{C}$) e di $\tan \delta$ vs. T (a 50 rad/s) relativi ai malteni ottenuti dal prodotto originale ed invecchiato sono riportati nelle figure 3 e 4, rispettivamente.

Nel caso dei malteni, l'invecchiamento produce effetti più importanti e qualitativamente differenti sul modulo complesso G^* (figura 3).

I malteni separati dal bitume invecchiato sono caratterizzati da un modulo complesso maggiore a basse frequenze e minore ad alte frequenze, rispetto al corrispondente campione non invecchiato. Ne deriva che, in base al principio di sovrapposizione tempo-temperatura, i malteni invecchiati, ad alta temperatura, forniranno una risposta viscoelastica maggiore

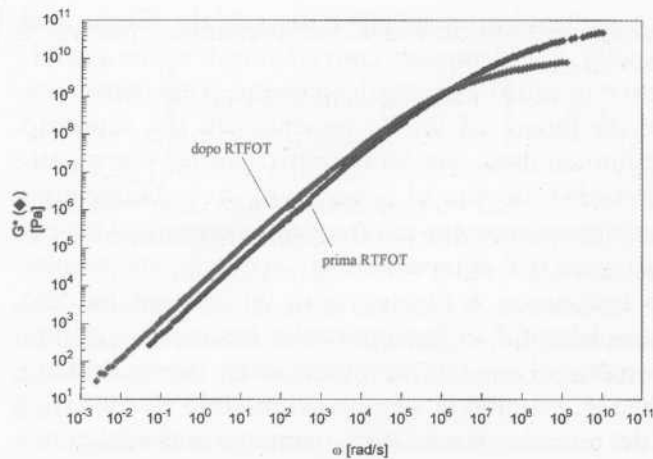


Fig. 3 - Valori del modulo complesso G^* in funzione della frequenza per i malteni relativi al bitume Safaniya, prima (\blacklozenge) e dopo invecchiamento (\blacktriangledown)

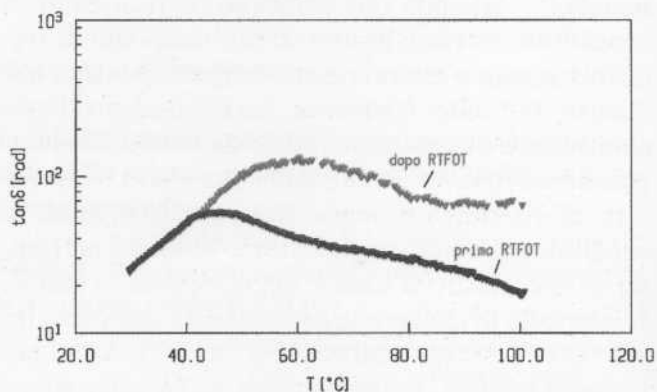


Fig. 4 - Valori di $\tan \delta$ in funzione della temperatura, a 50 rad/s, per i malteni relativi al bitume Safaniya, prima e dopo invecchiamento

di quella dei malteni originali; al contrario nel campo delle basse temperature i malteni invecchiati daranno una risposta viscoelastica inferiore.

Per quanto riguarda l'effetto della temperatura sulle proprietà viscoelastiche dei malteni è necessario fare riferimento alla figura 4. I malteni originali e invecchiati mostrano lo stesso valore di $\tan \delta$, cioè lo stesso rapporto relativo tra componente viscosa e componente elastica, fino alla temperatura di 40°C ; per temperature superiori ai 40°C , i malteni invecchiati hanno sempre un minore carattere gel rispetto ai malteni originali. Inoltre, nell'intervallo di temperature compreso tra 40°C e 100°C , si osserva una brusca variazione dell'andamento di $\tan \delta$ con la temperatura: $\tan \delta$ raggiunge un valore massimo, poi decresce fino ad uno stato pseudo stazionario, per temperature più elevate. Nel caso dei malteni originali, il picco in $\tan \delta$ cade intorno a 45°C ; si ha uno

spostamento intorno ai 60 °C in seguito all'invecchiamento del campione.

Un simile andamento può indicare la transizione, per una certa temperatura, da uno stato più associato ad uno meno associato, quindi una netta distinzione tra la struttura dei malteni, sia originali che invecchiati, al di sotto ed al di sopra della temperatura corrispondente al massimo valore di $\tan\delta$.

A questo punto, si rende necessario riassumere brevemente quanto già trattato separatamente, per il bitume ed i malteni, così da integrare tra loro le informazioni discusse in precedenza; a tale scopo, il confronto tra il comportamento viscoelastico del bitume e dei malteni, prima e dopo invecchiamento, viene fatto in corrispondenza di diversi intervalli di temperatura.

Nel campo delle alte temperature, la risposta viscoelastica, espressa come valore assoluto del modulo complesso G^* , relativa al bitume invecchiato ed ai rispettivi malteni è superiore a quella fornita dai campioni non invecchiati. Il contributo della componente elastica al segnale complessivo è però differente per il bitume e per i malteni: l'invecchiamento causa un forte incremento della componente elastica G' nel caso del bitume e un forte decremento della stessa componente G' nel caso dei malteni (figure 2 e 4).

Per quanto riguarda le basse temperature il comportamento viscoelastico del campione bituminoso non viene modificato dall'invecchiamento, cioè i valori di G^* registrati sono coincidenti. Ciò non si osserva per i malteni: il modulo complesso relativo ai malteni invecchiati è minore in valore assoluto rispetto al valore trovato per i malteni originali. In entrambi i casi, i rapporti relativi tra modulo viscoso e modulo elastico non variano.

A monte di tale analisi reologica c'è, come già detto, l'assunzione che il materiale analizzato sia "termoreologicamente semplice", cioè un materiale per cui sia possibile definire un campo di risposta viscoelastica lineare alla sollecitazione applicata, e per cui siano assenti (o poco importanti) fenomeni di strutturazione e transizioni di fase.

Come già mostrato nella precedente analisi della master curve è chiaro che il bitume e le sue frazioni non sempre possono essere considerati come materiali "termoreologicamente semplici", per i quali il principio di sovrapposizione tempo-temperatura sia applicabile in modo automatico e acritico.

Un esempio interessante di rappresentazione grafica dei risultati reologici è la curva di Black, in cui è riportato il valore dell'angolo di sfasamento δ in funzione del logaritmo del modulo complesso G^* . La

curva viene costruita tramite correlazione diretta tra le due grandezze, senza che le curve sperimentali, isoterme registrate in scansione di frequenza, siano traslate in base al principio di sovrapposizione tempo-temperatura; di conseguenza, la sua validità non è limitata a particolari condizioni di temperatura e/o frequenza.

Tale caratteristica rende la rappresentazione di Black particolarmente adatta sia a verificare la bontà dei dati sperimentali raccolti, sia a distinguere campioni con diverse proprietà viscoelastiche. Infatti, ogni variazione nella continuità ed univocità nel grafico di Black può indicare o una scarsa accuratezza dei dati sperimentali o una modificazione nella composizione e strutturazione del campione in esame.

A titolo esemplificativo, nelle figure 5 e 6 sono riportate le curve di Black relative ai residui petroliferi, originale ed invecchiato oggetto del presente lavoro.

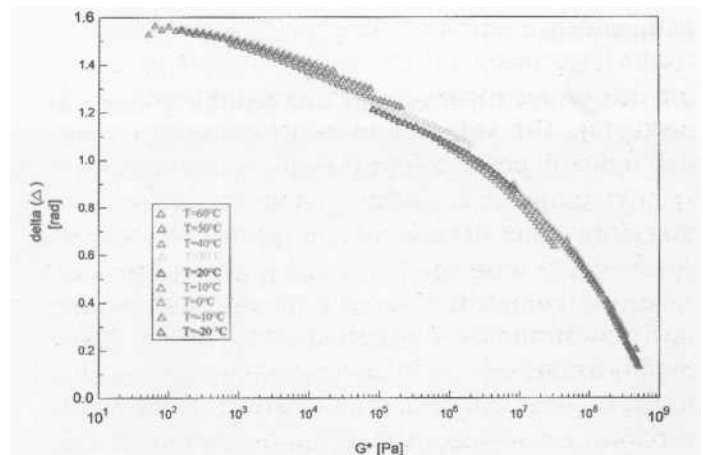


Fig. 5 - Rappresentazione delle curve di Black relative al bitume Safaniya non invecchiato

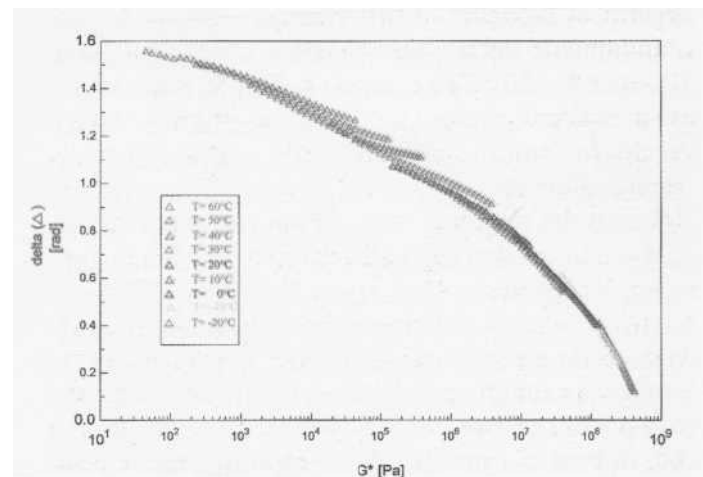


Fig. 6 - Rappresentazione delle curve di Black relative al bitume Safaniya dopo invecchiamento

Come si evidenzia dall'analisi della figura 6, il processo di invecchiamento porta ad alcune modificazioni strutturali nel bitume che si riflettono sia sulla forma della curva di Black, sia sulla presenza di discontinuità qualora si tenti di ricostruire l'andamento di δ in funzione di G^* , in un ampio intervallo di temperature.

Per quanto riguarda il primo punto si osserva un appiattimento della curva, indice di un maggiore carattere gel del bitume dopo invecchiamento; il suddetto fenomeno, anche se di entità maggiore, si osserva quando un bitume o un residuo è sottoposto ad ossidazione [10].

La presenza di discontinuità nella costruzione della curva è diretta conseguenza del comportamento "termoreologicamente non semplice" di un campione bituminoso e, quindi, riflette il maggiore grado di strutturazione tipico di un prodotto invecchiato.

Conclusioni

L'invecchiamento determina una modificazione a livello della struttura colloidale del bitume in esame, tale da conferire al prodotto stesso diverse proprietà reologiche.

In realtà, il bitume invecchiato mostra un comportamento viscoelastico diverso da quello del prodotto originale solo nel campo delle alte temperature; nel campo delle basse temperature la risposta reologica del campione non è alterata dall'invecchiamento. L'andamento sperimentale trovato è una conseguenza diretta della variazione nella composizione chimica del prodotto in seguito ad invecchiamento: il bitume invecchiato possiede più asfalteni del campione originale, ed essendo gli asfalteni i principali responsabili dei fenomeni di aggregazione e strutturazione in un bitume, a maggiori quantità di asfalteni corrisponderà una componente gel più importante; la capacità di strutturazione ed aggregazione di tali asfalteni dopo invecchiamento sarà inoltre ulteriormente esaltata dalla loro maggiore polarità rispetto agli asfalteni originali, causata dai fenomeni di ossidazioni che intervengono durante l'invecchiamento stesso. Al contrario, per i malteni, dove è principalmente la qualità delle resine (le responsabili dei fenomeni di blanda strutturazione e aggregazione, in assenza degli asfalteni) che cambia in seguito all'invecchiamento: le resine più grandi e polari (le più simili agli asfalteni, quindi le più importanti per il contributo alla componente elastica dei malteni) sono convertite in asfalteni, mentre appaiono resine più

piccole e meno polari, prodotte dall'invecchiamento di saturi e aromatici, meno importanti per il conferimento di un carattere gel alla frazione maltenica.

Il differente comportamento osservato in corrispondenza di differenti intervalli di temperatura riflette quindi il diverso contributo della frazione asfaltenica e maltenica al segnale reologico.

Alle basse temperature il bitume ha un carattere elastico (gel) che prevale sul carattere viscoso (sol): ciò è una conseguenza dell'elevato grado di strutturazione interna propria del campione, dovuta alla presenza degli asfalteni. Nonostante l'invecchiamento produca una evoluzione verso uno stato più sol della frazione maltenica, l'effetto aggregante degli asfalteni sulla strutturazione del bitume prevale, per cui le proprietà viscoelastiche del bitume non vengono sostanzialmente modificate. Le differenze di struttura necessariamente presenti anche alle basse temperature, dovute alle differenze qualitative e quantitative degli asfalteni presenti nei campioni originale e invecchiato, non sono evidenziabili per mezzo della reologia.

Alle alte temperature, al contrario, il comportamento del bitume tende a quello di un fluido Newtoniano per cui ogni variazione che si ha a livello della componente maltenica si riflette anche sulla risposta viscoelastica del bitume nel suo complesso.

In questo caso, gli asfalteni svolgono un ruolo importante nella strutturazione del bitume, però non tale da livellare l'effetto sulla risposta viscoelastica della ridotta capacità di aggregazione dei malteni: il maggiore valore del modulo complesso trovato per il bitume invecchiato è dovuto ad un aumento sia della componente elastica, contributo della parte asfaltenica, sia della componente viscosa, contributo della parte maltenica.

In conclusione, nel caso del prodotto studiato, l'invecchiamento genera una profonda modificazione nella struttura dei malteni. Essa è rilevante nel predire il comportamento del bitume alle alte temperature, mentre è di scarsa importanza alle basse temperature, dove il grado di strutturazione del bitume dipende prevalentemente dalla sua componente asfaltenica.

Bibliografia

- [1] C. Giavarini, M. Scarsella, *Rassegna del bitume*, 1997, **29**, 11.
- [2] M. Zupanick, V. Baselice, *Transportation Research Board*, 76th Annual Meeting, Washington, D.C., January 12-16, 1997, paper No. 971223.

[3] F. Choquet, *Le vieillissement du bitume*, Preprint of International Conference: Strategic Highway (SHRP) and Traffic Safety on Two Continents, The Hague, The Netherlands, September 22-24, 1993.

[4] P.W.P. Van Oort, *Ind. Eng. Chem.*, 1956, **48**, 1169.

[5] P. Doumenq, M. Guillano, G. Mille, K. Kister, *Anal. Chim. Acta*, 1991, 242, 137.

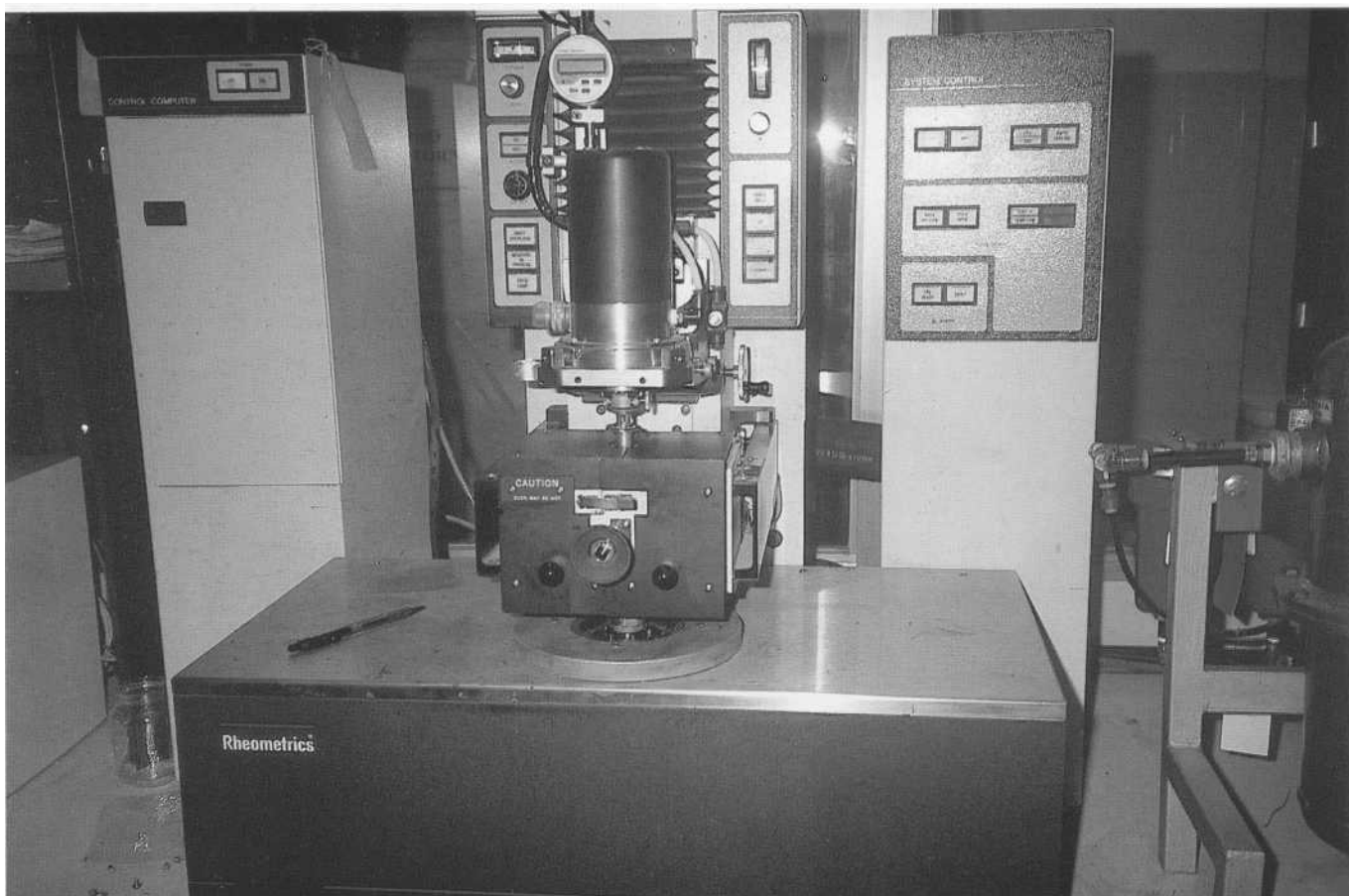
[6] M.R. Gray, J.H.K. Choi, N.O. Egiebor, R.P. Lir-chen, E. Sanford, *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr.*, 1988, 33(2), 277.

[7] R.N. Traxler, in Arnold J. Hoinberg (Editor) *Bituminous Materiale*, Interscience Publishers, 1964, 1, 143-211.

[8] A.B. Brown, J.W. Sparks, F.M. Smith, *Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol.*, 1957, **26**, 486.

[9] D.L. Vanderhart, W.F. Manders, G.C. Campell. *Investigation of Structural Inhomogeneity and Physical Aging in Asphalts by Solid NMR*; America Chemical Society, Division Fuel Chemistry, Washington, D.C., August 26-31, 1990.

[10] F. Bonemazzi, *Rassegna del bitume*, 1996, **26**, 35.



Un moderno reometro per lo studio dei bitumi