

**SITEBSi srl**

# Rassegna del bitume

**RIVISTA DEL SITEB-ASSOCIAZIONE ITALIANA BITUME ASFALTO STRADE**

ESTRATTO DAL N° **47/04**

**Proprietà fondamentali dei bitumi e dei modificati**

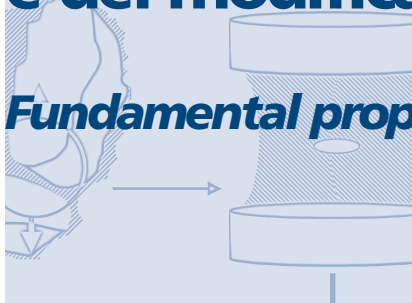
**Fundamental properties of bitumens and modified bitumens**

*Carlo Giavarini*

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

# Proprietà fondamentali dei bitumi e dei modificati

## *Fundamental properties of bitumens and modified bitumens*



**CARLO GIAVARINI**  
Università di Roma "La Sapienza"

### Riassunto

L'articolo riassume gli scopi, i contenuti e le principali conclusioni fino ad ora raggiunti dai progetti di ricerca affidati negli ultimi anni dalla Amministrazione Federale Americana (FHWA) ad alcune prestigiose istituzioni americane, tra cui il Western Research Institute e l'Università del Texas.

Sono stati studiati in modo approfondito i fenomeni di invecchiamento, danneggiamento da parte dell'acqua, comportamento dei film sottili, *microcracking* delle pavimentazioni asfaltiche. Sono stati messi a punto metodi analitici e di verifica per l'analisi di leganti (anche modificati) e per la valutazione delle caratteristiche sopra menzionate. Si è visto che bitumi appartenenti alla stessa classe Superpave possono mostrare comportamenti completamente diversi, dipendentemente dalla loro origine.

### Summary

*The paper summarizes aims and main conclusions of the research projects financed by the U.S. Federal Highway Administration to a number of American Scientific Institutions, particularly to Western Research Institute and University of Texas.*

*The projects concerned the evolution of ageing, water damaging, thin film behaviour, microcracking and healing. A number of analytical tests have been proposed to evaluate and measure the above mentioned phenomena and to analyze the bituminous binder (with and without modifiers). It was confirmed that bitumens in the same Superpave grade can behave in a completely different way when utilized for road paving.*



FIG. 1 La sede del Ministero dei Trasporti a Washington

### 1. Premessa

È ormai tradizione che ogni anno, il giorno dopo la fine del TRB (Transportation Research Board Meeting) si tenga la riunione degli esperti che analizzano criticamente i progetti di ricerca affidati dal Ministero dei Trasporti (Fig.1), o più precisamente dalla Federal Highway Administration - FHWA, a specifici centri di ricerca. Alla riunione di quest'anno erano invitate una quindicina di persone (tra cui alcuni non americani) oltre, ovviamente, ai rappresentanti della FHWA stessa.

Dopo una assenza di tre anni è stata una occasione per rivedere alcuni vecchi amici e conoscenti, leggendo sui »



**FIG. 2** Il gruppo dei ricercatori del Western Research Institute

loro visi il passare inesorabile del tempo. Mancava David Anderson, in pensione da qualche mese; era invece presente l'inossidabile e mitico Clayne Petersen, già massimo esperto di chimica dei bitumi presso il Western Research Institute (WRI) e ora consulente. Presente insieme ad altri colleghi del Ministero (FHWA) J. Jutcheff, già collaboratore di Anderson in gioventù.

I principali contratti oggetto dell'incontro erano stati affidati alcuni anni fa al Western Research Institute di Laramie e al Texas Transportation Institute (TTI, Università del Texas).

Con il consueto coordinamento ormai ben collaudato, di Ray Robertson, erano coinvolti, quali rappresentanti del WRI: Thomas, Turner e McCam (Fig. 2). Il TTI era rappresentato da Dallas Little e Bob Lytton (Fig. 3). In



**FIG. 3** Il Prof. Robert Lytton dal Texas Transportation insieme all'autore dell'articolo

assenza di ulteriori estensioni, i contratti si concludono entro il mese di maggio 2004.

La presente nota riassume i contenuti e le conclusioni dei principali progetti presentati: da essi risulta evidente l'interesse americano di approfondire gli aspetti più squisitamente chimici e chimico-fisici legati all'impiego dei bitumi, al fine di migliorare durabilità e prestazioni. Tale tipo di interesse è molto sopito, se non assente, in Europa.

## 2. Interazioni acqua-bitume

Lo scopo di questo progetto era quello di sviluppare metodi rapidi, affidabili e semplici per valutare la suscettibilità all'umidità del bitume e degli aggregati (e quindi del conglomerato) impiegati per le pavimentazioni. Ciò comportava l'identificazione delle caratteristiche chimiche e fisiche correlate al degrado dovuto all'umidità. Negli USA si ritiene che il *moisture damage* sia la principale causa di deterioramento delle autostrade.

l'adesione e quindi mitigano il danno sopra citato.

Accurate analisi chimiche, nonché varie prove fatte con l'aggiunta di composti specifici (es. chetoni) e la constatazione che l'aggiunta di calce idrata -  $\text{Ca(OH)}_2$  - migliora la resistenza al fenomeno, hanno portato a formulare alcune interessanti ipotesi e a definire un nuovo meccanismo per il *moisture damaging*.

In pratica l'invecchiamento del bitume porta alla formazione di composti tensioattivi e di acidi forti, costituiti soprattutto da acidi solfonici. Questi composti sono solubili e formano una emulsione con l'acqua che riduce drasticamente l'adesione tra il bitume e gli inerti. Prove di validazione con l'aggiunta di acido dodecilbenzensolfonico (base di molti prodotti detergenti) hanno confermato questa ipotesi. Si è visto che la comparsa dell'emulsione richiede alcune settimane. La presenza di aggregati basici (es. calcarei) riduce notevolmente la sensibilità all'acqua. Nel caso di aggregati silicei si può ottenere lo stesso risultato mediante l'aggiunta di calce. Come nei comuni saponi, anche in questo caso i sali di calcio rendono insolubili i tensioattivi, inibendone l'effetto (Fig. 4). Occorre fare

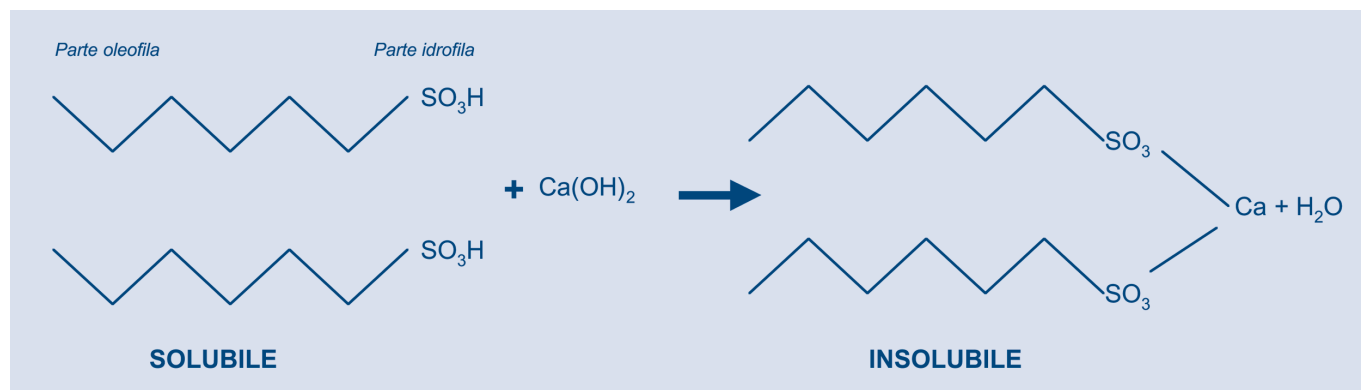


FIG. 4 Insolubilizzazione dei tensioattivi ad opera del calcio

I risultati hanno mostrato che i composti più polari del bitume aderiscono agli aggregati, ma che alcuni di essi sono facilmente "spiazzati" dall'acqua. Se questo fenomeno si verifica oltre un determinato limite, il risultato è il *moisture damage*, ovvero un danno irreversibile causato dall'acqua alla pavimentazione.

L'invecchiamento ossidativo del bitume genera nuovi composti (anidridi, composti carbonilici, acidi carbossilici, solfossidi); alcuni di questi composti incrementano

molta attenzione all'aggiunta di additivi *antistripping* in quanto si corre il rischio di peggiorare la situazione, aumentando la solubilità dei potenziali "emulsionanti". Gli studi in corso stanno valutando anche l'influenza della modifica con polimeri sui danni provocati dall'umidità.

Il metodo messo a punto per misurare la suscettibilità di un bitume nei confronti dell'umidità si basa sull'applicazione di energia ultrasonica ad un provino di »

conglomerato sommerso in acqua e appoggiato ad un setaccio; viene misurata la quantità di materiale perso sotto l'azione degli ultrasuoni e correlato con la sensibilità all'azione dell'acqua. Per la prova è sufficiente un giorno, rispetto alla settimana richiesta dal metodo AASHTO T 283.

I risultati di questa ricerca permettono di meglio comprendere l'influenza della composizione chimica del bitume sulla suscettibilità del conglomerato nei confronti dell'umidità.

### 3. Resistenza all'invecchiamento

Scopo di questa ricerca era di chiarire l'influenza di vari fattori ambientali sull'invecchiamento delle pavimentazioni. Tali fattori includono l'ossidazione per esposizione all'aria (che è onnipresente), alla temperatura e ai carichi di traffico; anche l'influenza del contatto con gli aggregati non va trascurata. Sono stati messi a punto nuovi metodi e procedure, sia strumentali che chimici, estesi anche all'effetto che hanno gli additivi polimerici sull'invecchiamento.

In collaborazione con i Dipartimenti dei Trasporti (DOT) di vari Stati dell'Unione sono state monitorate e sottoposte a controlli varie tratte stradali costituite a partire dal 1999.

Interessante lo studio dell'influenza di bitumi della stessa gradazione Superpave, ma originati da grezzi diversi, sull'invecchiamento. L'indagine è in corso e per il momento ha riguardato le pavimentazioni con almeno 4 anni di anzianità (1999-2003).

È stato messo a punto e applicato un metodo rapido basato sulla cromatografia gas-liquido (IGLC). Una modifica al metodo permette di misurare anche le interazioni bitume-aggregati.

La possibilità di accelerare l'invecchiamento in laboratorio con l'uso di metalloporfirine è stata presa in considerazione ma poi abbandonata. Si è quindi usato il metodo PAV, anche per controllare l'effetto dei modificanti polimerici sull'invecchiamento. Un particolare studio è stato fatto per verificare le interazioni con la gomma nei casi in cui era stato impiegato il granulato (o il polverino) proveniente dai pneumatici fuori uso. È stato preso in considerazione, per gli studi, il conte-

nuto di asfalteni (che andava dal 15 al 23%, misurato col metodo IATROSCAN), il contenuto di zolfo (3-6%) e il P-value.

Interessante l'uso dell'indice di peptizzazione P-value, normalmente impiegato per la valutazione della stabilità dei residui provenienti da processo di *cracking* termico (es. *visbreaking*).

I bitumi allo studio avevano, rispetto agli standard europei, valori del Pv molto alti (in genere superiori a 3, con un minimo di 1,8 per un solo campione). Si ricorda che l'instabilità si verifica quando il Pv tende al valore uno.

Le ricerche hanno dimostrato che la calce idrata (che, come visto, aumenta anche la resistenza all'umidità), riduce l'invecchiamento delle pavimentazioni.

Questa fase del progetto di ricerca è riuscita a simulare l'invecchiamento delle pavimentazioni in modo più rapido ed accurato, ivi incluso l'effetto dell'umidità.

### 4. Comportamento dei film sottili di legante

Obiettivo di questa fase della ricerca era quello di sviluppare procedure affidabili per caratterizzare importanti proprietà fisiche dei leganti bituminosi e sviluppare metodi di indagine semplici per definire il comportamento reologico dei film sottili assorbiti sugli aggregati all'interfaccia bitume-aggregato.

L'approccio sperimentale comprendeva:

- 1) una indagine sulla interazione tra bitume e superficie del filler per vedere quanto l'aggregato altera le proprietà del bitume;
- 2) la quantificazione di tali interazioni e la correlazione dei risultati con le proprietà chimiche del bitume;
- 3) lo sviluppo di saggi per il controllo del comportamento delle miscele bitume-filler.

I risultati hanno chiaramente mostrato che il comportamento dei film sottili (50 *micron* o meno) dipende dalla composizione del bitume.

Il comportamento del film sottile non si correla affatto con quello del film a maggior spessore (es. un millimetro), che è quello correntemente usato per molte specifiche commerciali. Poiché nelle pavimentazioni il bitume è sotto forma di film sottili, si raccomanda di



riesaminare le attuali specifiche onde tener conto della miglior correlazione esistente tra le proprietà dei film sottili e le prestazioni delle pavimentazioni.

Gli aggregati assorbono elevate quantità dei gruppi funzionali più polari; la natura di tali gruppi polari dipende dalla composizione del bitume e da quella dell'aggregato.

È stata sviluppata una procedura relativamente veloce (cromatografia *wet-packing*) per separare e valutare i componenti polari adsorbiti sugli inerti. Lo scopo finale è quello di arrivare a definire un metodo predittivo per ottenere le migliori combinazioni bitume-aggregato (dipendentemente dalla composizione di entrambi), così da avere pavimentazioni durature e con ottime prestazioni.

L'utilizzo di altre tecniche analitiche (Calorimetro Differenziale, Microscopio Atomico, Reometro) hanno confermato la formazione di uno strato altamente strutturato di componenti polari all'interfaccia bitume-aggregati. Se il film è sufficientemente sottile, queste superfici formano una zona altamente polare e resistente tra le superfici degli aggregati.

## 5. Attitudine allo spogliamento (*stripping*)

La resistenza di una pavimentazione allo spogliamento può essere riassunta mediante una prova con ultrasuoni messa a punto dal Western Research Institute.

L'ultrasuono riesce ad evidenziare la velocità con cui il legame tra il legante e l'aggregato viene rotto; il metodo si correla con la prova AASHTO T-283. La resistenza allo spogliamento è stata correlata con il contenuto di azoto del bitume.

## 6. Analisi (chimica e fisica) del bitume

Scopo di questa fase del progetto di ricerca era quello di caratterizzare i bitumi stradali (modificati e non) e di correlare la composizione chimica con le prestazioni. Ulteriore scopo, comune con le altre *task* era quello di sviluppare metodi di analisi e controllo rapidi e semplici. La ricerca ha mostrato che le proprietà a bassa tempe-

ratura dei bitumi dipendono in parte dalla composizione e struttura degli alcani nella fase continua (disperdente) dei bitumi. Sono stati sviluppati metodi per determinare il contenuto di alcani (paraffine) lineari e ramificati.

Tali metodi sono basati sulla formazione di addotti con l'urea e sulla gascromatografia ad alta temperatura. Altri studi dedicati all'influenza delle cere (aventi catene paraffiniche prevalentemente lineari) hanno mostrato che le specifiche Superpave a bassa temperatura sono influenzate dal tipo e contenuto di alcani.

È stato predisposto un modello della struttura del bitume e del suo comportamento. Il modello unisce la solubilità (o compatibilità) con l'energia superficiale e la morfologia in un unico modello globale termodinamico. Il lavoro si basa sullo studio della compatibilità del bitume (misurata con il test di flocculazione) e lo studio dell'energia superficiale misurata col microscopio atomico (AFM). La tecnica AFM è fondamentale per rappresentare la struttura del bitume a contatto con gli aggregati. Sono state misurate differenze notevoli tra bitumi appartenenti a una stessa categoria Superpave. La risonanza magnetica nucleare (NMR) è stata applicata ai bitumi modificati con polimeri per identificare le tipologie e le concentrazioni dei polimeri.

Questo metodo potrà aiutare a determinare (anche dal punto di vista legale) le cause di deterioramento delle pavimentazioni e il contenuto di polimero. Le tecniche NMR di *imaging* riescono anche a vedere le interazioni tra bitume e goccioline di acqua.

Gli studi DSC (Calorimetria Differenziale) hanno interessato 126 campioni per controllare il comportamento a bassa temperatura dei bitumi tal quali e invecchiati. Si è confermato che la presenza di cere nel bitume ne influenza il comportamento, soprattutto a bassa temperatura.

## 7. Il fenomeno del *cracking*: formazione e scomparsa

Le microfessurazioni (*microcracking* o *microdamage*) delle pavimentazioni si possono manifestare sotto forma di fessurazioni a fatica e ormaie sotto carico. Il fenomeno può tuttavia essere reversibile nel tempo. Il »

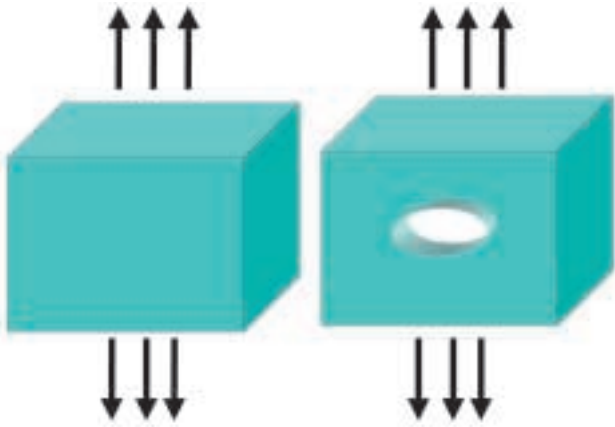


FIG. 5 Diverso comportamento a trazione di due corpi con e senza difetti all'interno

lavoro di questa fase della ricerca aveva lo scopo di chiarire le correlazioni esistenti tra l'efficacia del processo di "autoriparazione" (*healing*) e la composizione del legante; ulteriore scopo era quello di misurare l'interazione tra legante e aggregati sulla base di misure di energia superficiale. Il tutto doveva portare allo sviluppo di metodi di prova per misurare l'efficacia e la velocità di *healing*.

L'importanza delle microfessurazioni può essere spiegata con un semplice esempio.

Se consideriamo due corpi (Fig. 5) sottoposti a trazione, dei quali uno ha un vuoto nel suo centro, quest'ultimo offre una minor resistenza agli sforzi applicati nel senso delle frecce.

Lo stesso vale per il bitume che lega gli inerti: la rottura inizia e si propaga in corrispondenza di una microfessura, ovvero di un *microcracking* (Fig. 6). Una importante scoperta del gruppo di ricerca del Texas è che durante la trazione si ha il passaggio da frattura adesiva a coesiva (Fig. 7).

L'esempio mostrato dovrebbe far capire gli effetti dovuti alle microfessurazioni e l'importanza di un loro recupero attraverso il fenomeno di *healing*.

Fin dall'inizio, sulla base di varie prove sperimentali sul campo, si era dimostrato che la vita utile e "attiva" del bitume poteva essere estesa da 3 a 100 volte se si riusciva ad ottimizzare l'autorecupero (*healing*) del microdanno.

Come passo successivo è stato sviluppato un protocol-

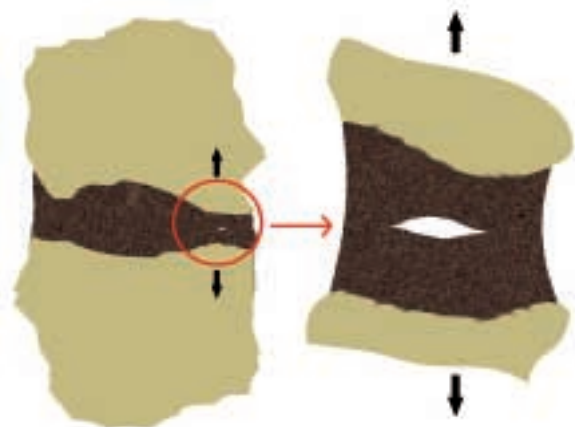


FIG. 6 Schematizzazione del fenomeno di microfessurazione a carico del film di bitume

lo di prove per misurare accuratamente le microfessurazioni nei materiali viscoelastici.

L'energia superficiale è uno dei parametri chiave che influenza le fratture e gli "scollamenti". Il metodo di misura è quindi basato sulla valutazione dell'energia superficiale, sia del bitume che degli aggregati. Con questo sistema si è arrivati anche a valutare l'effetto dell'umidità sui fenomeni sopra citati.

È stato anche sviluppato un modello capace di valutare e prevedere il danno dovuto a fatica nelle pavimentazioni. Un ulteriore metodo di analisi è stato poi messo a punto al fine di predire la resistenza a fatica dei mastici asfaltici; il metodo si basa sull'analisi meccanico-dinamica. ■

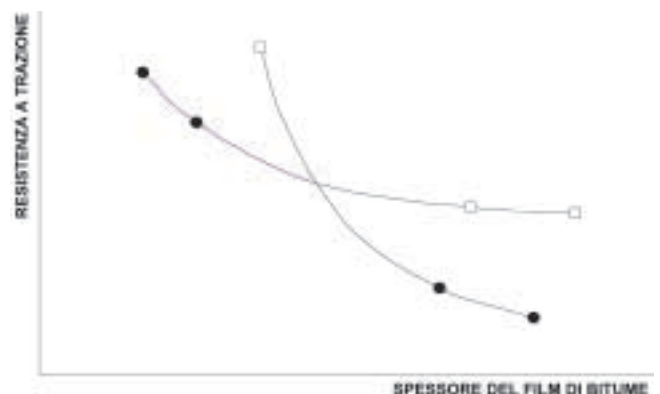


FIG. 7 Passaggio da frattura adesiva a coesiva durante la trazione. I punti rappresentano i dati sperimentali, i quadrati i dati calcolati