

**SITEBSi srl**

# Rassegna del bitume

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

ESTRATTO DAL N° **50/05**

**Gli asfalti naturali come modificanti dei bitumi da distillazione:  
caratterizzazione termoreologica**

**Natural asphalts for the modification of distillation bitumens:  
thermo-rheological characterization**

*Santarelli Maria Laura*

*Università di Roma “La Sapienza”, Dipartimento di Ingegneria Chimica*

*Scarsella Marco*

*Università di Roma “La Sapienza”, Dipartimento di Ingegneria Chimica*

# Gli asfalti naturali come modificanti dei bitumi da distillazione: caratterizzazione termoreologica

## *Natural asphalts for the modification of distillation bitumens: thermo-rheological characterization*

MARIA LAURA SANTARELLI, MARCO SCARSELLA

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

### Riassunto

Il presente articolo propone per intero la ricerca che ha vinto il Premio "Parodi Delfino" avente per tema la *Caratterizzazione dell'asfalto naturale con tecniche moderne e suo apporto alla modifica dei bitumi di distillazione*, come richiesto dal bando internazionale lanciato da SITEB all'inizio del 2003. Sono stati caratterizzati, utilizzando tecniche termiche e reologiche, alcuni fra gli asfalti naturali più comunemente commercializzati al fine di valutarne l'efficacia quali modificanti dei bitumi stradali. Il premio è stato consegnato durante la manifestazione *Asphaltica '04*.

### Summary

*The paper reports the complete research work winning the "Parodi-Delfino" award. It concerns the Characterization of natural asphalt with modern techniques and its contribution to the modification of distillation bitumens, as requested by the international contest launched by SITEB at the beginning of 2003. Several and commonly commercialised natural asphalts were characterized, in order to evaluate their efficiency as road bitumens modifying agents. The award was given during Asphaltica '04.*

### 1. Introduzione

La valorizzazione degli asfalti naturali rappresenta una sfida sempre più attuale in un momento in cui è fortemente sentita la necessità di una utilizzazione razionale dei combustibili fossili, anche attraverso lo sfruttamento di risorse naturali alternative.

Oltre al loro tradizionale uso nei bitumi colati, gli asfalti naturali potrebbero rappresentare un'utile ed economica alternativa ai materiali polimerici e agli altri modificanti di bitumi da distillazione tradizionalmente utilizzati. Lo scopo di tali modifiche è ovviamente quello di migliorare le prestazioni del bitume nel suo uso come legante stradale, in particolare di aumentarne consistenza, viscosità e stabilità, in modo tale da confe-

rire al prodotto una maggiore resistenza alla deformazione e all'ormaiamento.

Gli asfalti naturali sono miscugli di bitume e materiale inorganico; essi sono presenti in modo ubiquitario in tutto il mondo sotto forma di infiltrazioni e giacimenti di varie dimensioni spesso affioranti, come nel caso del "lago" di Trinidad o di alcuni giacimenti nell'Alberta. Affinché gli asfalti naturali risultino sfruttabili a scopo commerciale, devono essere considerate le seguenti caratteristiche:

- ▶ quantità di bitume presente nell'asfalto;
- ▶ qualità del bitume (paraffinico, come nel caso dell'ozocerite o asfaltenico come nel caso della gilsonite);
- ▶ qualità dell'inorganico.

Oltre a tali proprietà, naturalmente, bisognerà tenere conto delle dimensioni del “giacimento” e della sua sfruttabilità.

Rari sono i dati scientifici relativi agli effetti della modifica dei bitumi da distillazione con gli asfalti naturali. Nonostante l'evidente influenza che le caratteristiche chimiche e composizionali degli asfalti naturali avranno sui bitumi, del tutto assenti appaiono in letteratura dati di confronto fra i differenti asfalti naturali attualmente presenti sul mercato.

Scopo del presente lavoro è stato quello di caratterizzare alcuni fra gli asfalti naturali di più larga diffusione commerciale e di valutarne la loro efficacia come modificanti, utilizzando principalmente tecniche termiche e reologiche non ancora applicate in tale ambito.

## 2. Parte Sperimentale

### Materiali

Per la presente ricerca sono stati selezionati tre asfalti naturali, tra quelli attualmente più diffusi in commercio:

- **Gilsonite:** una roccia asphaltica particolarmente pura e ad altissimo contenuto di asfalteni. Estratta dai giacimenti del bacino dello Uintah, nello Utah, la gilsonite è commercializzata sotto forma di polvere fine, allo scopo di renderne più agevole la solubilizzazione nel bitume.
- **Epurè di Selenizza:** una asphaltite ad alto contenuto di bitume di natura prevalentemente asfaltenica, estratto dai ricchi giacimenti di Selenizza (Albania) e commercializzato, come modificante per bitumi stradali, principalmente sotto forma di granuli.
- **Trinidad Lake Asphalt:** si tratta della emulsione semi-solida costituita da bitume, materiale inorganico e acqua, prelevata dal ben noto “lago” di Trinidad e raffinata. Utilizzata fin dal 1870 per le pavimenta-

zioni stradali negli Stati Uniti, l'Epurè di Trinidad (come viene normalmente chiamato il prodotto raffinato e commercializzato) presenta un medio contenuto di bitume naturale prevalentemente asfaltenico. Viene commercializzato, come modificante per bitumi stradali, principalmente sotto forma di granuli.

In Tab. 1 vengono riportate le caratteristiche principali dei tre asfalti naturali utilizzati.

I valori di Penetrazione e di punto di Rammollimento (Palla & Anello, P&A) sono stati determinati secondo le procedure ASTM D5-97 e D36-95, rispettivamente.

Al fine di valutarne l'efficacia come modificanti, gli asfalti naturali sono stati addizionati a un bitume *Straight Run* di classe di penetrazione 80-100, proveniente dall'Iran (Gach Saran).

Gli asfalti naturali vengono normalmente utilizzati come modificanti dei bitumi da distillazione in percentuali comprese tra il 5 e 15%: in questo lavoro è stata utilizzata una percentuale intermedia di bitume naturale, pari al 10% in peso. Tale percentuale, piuttosto elevata se riferita a un uso per pavimentazioni stradali, è risultata necessaria per mettere in luce le proprietà e l'efficacia dei differenti asfalti naturali come modificanti.

L'additivazione degli asfalti naturali è stata eseguita alla minima temperatura (150-180 °C) che assicurasse la completa solubilizzazione del modificante (ridotto, quando necessario, in polvere) nel bitume.

### Tecniche Analitiche

**Analisi reologica dinamica.** Quando un sistema viscoelastico è sottoposto ad una deformazione (*strain*) periodica, di solito sinusoidale, a condizione che il comportamento viscoelastico sia lineare, anche lo sforzo (*stress*) che ne deriva avrà un andamento sinusoidale. L'angolo di sfasamento ( $\delta$ ) fra *stress* e *strain* è, per un materiale viscoelastico, compreso fra 0 e 90 °C:  $\delta$  è

TAB. 1 Caratteristiche degli asfalti naturali studiati

	Contenuto bitume (%) <sub>p</sub>	Contenuto asfalteni (%) <sub>p</sub>	Penetrazione a 25 °C (1/10mm)	P & A (°C)
Gilsonite	> 99	70	0	160-170
Selenizza	85-90	42	0	115
Trinidad	53-55	33-37	1-4	93-98

pari a 0° per un solido elastico e a 90° per un fluido Newtoniano [1-3].

Il rapporto fra *stress* ( $\sigma$ ) e *strain* ( $\gamma$ ) definisce il valore del modulo complesso  $G^*$ . Il modulo complesso è una misura della resistenza totale di un materiale al flusso e quindi della rigidità del sistema in esame [4]. Quest'ultimo può essere suddiviso nelle due componenti  $G'$ , la componente elastica in-fase, e  $G''$ , la componente viscosa fuori-fase:

$$G^* = G' + iG''$$

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2}$$

dove:

$$G' = G^* \cos \delta \text{ e } G'' = G^* \sin \delta$$

Quindi, ogni singola misura, condotta in condizioni isocrone, fornisce informazioni su due quantità distinte, una indice della componente elastica ( $G'$ ) del sistema, l'altra invece dovuta alla risposta fornita dalla parte viscosa ( $G''$ ).

Il valore del rapporto fra modulo viscoso e modulo elastico definisce la tangente dell'angolo di sfasamento ( $\tan\delta$ ) che dà un'indicazione del bilancio fra elasticità e viscosità di un campione e quindi del suo carattere 'gel':

$$\tan\delta = G'' / G'$$

Dividendo il valore del modulo complesso  $G^*$  per la frequenza (in radianti/s) alla quale è condotta la misura, si ottiene il valore della viscosità complessa  $\eta^*$ :

$$\eta^* = G^* / \omega$$

La viscosità complessa comprende, ovviamente, una componente viscosa e una componente elastica.

Le prove reologiche sono state effettuate con un reometro rotazionale, Rheometrics RDA II, operante in deformazione controllata, sia in condizioni isoterme in scansione di frequenza ( $\omega$  compreso tra 1 e 500 rad/s), sia in condizioni isocrone ( $\omega = 50$  rad/s) in scansione di temperatura.

Le prove reologiche sono state eseguite, per i campioni in esame, all'interno del rispettivo campo di viscoelasticità lineare, in modo tale da poter applicare il principio di sovrapposizione tempo-temperatura [5], valido

nel caso di materiali "termoreologicamente semplici". Secondo tale principio, una volta fissata una temperatura di riferimento, i 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*) [6-7].

La *master curve* più frequentemente usata per descrivere il comportamento reologico di campioni bituminosi è quella costruita per una temperatura di riferimento di 20 °C, che riporta la viscosità complessa  $\eta^*$ , il modulo elastico ( $G'$ ) e il modulo viscoso ( $G''$ ) in funzione della frequenza  $\omega$ . L'importanza di una tale rappresentazione risiede nel fatto che essa contiene molte delle informazioni necessarie per predire il comportamento viscoelastico del campione nelle condizioni di utilizzo.

La *master curve* è caratterizzata dalle coordinate cartesiane del punto di *crossover*, che rappresenta il punto in cui  $G' = G''$ . La posizione di tale punto, definito dal valore della frequenza e del modulo di *crossover* ( $\omega_c$ ,  $G_c$ ) misurati ad una data temperatura, varia in funzione del peso molecolare medio degli aggregati presenti nel mezzo ( $M_w \propto 1/\omega_c$ ) e del grado di polidispersione ( $M_w/M_n \propto 1/G_c$ ). Dal modulo di *crossover* è possibile calcolare un indice di polidispersione PI, definito come  $PI = 10^5/G_c$ , direttamente proporzionale al grado di polidispersione del sistema in esame [8-11].

Dalla *master curve* è possibile inoltre ricavare dati di viscosità: il rapporto  $G^*/\omega$ , infatti, definisce la viscosità complessa  $\eta^*$ . Il valore di viscosità zero shear  $\eta_0$ , assimilabile alla viscosità ottenuta in condizioni stazionarie (ad esempio con i normali viscosimetri rotazionali), si ottiene estrapolando il valore della viscosità complessa  $\eta^*$  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  $\eta_0$  [12].

Al fine di valutare il comportamento viscoelastico dei campioni analizzati in un più ampio intervallo di temperature, sono stati, infine, analizzati gli andamenti della viscosità complessa in funzione della temperatura, registrati in condizioni isocrone ad una frequenza pari a 50 rad/sec, tale da mettere in eviden-

za la natura viscoelastica dei campioni analizzati anche a temperature relativamente elevate.

**Analisi Calorimetrica a scansione modulata.** La calorimetria differenziale modulata (MDSC) è una nuova tecnica che permette di avere un numero elevato di informazioni, superando molte delle limitazioni della calorimetria analitica convenzionale. Dato il suo recente sviluppo fino ad ora è stata applicata per studiare i polimeri e le loro trasformazioni. La MDSC si differenzia dalla DSC tradizionale per la sovrapposizione di un'onda sinusoidale alla rampa, normalmente lineare, del riscaldamento [13]. In questo modo il campione viene sottoposto a variazioni differenziali del flusso di calore e l'andamento può essere descritto dall'equazione differenziale:

$$dQ/dt = C_p\beta + f(T,t)$$

dove  $dQ/dt$  è il flusso di calore totale,  $C_p$  è la capacità termica del campione,  $\beta$  è la velocità di riscaldamento. La  $f(T,t)$  è un'equazione (non esplicitata in questo caso), funzione sia della temperatura che del tempo. I due termini descrivono due differenti andamenti che si evidenziano nell'analisi calorimetrica, rispettivamente, con due diverse curve termiche: curva reversibile e curva non reversibile. La curva reversibile (*reversing curve*) è inversamente proporzionale alla capacità termica del campione e gli effetti identificabili su di essa sono tutti di natura termodinamica (transizioni vetrose, fusione, ecc.). La curva non reversibile (*non reversing curve*) invece identifica tutte quelle trasformazioni di natura cinetica (polimerizzazioni, calori di rilassamento, ecc.). La somma di queste due curve costituiscono l'andamento termico tradizionale della DSC (Fig.1).

L'analisi MDSC è stata effettuata con un calorimetro TA Instruments 2920 con cella modulata raffreddata a basse temperature con flusso di azoto. I campioni sono stati analizzati in crogiuoli aperti, con peso compreso tra 7-10 mg, con velocità di riscaldamento di 5 °C/min e modulazione di ampiezza  $\pm 0,5$  °C e periodo 60 sec. I

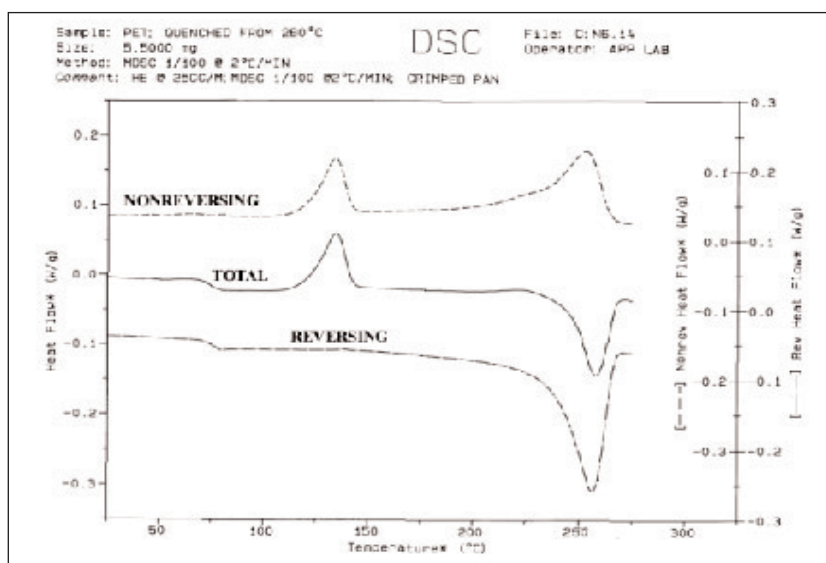


FIG. 1 Esempio di analisi MDSC

campioni sono stati analizzati nell'intervallo di temperatura da -50 °C a +160 °C in atmosfera inerte di azoto.

### 3. Caratterizzazione dei materiali originali

I materiali tal quali sono stati caratterizzati esclusivamente mediante MDSC perchè le loro proprietà non ne permettevano l'applicazione diretta sul reometro. L'analisi calorimetrica è stata spesso utilizzata per identificare le trasformazioni presenti in un bitume [14-16] quali la transizione vetrosa e il rammollimento. Con la MDSC non sono mai stati studiati gli asfalti naturali e poco i bitumi da distillazione [17].

L'analisi MDSC è stata condotta secondo quanto descritto in precedenza e gli andamenti per ciascun campione vengono riportati di seguito.

In Fig. 2 vengono riportate le curve ottenute con la MDSC per il bitume da distillazione Gach Saran (GS).

La curva tratteggiata corrisponde all'andamento del flusso di calore non reversibile, la curva continua all'andamento del flusso di calore totale e la curva a punti e tratti al flusso di calore reversibile.

Per i bitumi risulta molto indicativa la curva reversibile in quanto ben evidenzia sia le transizioni vetrose sia il rammollimento, rispetto alle altre transizioni. In particolare si osserva che gli effetti endotermici presenti

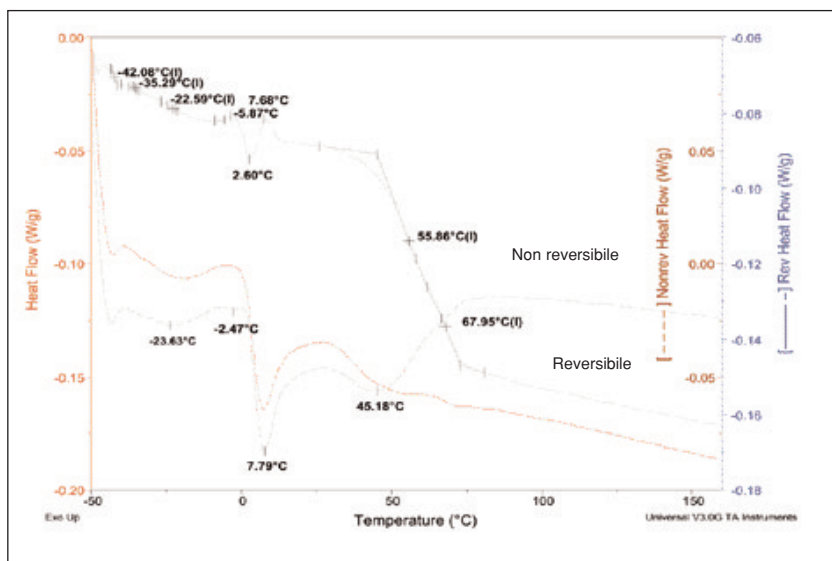


FIG. 2 Analisi MDSC del Gach Saran

nella curva totale (e in quella non reversibile) dovuti alla fusione di paraffine nascondono le reali trasformazioni del bitume, leggibili invece direttamente sulla curva reversibile. Nel caso del bitume Gach Saran, possiamo suddividere l'andamento reversibile in tre sezioni:

- ▶ -50 °C ÷ 0 °C (zona a freddo)
- ▶ 0 °C ÷ +20 °C (zona intorno a 0 °C)
- ▶ +20 °C ÷ +160 °C (zona a caldo).

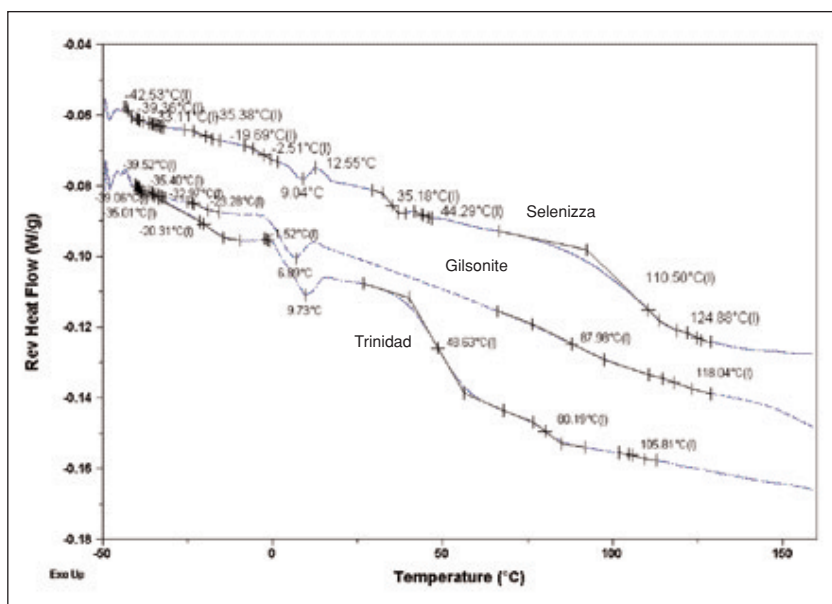


FIG. 3 Confronto tra le curve reversibili degli asfalti naturali

Nella sezione a freddo (-50 °C ÷ 0 °C), si osserva la più evidente novità rispetto all'andamento tradizionale DSC. Infatti si ha una serie di transizioni vetrose nell'intervallo di temperatura che individuano la presenza nel bitume di differenti specie amorfe. Con la DSC tradizionale (curva totale) si valuta che l'unica transizione vetrosa avvenga a -35,5 °C, mentre con la MDSC si osservano transizioni sia a valori più bassi di temperatura (-42,0 °C) che a valori più elevati (-22,6 °C).

Nel secondo intervallo di temperatura (0 °C ÷ +20 °C) si osservano gli effetti endotermici delle fusioni delle paraffine [18]. In questo intervallo si osserva che l'effetto maggiore (7,8 °C) è evidente nella curva non reversibile (curva tratteggiata). Poiché

l'effetto endotermico non è sulla curva reversibile, non è possibile attribuirlo alla fusione di una fase cristallina, ma al rammollimento di una fase semicristallina, che libera energia in modo non reversibile.

Nel terzo intervallo di temperatura (+20 °C ÷ +160 °C) si osserva l'effetto più significativo del bitume, mostrato dalla curva reversibile, e cioè il rammollimento del bitume. Anche in questo caso si osserva un andamento

differente rispetto alla DSC tradizionale in quanto il rammollimento complessivo può essere suddiviso in due distinte fasi (55,8 °C e 67,8 °C). Questo andamento è dovuto alla presenza di diverse strutture chimiche nel bitume con differente peso molecolare. Si può, allora, attribuire il primo rammollimento a fasi più prettamente malteniche mentre il secondo a più fasi asfalteniche.

#### Analisi degli asfalti naturali

L'analisi MDSC degli asfalti naturali si riferisce esclusivamente alla fase organica in essi contenuta e, per confronto degli andamenti, si riportano le sole curve reversibili (Fig. 3).

Si osserva che le curve si differenziano da quella del bitume Gach Saran soprattutto nella parte da 20° a 160 °C.



Infatti, anche per gli asfalti naturali si osserva una serie di differenti transizioni alle basse temperature e la presenza di paraffine (fusione intorno a 7°-10 °C). Nel caso particolare, la Gilsonite e il Trinidad presentano un effetto endotermico molto più deciso sia del Gach Saran che del Selenizza. Si può affermare che in questo caso le paraffine hanno un carattere più cristallino che negli altri bitumi.

La maggiore differenziazione comincia oltre i 20 °C. Infatti, nel Selenizza si osservano due transizioni a 35,2 °C e 44,3 °C che non sono presenti negli altri campioni. Il rammollimento più evidente comincia a temperature più elevate e, anche in questo caso, si osservano due distinti effetti: 110,5 °C e 124,9 °C. Per la Gilsonite si osservano delle deboli transizioni a 87,9 °C e 118 °C, mentre il forte rammollimento comincia a 150 °C per concludersi oltre le temperature esplorate dall'analisi. Questo andamento è probabilmente dovuto alla presenza dell'elevata percentuale di asfalti (70%) e dalla scarsa quantità della fase maltenica. L'andamento calorimetrico è ulteriormente differente rispetto agli altri campioni in quanto si osserva una forte pendenza della curva. Poiché la curva reversibile è inversamente proporzionale alla capacità termica, questo particolare comportamento è caratteristico di una lenta, ma costante, trasformazione da solido (o liquido altamente viscoso) a liquido.

Il Trinidad presenta invece l'andamento più vicino a quello del bitume da distillazione. Infatti è possibile osservare il rammollimento della fase maltenica a 48,6 °C seguita dal rammollimento della fase asfaltenica a 80,2 °C e da una piccola transizione a 105,8 °C di una fase a peso molecolare ancora più elevata, ma sicuramente presente in quantità trascurabile.

Dalle curve possiamo dunque stabilire che tra i tre asfalti naturali, quello che si avvicina di più al comportamento di un bitume da distillazione è il Trinidad,

seguito dal Selenizza e poi dalla Gilsonite. Questo andamento può anche essere correlato al contenuto di asfalti di ciascun campione (vedi Tab.1).

## 4. Risultati e discussione

### Analisi reologica

In Tab. 2 sono riportati i valori di penetrazione, punto di rammollimento e percentuale di asfalti per il bitume originale e per i prodotti modificati con il 10% in peso dei tre asfalti naturali selezionati.

Come ci si aspetta, la modificazione provoca, in tutti i casi, un aumento del punto di rammollimento e una diminuzione della penetrazione, la cui entità appare in linea con le caratteristiche dell'asfalto naturale utilizzato come modificante. In particolare è da notare una evidente correlazione tra la percentuale di asfalti presente nei prodotti modificati e il loro valore di punto di rammollimento, riportata in Fig. 4.

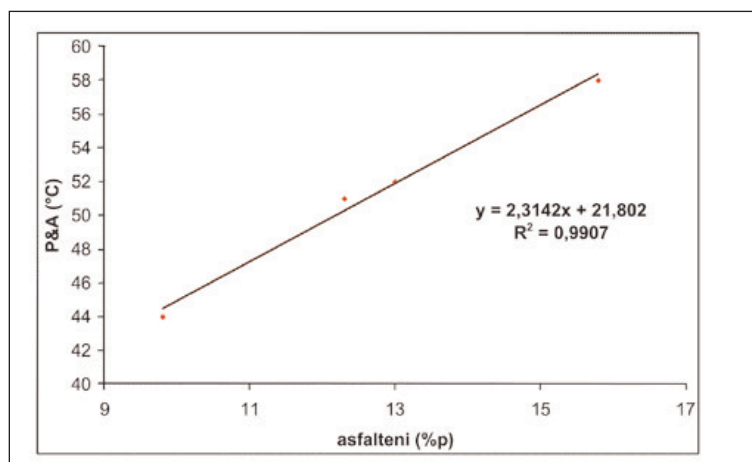


FIG. 4 Correlazione tra contenuto di asfalti e valore del punto di rammollimento

TAB. 2 Penetrazione, punto di rammollimento e percentuale di asfalti per il bitume originale e per i prodotti modificati

	Penetrazione a 25 °C (1/10 mm)	P & A (°C)	Contenuto asfalti (%) <sub>p</sub>
Gach Saran originale	96	44	9,8
+ 10%p Gilsonite	38	51	15,8
+ 10%p Selenizza	67	52	13,0
+10%p Trinidad	78	58	12,3

Tale correlazione indica che, nel caso dei campioni analizzati, il comportamento alle medio-alte temperature, di cui il punto di rammollimento rappresenta il limite inferiore, è indifferente dalla qualità del modificante e dipende esclusivamente dal suo contenuto in asfaltini. Si tratta, cioè, esclusivamente di un effetto di "diluizione" (nel caso in oggetto, aumentando la percentuale di asfaltini, si dovrebbe, ovviamente, parlare di "concentrazione"), del tutto analogo a quello riscontrabile quando un bitume viene trattato con quantità differenti del medesimo fluossante. Una chiara conferma è data, in tal senso, dalla analisi del comportamento reologico alle medio-alte temperature (50 ÷ 160 °C). In Fig. 5 è riportato l'andamento, in scala semilogaritmica, della viscosità complessa in funzione della temperatura per il bitume originale e modificato con i tre differenti asfalti naturali.

La modificazione del bitume con asfalto naturale provoca, in tutti i casi, un innalzamento della curva della viscosità complessa nell'intervallo di temperature analizzato, la cui forma e la pendenza restano, comunque, le medesime.

Infatti, le curve sono parallele le une alle altre e l'effetto è quello, tipico, degli additivi compatibili con il bitume; questi non influenzano la sua struttura colloidale, lasciando inalterata l'interazione tra gli aggregati asfaltenici al suo interno, ma provocano, sostanzialmente, un effetto "solvente". Viene quindi confermato quanto osservato in precedenza: nonostante la percentuale di asfaltini aumenti in modo vistoso (tra il 25% e il 60%) come conseguenza della modificazione del bitume con il 10% di asfalto naturale, alle medio-alte temperature non si riscontra una reale influenza della qualità del modificante. Si avrà, sostanzialmente, un aumento della viscosità del bitume tanto maggiore quanto maggiore è il contenuto di asfaltini del modificante,

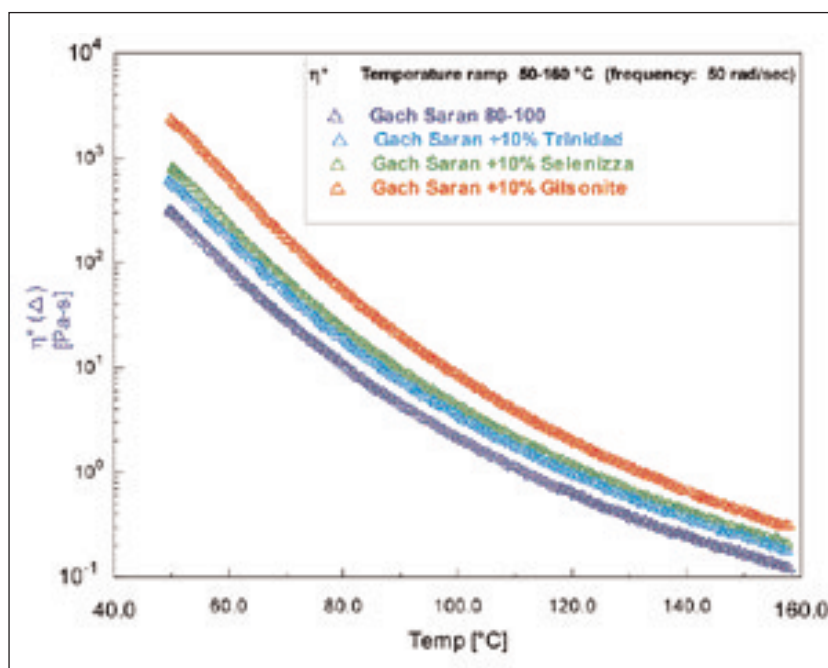


FIG. 5 Andamento della viscosità complessa  $\eta^*$  in funzione della temperatura per il bitume Gach Saran originale e per i prodotti modificati

lasciandone comunque del tutto inalterata la suscettibilità termica.

L'effetto della modificazione sulle proprietà reologiche e prestazionali appare più complesso e differenziato alle temperature medio-basse (-10 ÷ 60 °C). In Tab. 3 sono riportati i parametri reologici ricavati dalle master curve costruite alle temperature di riferimento di 20 °C e 60 °C per il bitume originale e i campioni modificati.

TAB. 3 Parametri reologici dei campioni analizzati

T= 20 °C	$\eta_0$ (Pa·s)	$\omega_c$ (rad/s)	$G_c$ (Pa)	P.I. (Pa <sup>-1</sup> )
Gach Saran 80-100	8,75 10 <sup>5</sup>	360,67	1,62 10 <sup>7</sup>	0,0062
+10% Trinidad	4,73 10 <sup>6</sup>	202,65	4,44 10 <sup>7</sup>	0,0022
+10% Selenizza	6,43 10 <sup>6</sup>	150,62	2,78 10 <sup>7</sup>	0,0036
+10% Gilsonite	2,43 10 <sup>6</sup>	243,02	1,84 10 <sup>7</sup>	0,0054
T= 60 °C	$\eta_0$ (Pa·s)	$\omega_c$ (rad/s)	$G_c$ (Pa)	P.I. (Pa <sup>-1</sup> )
Gach Saran 80-100	52,75	7,68 10 <sup>7</sup>	1,47 10 <sup>8</sup>	6,8 10 <sup>-4</sup>
+10% Trinidad	304,38	3,16 10 <sup>7</sup>	2,88 10 <sup>8</sup>	3,5 10 <sup>-4</sup>
+10% Selenizza	309,60	2,25 10 <sup>7</sup>	2,85 10 <sup>8</sup>	3,5 10 <sup>-4</sup>
+10% Gilsonite	547,00	3,34, 10 <sup>6</sup>	5,85 10 <sup>7</sup>	0,0018



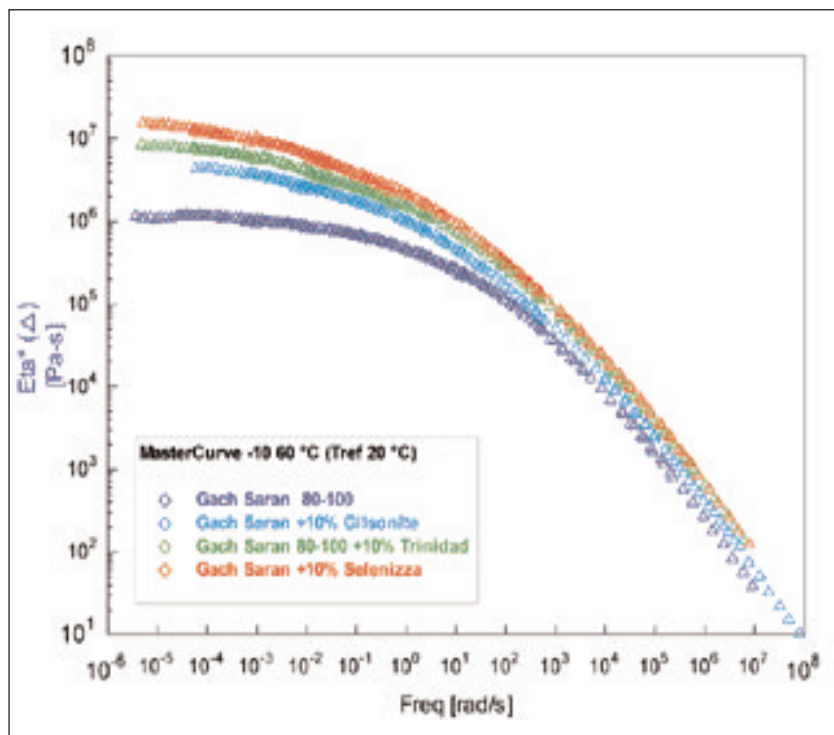


FIG. 6 Andamento della viscosità complessa in funzione della frequenza per il bitume Gach Saran originale e modificato (*master curve*; intervallo di temperatura: -10 ÷ 60 °C;  $T_{\text{riferimento}}$ : 20 °C)

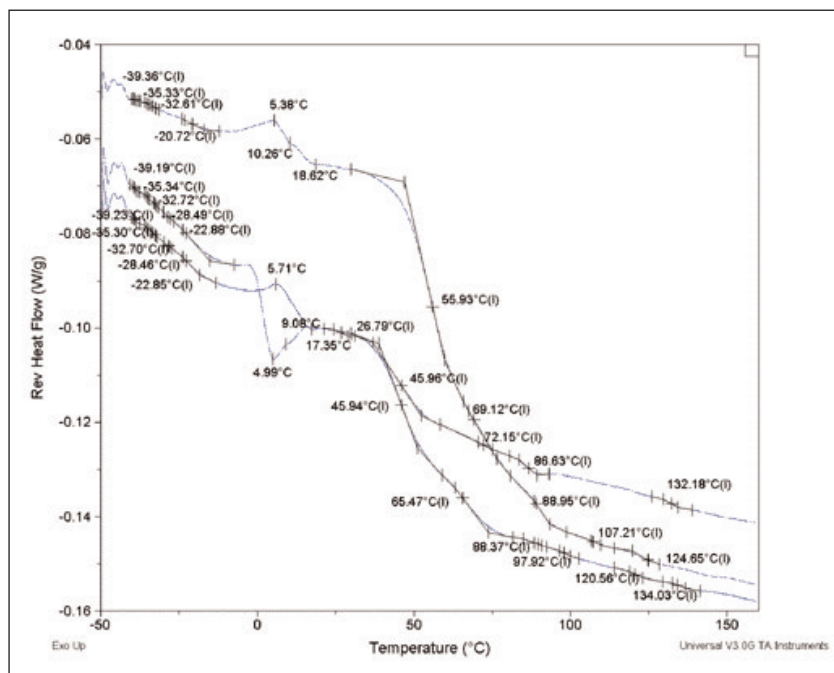


FIG. 7 Andamento delle curve reversibili delle miscele con gli asfalti naturali

Per i medesimi campioni, in Fig. 6 sono riportati, a titolo esemplificativo, gli andamenti in scala semilogaritmica della viscosità complessa in funzione della frequenza. L'analisi dei parametri reologici relativi alle temperature medio-basse evidenzia che il comportamento per i campioni modificati differisce se si considerano i valori determinati a 20 °C e a 60 °C. Considerando, ad esempio, i dati di viscosità zero-shear  $\eta_0$  si nota che mentre i valori riscontrati a 60 °C sono in linea con quanto determinato alle temperature medio-alte, a 20 °C si ha una inversione e la viscosità zero shear (che in tutti i casi risulta più alta per i bitumi modificati che per il bitume originale) risulta più alta per la modificazione con gli asfalti naturali più poveri di bitume e di asfalti (Selenizza e Trinidad) che per quella con la Gilsonite. Alle basse temperature, quindi, il comportamento viscoso e la duttilità dei campioni modificati (ben rappresentato dalla viscosità zero-shear) risente principalmente della qualità dell'asfalto naturale, sia nella sua componente bituminosa, sia nella sua componente inorganica, che potrà esercitare una funzione di filler determinante sulle prestazioni del prodotto.

#### Analisi MDSC

In Fig. 7 vengono riportati gli andamenti delle curve reversibili delle miscele ottenute dal bitume GS e il 10% di ciascun asfalto naturale studiato.

Se gli andamenti a freddo non risultano particolarmente influenzati dall'addizione degli asfalti naturali, il comportamento a caldo del bitume da distillazione risulta modificato. Infatti osservando l'andamento a caldo della miscela con la Gilsonite si rileva un forte rammollimento a 55,9 °C seguito da ulteriori rammollimenti a 69,1 °C, 88,9 °C, 107,2 °C e 124,6 °C.

Questo comportamento può essere inter-

pretato con la scarsa influenza della gilsonite sul rammollimento del GS. Infatti, continuano ad essere distinguibili gli effetti del rammollimento delle fasi malteniche e asfalteniche del bitume rispetto a quelli della Gilsonite, che avvengono a più elevata temperatura.

La miscela con il Trinidad presenta un andamento molto vicino a quello del bitume GS, ma il rammollimento della fase maltenica (45,9 °C) comincia prima rispetto al GS tal quale.

Questo effetto è dovuto alla fase maltenica del Trinidad. Il rammollimento a 65,5 °C è più attribuibile alla fase maltenica del GS, che probabilmente è costituita da strutture molecolari più grandi rispetto a quella del Trinidad. Il rammollimento delle fasi asfalteniche dei due componenti della miscela coincidono a 88,7 °C.

Le ulteriori transizioni sono riferibili al Trinidad.

L'additivazione del Selenizza risulta sicuramente quella che varia maggiormente l'andamento del bitume GS. Infatti si osserva che la miscela rammollisce prima (45,9 °C) rispetto al valore del GS.

Anche in questo caso il rammollimento della fase maltenica subisce l'influenza della fase maltenica del Selenizza come nel caso del Trinidad. L'effetto a 72,1 °C è riferibile alla fase maltenica del GS, mentre le fasi asfalteniche rimangono più distinte (quella del GS a 86,6 °C, mentre quella del Selenizza a 112,9 °C e 132,2 °C).

L'additivazione del Trinidad e del Selenizza influenza notevolmente il comportamento del bitume da distillazione, soprattutto nella fase di rammollimento, in quanto la presenza di fasi differenti malteniche abbassa la temperatura di rammollimento della miscela finale rispetto al bitume di partenza. Questo effetto è dovuto alla presenza di strutture molecolari a più basso peso molecolare, che rammolliscono a più basse temperature.

re. Non si osservano invece variazioni rispetto al comportamento delle fasi asfalteniche, che tendono a comportarsi indipendentemente l'una dall'altra. In conclusione, l'additivazione di questi asfalti naturali determina un effetto di diluizione sul bitume di partenza.

L'effetto di diluizione non si osserva nella miscela con la Gilsonite che anziché abbassare l'intervallo di rammollimento del bitume naturale, lo estende a più alte temperature.

## 5. Conclusioni

L'additivazione a bitumi di distillazione con asfalti naturali risulta condizionata dalla composizione di questi ultimi. In particolare, la natura asfaltenica condiziona fortemente le prestazioni finali del prodotto additivato. Infatti, dalle analisi è evidente che, se alle basse temperature il comportamento dell'additivo è esclusivamente da considerarsi come filler (senza interagire con la struttura del bitume), alle alte temperature il comportamento della miscela risulta influenzato dalla natura dell'additivo.

Infatti, a parità di quantità di additivo aggiunta, le miscele aumentano la propria resistenza a caldo in funzione della concentrazione degli asfalti dell'asfalto naturale.

In questo caso, le due tecniche analitiche si dimostrano particolarmente adatte per lo studio degli asfalti naturali, mettendo in evidenza il miglior comportamento termo-reologico della Gilsonite (innalzamento dell'intervallo di rammollimento) rispetto agli altri due asfalti naturali; considerando questi ultimi, il contributo del Selenizza è superiore a quello del Trinidad.

## Bibliografia

- [1] Macosko C. W., Rheology: Principles, measurements and applications, VCH Publishers, Inc.; New York; 1994
- [2] Larson R.G., The structure and rheology of complex fluids, Oxford University Press; New York; 1999
- [3] Barnes H.A., Hutton J.F., Walters K., An introduction to rheology, Elsevier science B.V.; Amsterdam; 1989
- [4] Bonnot, J., Interpretation of complex modulus tests, in: First European Workshop on the Rheology of Bituminous Binders, organised by Eurobitume, Brussels, April 5<sup>th</sup> to 7<sup>th</sup> 1995
- [5] Boltzmann L., Ann. Phys.Chem., 7, 624 (1876)
- [6] Jongepier R., Kuiliman B., Proc., Assoc. Asphalt Paving Technol., 38, 98 (1969)
- [7] Jongepier R., Kuiliman B., Rheol. Acta, 9, 102 (1970)
- [8] Franck A.J.P., Colloid. Polym. Sci., 258(1), 88 (1980)
- [9] Franck A.J.P., Meissner J., J. Rheol. Acta, 23(2), 117 (1984)
- [10] Franck A.J.P., J. Rheology, 1(2), 84 (1991)
- [11] Steeman P.A.M., Rheol. Acta, 37, 583 (1998)
- [12] Cox W.P., Merz E.H., J. Polym. Sci., 28, 619 (1958)
- [13] Riga, A.T.; Judovits, L., Eds. Materials Characterization by Dynamic and Modulated Thermal Analytical Techniques, ASTM STP 1402; ASTM: Baltimore, MD, 2001
- [14] P. M. Claudy, J. M. Létoffé, D. Martin and J. P. Planche, Thermochimica Acta 324, 1-2, 203-213, (1998)
- [15] C. Giavarini, F. Pochetti, Rivista dei Combustibili 25, 6, 256 (1971)
- [16] C. Giavarini, F. Pochetti, Journal of Thermal Analysis, 5, 83, (1973)
- [17] J.F. Masson, G.M. Polomark, P. Collins, Energy & Fuels, 16, 470-476 (2002)
- [18] D. Lesueur, J.P. Planche, P. Dumas, Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées, 229, 3-11, (2000)

