



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Dipartimento di Ingegneria Civile, Edile e dell'Architettura

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Civile e Ambientale

**LA CHIMICA DEL PROCESSO DI INVECCHIAMENTO E
RIGENERAZIONE DEL BITUME**

**AGING AND REGENERATION OF THE BITUMEN FROM A CHEMICAL
POINT OF VIEW**

Relatore: Chiar.mo

Prof. Ing. Bocci Maurizio

Tesi di Laurea di:

Leonardo Crocioni

A.A. 2019/2020

Sommario

Ringraziamenti.....	3
Introduzione	4
1 Definizione e storia del bitume	5
2 Origine e Produzione del bitume	5
3 Chimica del bitume.....	7
3.1 Analisi elementale	7
3.2 Analisi chimico-strutturale	8
3.2.1 Metodi di frazionamento	8
3.2.2 Metodi attuali per il frazionamento SARA	9
3.3 Sistema colloidale.....	12
3.3.1 Modelli SOL e GEL.....	14
3.4 “Bee structures”	16
4 Invecchiamento del bitume.....	16
4.1 Introduzione al tema	16
4.2 Meccanismi di invecchiamento	17
4.2.1 Indurimento fisico	18
4.2.2 Evaporazione di componenti volatili	18
4.2.3 Ossidazione.....	19
4.2.4 Influenza delle radiazioni UV.....	21
4.3 Considerazioni chimico-strutturali	21
4.4 Simulazione dell’invecchiamento del bitume in laboratorio	26
4.4.1 TFOT E RTFOT	26
4.4.2 PAV	27
4.4.3 Test UV	28
4.5 Metodi di valutazione dell’invecchiamento in laboratorio: risultati generali.....	29
4.5.1 Valutazione reologica	31
4.5.2 TLC_FID.....	33
4.5.3 GPC	34
4.5.4 FTIR.....	36
4.5.5 Analisi AFM.....	44
4.6 Cenno sui bitumi modificati	47
5. Additivi rigeneranti.....	48
5.1 Premessa	48
5.2 Generalità sugli additivi rigeneranti	49
5.3 Distinzione tra Flussanti e Rigeneranti.....	50
5.3.1 Flussanti.....	50

5.3.2 Rigeneranti	50
5.4 Evoluzione della ricerca di una differenziazione tra i due meccanismi.....	50
5.5 Distinzione tra rigeneranti bio e di derivazione fossile	52
5.6 Dove si spinge la ricerca oggi.....	53
6. Rigenerazione del bitume	58
6.1 Chimica della rigenerazione	59
6.1.1 Meccanismo di agglomerazione degli asfalteni	59
6.1.2 Meccanismo di de-agglomerazione degli asfalteni ossidati.....	60
6.1.3 Analisi delle interazioni non covalenti tramite RDG.....	65
6.1.4 Evoluzione delle percentuali delle frazioni SARA	65
6.1.5 Valutazione dei cambiamenti sulla distribuzione dimensionale delle molecole di legante	69
6.1.6 Valutazione dei gruppi funzionali carbonile e solfossido in conseguenza a rigenerazione del legante.....	71
6.1.7 Strutture a forma d'ape.....	77
6.2 Cenni di reologia della rigenerazione.....	80
6.2.1 Valutazioni sull'andamento della viscosità del legante rigenerato.....	80
6.2.2 Evoluzione del modulo complesso in funzione di invecchiamento e rigenerazione.....	81
6.3 Invecchiamento di un bitume rigenerato.....	83
6.3.1 Cenni sulle proprietà reologiche	83
6.3.2 Cambiamenti dal punto di vista chimico	84
Riferimenti.....	91

Ringraziamenti

Non credo sia sufficiente ed efficace ringraziare in poche righe chi, anche se indirettamente, ha condiviso questo percorso di studi con me; molto spesso non si trovano le parole, o quelle che si trovano risultano inefficaci e poco rappresentative nel descrivere quello che si è vissuto.

Un particolare ringraziamento va a mio padre, mia madre e mia sorella, che mi hanno sostenuto più da vicino in questo percorso di studi sia dal punto di vista umano che economico con sacrifici non trascurabili, permettendomi di arrivare fin qui. Ringrazio inoltre le nonne, gli zii, le zie, tutte le cugine e le nipoti, che mi hanno sempre dimostrato vicinanza e conforto anche nei periodi più duri e impegnativi dal punto di vista universitario.

Inoltre, non potrei non dedicare qualche riga ai miei amici dell’N-K, che ormai considero come seconda famiglia: tanti ne eravamo e tanti siamo rimasti. Ringrazio gli amici perché riescono a sdrammatizzare quando le cose si complicano, perché mi insegnano molto anche non volendo, dalla dedizione in ambito lavorativo a valori morali che reputo molto importanti come amicizia, fiducia.

Per quanto riguarda il lavoro di tesi, un grazie va ai Professori Maurizio Bocci ed Edoardo Bocci che mi hanno permesso di intraprendere un lavoro di ricerca di cui vado fiero. Inoltre, un ringraziamento speciale per quanto riguarda lo studio che c’è stato dietro al lavoro di tesi va a Emiliano, che mi ha supportato e sopportato in questi mesi.

Introduzione

In questo studio viene trattato il bitume, sia da un punto di vista di analisi di materia, sia in relazione a quelli che sono i più frequenti fenomeni associati ad un suo utilizzo in campo stradale: invecchiamento e rigenerazione. La trattazione è inizialmente incentrata sulla definizione di bitume da un punto di vista chimico-strutturale, attraverso la classificazione dei suoi composti portata avanti con le più avanzate metodologie di laboratorio conosciute ad oggi. Successivamente viene trattato l'invecchiamento del bitume, focalizzando anche qui l'attenzione sull'aspetto chimico del fenomeno; il bitume può invecchiarsi in vari modi, ognuno dei quali comporta particolari modifiche alla struttura e alle prestazioni del bitume stesso. Nonostante tutto ad oggi il bitume ad uso stradale risulta il materiale maggiormente avviato a riciclo grazie alla presenza di additivi rigeneranti, che consentono di migliorare le caratteristiche prestazionali di un legante bituminoso invecchiato. Gli additivi utilizzati ad oggi possono essere di vario tipo, e quindi agire sul bitume invecchiato in maniere molto diverse. I diversi effetti che vengono portati da un additivo rigenerante in un bitume invecchiato, sebbene possano sembrare molto simili da un punto di vista macroscopico, presentano grandissima varietà, apprezzabile molto spesso studiando il processo a livello molecolare.

Essendo fondamentale l'utilizzo del bitume in campo stradale, diventa importante avere piena conoscenza del materiale e dei suoi cambiamenti quando sottoposto a determinati processi. A questo proposito la seguente trattazione vuole andare a scrutare le caratteristiche prettamente chimiche del bitume, del suo invecchiamento e della sua rigenerazione.

1 Definizione e storia del bitume

Con il termine “bitume”, secondo la denominazione corrente europea (EN 12597) si intende un *“materiale praticamente non volatile, adesivo e impermeabile derivato da petrolio greggio o presente in asfalto naturale, il quale è completamente o quasi completamente solubile in toluene e molto viscoso o pseudo-solido a temperatura ambiente”*.¹

Abbiamo conferme riguardo al fatto che il bitume veniva usato anche 180.000 anni fa, in particolar modo per migliorare la maneggevolezza di strumenti di varia natura che avessero maniglie attaccando su di esse supporti tessuti. In primo luogo, venivano anticamente sfruttate le sue proprietà adesive e impermeabilizzanti.²

Addirittura nella Bibbia troviamo passi che suggeriscono un uso di questo materiale, tra i quali si possono citare l'impermeabile arca di Noè, o la culla di Mosè.

Sono riportati anche usi medici del bitume; esso veniva usato, a quanto pare, come rimedio per varie malattie (lebbra, gotta, eczema, asma), come disinfettante o insetticida. Ancora, uno studio storico mostra come il bitume sia compreso tra i materiali che venivano usati in Egitto per la tecnica dell'imbalsamazione.

Nonostante tutto, la prima volta in cui il bitume fu usato come materiale per la costruzione di strade risale all'epoca di Nabopolassar, re di Babilonia (625-604 a.C.).

Tuttavia il bitume scomparve dal quadro storico fino ai primi anni del diciannovesimo secolo, quando cominciarono ad emergere sviluppi riguardanti moderne applicazioni di questo materiale. Dapprima veniva usato principalmente il bitume reperibile in natura, il quale dopo i primi anni del '900 venne sostituito dal bitume ricavato artificialmente con l'avvento della distillazione frazionata. Tale processo infatti permise di ricavare bitume da petrolio greggio.

Oggi parliamo di conglomerato bituminoso, generalmente prodotto scaldando circa 5% in peso di bitume ad una temperatura compresa tra i 140 e 170°C e mescolandolo la restante parte (circa 95%) di aggregati. Il processo di cui parliamo è il processo a caldo ed è quello usato più frequentemente per la realizzazione di pavimentazioni.

Dovendo resistere al clima e al traffico, sono cruciali le proprietà del materiale in gioco, tra le quali le più importanti da garantire sono di tipo reologico (rigidezza e resistenza).

Lo studio fatto in seguito propone un approfondimento di quello che è il bitume, attraverso un'analisi di quella che è la microstruttura e in particolar modo di quelle che sono le caratteristiche chimiche, importanti per conoscere e derivare il comportamento macrostrutturale del materiale.

2 Origine e Produzione del bitume

Il bitume oggi è essenzialmente ricavato dalla distillazione frazionata del petrolio greggio. Il processo è di tipo fisico in cui sostanzialmente si separano le varie fasi di una miscela, per effetto delle diverse temperature di ebollizione e condensazione delle sostanze componenti.

Un tipico processo di distillazione frazionata prevede una prima fase in cui vengono separate le componenti più leggere, sottoponendo il greggio ad una temperatura di circa 350°C e all'effetto della pressione atmosferica. Attraverso questo primo step vengono separate sostanze come nafta e kerosene.

Il residuo di questa prima fase viene sottoposto ad una temperatura maggiore, che si aggira all'incirca intorno ai 350-425°C, in condizioni di pressione controllata che può andare da 1 a

10kPa. Il bitume è quindi il residuo di questo secondo processo. Tale bitume è detto: bitume primario.

Il residuo della seconda fase di distillazione può essere a sua volta sottoposto ad un altro processo chiamato visbreaking. Esso è attualmente molto utilizzato per la produzione di una grande percentuale del bitume.

Il visbreaking è un processo di decomposizione termica, a temperature tra circa 430 e 485 °C, dei residui viscosi provenienti dalla distillazione diretta a pressione atmosferica o sotto vuoto. Uno degli obiettivi originali del processo è di ridurre la viscosità dei residui decomponendo o sottoponendo a cracking le molecole più grandi per trasformarle in molecole più piccole.³

Oggi il visbreaking permette alla raffineria di ridurre la quantità di olio combustibile prodotto, in quanto permette una sua parziale conversione a prodotti più leggeri come gasoli, nafta e gas. È un processo che viene attuato molto frequentemente dalle raffinerie per ottimizzare quelli che sono i ricavi di sostanze leggere che, essendo presenti sul mercato ad un prezzo maggiore, portano anche ad un maggior guadagno economico, a scapito della qualità del bitume che si va ad ottenere, che risulta essere più rigido, fragile e suscettibile all'invecchiamento

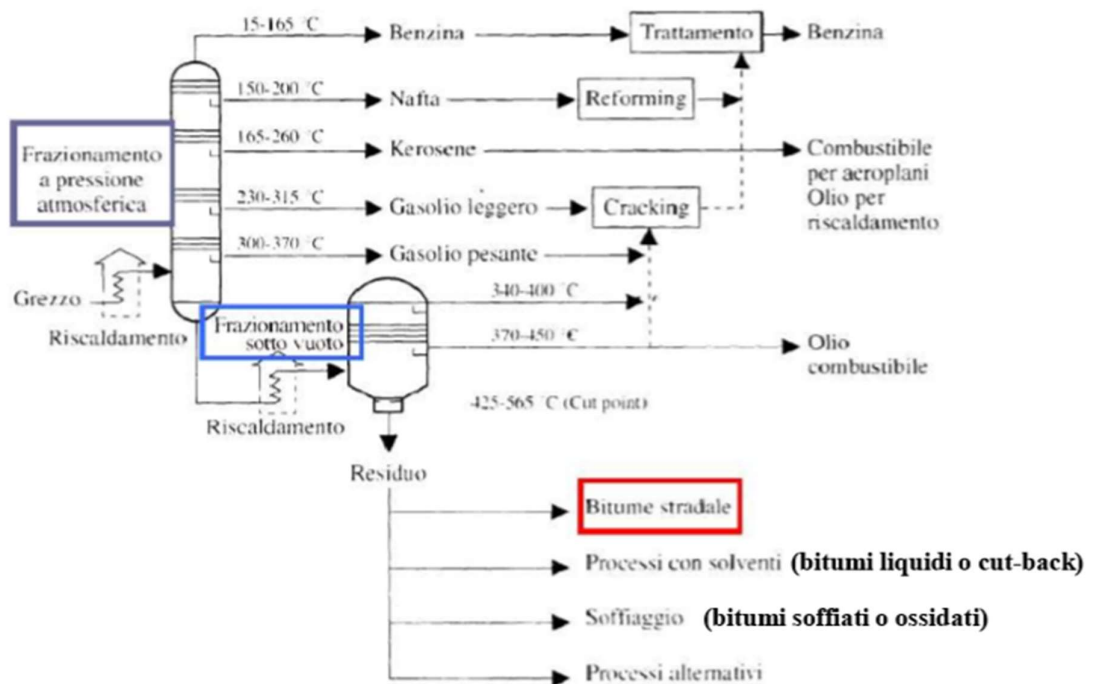


Fig.1. Distillazione frazionata del bitume.

Le qualità e le quantità di bitume che possono essere ottenute, a parità di processo, da diversi tipi di greggio possono essere molto diverse. A sostegno di questa tesi possiamo visualizzare in Fig.2 quelle che possono essere le percentuali dei diversi materiali ricavate da diversi tipi di greggio di partenza; si mettono a confronto 3 tra i tipi di greggio più celebri: venezuelano, arabo e nigeriano.

Si sottolinea come la maggiore quantità di bitume prodotta non implichi una maggiore qualità.

	Venezuelano	Arabo	Nigeriano
Benzina	3%	21%	33%
Gasolio	7%	10%	16%
Cherosene	6%	14%	20%
Gas	26%	28%	30%
Bitume	58%	27%	1%

Fig.2. Confronto tra materie prime venezuelana, araba, nigeriana.

3 Chimica del bitume

3.1 Analisi elementale

La composizione elementare di un bitume dipende in maniera molto stretta da quello che è il greggio di partenza, dall'età e dalla profondità da cui è stato estratto.

Lo studio della composizione chimica del bitume è assai complesso. Tale complessità è data dal fatto che nel bitume sono effettivamente racchiusi molti elementi chimici.

Sebbene il bitume sia formato principalmente da *carbonio* (80-88% in peso) e *idrogeno* (8-12% in peso) che danno insieme un contenuto idrocarburico di circa il 90%, sono generalmente presenti anche *eteroatomi*, come zolfo (0-9% in peso), azoto (0-2% in peso) e ossigeno (0-2% in peso) e tracce di *metalli pesanti* come il vanadio (fino a 2000 ppm) e nichel (fino a 200 ppm).

Origin		AAA-1	AAB-1	AAC-1	AAD-1	AAF-1	AAG-1	AAK-1	AAM-1
		Canada	USA	Canada	USA	USA	USA	Venezuela	USA
C	wt.%	83.9	82.3	86.5	81.6	84.5	85.6	83.7	86.8
H	wt.%	10.0	10.6	11.3	10.8	10.4	10.5	10.2	11.2
H+C	wt.%	93.9	92.9	97.8	92.4	94.9	96.1	93.9	98.0
H/C	Molar	1.43	1.55	1.57	1.59	1.48	1.47	1.46	1.55
O	wt.%	0.6	0.8	0.9	0.9	1.1	1.1	0.8	0.5
N	wt.%	0.5	0.5	0.7	0.8	0.6	1.1	0.7	0.6
S	wt.%	5.5	4.7	1.9	6.9	3.4	1.3	6.4	1.2
V	ppm	174	220	146	310	87	37	1480	58
Ni	ppm	86	56	63	145	35	95	142	36
Mn	g/mol	790	840	870	700	840	710	860	1300

Fig.3. Analisi elementale (Mortazavi e collaboratori, 1993).⁴

Per quanto riguarda gli idrocarburi (C+H) essi vengono raggruppati in base ai tipi di legame che si instaurano tra gli atomi di carbonio:

- idrocarburi saturi: qualora tra gli atomi di carbonio siano presenti solo legami semplici.
- idrocarburi insaturi: laddove sono presenti legami doppi o tripli.

In corrispondenza delle valenze insature possono riscontrarsi presenze di eteroatomi (N, S, O) che, combinandosi con il carbonio, determinano uno squilibrio di forze elettrochimiche che conferisce polarità alla molecola.

Gli eteroatomi quindi, nonostante siano presenti in piccole percentuali in un bitume, hanno la facoltà di rendere più attive le molecole insature, influenzando profondamente le proprietà reologiche del bitume stesso; in particolare permettono di cogliere più profondamente quella che è la natura viscoplastica e termoplastica di un bitume.

3.2 Analisi chimico-strutturale

Soffermarsi ad un'analisi elementale del bitume non è così conveniente per conoscerne a fondo le caratteristiche. Inoltre, non solo lo studio manifesta un'insufficienza di risultati che si possono ottenere, ma presenta anche una notevole difficoltà nel suo svolgimento.

Infatti nel bitume gli idrocarburi possono essere descritti dalla presenza di parecchie strutture centrali consistenti in strutture poliaromatiche contenenti un vario numero di anelli fusi, strutture policicliche sature e combinazioni tra questi. Tutte queste strutture centrali contengono catene laterali di idrocarburi saturi di diversa lunghezza e con differenti modelli sostitutivi. Ne deriva quindi che il numero dei possibili isomeri sia quasi illimitato; questa è la ragione per la quale il bitume sia caratterizzato da milioni di molecole diverse, dove nessuna di queste tipologie di molecole è presente in quantità alta ad un punto tale da isolarla e caratterizzarla.⁵

Di conseguenza si opta per un'analisi chimico-strutturale, la quale si manifesta una strada percorribile per garantire risultati più significativi.

3.2.1 Metodi di frazionamento

L'analisi chimico-strutturale è progredita tramite l'uso di tecniche di frazionamento, tramite le quali è possibile separare le molecole di bitume in differenti famiglie chimiche aventi proprietà simili, in base alla loro grandezza o solubilità in solventi polari, aromatici o apolari.

Le tecniche di frazionamento applicate al bitume hanno conosciuto nel corso degli anni una serie di avanzamenti che ha portato ad ottenere risultati sempre più interessanti, chiarendo sempre più la struttura del materiale e quindi permettendo uno studio sempre più approfondito in termini di natura e proprietà di quest'ultimo.

Nel 1836 Boussingault separò per distillazione due componenti di un bitume originario della città di Bechelbronn (l'odierna Merkwiller-Pechelbronn, in Alsazia, Francia): egli ottenne un'85% in peso della frazione distillabile che chiamò *petrolene* e un 15% in peso che chiamò *asfaltene*. Il petrolene era un liquido giallo di densità 0,891 a 21°C, consistente in idrocarburo puro con un rapporto H/C=1,58 e contenente il 14,8% in peso di ossigeno. Dato il simile rapporto H/C delle due frazioni egli pensò che l'asfaltene potesse derivare dall'ossidazione del petrolene.

Qualche decennio dopo Richardson portò il suo contributo allo studio definendo gli asfalteni come insolubili in nafta ma solubili in tetracloruro di carbonio e introdusse il termine *carbeni* per la frazione insolubile in CCl₄ ma solubile in CS₂. Allo stesso modo introdusse il termine *carboidi* per la parte insolubile in CS₂.

In ogni caso le due frazioni appena introdotte sono presenti in quantità molto limitate nei bitumi per uso stradale e di conseguenza se ne tiene conto relativamente poco nello studio delle proprietà degli stessi bitumi.

Nel 1987 Kayser separò il bitume in tre frazioni (α , β , γ), basandosi sulla solubilità in alcol, etere o cloroformio.^{6 7} Maggiore successo lo ottenne però Hoiberg nel 1939: egli, insieme ai suoi collaboratori, separò il bitume in tre frazioni componenti distinguendo l'n-esano dei malteni in resine (precipitato) e oli (parte solubile).⁸

La separazione dei malteni in più frazioni fece passi avanti con l'avvento dei moderni metodi cromatografici. Si parla di metodi moderni in quanto la cromatografia già veniva usata nei primi anni del ventesimo secolo. Con metodi moderni intendiamo, in maniera particolare, la tecnica cromatografica di assorbimento e desorbimento proposta da Corbett. Tale metodo è quello di riferimento ad oggi per la separazione dei malteni in 3 frazioni separate: saturi, aromatici e resine.

La separazione che propose Corbett permetteva di frazionare i malteni nelle 3 categorie sopra citate in base alla loro eluizione rispettivamente da n-eptano, benzene e due stadi finali di eluizione una miscela 50/50 di benzene e metanolo seguita da cloroetilene. ⁹

Tale metodo cromatografico permette quindi di ricavare dal bitume 4 frazioni separate: Saturi, Aromatici, Resine e Asfaltini. Da qui prende il nome la terminologia SARA, ottenuta unendo le iniziali di ogni frazione che si ottiene.

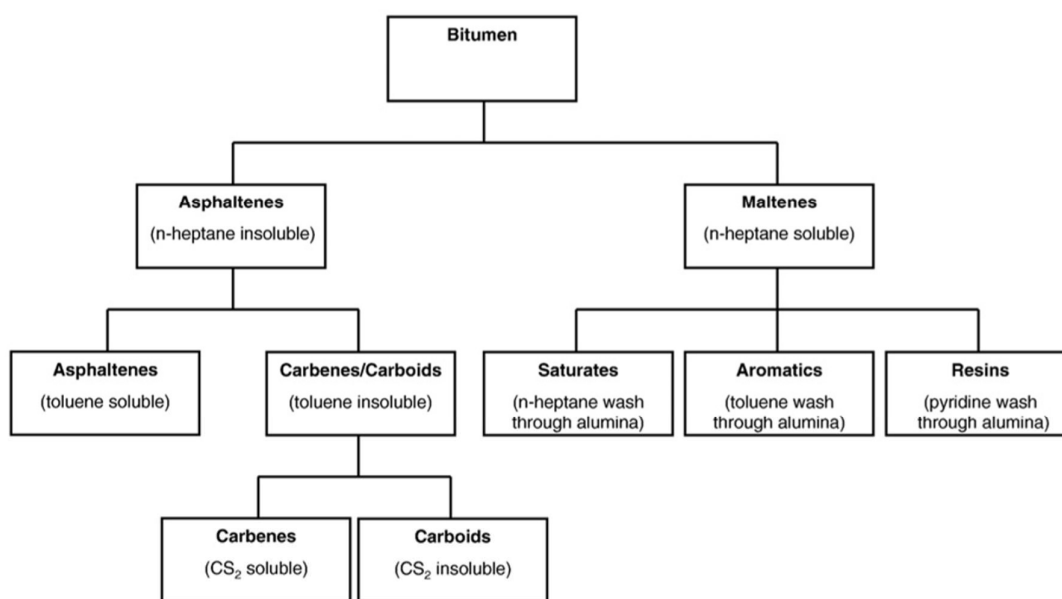


Fig.4. Separazione del bitume nelle varie frazioni, con tecnica cromatografica.

3.2.2 Metodi attuali per il frazionamento SARA

Oggi, rispetto al procedimento introdotto da Corbett, si preferisce usare altri solventi per ragioni di sicurezza e convenienza. La normativa di riferimento ad oggi vigente è l'ASTM D-4124, in uso anche per il greggio e che descrive un processo molto simile a quello descritto da Corbett stesso. ¹⁰

Il processo di frazionamento si articola in diversi steps, il primo dei quali consiste nella separazione degli asfaltini con precipitazione di n-eptano; si procede mescolando tipicamente 12g di bitume in 1,2L di n-eptano e recuperando la parte insolubile dopo aver mescolato un'ora a temperatura vicina al punto di ebollizione dell'n-eptano (98°C).

Successivamente i malteni in soluzione, in genere a 10g in 50ml di n-eptano, vengono sottoposti a colonna cromatografica contenente alluminio con grado cromatografico CG-20. I saturi sono separati per primi usando n-eptano come eluente.

Successivamente si separano gli aromatici usando toluene puro seguito da una miscela 50/50 con metanolo.

Come step finale si separano le resine utilizzando tricloroetilene.

Sebbene la tecnica sopra descritta è la maggiormente utilizzata per ottenere un frazionamento del bitume, ad oggi, le metodologie che permettono il frazionamento stesso sono molteplici. Una diversa impostazione sperimentale consiste infatti nell'accoppiamento tra cromatografia, un sottile strato di liquido su gel di silice e un rivelatore a ionizzazione di fiamma (IATROSCAN). Questa metodologia, molto frequentemente usata oggi, presuppone l'utilizzo di varietà di solventi diversi da quelli usati nel metodo standard, oltre a riproporre questi ultimi, propri della metodologia ASTM sopra descritta. Ad esempio Leroy usa cicloesano, diclorometano e una miscela 70/25/5 di diclorometano/metanolo/isopropano rispettivamente per saturi, aromatici e resine.¹¹

Un altro esempio, più vicino all'approccio ASTM, consiste nell'uso di n-eptano, una miscela 80/20 di toluene/n-eptano e una miscela 95/5 di cloruro di metilene/metanolo rispettivamente per saturi, aromatici e resine.¹²

Come già precisato nelle precedenti argomentazioni, le proporzioni di ogni frazione, a parità di processo effettuato, dipendono dalle origini della materia prima, ossia dal greggio da cui si è ricavato il bitume. Utilizzando però i diversi metodi sopra elencati, si è notato come a parità di bitume si ottengono proporzioni tra le varie frazioni molto diverse. Perciò per confrontare diverse varietà di bitume tramite questi dati bisogna far sempre riferimento alle condizioni al contorno processuali relative ad ogni specifico esperimento effettuato ed è quindi buona consuetudine usare sempre lo stesso metodo di frazionamento.

	H/C	C	H	O	N	S	M _n	Solvent in ASTM D4124
	-	%	%	%	%	%	g/mol	
Bitumen	1.5	80-88	8-12	0-2	0-2	0-9	600-1500	-
Saturates	1.9	78-84	12-14	<0.1	<0.1	<0.1	470-880	n-heptane
Aromatics	1.5	80-86	9-13	0.2	0.4	0-4	570-980	toluene and toluene/methanol 50/50
Resins	1.4	67-88	9-12	0.3-2	0.2-1	0.4-5	780-1400	trichloroethylene
Asphaltenes	1.1	78-88	7-9	0.3-5	0.6-4	0.3-11	800-3500	n-heptane insoluble

Fig.5. Frazioni SARA; tipico H/C, analisi elementale, massa molare, solventi usati in ASTM.

In seguito si propone una descrizione nel dettaglio delle quattro frazioni distinte attraverso il frazionamento con tecnica cromatografica di assorbimento e desorbimento: *saturi*, *aromatici*, *resine* e *asfaltini*.

3.2.2.1 Saturi

Rappresentano il 5-15% in peso nel bitume per pavimentazioni stradali. Si manifestano a temperatura ambiente in un liquido incolore o poco colorato (Corbett, 1969).

Il loro rapporto H/C si aggira attorno al valore di 2 e contengono in genere uno 0-15% in peso di n-alcanti cristallini. Il loro peso molecolare si aggira attorno ai 600g/mol e sono principalmente alifatici: tramite spettroscopio infrarossi in trasformata di Fourier (FTIR), si evincono differenti strutture ramificate e alcune lunghe catene alifatiche. A causa di questa natura prevalentemente alifatica abbiamo la presenza di un numero veramente piccolo di atomi polari o anelli aromatici.

I saturi fungono da agenti gelificanti per i componenti del bitume, favorendo la flocculazione degli asfaltini e quindi la fase solido-elastica del bitume.

Il loro parametro di solubilità giace tra 15 e 17 Mpa^(0,5) e la loro densità, a 20°C, intorno a 0,9g/cm³. La temperatura di transizione vetrosa per questa frazione è all'incirca -70°C.

3.2.2.2 Aromatici

Si manifestano come liquidi di colorazione da giallo a rosso a temperatura ambiente; sono i componenti più abbondanti con le resine, con una percentuale in peso che va da 30 a 45% (Corbett, 1969).

Sono più viscosi dei saturi data una più alta temperatura di transizione vetrosa, che si aggira attorno ai -20°C e fanno da solventi agli asfalteni peptizzati.

Il loro scheletro carbonioso è leggermente alifatico, con anelli aromatici leggermente condensati e un peso molecolare che si aggira attorno agli 800g/mol.

Il parametro di solubilità relativo a tale frazione giace nell'intervallo con estremi 17 e 18,5 MPa^(0,5) e la loro densità, a 20°C, è inferiore a 1g/cm³, anche se molto vicina a tale valore.

3.2.2.3 Resine

Anche chiamati aromatici polari, le resine sono una frazione tra le più preponderanti in volume come già precisato nella descrizione degli aromatici (30-45%). Tale percentuale in volume è fortemente variabile a seconda del tipo di solvente usato per il frazionamento; la percentuale di resine può addirittura superare quella degli aromatici con l'uso di particolari solventi.

A temperatura ambiente, se saturi e aromatici sono oli liquidi, le resine formano un solido nero.

Koots e Speight mostrano come la loro composizione sia simile a quella degli asfalteni, eccetto per la loro massa molare (che è minore, di circa 1100g/mol), un rapporto H/C tra 1,38 e 1,69 e una struttura aromatica molto più complessa, che mostra come essi possano essere addirittura più polari degli asfalteni.¹³

Tipicamente contengono anelli aromatici collegati tra loro: la struttura di più probabile manifestazione coincide con quella che presenta dai 2 ai 4 anelli aromatici congiunti.

La frazione delle resine gioca un grande ruolo in quella che è la stabilità di un bitume, fungendo da agente stabilizzante per gli asfalteni. Questa funzione sarà supportata dagli studi riguardanti il modello colloidale con cui si descrive la disposizione spaziale delle diverse frazioni componenti del bitume.

Il parametro di solubilità di tale frazione si aggira nell'intervallo di valori con estremi dati da 18,5 e 20 MPa^(0,5) e la sua densità, a 20°C, è vicina a 1,07g/cm³.

3.2.2.4 Asfalteni

Con gli asfalteni parliamo di una frazione che occupa un percentuale in volume che va dal 5 al 20% in bitumi per pavimentazioni.

La frazione degli asfalteni è quella maggiormente studiata a causa della importante funzione strutturale che riveste; è la frazione che dà corpo al bitume.

Per definizione sono una classe di solubilità: una frazione del petrolio insolubile in solventi paraffinici, ma solubile in solventi aromatici.¹⁴ Sono la parte del bitume insolubile in n-eptano (ASTM D 3279) ma solubile in toluene. Per solubilità si intende la facoltà di non produrre precipitato, non solubilità molecolare, per il fatto che gli asfalteni sono conosciuti per formare micelle in toluene.

Gli asfalteni a temperatura ambiente formano una polvere di colore nero; sono per questo i principali responsabili del colore nero del bitume.

Il loro parametro di solubilità giace tra 17,6 e 21,7 MPa^(0,5) e la loro densità a 20°C è vicina a 1,15g/cm³.

In generale si pensa siano costituiti da grandi sistemi di anelli aromatici polinucleari che raggiungono un raggruppamento di un numero di anelli che va da 6 a 20.

Abbiamo detto che gli asfalteni sono anche noti per l'auto-associarsi in soluzioni; da questa caratteristica emerge la grande difficoltà che sia ha nella misurazione dei pesi molecolari di queste frazioni. Infatti sono stati segnalati, attraverso l'utilizzo di una tecnica ultracentrifuga, asfalteni con pesi molecolari molto alti fino a 300.000 g/mol.

Usando la tecnica VPO (Vacuum Pressure Osmometry), un metodo per la determinazione dei pesi molecolari, gli stessi asfalteni sono stati segnalati con valori di peso molecolare di 80.000g/mol. Sono stati registrati anche valori minori (1000-5000g/mol) usando sempre la tecnica VPO sullo stesso materiale ma in condizioni differenti.

Recenti studi di Strausz e collaboratori, Strausz e Peng e collaboratori, Murgich e collaboratori, hanno mostrato le strette somiglianze strutturali degli asfalteni da differenti ricerche.

Si pensa che gli asfalteni siano unità molecolari costituite da idrocarburi alchilici e naftenico-aromatici di piccole e medie dimensioni. Alcune unità contengono zolfo (S) e, in misura minore, azoto (N).

Le unità molecolari sono unite insieme da legami C-C, C-S, C-O.

In confronto alle altre molecole presenti nel bitume, gli asfalteni contengono molti più anelli aromatici e gruppi polari, ma la presenza di strutture aromatiche collegate sembra essere la caratteristica fondamentale che differenzia gli asfalteni dal resto delle molecole di bitume.

Per la grande quantità di anelli aromatici in contatto, gli asfalteni formano molecole pseudo piane che possono associarsi tramite legami π - π .

L'effetto degli asfalteni sulle proprietà fisiche degli oli pesanti è stato largamente studiato nel tempo; è dimostrato che la viscosità del petrolio, e quindi di conseguenza anche del bitume, è influenzata significativamente dalla presenza e dalla concentrazione di asfalteni.

L'aggregazione degli asfalteni negli oli pesanti causa un'alta viscosità e un incremento di massa molecolare. A basse concentrazioni di asfalteni si formano aggregati più piccoli che possono essere dissociati in monomeri alla temperatura di lavorazione risultando in un olio molto più fluido.

Invece, ad alte concentrazioni di asfalteni, gli aggregati non possono essere dissociati e formano gruppi. La formazione di aggregati può causare alterazioni del processo di lavorazione, accompagnate da una diminuzione della resa a causa di una scarsa fluidità.

Gli asfalteni sono considerati "cattivi attori" nei processi di raffineria in quanto causano la formazione di coke e fango portando seri problemi ai catalizzatori impiegati, spesso disattivandoli.

3.3 Sistema colloidale

È largamente accettato il modello colloidale per il petrolio in natura come il fatto che gli asfalteni sono nel petrolio in forma di micella. La struttura di micella è pensata dall'interazione tra asfalteni e frazioni resinose. La natura delle forze molecolari che causano la formazione della micella non è ancora chiara oggi; si pensa siano incluse nel processo più tipi di forze, comprese quelle di Van der Waals, attrazioni dipolo-dipolo, legami a idrogeno e trasferimento di elettroni o di cariche tra gli aromatici (π - π).

Wiehe ha dichiarato che l'attrazione primaria tra le molecole di asfaltini è quella di Van der Waals tra le ampie superfici degli aromatici polinucleari piatti. Durante trattamento termico delle materie prime, le micelle degli asfaltini vanno a formare grumi più piccoli. Con maggiori incrementi di temperatura si può arrivare alla rottura dello strato protettivo resinoso, fino ad arrivare a 300°C circa, temperatura per la quale i nuclei diventano "nudi", comportando la precipitazione degli asfaltini.

Nonostante Rosinger nel 1914 avesse pensato ad una struttura colloidale anche per il bitume, ad oggi tale introduzione è attribuita a Nellesteyn che descrisse il sistema colloidale bituminoso nel 1923.

Nellesteyn descrisse una sospensione colloidale composta da asfaltini e malteni. Questa prima descrizione venne supportata dall'effetto Tyndall delle soluzioni di asfaltini: osservazioni ultramicroscopiche del moto browniano degli asfaltini in queste soluzioni hanno dimostrato l'assenza di diffusione attraverso le membrane.

Una prima descrizione del sistema consiste quindi in una struttura determinata da micelle di asfaltini immerse in una soluzione di malteni; in modo particolare gli asfaltini sono ricoperti dalla parte polare maltenica (resine), che funge da agente peptizzante per gli asfaltini stessi e successivamente tutto è immerso nei cosiddetti oli, agenti flocculanti per gli asfaltini.

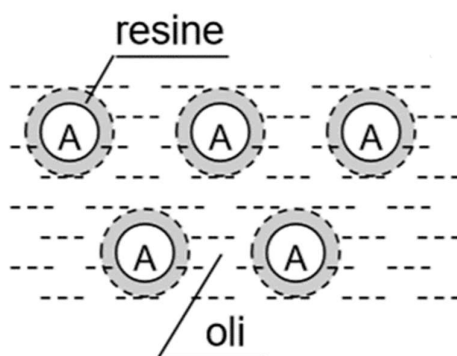


Fig.6. Schematizzazione di un sistema colloidale nelle sue componenti.

Negli anni successivi il modello colloidale venne sviluppato più dettagliatamente da Pfeiffer e collaboratori per spiegare la differenza da un punto di vista reologico tra i due sistemi colloidali SOL e GEL, che, da come viene argomentato in seguito, rappresentano i due sistemi colloidali limite per il bitume.

Da quanto affermato da Pfeiffer e Saal nel 1940, nel bitume per pavimentazioni stradali gli asfaltini sono quindi i centri delle micelle, che sono formate per adsorbimento e forse in parte per assorbimento, della parte di malteni sulle superfici o nelle parti interne delle particelle di asfaltini.¹⁵

Questa parte di malteni consiste, come già precisato, in idrocarburi di natura aromatica o aromatica-naftenica-alifatica combinata ed è chiamata oggi resina.

Quindi la struttura di una micella di questo tipo è tale che il grosso delle sostanze con il più alto peso molecolare e con la struttura più aromatica sia disposto in maniera più vicina possibile al nucleo; non c'è un'interfaccia distinta né fuori dalla micella né intorno al nucleo.

La differenziazione tra quelle che chiamiamo resine e i cosiddetti oli è quindi difficile da inquadrare nel sistema e da ottenere con chiarezza.

Con il passare del tempo si sono ottenute conferme di queste teorie, accompagnate da avanzamenti negli studi. In particolar modo, attraverso diffusione ai raggi X a piccolo angolo (SAXS) e diffusione di neutroni a piccolo angolo, si è riusciti a confermare come gli asfalteni formano micelle in solventi organici, in petrolio greggio e nei bitumi.

Il modello colloidale è inoltre sostenuto da studi operati attraverso analisi termiche: il bitume subisce una transizione vetrosa ad una temperatura molto vicina a quella dei suoi aromatici, di conseguenza questo suggerisce l'esistenza degli asfalteni come particelle solide disperse che non partecipano direttamente alla transizione vetrosa stessa.

La numerosa quantità di studi ad oggi effettuati rende molto difficile negare la presenza di una natura colloidale del bitume. Un'evidenza molto importante è introdotta tramite esperimenti di diffusione: in tutti gli studi di diffusione si evidenziano strutture elementari consistenti in particelle diffusive con raggi che vanno da 2 a 8 nm. Una dimensione particolare come questa ricorda la dimensione del cristallo dell'asfaltene e sostiene per questa motivazione la teoria secondo cui si descrivono gli asfalteni nel sistema colloidale.

Inoltre si può anche parlare di quella che è la geometria delle micelle, la quale spesso, anche per scopi didattici, viene rappresentata e assunta come sferica.

Nonostante la rappresentazione più frequente, come introdotta da Storm^{16 17}, sia proprio quella sferica, sono state proposte varie forme geometriche per le micelle di asfalteni, come ad esempio la forma appiattita introdotta da Ravey¹⁸ e la forma cilindrica introdotta da altri studiosi.

All'interno del sistema colloidale la funzione delle resine come stabilizzanti per gli asfalteni è stata studiata e confermata da Koots e Speight, i quali hanno confermato che senza resine gli asfalteni precipiterebbero.

Inoltre è interessante come alcuni studi abbiano mostrato che le resine di un greggio non stabilizzerebbero gli asfalteni di un greggio diverso dal primo; questa caratteristica fu lungamente studiata da Murgich, il quale ha introdotto una teoria per cui la forma della molecola di asfaltene consente l'aggregazione solamente di quelle resine che si adattano alle regioni aromatiche e che mostrano l'interferenza sterica più bassa con i suoi gruppi alchilici.

¹⁹

3.3.1 Modelli SOL e GEL

Possiamo definire due differenti modelli colloidali per la caratterizzazione del bitume:

- **Modello SOL:** l'intero sistema contiene sufficienti costituenti per la parte più esterna delle micelle, gli asfalteni sono completamente peptizzati e sono abili nel muoversi liberamente nel sistema colloidale, in funzione della viscosità del sistema. In altre parole, se le resine creano una grande dispersione tra gli asfalteni nella fase liquida, le micelle non interagiscono tra loro; il modello che si ottiene è stato denominato da Pfeiffer e Saal modello SOL. Un bitume con queste caratteristiche assume il comportamento di un fluido newtoniano ad alte temperature, associato ad un comportamento molto viscoso (non elastico) a basse temperature.
- **Modello GEL:** quando si manifesta una carenza di resine, le micelle sono soggette a mutua attrazione e formano legami nei punti in cui accidentalmente entrano in contatto. Perciò, se le resine non svolgono una perfetta peptizzazione, si ottiene un

sistema chiamato modello GEL. un bitume con queste caratteristiche si comporta come un fluido non newtoniano ad alte temperature e assume un comportamento elastico-solido a basse temperature.

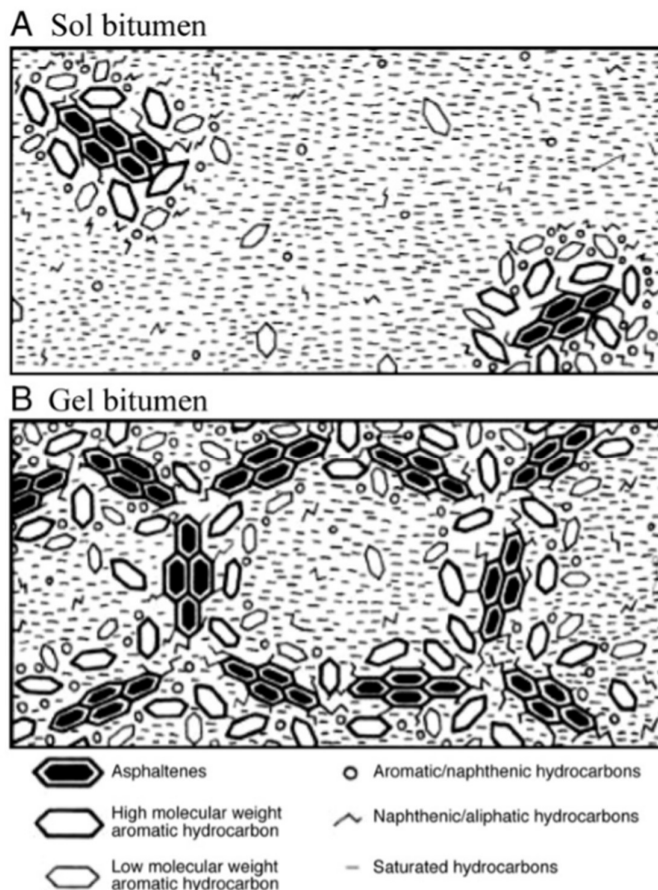


Fig.7. Rappresentazione dei modelli SOL e GEL.

I due modelli appena descritti rappresentano due condizioni limite che possono verificarsi; la maggior parte dei bitumi ha un comportamento che non corrisponde perfettamente a nessuno dei due descritti in precedenza, ma che è intermedio, talvolta maggiormente confrontabile con un modello piuttosto che con l'altro. La coesistenza di caratteristiche proprie dei modelli SOL e GEL determina un ulteriore sottoinsieme, quello del *modello GEL-SOL*.

Di conseguenza, nel 1971, fu introdotto da Gaestel, Smadja e Lamminan, un indice di instabilità o colloidale, la quale espressione empirica è riportata qui di seguito

$$I_c = \frac{\text{Asfaltene} + \text{Saturi}}{\text{Aromatici} + \text{Resine}}$$

Tale indice, in genere ha un valore compreso tra 0,5 e 2,7 per i bitumi usati più frequentemente in campo stradale. Un bitume manifesta un chiaro comportamento GEL se l'indice è maggiore di 1,2. Se l'indice in questione è minore di 0,7 il comportamento del bitume è molto più vicino ad un modello SOL.

3.4 "Bee structures"

Le potenti tecniche analitiche attuali, in particolare la microscopia a forza atomica (AFM), che verrà descritta con maggior dettaglio in seguito, possono mostrarci i particolari della struttura superficiale del bitume, mettendo in evidenza delle particolari strutture a forma d'ape.

Le considerazioni sulla natura e sulla conformazione di queste strutture hanno conosciuto un'evoluzione nel corso del tempo. Nei primi studi, nei quali si introdussero le strutture a forma d'ape, si affermava come queste ultime fossero strettamente legate agli agglomerati asfaltenici presenti nel bitume.

A tal proposito, da quanto emerge da vari studi, possiamo parlare della relazione tra l'indice di instabilità colloidale e la presenza delle strutture a forma d'ape; quando l'indice di instabilità colloidale è elevato le micelle basate sugli asfalteni sono ben distribuite e isolate dai saturi e dagli aromatici, e le interazioni tra micelle sono basse. Di conseguenza si riscontra la formazione di piccole strutture a forma d'ape con altezze massime e rugosità, visibili attraverso microscopia AFM, poco elevate. Se non sono presenti quantità sufficienti di asfalteni per assorbire le resine è difficile formare strutture a forma d'ape regolari e distinte.

Al contrario, se l'indice di instabilità colloidale è basso, il bitume tende ad essere caratterizzato da una struttura GEL. Le micelle hanno così la tendenza ad avvicinarsi tra di loro. Quando la temperatura cala, le micelle vengono primariamente solidificate e successivamente attratte dalle resine nelle vicinanze provocando così la formazione di picchi alti disposti e riuniti regolarmente.

Ulteriori e più recenti studi hanno però progressivamente sostituito l'ipotesi di agglomerazione di asfalteni con attrazione delle resine raggiungendo una conclusione ad oggi abbastanza condivisa, secondo la quale le strutture a forma d'ape sono principalmente indotte dalle cere paraffiniche presenti nel bitume. È stato infatti affermato come l'interazione tra cere paraffiniche cristallizzanti e le rimanenti frazioni del bitume possa essere la principale causa responsabile della strutturazione di queste particolari strutture. ²⁰

4 Invecchiamento del bitume

4.1 Introduzione al tema

Uno dei più importanti fattori che influenza il comportamento del bitume è l'invecchiamento.

Il suo processo di invecchiamento consiste principalmente nella perdita della maggior parte delle sue componenti volatili, insieme ad un processo di ossidazione e reazioni polimeriche che portano cambiamenti nella composizione e nelle proprietà chimiche e fisiche, come ad esempio l'incremento di viscosità e di rigidità del legante stesso. ²¹

A causa di cambiamenti chimici nella struttura colloidale del bitume, viene influenzata anche la miscela bituminosa e possono apparire quindi molti problemi nelle relative pavimentazioni.

- distacco di aggregati causato da una mancanza di potere legante (spogliamento);
- incremento di probabilità di fessurazione, dato da una diminuzione della resistenza a fatica (più marcata alle basse temperature di esercizio);
- aumento di probabilità di crack termico associato alla elevata rigidità del legante.

Vista l'importanza dell'invecchiamento del bitume, sono presenti molti studi che si sono focalizzati, magari con differenti prospettive, al campo di variabili o di fattori che caratterizza

questo fenomeno, insieme alla strada che può essere percorsa per prevenirlo o addirittura invertirlo tramite l'aggiunta di particolari additivi.

Nel corso degli anni sono anche stati introdotti dei metodi che consentono di simulare e analizzare in laboratorio l'invecchiamento del legante bituminoso o della miscela di cui il legante è parte, per identificare le differenze tra un materiale vergine e invecchiato, anche in dipendenza delle caratteristiche del materiale di partenza. Questi studi sono focalizzati spesso su una specifica tecnica o su uno specifico materiale con il fine di identificare il fenomeno dell'invecchiamento del bitume, cercando di capire quali possono essere le conseguenze che si hanno in termini di durabilità e qualità di una pavimentazione.

4.2 Meccanismi di invecchiamento

Il fenomeno dell'invecchiamento è fortemente dipendente dalla composizione chimica del bitume che, a sua volta, dipende dalla natura del petrolio greggio dal quale è stato ricavato.

Il bitume, da come è già stato detto precedentemente, consiste in una grande varietà di componenti, la natura dei quali può variare da un legante all'altro, rendendo difficile isolare ed identificare caratteristiche largamente condivise. Inoltre, altri parametri di una miscela bituminosa (contenuto di vuoti, spessore dello strato, tipologia di aggregati ecc.) così come le condizioni climatiche (temperatura, radiazioni UV) hanno una grande influenza nel processo generale dell'invecchiamento.

Nell'applicazione del bitume come legante per pavimentazioni possono essere considerati due principali tipologie di invecchiamento:

- Invecchiamento a breve termine ("**short-term ageing**"): invecchiamento che avviene ad alte temperature, durante i processi di miscelazione, stoccaggio, stesa e compattazione.
- Invecchiamento a lungo termine ("**long-term ageing**"): invecchiamento che fa riferimento a processi chimici e fisici che avvengono durante la fase di servizio della pavimentazione, a causa delle azioni dei carichi di traffico, del clima e delle radiazioni solari.

Nonostante alcuni studi come Vallerga et al.²² e Traxler et al.²³ abbiano proposto fino a 15 differenti fattori che possono avere una certa influenza sul fenomeno dell'invecchiamento del bitume, i meccanismi più largamente accettati oggi includono:

- **Indurimento fisico;**
- **Evaporazione dei componenti con il più basso peso molecolare** (principalmente durante lo short term-ageing);
- **Reazioni di ossidazione** con conseguenti modifiche a livello molecolare che provocano un cambiamento nei rapporti delle componenti delle frazioni SARA;
- **Reazioni ed effetti provocati dall'esposizione ai raggi UV** (principalmente durante il long-term ageing).

4.2.1 Indurimento fisico

L'indurimento fisico è un processo **reversibile** che altera le proprietà reologiche del bitume senza alterare la sua composizione chimica.

Tale processo è associato alla formazione di strutture ordinate in cere nella fase maltenica, che è influenzata da alcani lineari presenti nella frazione degli asfalteni. ²¹

Il fenomeno, spesso lento a svilupparsi a temperatura ambiente ma molto più veloce se si fa scendere la temperatura, è legato alla riorganizzazione interna delle molecole del legante. L'effetto che si ha è quindi di indurimento, reversibile con applicazione di calore. Tuttavia il legante non ritorna perfettamente alle condizioni originarie, ma si riconosce un impatto sulle sue caratteristiche finali.

4.2.2 Evaporazione di componenti volatili

L'evaporazione di componenti volatili (saturi e aromatici) è anch'essa registrata come meccanismo di invecchiamento del bitume. Questo **fenomeno dipende principalmente dalla temperatura a cui il bitume viene sottoposto** durante le fasi di riscaldamento, miscelazione e posa in opera.

È stato addirittura dimostrato come un aumento di temperatura di 10-12°C al di sopra della temperatura di miscelazione ottimale comporta un raddoppio dell'emanazione di sostanze volatili. Ulteriori influenze nel processo vengono portate dalle condizioni di esposizione (grado di diffusione, lunghezza e spessore del piano di diffusione). Si tratta di un meccanismo **irreversibile**.



Fig.8. Evaporazione durante la fase di posa.

In ogni caso, il contributo dell'evaporazione di composti volatili di un bitume è relativamente piccolo se viene confrontato con il processo ossidativo che subisce il bitume stesso in fase di invecchiamento.

4.2.3 Ossidazione

Thurston e collaboratori ²⁴, nel 1941, dimostrarono come le componenti del bitume, in particolare **asfalteni e resine, assorbono ossigeno**. L'invecchiamento del bitume non è quindi causato solamente da indurimento fisico, ma esso è anche una conseguenza dei processi ossidativi che si verificano.

È largamente accettato oggi considerare il processo ossidativo del bitume come il meccanismo più importante che comporta l'invecchiamento del bitume stesso.

L'invecchiamento ossidativo del bitume è un processo di diffusione guidata **irreversibile**, controllato principalmente da reazioni termiche tra l'ossigeno atmosferico e le componenti del bitume stesso, le quali subiscono così un'alterazione delle loro caratteristiche chimiche.

Questo processo di invecchiamento è anche causato da reazioni di foto-ossidazione, che vengono ad instaurarsi nel legante esposto sugli strati più superficiali di una pavimentazione.

Il bitume è un buon assorbitore di luce e, nonostante la bassa capacità di penetrazione, la foto-ossidazione può influenzare il processo di invecchiamento, in particolar modo quello dei leganti modificati con polimeri.

Il processo di ossidazione è quindi a diffusione guidata, in quanto è **influenzato dall'accesso dell'ossigeno nel bitume presente in una miscela**. Così, il contenuto di vuoti, la profondità dei differenti strati, il contenuto di bitume e la presenza di fessurazione nel conglomerato bituminoso sono tutti fattori che possono influenzare la quantità di bitume esposta, e perciò la quantità di bitume potenzialmente invecchiata. Si potrebbero quindi spiegare le differenze che talvolta sono presenti tra i risultati delle simulazioni di invecchiamento in laboratorio e il più basso grado di invecchiamento riscontrato in pavimentazioni con più basso contenuto di vuoti dopo molti anni di servizio.

Gli effetti dell'ossidazione sulla struttura del bitume possono essere riassunti come deidrogenazione, ossidazione di alchil-solfuri in solfossidi, ossidazione di carbonio benzilico in chetoni, che a loro volta formano acidi carbossilici con anidride dicarbossilica.

Una testimonianza di questi effetti può essere data quantitativamente dall'analisi di gruppo funzionale mediante FTIR, tecnica che verrà poi presentata ampiamente in seguito. Un tipico spettrogramma a infrarossi è mostrato in Fig. 9. Le bande di assorbimento a 1705 cm^{-1} sono dovute all'aumento di legami C=O (gruppi carbonilici), ad es. chetoni, acidi carbossilici e anidridi, mentre quelle a 1030 cm^{-1} sono dovute all'aumento di legami S=O (gruppi solfossidi). Di conseguenza, le aree di picco dei due numeri d'onda possono essere considerate come misure di concentrazione di composti carbonilici e solfossidi, rispettivamente. ²⁵

Nei paragrafi successivi sarà sviluppata una più ampia e approfondita trattazione riguardante l'utilizzo della prova FTIR per la valutazione dell'invecchiamento del bitume.

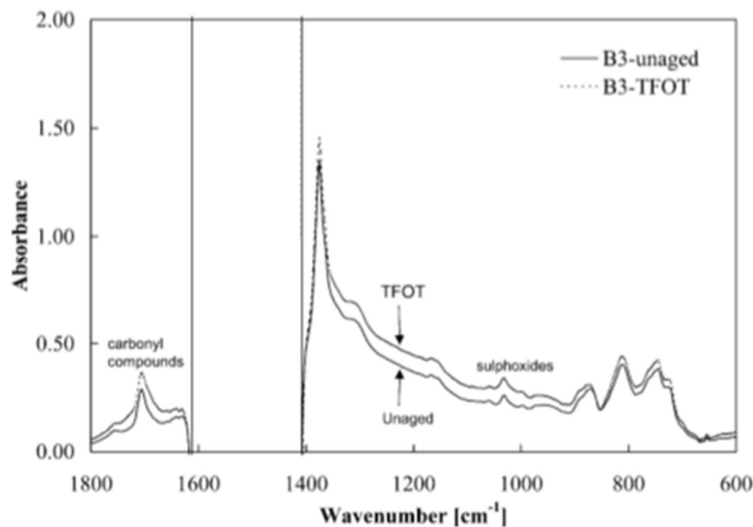


Fig.9. Spettrogramma generico da analisi FTIR.

In buona sostanza, **l'ossigeno rimuove atomi di idrogeno dagli atomi di carbonio causando così un aumento della proporzione di asfaltini e una riduzione della quantità di resine e dei composti più aromatici.** Questi processi portano ad un **aumento di polarità, acidità e condensazione di molecole.** ²¹

La temperatura influenza significativamente le cinetiche di invecchiamento relative al bitume e in maniera particolare anche il processo ossidativo: in termini generali il grado di ossidazione viene raddoppiato ogni volta che si aumenta la temperatura di 10°C, una volta superati i 100°C. ²⁶ Questa relazione è stata anche osservata simulando il processo di invecchiamento in laboratorio. Lu e collaboratori ²⁷ hanno osservato come sia richiesto un tempo, in ore, tra 4 e 8 volte maggiore per ottenere lo stesso stato di invecchiamento se la temperatura usata per invecchiare un bitume attraverso una simulazione con PAV test viene ridotta da 100°C a 75°C.

I processi di ossidazione ed evaporazione (meccanismi irreversibili) sono generalmente lenti a temperatura ambiente, ma i loro effetti sono accelerati quando il bitume è esposto ad alte temperature, cosa che avviene durante le fasi di produzione, trasporto e posa della miscela. Nonostante questa somiglianza tra i due processi che si ha a breve termine, il processo di ossidazione continua nella fase di servizio della pavimentazione, mentre il processo di evaporazione diviene molto meno influente. Inoltre la maggiore importanza del processo di ossidazione rispetto a quello di indurimento fisico è data dalla diversa natura dei processi stessi: l'ossidazione è irreversibile a differenza dell'indurimento fisico che può essere recuperato. È proprio per queste motivazioni che si considera l'ossidazione come il processo principale nell'invecchiamento di un bitume.

4.2.4 Influenza delle radiazioni UV

La maggior parte delle molecole di bitume raggiunge il suo stato eccitato e **diventa più facilmente ossidata in presenza di ossigeno a causa dell'azione di radiazioni UV.**

Questo tipo di invecchiamento è legato a quello prodotto durante la vita di servizio della pavimentazione ("*long-term aging*") e si tratta di un meccanismo **irreversibile**.

Gli effetti delle radiazioni solari sono stati ignorati per molto tempo dal momento che influenzano solamente gli strati più superficiali di una pavimentazione, a causa dell'alto coefficiente di assorbimento di luce del legante bituminoso e dalla bassa penetrazione della radiazione.

Tuttavia, l'invecchiamento del legante bituminoso a causa delle radiazioni ultraviolette deve essere considerato al pari dell'ossidazione termica, in particolare nelle superfici più esposte delle regioni geografiche caratterizzate da alti livelli di radiazioni solari e di umidità relativa.

Da uno studio di Wu e collaboratori²⁸ viene sottolineato come la viscosità e la rigidità del legante bituminoso aumentano primariamente in conseguenza ad esposizione a radiazione ultravioletta, in una misura strettamente dipendente a quello che è lo spessore del film di bitume a cui si fa riferimento. Questa caratteristica è oggi molto condivisa e i risultati a cui è arrivato lo studio precedentemente citato, sono in linea con risultati di molte altre ricerche presenti in letteratura. Inoltre, esistono importanti relazioni che legano l'intensità della radiazione con l'incremento del gruppo carbonile, ma anche con l'aumento di viscosità.²⁹

Per quanto riguarda invece l'influenza della temperatura sull'invecchiamento del bitume per radiazione UV, Zeng e collaboratori³⁰ hanno affermato come l'effetto della radiazione ultravioletta è chiaro a temperature intorno ai 50°C, trovando effetti combinati dei due fattori sull'ossidazione del bitume a 70°C. Inoltre Afanasieva e collaboratori³¹ hanno affermato che la radiazione UVB ha un impatto negativo più forte, dal momento che hanno osservato come il maggiore grado di danneggiamento del legante è avvenuto conseguentemente alla sottoposizione di quest'ultimo a radiazioni con lunghezza d'onda coincidente con l'intervallo UVB delle radiazioni UV (280-315 nm).

Ulteriori test hanno dimostrato che gli effetti delle radiazioni UV hanno conseguenze diverse a seconda del tipo di bitume che si va a considerare; in maniera particolare i bitumi contenenti una maggioranza di asfalteni e di natura meno aromatica sono quelli che manifestano una maggiore resistenza ad invecchiamento da radiazione ultravioletta.

4.3 Considerazioni chimico-strutturali

Da un punto di vista chimico, l'invecchiamento del bitume è un processo di auto ossidazione: **il legante reagisce con l'ossigeno generando nuovi composti che continuano a reagire con l'ossigeno sviluppando e alimentando ulteriormente il processo.**

Con questo processo le funzionalità attive delle molecole sono decomposte attraverso deidrogenazione ossidativa di idroperossidi (Fig. 10).²¹

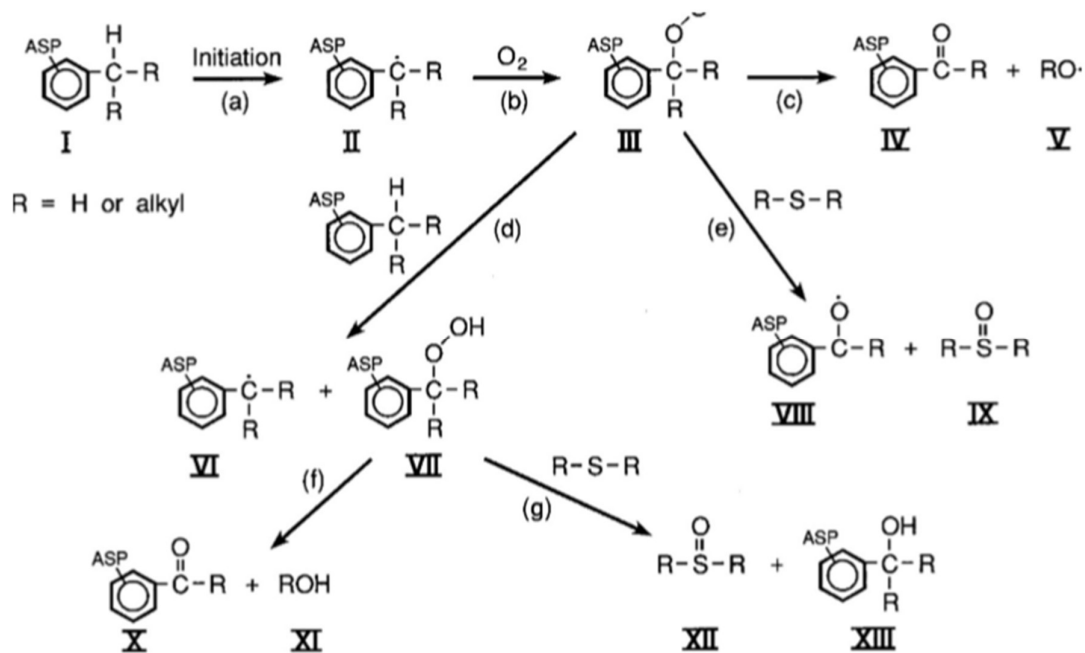


Fig. 13. Formazione delle funzioni carbonili.

Per quanto riguarda le differenti frazioni attraverso le quali il bitume può essere suddiviso, seguendo il criterio SARA, l'invecchiamento può essere generalmente riassunto come quel processo per il quale si verificano le seguenti dinamiche:

- **SATURI:** rimangono pressochè;
- **AROMATICI:** diminuiscono;
- **RESINE:** aumentano;
- **ASFALTENI:** aumentano.

In altre parole, le componenti del bitume si muovono da una maggioranza di frazioni non polari ad una maggioranza di frazioni polari, per la formazione di gruppi funzionali contenenti ossigeno. L'invecchiamento quindi provoca un **aumento della polarità del bitume**.

La relazione tra asfaltini e resine è importante perché se i primi sono i componenti che crescono maggiormente, come avviene in genere, si arriva ad una **insufficienza di resine che facilita così i contatti reciproci tra gli asfaltini**, con conseguente accelerazione delle cinetiche di invecchiamento. Quando il rapporto tra aromatici e resine non presenta un valore sufficientemente elevato da permettere la peptizzazione delle micelle di asfaltini, o quando la capacità di solvatazione del sistema è insufficiente, **le micelle hanno maggiore tendenza a legarsi tra di loro**.³²

La tendenza delle micelle ad instaurare legami reciproci porta alla **formazione di strutture irregolari di dimensioni maggiori** nelle quali sono presenti vuoti, che vengono riempiti dal liquido esterno delle micelle componenti. Di conseguenza, in termini dei classici modelli colloidali precedentemente definiti, si ha un **avvicinamento della struttura al modello GEL**

che dà luogo ad un **comportamento molto più rigido e fragile** del bitume stesso, in quanto gli asfalteni tendono a disporsi planarmente formando grandi agglomerati di molecole contraddistinte da legami π - π polari e da basse possibilità di spostamenti molecolari per alleviare gli sforzi.³³

Volendo analizzare il problema da un altro punto di vista, la perdita di fase maltenica disturba la stabilità colloidale del sistema e può causare la **flocculazione degli asfalteni** non solubili, che sono tipicamente sospesi nella soluzione di malteni e stabilizzati dalle resine. La **flocculazione comporta necessariamente maggiori rigidità e fragilità** del legante mentre l'incremento della quantità di asfalteni può aumentare la propensione degli asfalteni stessi alla micellizzazione.³⁴

A questo proposito, a sostegno delle affermazioni precedenti e della variazione delle concentrazioni delle frazioni SARA di un bitume dopo il processo di invecchiamento, si cita un recentissimo studio, pubblicato nel 2020, effettuato da Zuzhong Li e collaboratori²⁰.

In questo studio sono analizzate cinque tipologie di bitume (B1, B2, B3, B4, B5) provenienti da fonti diverse di petrolio greggio. I cinque campioni di bitume sono stati sottoposti ad una simulazione di invecchiamento in laboratorio tramite una combinazione di metodologie (TFOT e PAV) che verranno illustrate in seguito.

Una volta ottenuto l'invecchiamento dei campioni si è svolta una dettagliata analisi di confronto tra gli stati di pre e post invecchiamento di ogni bitume, ma anche tra i cinque bitumi profondamente diversi nelle loro caratteristiche iniziali.

In Fig.14 si riporta un diagramma che mostra dettagliatamente l'andamento seguito dalle diverse frazioni SARA di ogni bitume per ognuno dei due step di invecchiamento attraversati (con "T" si indica TFOT e con "P" si indica PAV).

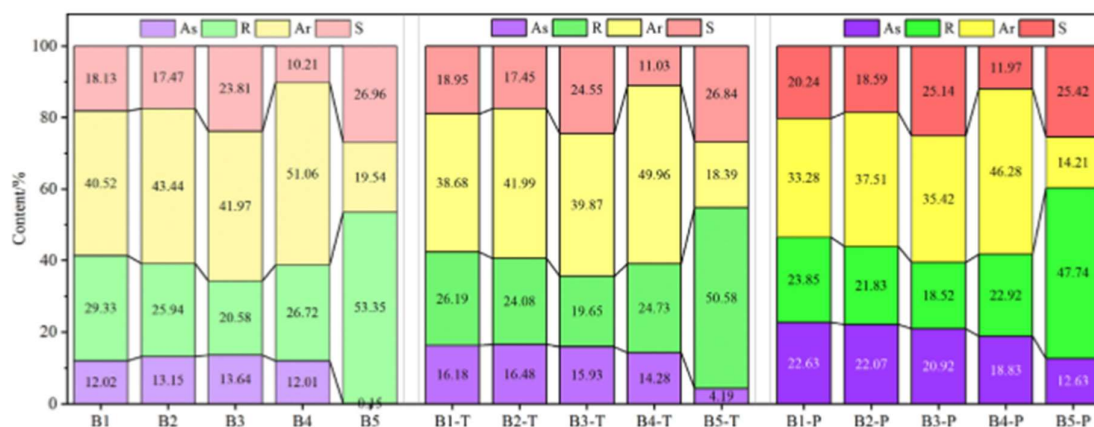


Fig.14. Concentrazioni frazioni SARA dei leganti analizzati per ogni step di invecchiamento.

I 5 bitumi hanno concentrazioni iniziali molto diverse; in particolar modo risulta molto evidente come il campione B5 abbia una grandissima concentrazione di resine e al contempo

una concentrazione di asfalteni prossima allo zero. Tali differenze iniziali provengono principalmente dalla fonte iniziale di greggio e dai processi di raffinazione attraverso i quali il greggio stesso è stato lavorato.

Con il processo di invecchiamento si registrano cambiamenti nelle concentrazioni di tutti e 5 i bitumi; il contenuto di asfalteni aumenta, quello degli aromatici cala mentre i saturi rimangono in una condizione di stabilità. Sono risultati in linea con le precisazioni fatte precedentemente, anche se in linea generale.

Tali variazioni di concentrazioni di frazioni SARA sono riscontrabili anche attraverso la visualizzazione dell'andamento dell'indice di stabilità colloidale. Attraverso l'analisi di tale indice, pur ottenendo risultati qualitativamente rappresentativi, le conclusioni a cui si può arrivare sono meno dettagliate in quanto, misurando l'aumento o la diminuzione del valore non possiamo risalire con precisione alle dinamiche attraversate da ognuna delle quattro frazioni.

Ricordando la formula empirica per l'indice di instabilità colloidale, espressa nella seguente forma,

$$I_c = \frac{\text{Saturi} + \text{Asfalteni}}{\text{Resine} + \text{Aromatici}}$$

si possono fare considerazioni riguardo agli indici di stabilità colloidale dei cinque bitumi e affermare come, a meno di un'analisi quantitativa, qualitativamente tutti gli indici aumentano. Questo aumento è dato dalla combinazione tra un aumento degli asfalteni, che nella formula empirica dell'indice si trovano al numeratore, e da una diminuzione degli aromatici, i quali si trovano al denominatore.

Come precedentemente menzionato, i punti molecolari potenzialmente attivi, come idrogeno benzilico e solfuro alifatico, si trasformano in gruppi polari, rispettivamente carbonili e solfossidi, quando reagiscono con l'ossigeno.

I composti carbonili che si formano includono chetoni, anidridi dicarbossiliche e acidi carbossilici. I chetoni sono formati da specifiche molecole aromatiche che hanno due frazioni di carbonio benzilico adiacenti. L'ossidazione di queste molecole comporta in primo luogo la formazione di anidride dicarbossilica, dopo la quale i chetoni vengono formati per condensazione.

Gli acidi carbossilici sono prodotti in piccole quantità.

D'altro canto, i solfossidi sono il risultato dell'ossidazione dei solfuri organici. Questo contribuisce ad incrementare le interazioni tra composti polari portando ad un aumento di viscosità.

I chetoni e gli acidi carbossilici prodotti presentano grande polarità, avendo forti legami con altri siti polari attivi nel legante e comportando un incremento del peso molecolare che riduce la mobilità delle molecole.

In questa maniera si va sempre più verso un indurimento e un infragilimento dell'intero sistema. ²¹

4.4 Simulazione dell'invecchiamento del bitume in laboratorio

Sono stati usati molti metodi per riprodurre in laboratorio l'invecchiamento, che si manifesta dalla produzione alla vita di servizio della pavimentazione, dei leganti.

Questi metodi sono spesso caratterizzati da incrementi di temperatura, incrementi di pressione di ossigeno o da una combinazione di questi due al fine di generare condizioni di invecchiamento avanzate, quanto più possibile vicine alle condizioni nelle quali può trovarsi una pavimentazione reale.

Ad oggi le metodologie utilizzate più frequentemente sono prove in forno a film sottile (**TFOT**), prove a film sottile su dispositivo rotante con insufflazione di aria (**RTFOT**), invecchiamento in serbatoio a pressione (**PAV**) e test ultravioletti (**UV**).

Mentre le prime due metodologie presentate sono usate principalmente per simulare un invecchiamento a breve termine, che può avvenire durante stoccaggio, miscelazione trasporto e posa di una miscela, gli ultimi due metodi citati sono usati per simulare l'invecchiamento a lungo termine, quello che si riscontra durante la vita in servizio della pavimentazione.

Di seguito si propone una descrizione delle metodologie sopra presentate, relativamente agli strumenti utilizzati e alle generali conseguenze che vengono portate sui campioni in analisi.

4.4.1 TFOT E RTFOT

In relazione all'invecchiamento a breve termine, **TFOT**, "*thin film oven test*" (EN 12607-2) ³⁵ consiste nell'invecchiare un film di bitume di spessore di 3,2 mm in un forno per 5 h a 163°C. Questo test fu introdotto nei capitolati americani nel 1955. Seguendo un principio simile, TFOT fu sorpassato più tardi da RTFOT, sviluppato negli ultimi anni sessanta del novecento. La principale ragione dietro questo cambiamento risiede nel fatto che in TFOT il bitume non viene agitato o ruotato durante il test, determinando un processo di invecchiamento solo sulla superficie dei campioni analizzati.

Nel caso di **RTFOT** il legante è processato in strati circolari di 1,25 mm in contenitori in vetro, ad una temperatura di 163°C per 75 min. RTFOT è oggi il metodo standard preferito sia in Europa sia in America (AASHTO T 240 ³⁶; EN 12607-1 ³⁷).

Tuttavia specialmente per l'RTFOT si riscontrano alcuni inconvenienti, come quello che consiste nella difficoltà di pulizia dei contenitori in vetro, che spesso comportano la perdita di parte del materiale.



Fig.15. Porta campione in vetro per RTFOT.

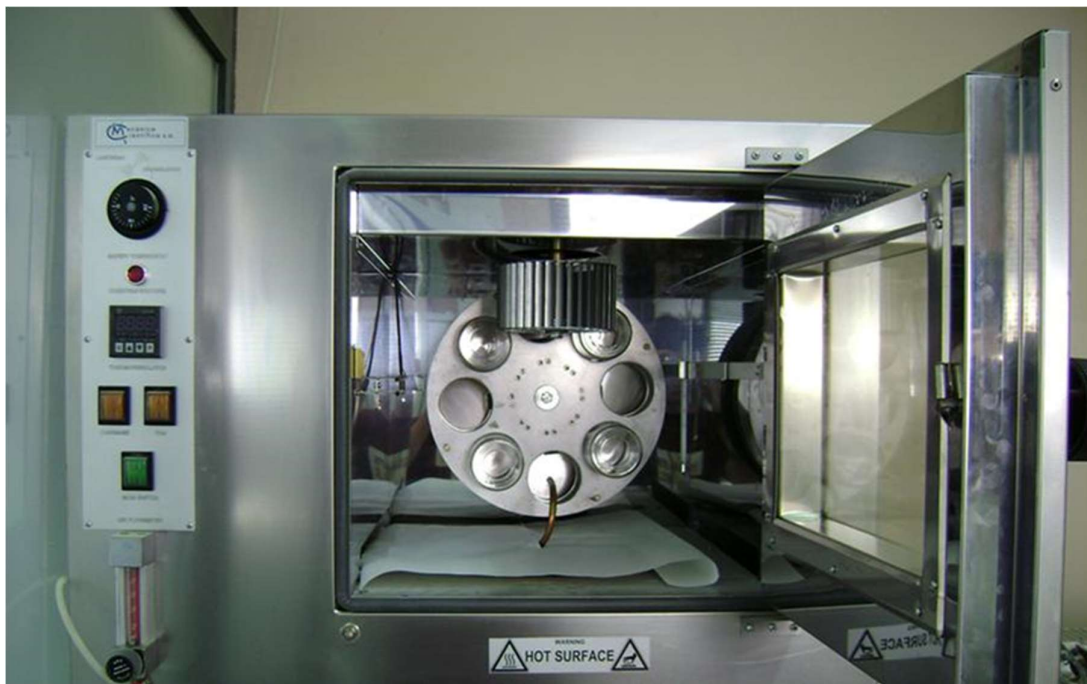


Fig.16. Strumentazione per RTFOT.

4.4.2 PAV

Il test di invecchiamento in serbatoio a pressione (EN 14769³⁸) consiste nel sottoporre un film di legante di spessore di 3,2 mm per 20 h ad una temperatura di 100°C sotto una corrente di

aria in pressione di 2,10 mPa. Questo metodo è utilizzato per simulare un invecchiamento a lungo termine.



Fig.17. Strumentazione PAV.

4.4.3 Test UV

Ci sono vari metodi per simulare l'invecchiamento da raggi UV, dal momento che **non è presente una procedura standardizzata**, cosa che rende molto difficile la comparazione dei risultati di diverse prove eseguite.

La maggior parte degli studi è però d'accordo nell'usare una lampada da 500 W per alcune simulazioni. Tuttavia vi sono molte variabili che caratterizzano questo tipo di test come l'intensità della radiazione applicata, lo spessore dello strato di bitume che viene esaminato e il condizionamento dei campioni.

Ad esempio, Zeng e collaboratori ³⁹ hanno simulato l'invecchiamento da radiazione UV piazzando la lampada a 500 mm dal campione, costituito da un film di bitume di spessore di 3 mm, ad una temperatura di 60 °C per un periodo variabile da sei a nove giorni. In questo studio vi sono anche variazioni in termini di intensità della radiazione che sono state applicate, le quali hanno assunto valori compresi nell'intervallo di estremi 450 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ e 1200 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

Wu e collaboratori ⁴⁰ hanno invece usato una stufa a temperatura controllata e una lampada UV variando le intensità usate, così come gli spessori dei film (50, 100, 150, 200 μm). Nella stessa maniera anche le temperature di processo sono state variate tra 45, 60 e 80 °C.

Deurrieu e collaboratori ⁴¹ hanno dimostrato come questo tipo di invecchiamento del bitume non possa essere trascurato. Esso si verifica rapidamente, e dopo 10 h di esposizione a radiazioni UV è possibile raggiungere livelli di ossidazione simili a quelli trovati dopo una simulazione di invecchiamento combinata con RFTOT e PAV o dopo un anno di servizio della pavimentazione.

La normativa europea include anche altri metodi, come la prova RFT ("Rotating Flask Test") (RFT, EN 12607-3 ⁴²) per invecchiamento a breve termine e la prova RCAT (Rotating Cylinder Aging Test) (EN 15323 ⁴³) per invecchiamento sia a breve che a lungo termine, ma il loro uso è effettivamente molto meno esteso di quello relativo ai metodi precedentemente citati.

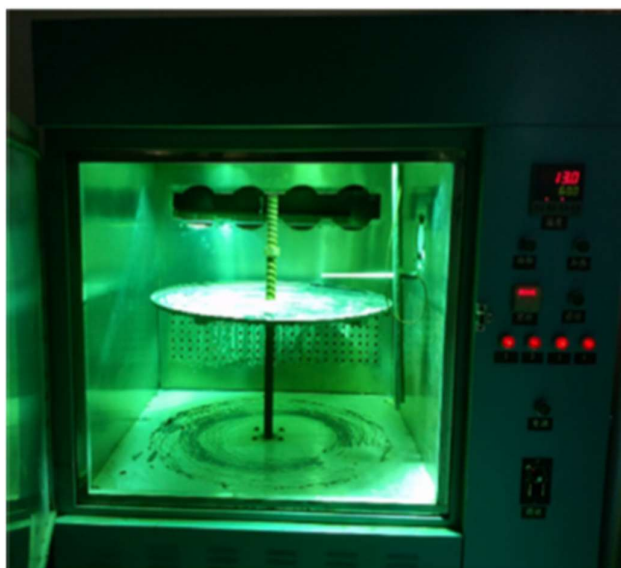


Fig.18. Strumentazione per test di invecchiamento UV.

Tuttavia bisogna dire che **questi metodi di simulazione non rispecchiano molto spesso quello avviene realmente**, a causa del fatto che i meccanismi reali sono molto difficili da riprodurre a pieno in laboratorio. Ad esempio Airey ⁴⁴ ha dimostrato come in conseguenza ad invecchiamento di un bitume simulato con TFOT o RTFOT, si abbia una maggiore perdita di componenti volatili e un minore invecchiamento per ossidazione rispetto a quanto si può riscontrare in situ. Ancora, Lu e collaboratori ²⁷, in un loro studio, hanno trovato differenze in situ riguardanti un più alto contenuto di solfossidi e un più basso contenuto di gruppi carbonili rispetto ai risultati ottenuti in laboratorio.

4.5 Metodi di valutazione dell'invecchiamento in laboratorio: risultati generali

L'invecchiamento influenza le proprietà di un bitume sia reologiche che chimiche, e quindi ci sono vari metodi, che si sono affermati nel corso degli anni e con i progressivi avanzamenti tecnologici, per valutare questo fenomeno aldilà dei classici test di penetrazione (EN 1426 ⁴⁵), punto di rammollimento (EN 1427⁴⁶) e valutazione della viscosità (EN 13302⁴⁷).

Dal punto di vista del comportamento **meccanico e reologico**, il processo di invecchiamento porta spesso ad **aumenti di viscosità e di punto di rammollimento, riducendo in tal modo la penetrazione** del legante. È quindi possibile arrivare a stabilire un indice di invecchiamento per queste o altre proprietà tramite un rapporto della specifica proprietà misurata prima e dopo il processo di invecchiamento stesso.

Dopo un dato livello di invecchiamento rispetto alla stessa proprietà valutata prima del processo, Lin e collaboratori ⁴⁸ hanno affermato come la variazione di viscosità sia la misura più rappresentativa che rispetta maggiormente i risultati ottenuti in situ.

I cambiamenti **chimici** possono essere analizzati da differenti prospettive, dal momento che è possibile ad oggi usare una grande varietà di tecniche di valutazione. È possibile analizzare quindi la formazione di solfossidi e composti carbonili, ma anche le trasformazioni delle generiche frazioni, l'incremento del numero di molecole con maggiori dimensioni, l'associazione molecolare attraverso l'analisi del loro peso o della microstruttura del legante.

Le tecniche ad oggi usate permettono di studiare il fenomeno dell'invecchiamento del bitume da differenti punti di vista, ma l'uso di un solo test potrebbe portare a risultati poco chiari o ad assunzioni incomplete dal momento che ogni tecnica presenta i suoi limiti e i risultati possono variare da un legante all'altro, in dipendenza dalla natura del legante stesso e dalle condizioni di processo sotto le quali viene analizzato.

Per questo motivo, al fine di capire pienamente il comportamento in fase di invecchiamento di uno specifico legante, è bene andare a combinare molteplici tecniche, accompagnate da vari test classici e da una completa analisi reologica. In questo modo si vanno a diminuire significativamente i limiti dello studio.

Di seguito si descrivono in maniera più dettagliata quelle che ad oggi sono le tecniche più frequentemente usate per l'analisi di un bitume (Fig.19), pre e post invecchiamento. In particolar modo si fa molta attenzione a quelli che sono gli interessanti risultati a cui si può arrivare attraverso queste tecniche.

Tecnica	Tipo di analisi	Parametri analizzati
Microscopio a forza atomica (AFM)	Microscopia	Microstruttura e proprietà micro-meccaniche del bitume
Spettroscopia infrarossi in trasformata di Fourier	Chimica	Quantità di gruppi carbonili e solfossidi
Cromatografia a film sottile con detenzione a ionizzazione di fiamma (TLC_FID)	Chimica	Contenuto di saturi, aromatici, asfalteni e resine
Cromatografia ad alta pressione a permeazione di gel (HP-GPC)	Chimica	Numero di gruppi chimici e pesi molecolari
Test del punto di rammollimento	Meccanica	Incremento di temperatura di rammollimento o indice di invecchiamento
Test di penetrazione	Meccanica	Incremento di penetrazione o rapporto di invecchiamento
Determinazione della viscosità rotazionale o di Brookfield	Meccanica	Indice di viscosità di invecchiamento a differenti temperature
Reologia dinamica di taglio (DSR): test di scansione di frequenza	Reologica	Modulo complesso, fase angolare
Reologia dinamica di taglio (DSR): test di scansione della temperatura	Reologica	Modulo complesso, fase angolare

Test di reologia dinamica di taglio (DSR): determinazione di $G^*/\sin\delta$	Reologica	Resistenza a deformazione plastica
Test di reologia dinamica di taglio (DSR): determinazione di $G^*\sin\delta$	Reologica	Resistenza a fatica

Fig.19. Tecniche più comuni usate per l'analisi dei bitumi invecchiati e relativi parametri misurati.

4.5.1 Valutazione reologica

Lo studio della reologia è uno dei metodi più comunemente usati per la caratterizzazione dei leganti; per questo motivo gli studi legati alla reologia sono presenti nella maggior parte delle analisi di invecchiamento dei bitumi.

Attraverso questi studi si ha la possibilità di caratterizzare un bitume ad una certa temperatura rilevando i cambiamenti riguardanti sia la composizione chimica sia la struttura delle sue molecole.

L'analisi reologica è generalmente svolta attraverso un reometro dinamico di taglio (**DSR**) ed è generalmente focalizzata sullo studio dell'andamento di grandezze fisiche come il modulo complesso G^* e la fase angolare δ , sotto l'effetto di differenti temperature e frequenze.

Il modulo complesso G^* è definito come:

$$|G^*|^2 = |G'|^2 + |G''|^2$$

Dove:

- G' è il modulo di immagazzinamento: una misura dell'energia immagazzinata nel materiale durante l'oscillazione;
- G'' è il modulo viscoso, una misura dell'energia dissipata.

Si può definire anche l'angolo di fase δ come quella grandezza, in stretta correlazione con il modulo complesso, definita dalla seguente relazione empirica: $\tan\delta = G''/G'$.

L'angolo di fase rappresenta lo sfasamento dello sforzo con la deformazione e dipende dalla natura viscoelastica del materiale. Se $\delta = 0$ il materiale si comporta come un solido elastico, laddove invece $\delta = 90^\circ$ il materiale si comporta come un liquido viscoso.

È inoltre utile valutare altri parametri, come " $G^*/\sin\delta$ " e " $G^*/\cos\delta$ " proposti in SUPERPAVE e usati per valutare la resistenza di un bitume a fatica e a deformazione plastica.

I risultati ottenuti con questa metodologia di analisi mostrano generalmente che con **l'invecchiamento del bitume il modulo complesso aumenta, mentre diminuisce la fase angolare.**

Questi risultati indicano come l'invecchiamento rende le proprietà meccaniche del bitume più vicine a quelle di un solido.

La grandezza dei cambiamenti è dipendente dal tipo di bitume dalle condizioni sotto le quali si svolge il processo di invecchiamento:

- a basse frequenze (o a temperature medio/alte) si osserva una maggiore variazione del modulo complesso per il bitume invecchiato rispetto al vergine;
- ad alte frequenze (o a temperature basse), l'invecchiamento ha un'influenza minore sul modulo complesso e le variazioni dei valori sono meno apprezzabili.

A questo proposito, lo studio precedentemente citato di Lu e collaboratori mostra come generalmente si riscontra una diminuzione significativa della fase angolare in un range di temperatura che va da 0 a 70 °C, in particolar modo tali caratteristiche possono essere osservate in Fig.20 e Fig.21, in cui si mettono a confronto i bitumi analizzati nello studio pre e post invecchiamento simulato con TFOT.

Essendo la fase angolare una misura del rapporto tra modulo viscoso e modulo elastico, la sua diminuzione comporta un aumento che si riscontra di entità maggiore nel modulo elastico rispetto a quello del modulo viscoso.

Tuttavia, ad alte temperature, maggiori o uguali a 40 °C, l'aumento del modulo complesso è principalmente attribuito alla componente viscosa che risulta aumentata (G''). In figura è anche indicato come il modulo dinamico diventa meno suscettibile alla temperatura dopo l'invecchiamento.

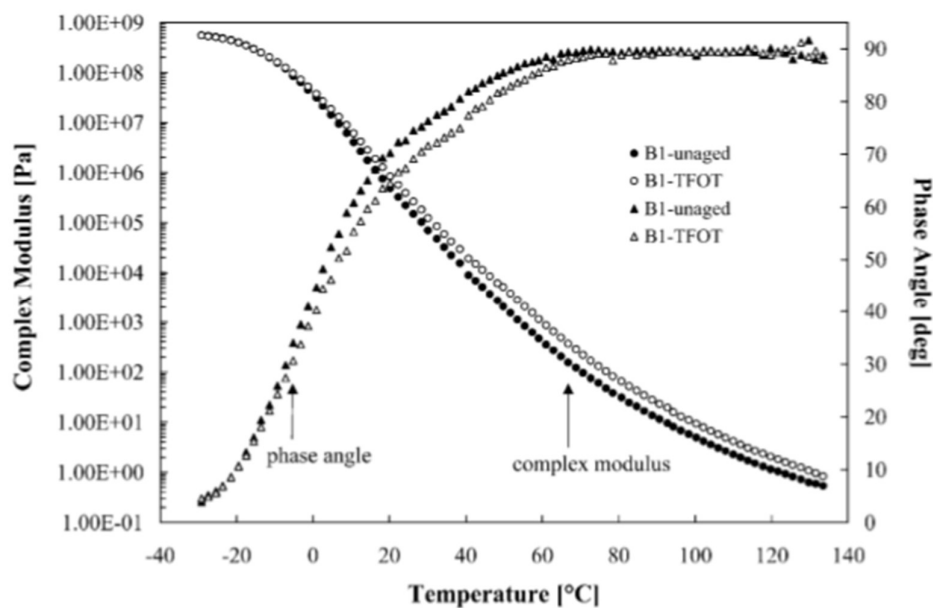


Fig.20. Andamento del modulo complesso e della fase angolare di un campione di bitume pre e post invecchiamento con TFOT.

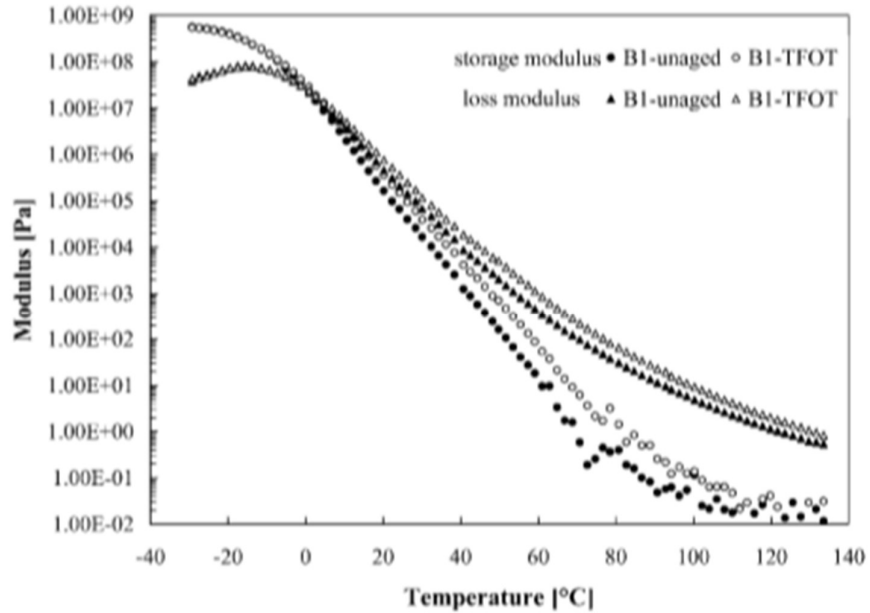


Fig.21. Andamento del modulo elastico e della fase angolare di un campione di bitume pre e post invecchiamento con TFOT.

4.5.2 TLC_FID

Con TLC_FID si intende Cromatografia a Strato Sottile con Detenzione a Ionizzazione di Fiamma.

Questa tecnica permette la **valutazione dell'evoluzione delle quattro frazioni SARA** che costituiscono il bitume: saturi, aromatici, resine e asfalteni.

Con il progredire dell'invecchiamento, in linea con quanto precedentemente detto, si osserva un incremento del contenuto di asfalteni e resine, una diminuzione degli aromatici, mentre i saturi tendono a rimanere di concentrazione invariata a causa della loro natura inerte rispetto all'ossigeno. Tali caratteristiche sono ben visibili da un diagramma (Fig.22) che mostra i generici risultati che si ottengono con la prova appena descritta.

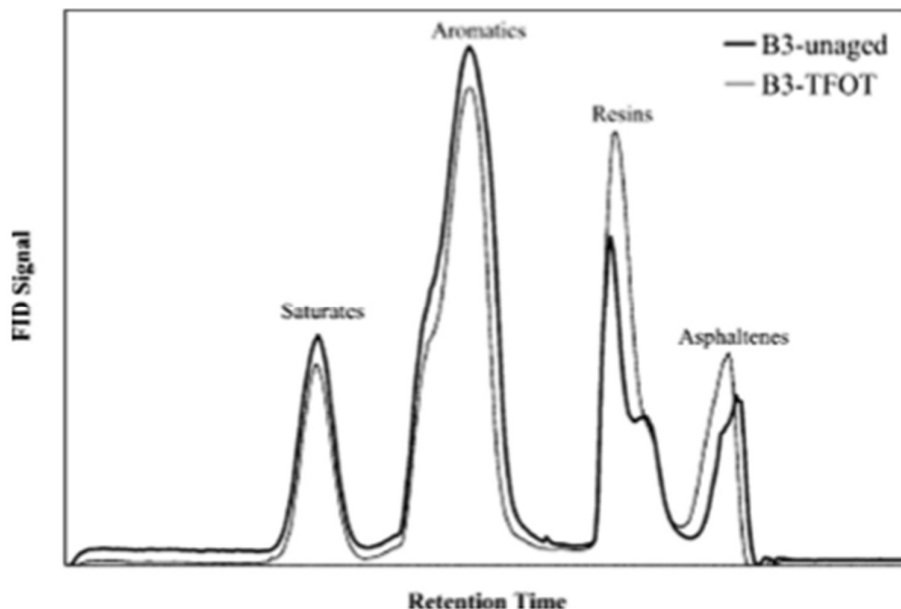


Fig.22. Effetto dell'invecchiamento del bitume misurato con cromatografia TLC_FID.

Le frazioni variano in quantità seguendo la polarità molecolare, che a sua volta varia, comportando trasformazioni tra le frazioni stesse, del tipo: aromatici → resine → asfalteni, sia per bitumi non modificati che per quelli modificati con polimeri.

Questa tecnica è considerata rappresentativa così come la cromatografia liquida standard, ma è più veloce e comporta il consumo di una quantità minore di materiale per l'analisi.

Nello studio condotto da Del-Pozo e collaboratori ⁴⁹, a questa tecnica sono associati alcuni indici chimici, tra i quali l'indice di instabilità colloidale, che permette di determinare la durabilità del bitume in relazione alla sua originale composizione chimica.

Un incremento significativo delle resine è stato invece registrato da Del-Pozo dopo il PAV test, sebbene questi cambiamenti possano variare significativamente in base tipo di bitume che si analizza e al contesto in cui si opera.

4.5.3 GPC

Con la sigla GPC si intende Cromatografia a Permeazione di Gel.

L'estrazione con solventi, sebbene sia ancora usata in recenti studi, come in quello di Li e collaboratori pubblicato nel Gennaio 2020, precedentemente citato, è una metodologia interessante e relativamente veloce per studiare le componenti di un legante, ma la separazione che si ottiene è generalmente meno efficace dei risultati che derivano dall'uso della cromatografia, in cui l'effetto del sovente è combinato ad un assorbimento selettivo.

Metodi di questo genere solitamente consistono nel far **precipitare gli asfalteni in n-eptano e successivamente il processo cromatografico conduce verso la separazione degli altri componenti** (saturi, aromatici e resine).

Il sistema principalmente consiste in due auto campionatori, un rivelatore a serie di fotodiodi (PDA), un contenitore cilindrico e una pompa.

Il rivelatore è connesso al sistema per fornire informazioni riguardanti la concentrazione e il peso molecolare del campione.

Normalmente con la GPC, le molecole più grandi si spostano più velocemente attraverso la colonna cromatografica e sono caratterizzate da un tempo di ritenzione più basso. Di conseguenza risultati relativi a tempi di ritenzione più bassi possono essere il risultato di un incremento di peso molecolare, ma possono anche indicare la formazione di associazioni tra molecole.

Le componenti meno solubili in un solvente specifico avranno una maggiore tendenza a raggrupparsi. **Con questa tecnica è così possibile ottenere il numero e il peso molecolare medio dei differenti gruppi.**

Attraverso un'analisi dei pesi molecolari è possibile osservare un incremento di molecole di più grandi dimensioni durante il processo di invecchiamento, che conferma l'esistenza di una migrazione, con gli **aromatici che generano frazioni resinose che, a loro volta, generano asfalteni.**

Questa metodologia è stata usata da Li e collaboratori ²⁰ nel loro studio e ha permesso di classificare le singole composizioni di bitume in base al loro peso molecolare medio, calcolato in base alle seguenti equazioni:

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^n W_i \times M_i}{\sum_{i=1}^n W_i}$$

$$W_i = \frac{N_i \times M_i}{\sum_{i=1}^n N_i \times M_i}$$

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^n N_i \times M_i}{\sum_{i=1}^n N_i}$$

Dove:

- *M_n*: peso molecolare medio numerico
- *M_w*: peso medio molecolare
- *M_i*: massa molecolare della frazione i

- W_i : frazione in peso di ogni tipo di molecola
- N_i : numero di molecole di M_i

M_w/M_n è chiamato **indice di dispersione del peso molecolare**, ed è utile per caratterizzare la larghezza della distribuzione dei pesi in un campione. In Fig.23 sono riportati i risultati ottenuti da Li relativamente al test appena descritto.

Parametri	M_n	M_w	M_w/M_n	Caratteristiche
Saturi (S)	506	673	1.329	Bassa regione molecolare
Aromatici (Ar)	648	1220	1.882	Regione di transizione
Resine (R)	907	2761	3.045	Regione di transizione
Asfalteni (As)	1898	14,660	7.725	Alta regione molecolare

Fig.23. Peso molecolare delle singole composizioni e distribuzione del peso molecolare.

4.5.4 FTIR

Con la sigla FTIR si parla di Spettroscopia a Infrarossi in Trasformata di Fourier.

FTIR è oggi largamente usato come uno strumento veloce e accurato per individuare e analizzare materiali organici anche se in principio era stato introdotto per l'analisi di conglomerati bituminosi. FTIR permette di distinguere le miscele bituminose a livello molecolare, concedendo così ai ricercatori la possibilità di esplorare le caratteristiche chimiche di queste ultime.⁵⁰

Da come già precisato, i processi di invecchiamento dei leganti bituminosi rappresentano un grande problema in campo stradale: le frazioni SARA nelle quali il bitume può essere diviso subiscono cambiamenti in termini di concentrazioni e attraversano trasformazioni comportando conseguenze negative alla pavimentazione, rendendola sempre più rigida e meno resistente a basse temperature.

FTIR può essere usata per analizzare quantitativamente il cambiamento di certi gruppi funzionali per identificare il grado di invecchiamento del legante, e quindi della miscela.

Bisogna affermare che col passare del tempo questa tecnica ha conosciuto molte fasi, in ognuna delle quali man mano si è andato a migliorare il processo di analisi. Nonostante questo possiamo dire che la spettroscopia infrarossi si basa sul riconoscimento delle strutture molecolari basato su vibrazione, rotazione ed allungamento a livello atomico. Gli atomi delle molecole organiche che formano legami chimici e gruppi funzionali sono in vibrazione costante. Così **quando una banda di radiazione infrarossi (IR) con una determinata lunghezza d'onda continua passa attraverso il campione si ha un assorbimento di tale radiazione che causa assorbanza.**

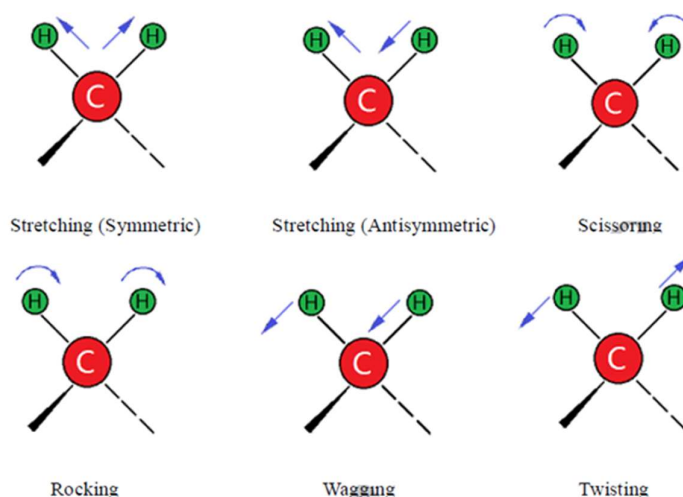


Fig.24. Modi di vibrare degli atomi nella molecola CH₂.

L'equivalente di energia luminosa e le differenze tra i due livelli energetici sono indispensabili condizioni di assorbimento, determinando così la posizione di assorbimento nello spettro. Infine, lo spettro viene ulteriormente elaborato dalla trasformata di Fourier, tecnica che ne facilita l'analisi.

In generale FTIR può essere usato sia per un'analisi qualitativa che quantitativa per la componente organica. L'analisi qualitativa include l'identificazione di sostanze conosciute comparando gli spettri del campione con spettri standard. Inoltre, può essere usata per identificare le strutture chimiche di sostanze sconosciute. Per quanto riguarda le analisi quantitative, vi sono molti principi per assicurare l'accuratezza del risultato. Per prima cosa, la banda di assorbimento deve essere la caratteristica banda di assorbimento del materiale, successivamente l'intensità di assorbimento deve avere una relazione lineare con la concentrazione della sostanza misurata. In ultimo, le bande dovrebbero possedere un grande coefficiente di assorbimento così da sovrapporsi il meno possibile con altre bande in caso di interferenza.

Qui di seguito si inserisce una tabella che evidenzia, in funzione della frequenza della radiazione, gli atomi che si vanno ad eccitare.

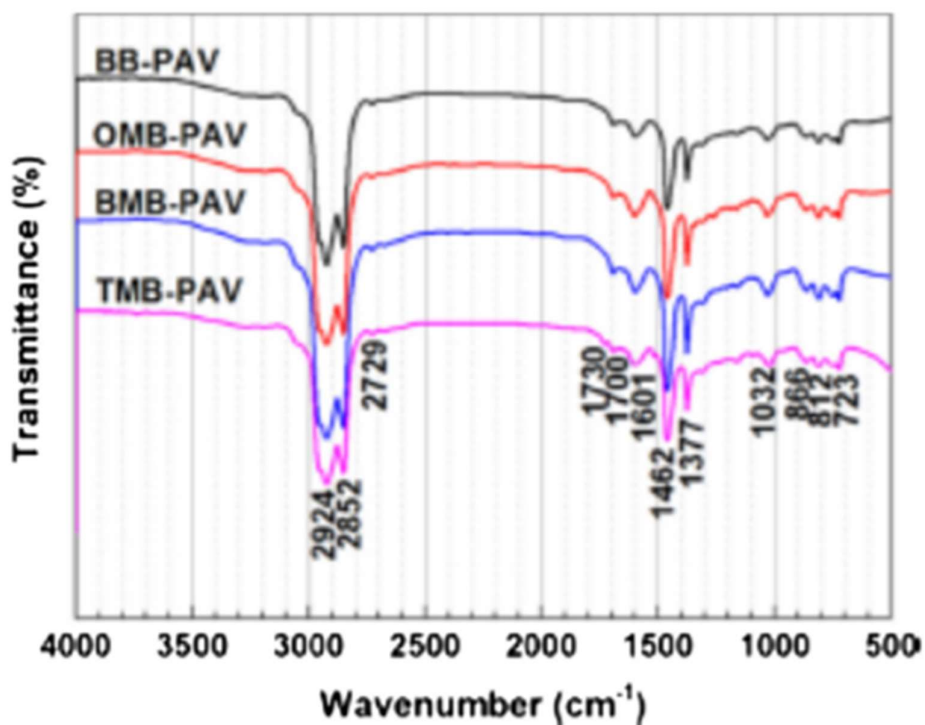


Fig.25. Esempio di un tipico spettro FTIR da differenti bitumi.

I metodi di prova per quanto riguarda FTIR sono classificabili in due categorie:

- **Trasmissione:** è stato uno dei primi metodi usati da quando FTIR è stata introdotta per le analisi di molecole di conglomerato bituminoso e la maggior parte dei dati provengono da questa modalità. A causa della necessità da parte della radiazione di attraversare il campione, i campioni sono caratterizzati da uno spessore molto basso. In questa modalità la banda infrarossa è assorbita quando passa attraverso il film sottile.

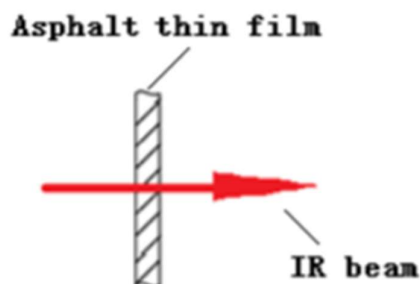


Fig.26. Diagramma schematico modalità trasmissione.

- Riflessione: questa metodologia sfrutta il fenomeno di riflessione totale della banda infrarossi. Un elemento di riflessione (IRE) interna è usato per il contatto con il campione da analizzare. L'IRE ha un indice di rifrazione più alto rispetto al campione circostante. Quindi, ci sono continuamente riflessioni totali sull'interfaccia tra IRE e campione quando l'angolo di incidenza è superiore all'angolo critico. Successivamente tramite l'utilizzo di un campo elettromagnetico viene causata la riflessione della banda IR e degli specifici gruppi funzionali. Infine, lo spettro di assorbimento del campione viene misurato a seconda dell'energia persa dalla banda infrarossi. Tale metodologia è maggiormente usata per analizzare materiali in polvere.

Dai risultati che si ottengono, sia l'ampiezza che l'area dei picchi riscontrabili negli spettri sono usati per ricavare il relativo contenuto dei gruppi funzionali, ma il metodo consistente nel calcolo delle aree è molto più accurato ed è quello più largamente utilizzato.

In seguito si propongono i vari metodi di analisi che possono essere eseguiti tramite FTIR; non vi sono metodi migliori di altri, ma per ogni analisi che deve essere fatta si può, attraverso una scelta opportuna, fare in modo di condurre l'analisi con le metodologie migliori per la specificità con cui si ha a che fare. Di seguito sono riportati quattro tra i metodi più comuni, con i relativi vantaggi e svantaggi generali.

Metodo di analisi	Vantaggi	Svantaggi
Metodo dei due punti	Semplicità	Sovrapposizione picchi, bassa accuratezza
Metodo senza punti base	Semplicità	Bassa accuratezza
Metodo della normalizzazione	Alta manovrabilità; adeguata accuratezza	Processo di trattamento complesso
Metodo di deconvoluzione	Alta accuratezza	Processo di trattamento complesso

Fig.27. Vantaggi e svantaggi dei quattro metodi di analisi.

FTIR permette così di conoscere molteplici aspetti del bitume a livello molecolare, essendo una tecnica caratterizzata da un utilizzo molto ampio. Da come viene riportato in molti studi questa tecnica è stata largamente usata per indagare sull'invecchiamento del bitume, ma anche sulla presenza di polimeri SBS nei bitumi modificati (individuabili dai caratteristici legami C=C, e di conseguenza anche quantificabili). Vi sono inoltre studi riguardo ad utilizzi di questa tecnica in vista dell'individuazione di rigeneranti e dei loro meccanismi di diffusione all'interno della struttura di bitume invecchiata.

A questo proposito si propongono i risultati dell'analisi FTIR ottenuti da Li e collaboratori²⁰ in un loro studio. Sono riportati di seguito gli spettri FTIR nelle figure Fig.28, Fig. 29, Fig. 30, Fig. 31, Fig. 32, relative rispettivamente ai risultati ottenuti con i bitumi B1, B2, B3, B4, B5, le cui differenze a livello composizionale sono al paragrafo 4.3.

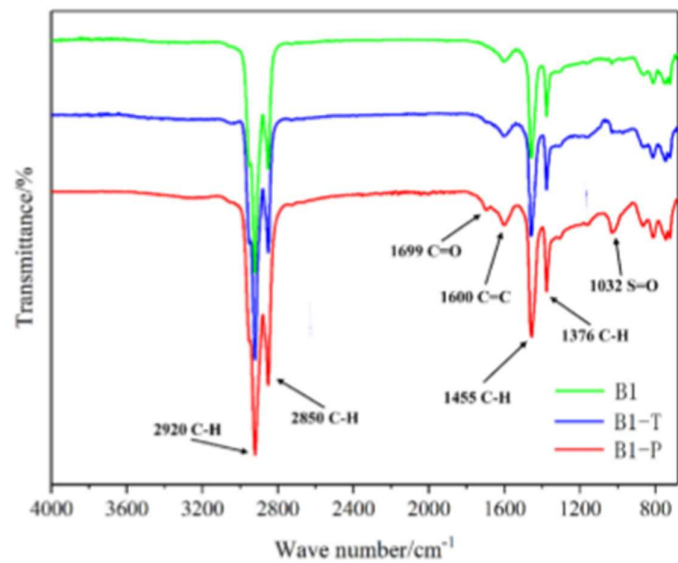


Fig.28. Spettroscopia FTIR campione B1.

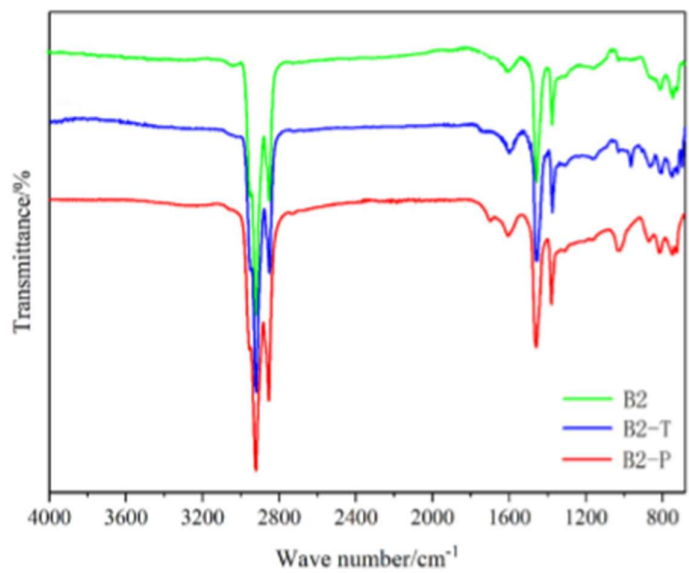


Fig.29. Spettroscopia FTIR campione B2.

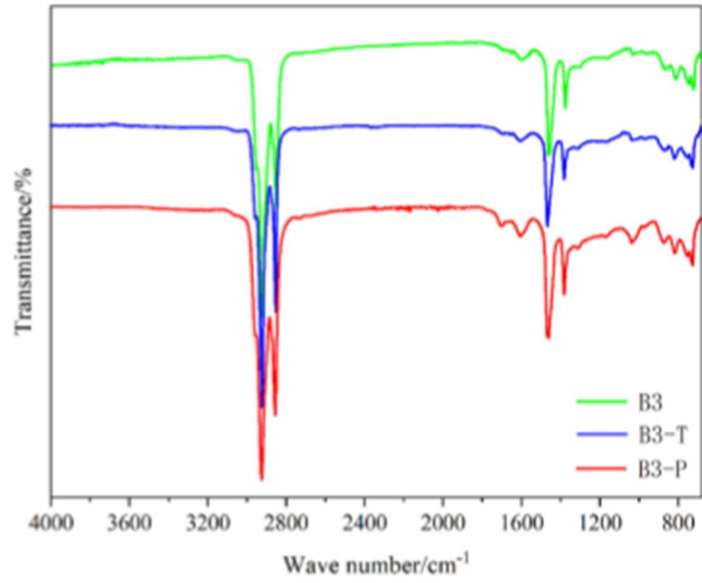


Fig.30. Spettroscopia FTIR campione B3.

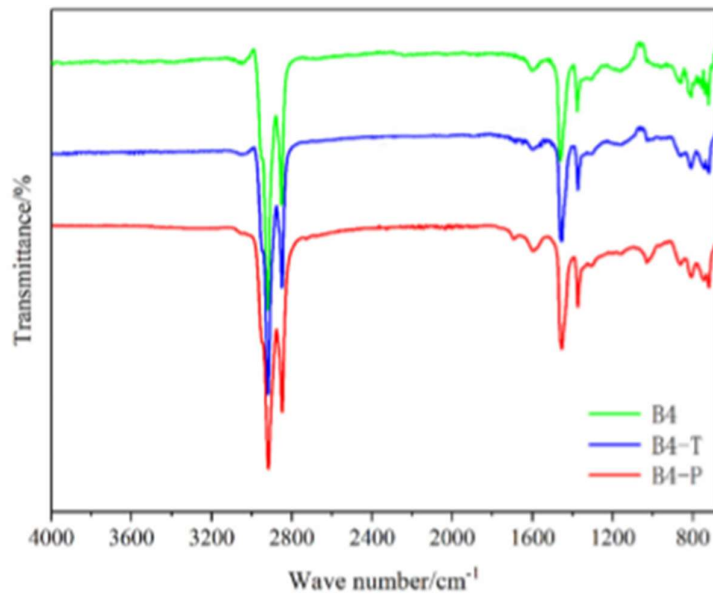


Fig.31. Spettroscopia FTIR campione B4.

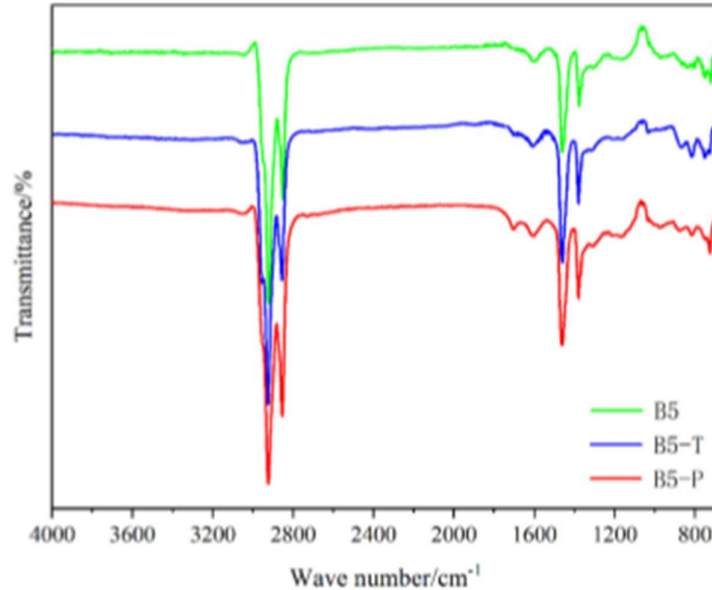


Fig.32. Spettroscopia FTIR campione B5.

Dalla visualizzazione degli spettri è chiaro come, aumentando l'invecchiamento vanno ad aumentare le altezze e le aree dei picchi in corrispondenza dei numeri d'onda di valore 1699 cm^{-1} e 1032 cm^{-1} rispettivamente per i gruppi funzionali carbonile C=O e solfossido S=O.

Questi gruppi funzionali sono fortemente polari e vanno ad aumentare l'interazione tra le molecole di bitume e i cambiamenti delle proprietà del bitume stesso.

Un'analisi semi quantitativa di questi due gruppi funzionali aiuterebbe a capire meglio le dinamiche di invecchiamento attraversate dai bitumi analizzati. Per queste analisi semi quantitative sono così stati introdotti alcuni indici strutturali basati sull'area delle bande ricavata dall'analisi FTIR. Tali indici sono definiti nella maniera seguente:

- Indice carbonile $I_{C=O} = \frac{A_{1700}}{\sum A_{ref}}$

- Indice solfossido $I_{S=O} = \frac{A_{1032}}{\sum A_{ref}}$

Nelle espressioni appena presentate le due aree al numeratore fanno riferimento alle superfici delle bande di picco rispettivamente per gruppo carbonile e solfossido, mentre la componente al denominatore, comune nelle due espressioni, fa riferimento alla sommatoria delle aree di picco da una lunghezza d'onda di 2800 cm^{-1} ad una lunghezza d'onda di 3000 cm^{-1} che rimane pressoché invariata dopo l'invecchiamento e, come visto nella tabella precedente individua le molecole CH_2 e CH_3 ($A_{ref} = \text{area fra } 2800 \text{ cm}^{-1} \text{ e } 3000 \text{ cm}^{-1}$). Nell'immagine successiva si inserisce un grafico in cui si evidenziano le aree usate per il calcolo dell'indice carbonile.

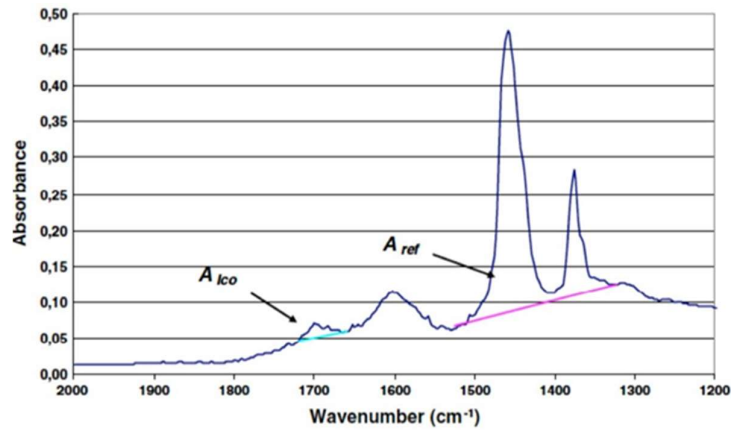


Fig.33. Identificazione delle aree per il calcolo dell'indice carbonile

Inoltre, per valutare gli effetti dell'invecchiamento del bitume sulle sue proprietà, si può calcolare la variazione degli indici sopra descritti nel bitume vergine ed in quelli invecchiati a breve e lungo termine. La variazione degli indici di invecchiamento è calcolata secondo le seguenti espressioni:

$$\Delta T, I_{C=O} = \frac{(I_{C=O})TFOT - (I_{C=O})vergine}{(I_{C=O})vergine} \times 100\%$$

$$\Delta P, I_{C=O} = \frac{(I_{C=O})PAV - (I_{C=O})vergine}{(I_{C=O})vergine} \times 100\%$$

$$\Delta T, I_{S=O} = \frac{(I_{S=O})TFOT - (I_{S=O})vergine}{(I_{S=O})vergine} \times 100\%$$

$$\Delta P, I_{S=O} = \frac{(I_{S=O})PAV - (I_{S=O})vergine}{(I_{S=O})vergine} \times 100\%$$

Considerando la sperimentazione di Li e collaboratori, la variazione degli indici sopra descritti è rappresentata nella figura successiva. In particolare i valori degli indici carbonile e solfoossido

aumentano all'aumentare del tempo di invecchiamento del bitume. Tali indici inoltre variano in maniera significativa al variare della tipologia di bitume. Si fa notare come la variazione degli indici è molto superiore dopo il PAV (invecchiamento a lungo termine) rispetto a quella che si ottiene dopo il TFOT (invecchiamento a breve termine).

Sample	$\Delta T, I_{C-o}(\%)$	$\Delta P, I_{C-o}(\%)$	$\Delta T, I_{S-o}(\%)$	$\Delta P, I_{S-o}(\%)$
B1	267	986	135	597
B2	121	650	27	332
B3	14	165	17	241
B4	39	485	30	327
B5	209	1273	320	1043

Fig.34. Gradi di cambiamento degli indici di invecchiamento dei 5 bitumi post PAV.

Da come si evince in Fig.34, il campione di bitume che presenta cambiamenti minori è il B3, che dopo il PAV test presenta un indice carbonile incrementato del 165% e un indice solfossido incrementato del 241%. Il campione che presenta i maggiori incrementi nei suoi indici è il B5, con incrementi che vanno oltre il 1000%. Queste differenze sono giustificate dai processi di invecchiamento attraversati e dalle composizioni iniziali dei campioni (visualizzabili in Fig.14).

4.5.5 Analisi AFM

La chimica del bitume a livello molecolare consiste in una varietà di associazioni intermolecolari, le quali sono strettamente legate alle proprietà fisiche del legante.

Il microscopio a forza atomica (Atomic Force Microscopy) è uno strumento di analisi non distruttiva che ci consegna **una rappresentazione della morfologia superficiale del campione di bitume, oltre ad informazioni riguardo a rigidità, adesività e alle interazioni molecolari dei materiali ad un livello microscopico**. Tale metodo di analisi, oltre ad essere efficace per quanto riguarda le informazioni che vengono restituite, comporta l'utilizzo di uno strumento relativamente facile da usare. Vi sono infatti molti studi che hanno sfruttato questa tecnica per analizzare le proprietà meccaniche della microstruttura delle fasi del conglomerato bituminoso, valutando come differenti processi di invecchiamento siano andati a influenzare la morfologia del legante.

Si è già parlato di come la tecnica AFM abbia permesso, tramite rappresentazione morfologica superficiale dei campioni di bitume, l'individuazione di particolari strutture a forma d'ape. Così come è stato possibile individuarle, con la microscopia a forza atomica è stato possibile anche monitorare i cambiamenti attraversati da queste strutture nella fase di invecchiamento del rispettivo campione di bitume.

A questo proposito si ripropone lo studio di Li e collaboratori ²⁰, nel quale gli autori si sono posti anche questo problema: l'individuazione dei cambiamenti generali delle strutture a forma d'ape nei cinque campioni analizzati. In seguito possiamo osservare la morfologia dei cinque campioni di bitume nelle varie fasi di invecchiamento attraversate (TFOT e PAV).

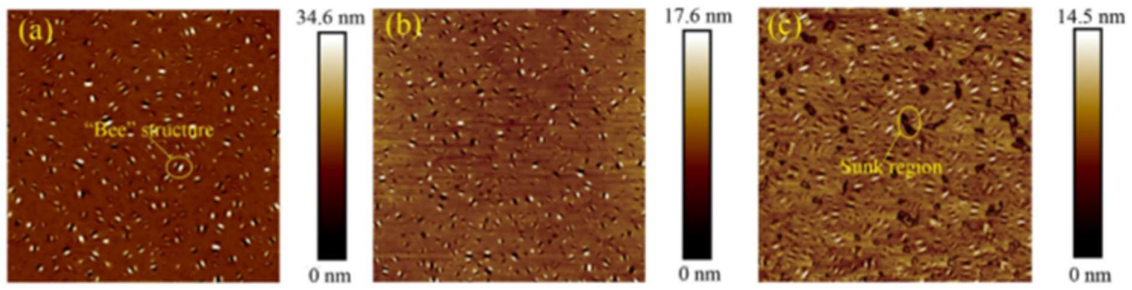


Fig.35. Diagramma AFM di B1. (a) campione vergine, (b) dopo inv. TFOT, (c) dopo inv. PAV. (20 μm x 20 μm).

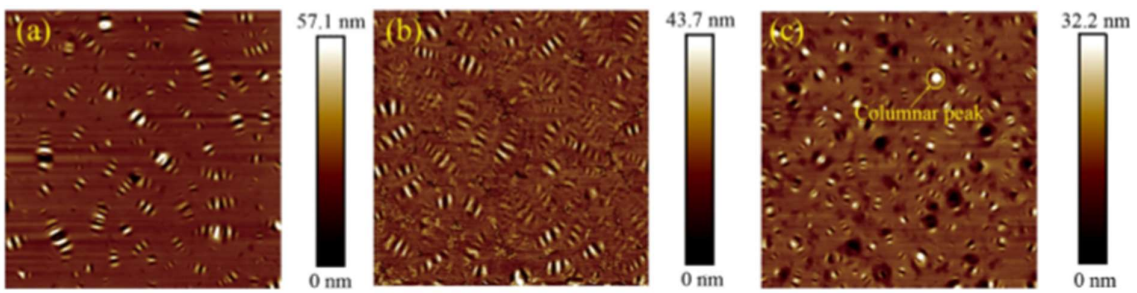


Fig.36. Diagramma AFM di B2. (a) campione vergine, (b) dopo inv. TFOT, (c) dopo inv. PAV. (20 μm x 20 μm).

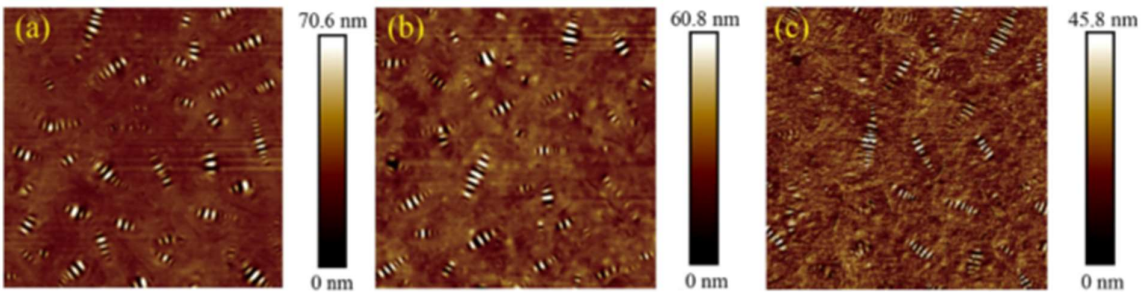


Fig.37. Diagramma AFM di B3. (a) campione vergine, (b) dopo inv. TFOT, (c) dopo inv. PAV. (20 μm x 20 μm).

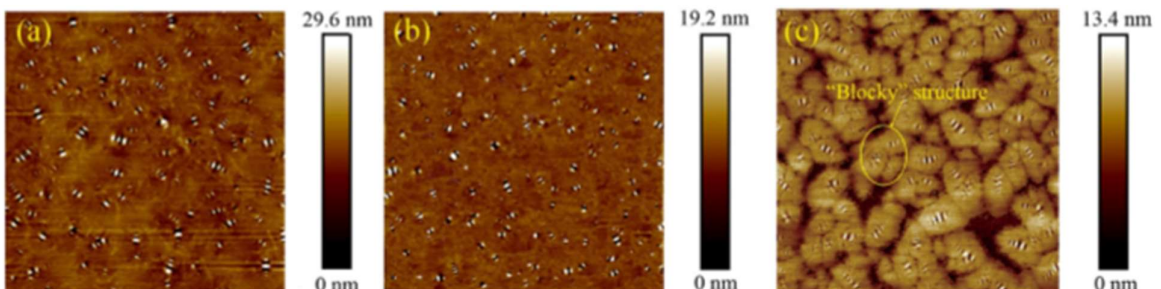


Fig.38. Diagramma AFM di B4. (a) campione vergine, (b) dopo inv. TFOT, (c) dopo inv. PAV. (20 μm x 20 μm).

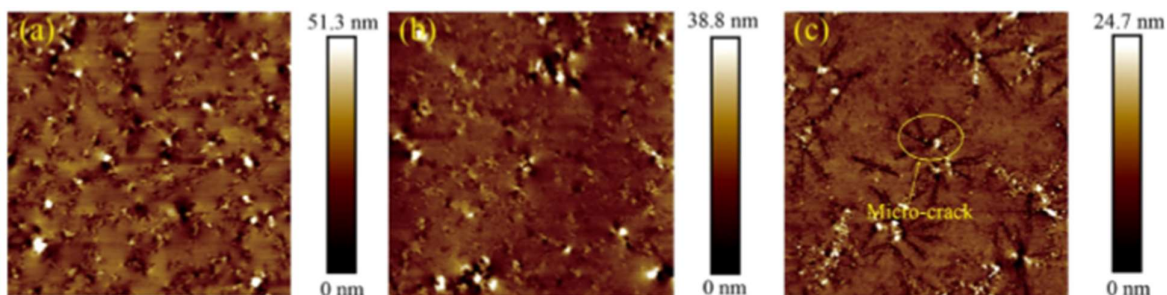


Fig.39. Diagramma AFM di B5. (a) campione vergine, (b) dopo inv. TFOT, (c) dopo inv. PAV. (20 μm x 20 μm).

Prima di simulare il processo di invecchiamento tutti i campioni mostrano distinte strutture ellittiche con forma simile ad un'ape, tutti tranne il campione B5.

Tali strutture nel campione B1 sono corte e strette; esse sono indipendenti l'una dall'altra e presentano un'ampia quantità e distribuzione. Il massimo picco registrato in B1 è di 35 nm.

Dopo l'invecchiamento TFOT l'ampiezza delle strutture a forma d'ape decresce significativamente e la massima altezza del picco registrata cala a meno di 18 nm.

Dopo il processo PAV l'altezza di tali strutture decresce ancora di molto e queste ultime tendono ad avvicinarsi tra di loro.

Per quanto riguarda i campioni B2, B3 e B4, essi partono da situazioni iniziali diverse, ma sono accomunati dal fatto che man mano che si procede con l'invecchiamento, le strutture a forma d'ape tendono a diminuire, diventando addirittura indistinguibili in qualche caso.

Un discorso diverso va invece fatto per il campione B5 (che ricordiamo essere quasi totalmente privo di asfaltini), il quale presenta inizialmente una morfologia superficiale profondamente diversa dagli altri campioni: inizialmente non vi sono strutture a forma d'ape e dai diagrammi sono visibili solamente alcuni punti luminosi.

Dopo l'invecchiamento con TFOT, sebbene non siano presenti strutture a forma d'ape, i picchi acuti tendono ad avvicinarsi tra loro.

Dopo l'invecchiamento con il PAV, l'altezza dei picchi decresce ampiamente e si formano alcune linee nere intorno ai raggruppamenti dei picchi.

Si può quindi dire che la morfologia dei cinque campioni è cambiata dopo l'invecchiamento. In particolare, le massime altezze dei picchi e rugosità superficiali tendono a diminuire con l'avanzare dell'invecchiamento. Tra i cinque campioni di bitume analizzati, il campione B3 ha il minimo tasso di diminuzioni, a dimostrazione del fatto che la sua morfologia superficiale è quella meno affetta da invecchiamento, mentre il campione B5 è risultato essere quello più

suscettibile ad una modificazione superficiale a livello microscopico a seguito dell'invecchiamento (specialmente quello a lungo termine).

4.6 Cenno sui bitumi modificati

I bitumi modificati sono stati messi a punto compiutamente solamente negli anni '80; sono stati introdotti nel mercato dei bitumi ad uso stradale per via dei vari problemi che possono riscontrarsi coi bitumi tradizionali, in particolar modo relativamente ai processi di invecchiamento.

Nel momento in cui fu introdotto, il bitume modificato non ebbe sin da subito un gran mercato, a causa del costo molto più alto rispetto al tradizionale. Tuttavia oggi l'uso del bitume modificato sta crescendo esponenzialmente, in quanto le tecnologie per produrlo sono ormai molto diffuse e di conseguenza la differenza da un punto di vista economico con il bitume tradizionale è diminuita di molto.

Gli agenti modificanti sono polimeri ad alto peso molecolare, compatibili, usati singolarmente o in combinazione tra loro, i quali conferiscono coesione e bassa suscettività termica al bitume al quale sono aggiunti.

Molto spesso possono sorgere problemi di adesione con gli aggregati, pertanto si aggiungono all'impasto anche degli specifici additivi attivanti di adesione per favorirla.

I polimeri che consentono la modifica possono essere naturali o sintetici; ad oggi quelli che riscontrano una maggiore frequenza di utilizzo sono:

- l'elastomerico SBS, (stirene-butadiene-stirene);
- il plastomerico EVA (etilene acetato di vinile).⁵¹

È necessario valutare la compatibilità tra il bitume e l'agente modificante. Quest'ultimo deve, infatti, impartire elevate prestazioni al bitume invertendone la fase: da una matrice di bitume in cui sono disperse le molecole del polimero si passa a una fase polimerica continua nella quale risultano intrappolate le molecole degli asfalteni.

I plastomeri e gli elastomeri formano generalmente una struttura reticolata che ingloba la fase bituminosa: la rete costituita dal polimero si rigonfia ma mantiene le sue caratteristiche, che si riflettono sulle proprietà del bitume. Il prodotto così ottenuto, pur conservando tutte le proprietà leganti della fase bituminosa, acquisisce le caratteristiche reologiche e prestazionali del polimero.

In relazione al bitume tradizionale, nel momento in cui si effettua la modifica si ottengono in generale molti miglioramenti che riducono notevolmente gli effetti negativi dei processi di invecchiamento. Il bitume modificato infatti presenta un maggiore intervallo di elastoplasticità, maggiore resistenza alle deformazioni, alla fatica e all'invecchiamento e maggiore adesione con gli inerti.

Alle proprietà positive appena elencate vi sono però anche alcune proprietà negative che possono consistere nella bassa compatibilità tra polimero e bitume, nei più alti valori di viscosità che possono essere raggiunti e nell'innalzamento della temperatura di miscelazione del conglomerato di bitume modificato, la quale raggiunge il valore di 190 °C o più, contro i

170 °÷ 180 °C di un conglomerato bituminoso tradizionale. Questo aspetto è da non sottovalutare in quanto per via della richiesta di maggiore riscaldamento si produce una quantità maggiore di fumi inquinanti per l'ambiente e tossici per gli operatori.

Per i bitumi modificati (PMB), i processi di invecchiamento sono influenzati dalle caratteristiche del bitume e del polimero che ha portato la modifica e in particolar modo dalle interazioni molecolari tra i due componenti. Fethiza Ali e collaboratori⁵² hanno portato avanti uno studio in cui si confrontano le differenti risposte al processo di invecchiamento di un bitume modificato, in confronto a quelle di un bitume vergine. I risultati hanno evidenziato una maggiore capacità da parte del bitume modificato nel resistere ai processi di invecchiamento di laboratorio, simulati con RFOT e PAV. In maniera ulteriore Mousavinezhad e collaboratori⁵³, studiando un bitume modificato con SBS, hanno registrato un incremento di tenacia e viscosità, accompagnato da un aumento delle caratteristiche reologiche del bitume riducendo il grado di penetrazione. Anche in termini di resistenza a rottura si sono verificati dei miglioramenti. In confronto al bitume vergine quindi, quello modificato mostra in genere una minore sensibilità alle alte temperature e probabilmente una maggiore capacità di deformarsi plasticamente. Ulteriori vantaggi sono da individuare nella migliore adesione che si ha tra legante e aggregati.

5. Additivi rigeneranti

5.1 Premessa

Studi di settore mostrano come il RAP (Reclaimed Asphalt Pavement) sia una vera e propria fonte alternativa, tecnicamente valida, per la costruzione di pavimentazioni stradali. Infatti, la moderna concezione di pavimentazione stradale si fonda anche su criteri di economicità e sostenibilità, congiunti ad elevate prestazioni. Oltre ad abbattere i costi diretti ed indiretti di produzione, l'aggiunta del fresato nelle miscele di nuova generazione comporta un'importante riduzione dello sfruttamento delle risorse naturali non rinnovabili, prevalentemente materiali lapidei e leganti bituminosi di origine idrocarburica.

L'utilizzo del fresato bituminoso all'interno dei conglomerati richiede però un attento studio della miscela, nella fase di mix design, in quanto le proprietà meccaniche di quest'ultima sono fortemente condizionate dalla presenza del bitume invecchiato contenuto nel RAP. In particolare, uno scorretto impiego del RAP nella miscela bituminosa può comportare il prematuro insorgere di fenomeni di degrado, essenzialmente legati all'eccessiva rigidità globale del conglomerato, quali crack termico, fessurazione per fatica, spogliamento degli aggregati, etc.

Per far fronte a questi problemi, si utilizzano dei prodotti che hanno il compito di rigenerare il RAP andando ad invertire il processo di invecchiamento del bitume in esso contenuto.

In questa trattazione si vuole esplicitare il concetto di additivo rigenerante, precisando quelle che sono le principali distinzioni all'interno di tale categoria ed accennando a quelli che sono i benefici legati al loro impiego.

5.2 Generalità sugli additivi rigeneranti

Un additivo rigenerante è definito come quell'agente capace di ristabilire le originali proprietà reologiche di un bitume. Perciò è assunto che l'azione primaria di un rigenerante dovrebbe essere quella di dare al bitume minori rigidità e viscosità, conferendo quindi una maggiore duttilità. Uno dei primi passi per arrivare a questi risultati, come già ampiamente trattato nel capitolo precedente, consiste nel modificare il rapporto che sussiste tra asfaltini e malteni nel bitume, andando verso contenuti maltenici più alti.⁵⁴

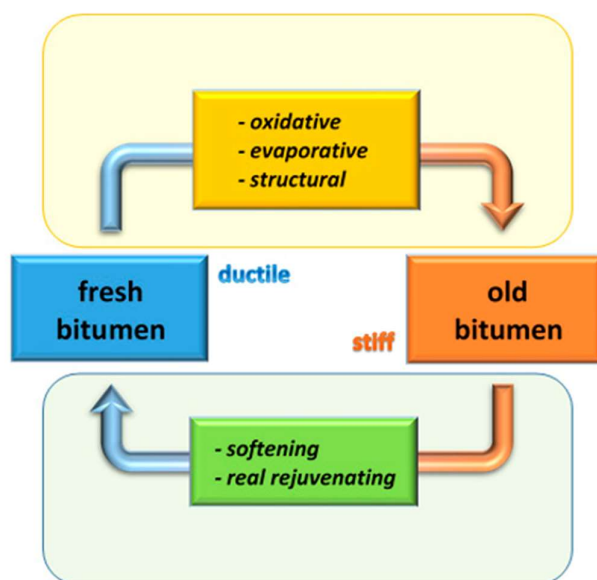


Fig.40. Schema che mostra i principali processi inclusi in invecchiamento e rigenerazione del bitume.

Come requisito generale, gli additivi, qualunque sia la loro natura, non devono essere pericolosi per un ampio intervallo di temperatura, dalla produzione all'applicazione. Sarebbe quindi opportuno andare a chiarire in ogni lavoro quelle che sono le eventuali problematiche legate agli additivi che vengono utilizzati, da un punto di vista ambientale, legale, sanitario.

In particolar modo un additivo non dovrebbe comportare essudazione o evaporazione per garantire buone prestazioni oltre il tempo di vita utile di una pavimentazione. Ulteriori requisiti dipendono dalle specifiche norme del paese a cui si fa riferimento.

Prendendo in riferimento la realtà italiana, il Capitolato ANAS fornisce delle linee guida da seguire per l'impiego degli additivi rigeneranti: *"Gli ACF sono composti chimici da utilizzare sempre nelle lavorazioni (a caldo e a freddo) in cui si reimpiegano materiali fresati. Essi devono avere caratteristiche tali da modificare e migliorare le proprietà di adesione, suscettibilità termica, coesione, viscosità e resistenza all'invecchiamento del legante totale (vecchio + nuovo). Il dosaggio sarà indicativamente dello 0,2%-0,8% in peso rispetto al legante totale, secondo indicazioni della DL ed in accordo con i Laboratori accreditati o con il CSS; a seconda dell'impiego l'additivo può essere disperso nell'acqua o nel legante di aggiunta (bitume od*

emulsione). Può anche essere aggiunto nel fresato, durante la fresatura, nel caso di impiego diretto. I prodotti devono essere approvati dalla DL sulla base di specifiche prove eseguite dai Laboratori accreditati valutandone il dosaggio e l'efficacia, eventualmente con metodologie concordate e/o definite da CSS per la relativa accettazione. Inoltre i prodotti devono essere accompagnati dalle schede tecniche che ne indicano caratteristiche, sicurezza e modalità di impiego, che potranno essere verificati anche con appositi test di cantiere. Per la verifica delle effettive quantità impiegate, vanno fornite in copia alla DL le bolle di consegna.”^{55 56}

5.3 Distinzione tra Flussanti e Rigeneranti

In termini di additivi rigeneranti la letteratura non sembra molto chiara; spesso si usa il termine di rigenerante per un qualunque additivo senza andare a specificare quelli che sono i meccanismi di azione effettivi nel bitume. Nonostante questa effettiva assenza di specificazione la maggior parte della critica è in linea nel distinguere due principali meccanismi di azione degli additivi secondo cui possono essere distinte due macro-categorie:

- Flussanti
- Rigeneranti (dalla critica chiamati “real rejuvenators”)

5.3.1 Flussanti

Sono agenti spesso basati su estratti di oli lubrificanti e diluenti. Essi contengono un adeguato contenuto di costituenti maltenici, naftenici o frazioni polari aromatiche volte a riequilibrare la composizione del legante invecchiato, caratterizzato da una più bassa di concentrazione di malteni a causa di aging.

L'azione dei flussanti quindi è volta a rendere il bitume più duttile e meno viscoso portando miglioramenti riferiti ai soli parametri meccanici macroscopici, non permettendo quindi una vera e propria azione rigeneratrice a livello strutturale.

5.3.2 Rigeneranti

Sono additivi che aiutano a ripristinare le proprietà fisiche e chimiche del legante bituminoso e, in particolar modo, a riportare il processo di aggregazione degli asfaltini allo stato originale; in altre parole parliamo di additivi che promuovono una ri-dispersione degli asfaltini.

Per quanto riguarda la loro composizione, gli additivi rigeneranti devono soddisfare due requisiti:

- Devono contenere una grande proporzione di aromatici, necessari per mantenere in dispersione gli asfaltini.
- Devono contenere un basso contenuto di saturi, i quali sono fortemente incompatibili con gli asfaltini.

5.4 Evoluzione della ricerca di una differenziazione tra i due meccanismi

Si è cercato a lungo di capire che cosa differenziasse un flussante da un rigenerante; in particolar modo, nella seconda metà del diciannovesimo secolo, sono stati effettuati studi con l'obiettivo di conoscere quali fossero le differenze tra i due meccanismi a livello

microstrutturale. Gli studi che si sono susseguiti nel corso degli anni hanno portato alla luce vari risultati che sostengono la distinzione precedentemente fatta.

Era chiaro come l'efficacia dell'azione di un rigenerante è influenzata dalla dispersione uniforme dell'agente nel bitume. Infatti dopo il mescolamento di tali agenti con il bitume invecchiato, che comporta una prima omogeneizzazione, l'azione di processi diffusionali deve completare il lavoro. Questo aspetto venne affrontato per la prima volta da Lee e collaboratori nel 1923⁵⁷, i quali mischiarono una tintura con un rigenerante per stimare l'omogeneizzazione di tutto il prodotto da un punto di vista visivo. Gli autori hanno concluso dicendo che una miscelazione meccanica consentirebbe una distribuzione uniforme dei rigeneranti nel bitume. Emergono però dei dubbi sull'attendibilità dello studio: quello che interessa veramente è il raggiungimento di una omogeneità a livello particellare, difficilmente apprezzabile macroscopicamente con una semplice analisi visiva.

Secondo uno studio di Carpenter e Wolosick⁵⁸, pubblicato qualche anno dopo, la diffusione di un rigenerante in un legante invecchiato è complessa e consiste in un meccanismo articolato in 4 diverse fasi: nella prima fase il rigenerante forma uno strato a bassa viscosità intorno alle particelle di aggregati ricoperte da bitume invecchiato. Nella seconda fase l'additivo comincia a penetrare nel legante ammorbidendolo. Nella terza fase l'additivo penetra nel bitume invecchiato e la viscosità delle superfici interna ed esterna diminuisce gradualmente. Infine, col passare del tempo, si raggiunge l'equilibrio sulla maggior parte del film legante riciclato.⁵⁹

I risultati che si ottennero vennero confermati successivamente da Nouredin e Wood⁶⁰ e Huang e collaboratori⁶¹: la completa omogeneizzazione, fino alla scala microscopica, non può avvenire senza che sia caratterizzata da una diffusione guidata; si parla quindi di un processo dinamico la cui velocità è dettata dalla viscosità del mezzo.

Questo in effetti, è stato dimostrato da Karlsson e Isacson⁶², che hanno sottolineato che il tasso di diffusione è governato dalla viscosità della fase maltenica piuttosto che dalla viscosità del legante riciclato nel suo insieme, un aspetto che in qualche modo era stato precedentemente osservato da Oliver⁶³ che aveva suggerito che la diffusione può essere accelerata dall'aggiunta di frazioni di olio diluente e/o dall'aumento delle temperature.

La distinzione dei due effetti, di flussante e rigenerante, necessità dell'utilizzo di metodi con una sostanziale base fisica; in questo ambito la reometria oscillatoria di piccola ampiezza si è manifestata una tecnica molto utile. Tale tecnica presuppone l'utilizzo di specifici campioni geometrici e interpretazioni matematiche dei dati per raggiungere una quantità fisica: il modulo complesso G^* .

Martin Radenberg e collaboratori⁶⁴ hanno sottolineato la differenza tra l'effetto di un rigenerante e di un agente flussante attraverso i cosiddetti "*Black Diagrams*", che raffigurano la grandezza del modulo complesso G^* in relazione alla fase angolare (δ , definita come $\tan\delta = G''/G'$) ottenuta con test dinamici. I "*Black diagrams*" sono utili per identificare eventuali errori di conformità associati all'uso di campioni geometrici inappropriati, che possono portare a stime poco corrette dei parametri reologici che si ricavano attraverso prove standard. Come già precisato, tali diagrammi sono solamente associati alle variazioni di modulo complesso e

fase angolare, senza presentare una dipendenza rispetto a frequenza e temperatura; si ha quindi la possibilità di confrontare diverse tipologie di bitume senza andare a pre-selezionare una temperatura o una frequenza specifica e senza manipolare dati precedentemente ricavati. Radenberg e collaboratori hanno affermato come sia possibile differenziare i rigeneranti in base al loro impatto sulle proprietà reologiche di un bitume invecchiato, avendo riscontrato come ad uno stesso valore di modulo complesso possono corrispondere diversi valori di fase angolare, a cui seguono diversi comportamenti visco-elastici. Alcuni rigeneranti riescono a modificare il rapporto tra componenti elastiche e viscosi del bitume invecchiato in modo tale da ritornare ad una curva sul diagramma simile a quella del bitume vergine. Da un punto di vista reologico, questi additivi agiscono come rigeneranti veri e propri. Altri prodotti invece hanno un effetto flussante: consentono il raggiungimento della rigidità desiderata del bitume, ma il rapporto tra componenti elastiche e viscosi del bitume stesso rimane pressoché inalterato. Di conseguenza nel diagramma si ottiene una curva con andamento differente, che non tende a sovrapporsi a quella del bitume vergine.

Ancora, la caratterizzazione delle due differenziazioni sopra distinte è stata recentemente effettuata con NMR (Nuclear Magnetic Resonance). È dimostrato, da diversi studi effettuati con tale tecnica, che il rigenerante vero e proprio tende a ripristinare le proprietà meccaniche del bitume invecchiato, agendo sulla struttura del bitume e avendo un effetto di ristrutturazione sulla rete colloidale alterata del legante bituminoso. D'altro canto, da come ci si aspettava, è dimostrato che l'azione di un agente flussante diminuisce la temperatura di transizione degli elementi; questo può essere spiegato da un incremento della parte maltenica e da quello che viene detto "effetto solvente" che si verifica.

5.5 Distinzione tra rigeneranti bio e di derivazione fossile

Oltre alla distinzione appena fatta, tra additivi rigeneranti e flussanti, è bene fare una distinzione anche sulla base della natura di questi additivi, dividendo da una parte i prodotti derivanti dal petrolio e dall'altra i prodotti di natura biologica.

Oltre ai combustibili e al bitume, dalla lavorazione del petrolio greggio molto spesso vengono prodotti anche additivi funzionali al miglioramento delle caratteristiche di un legante invecchiato. Tra questi prodotti sono presenti estratti aromatici, oli paraffinici, oli naftenici e oli di motore esausti.⁶⁵ Questi prodotti derivanti dal petrolio sono stati per molti anni i principali agenti utilizzati per migliorare le caratteristiche di un legante bituminoso da avviare a riciclo. Possiamo a questo proposito citare "*Reclamite*", un additivo utilizzato come rigenerante da più di 50 anni, capace di portare miglioramenti nelle caratteristiche di un legante sotto molteplici aspetti. Ancora, possiamo citare "*Cyclogen*", un additivo utilizzato per la produzione di pavimentazioni 100% RAP in Arizona, capace di migliorare la resistenza a fessurazione a basse temperature del legante riciclato fino a valori confrontabili con il legante vergine.⁶⁶

Negli ultimi decenni la ricerca si è spinta verso il reperimento di materiali con effetti rigeneranti per un legante bituminoso invecchiato, che avessero bassi costi e che fossero il più possibile sostenibili a livello ambientale; parliamo dei rigeneranti provenienti da fonti biologiche. Le tipologie di bio-rigeneranti sono moltissime e volendo elencarne alcuni, parliamo di prodotti come tallolio, olio di semi di soia, olio di colza, olio di girasoli, olio di mais,

olio esausto da cucina, residui di olio di ricino e oli biologici ricavati da rimasugli di legno o da segatura. Numerosi studi promuovono questi prodotti da fonti biologiche, sottolineando quelli che sono i miglioramenti che vengono portati alle proprietà del bitume invecchiato, insieme a quella che è una sostenibilità ambientale considerevole.

5.6 Dove si spinge la ricerca oggi

Secondo la letteratura, sono molto numerose e diverse le fonti dalle quali possiamo ricavare additivi. Come già detto precedentemente, vi sono differenti tipi di agenti rigeneranti: oli vegetali, oli esausti derivanti da rifiuti, prodotti ingegnerizzati così come oli base di raffineria, tradizionali e non.

Tra gli studi effettuati a riguardo sono molti quelli interessanti. Ad esempio Bocci e collaboratori ⁶⁷ si sono dedicati all'uso di specifici additivi rigeneranti biologici per produrre pavimentazioni usando grandi quantità di conglomerato bituminoso di recupero (RAP) senza ottenere grandi differenze prestazionali rispetto ad un prodotto realizzato con materiali vergini e soprattutto rimanendo conformi alla normativa nazionale in materia.

Ancora, Zargar e collaboratori ⁶⁸ hanno studiato la possibilità di usare olio esausto da cucina (WCO) come rigenerante nel bitume invecchiato. Hanno quindi dimostrato che con specifiche aggiunte di tale additivo possono essere ottenuti gli stessi valori di indice di penetrazione, punto di rammollimento e viscosità di un bitume vergine. Ma c'è altro, aumentando la quantità di additivo tali proprietà possono essere ulteriormente migliorate.

Krol e collaboratori ⁶⁹ e Some e collaboratori ⁷⁰ hanno invece usato olio vegetale di varia origine: olio di colza, olio di semi di soia, olio di semi di girasole, olio di semi di lino. Non solo, essi hanno anche studiato procedimenti chimici per preparare nuovi additivi. Lo studio che hanno fatto, riguardante l'uso di materie prime a buon mercato per produrre effetti migliorativi nel legante bituminoso è sicuramente interessante.

In uno studio del 2009, Gordon e collaboratori ⁷¹ si sono dedicati all'analisi del WCO, affermando come esso sia un buon candidato per incrementare le prestazioni del legante bituminoso a basse temperature di esercizio. Più recentemente, nel 2019, Gökalp e Emre Uz ⁷² hanno studiato gli effetti dell'olio da cucina vegetale di scarto (WVCO) nel bitume invecchiato, ottenendo miglioramenti sotto molti aspetti (indice di penetrazione, viscosità, resistenza a fatica).

I miglioramenti portati su un legante invecchiato dal WCO sono stati spesso messi a confronto con quelli portati da WEO (oli di motore esausti); in particolar modo Joni e collaboratori ⁷³ hanno concluso, da un confronto dei due effetti (WCO e WEO), affermando che l'effetto di WCO è maggiore di quello di WEO sulle proprietà di un legante invecchiato, dal momento che, per ottenere gli stessi risultati, la quantità necessaria da aggiungere di WEO è maggiore di quella di WCO.

Con l'introduzione di additivi rigeneranti di natura biologica, molti studiosi hanno cercato di individuare e marcare quelle che potessero essere le diversità tra questi ultimi in confronto a quelle degli additivi provenienti da fonti petrolifere. La differenza tra bio-additivi e additivi aromatici è stata studiata anche da un punto di vista molecolare tramite FTIR da Noor e

collaboratori ⁷⁴, i quali hanno mostrato che mentre l'utilizzo di additivi biologici comporta l'incremento di particolari gruppi funzionali (C=O) nel legante bituminoso, l'utilizzo di additivi aromatici non presenta questa caratteristica. Cavalli e collaboratori ⁷⁵ hanno affermato che l'uso di alcuni rigeneranti come l'olio di semi o il tallolio possono incrementare gli indici carbonili e solfossidi dal momento che contengono gruppi funzionali C=O e S=O. Indagare sull'andamento di questi indici è un buon modo per intuire qualitativamente gli effetti di un rigenerante su un legante invecchiato ⁷⁶; è questo quello che hanno fatto Zhang e collaboratori ⁷⁷ in un loro studio: tramite l'analisi degli indici carbonile, solfossido e aromatico hanno valutato il grado di invecchiamento e di rigenerazione di alcune miscele additivate con bio-additivi. Ancora, Zaumanis e collaboratori ⁷⁸ e Dony e collaboratori ⁷⁹ hanno tratto conclusioni da un loro studio, affermando che nonostante le due categorie possano mostrare differenze, sia gli additivi di derivazione vegetale che quelli di natura aromatica possono essere usati con successo per ammorbidire il legante invecchiato fino al grado richiesto in termini di penetrazione e punto di rammollimento.

In maniera ulteriore sono stati condotti studi da Zhao e collaboratori ⁸⁰ riguardo alla possibilità di utilizzo dell'olio di semi per rigenerare il legante bituminoso invecchiato; a seguito delle analisi eseguite si afferma come l'olio di semi, se aggiunto con percentuali che si aggirano intorno a 5%-6%, può portare ad un ripristino delle proprietà del legante a livelli confrontabili con il legante vergine. Continuando a parlare di additivi biologici, uno studio portato avanti da Zeng e collaboratori, ha testato sul bitume invecchiato l'aggiunta di olio di ricino come additivo rigenerante. Analizzando gli effetti di tale aggiunta attraverso specifiche prove di laboratorio si è potuto confermare un incremento delle proprietà reologiche del legante. ⁸¹ Inoltre studi effettuati rispettivamente da Elkashef e collaboratori ⁸² e Nayak e Sahoo e collaboratori ⁸³ si sono focalizzati sullo studio dell'olio di semi di soia e dell'olio di pongamia (una tipologia di olio contenente due acidi grassi non polari: acido oleico e acido linoleico) come rigeneranti per il bitume invecchiato; come risultato delle analisi, entrambi i prodotti sono risultati buoni rigeneranti, in grado di ripristinare le proprietà reologiche del legante perse con l'invecchiamento. Ancora, Kehzen e collaboratori ⁸⁴ hanno testato l'utilizzo dell'olio di tung (anche chiamato "olio di legno di Cina") come rigenerante, mostrando come la sua aggiunta va a migliorare la flessibilità del legante invecchiato; inoltre, con quantità adatte dell'olio di tung si assicurano anche buone prestazioni della miscela ad alte temperature.

Abbiamo inoltre studi riguardanti gli effetti di rigeneranti ingegnerizzati e "costruiti" in laboratorio, nella maggior parte dei casi partendo da materiali di scarto e avviandoli così a riciclo. A questo proposito è interessante lo studio di Zhang e collaboratori ⁸⁵, nel quale si è testato un rigenerante formato da olio di gomma, plastificante, e agenti tensioattivi. L'unione di questi tre ingredienti consente al legante di recuperare malleabilità e duttilità perdute durante i processi di invecchiamento. Per quanto riguarda le quantità ottimali di questi tre componenti è stato affermato come i migliori risultati si ottengano per proporzioni del tipo 100:9:1 in massa rispettivamente di olio di gomma, plastificante e agenti tensioattivi. Un ulteriore rigenerante alternativo è stato ottenuto da Lidija Rzek e collaboratori ⁸⁶, aggiungendo briciole di pneumatici a condensato pirolitico trattato con pneumatici di scarto. Il risultato ha confermato come dall'aggiunta di tale prodotto si incrementano le proprietà del legante invecchiato. Da test standard meccanici e reologici è dimostrato come la quantità di

conglomerato bituminoso di recupero può arrivare fino al 60% quando viene aggiunto alla miscela questo rigenerante alternativo.

Ulteriori tipologie di rigeneranti, come olio di pongamia e olio composito, sono state testate da Nayak e collaboratori ⁸⁷nel 2015. Inoltre, nello stesso anno, Zaumanis e collaboratori ⁸⁸ hanno testato l'effetto rigenerante di molti prodotti sia di natura biologica che idrocarburica, come olio di semi di cotone, olio vegetale, olio esausto da cucina, olio esausto di motore, estratto aromatico, tallolio distillato; risalgono agli anni precedenti i test su altri prodotti: tallolio distillato, olio esausto di motore, olio naftenico, estratto aromatico⁸⁹ e olio vegetale esausto, grasso vegetale di scarto, tallolio⁹⁰.

Martin Radenberg e collaboratori ⁶⁴ hanno inoltre effettuato uno studio testando 21 tipologie diverse di additivi rigeneranti d'uso molto comune in ambito stradale; i prodotti testati, sulla base dei risultati ottenuti, sono stati classificati in "efficaci reologicamente" ed "efficaci chimicamente". Mentre i primi hanno comportato un aumento della fase maltenica, i secondi hanno comportato un'inversione del processo di ossidazione nei composti ossidati.

Qui di seguito si inserisce una tabella riepilogativa delle più recenti pubblicazioni riguardanti l'utilizzo di additivi rigeneranti per rigenerare il bitume invecchiato presente nel fresato.

Additivo	Natura	Descrizione	Pubblicazione (anno)
Tallolio	Biologica	Il tallolio è un prodotto biologico derivante dal processo di Kraft: procedimento per la conversione del legno in pasta di legno, il componente principale della carta. Esso contiene acidi grassi, resine acide e tensioattivi.	Bocci et al. (2016) ⁶⁷ Mokhtari et al. (2017) ⁹⁸ Zaumanis et al. (2015) ⁸⁸ Zaumanis et al. (2014) ⁹⁰ Zaumanis et al. (2013) ⁸⁹ Bearsley et al. (2007) ⁹⁷
Olio vegetale esausto da cucina (mix dei principali oli usati per la frittura)	Biologica	La sua composizione chimica contiene principalmente acidi grassi e metili esteri, con proprietà sia oleofile che idrofile	Noor et al. (2020) ⁷⁴ Gokalp et al. (2019) ⁷² Osmari et al. (2017) ⁹⁶ Azahar et al. (2016) ⁹² Gong et al. (2016) ⁹³ Zaumanis et al. (2015) ⁸⁸ Hugener et al. (2015) ⁹⁴ Maharaj et al. (2015) ⁹⁵ Zaumanis et al. (2014) ⁹⁰

			Zargar et al. (2012) ⁶⁸ Asli et al. (2012) ⁹¹ Gordon et al. (2009) ⁷¹
Olio di semi di girasole	Biologica	È l'olio estratto dai semi del girasole. Contiene trigliceridi, con un elevato contenuto di acido linoleico. Ha un alto contenuto di acidi grassi polinsaturi.	Cavalli et al. (2018) ⁷⁵ Krol et al. (2016) ⁶⁹ Some et al. (2016) ⁷⁰
Olio di semi di lino	Biologica	È l'olio che si ottiene dalla spremitura di semi di lino precedentemente essiccati o tostati. È composto prevalentemente da trigliceridi. Si tratta di uno degli oli vegetali con la più alta concentrazione di acidolinolenico.	Krol et al. (2016) ⁶⁹ Some et al. (2016) ⁷⁰
Olio di semi di soia	Biologica	Si ottiene mediante estrazione dai semi della soia attraverso una lavorazione particolare chiamata crush con l'utilizzo di solventi chimici. Anch'esso è composto principalmente da trigliceridi.	Elkashef et al. (2019) ⁸² Krol et al. (2016) ⁶⁹ Some et al. (2016) ⁷⁰
Olio di colza	Biologica	È un olio vegetale alimentare prodotto dai semi della colza. Essa è presente in natura in molte varietà. L'olio che ne deriva dipende quindi dalle caratteristiche della colza da cui viene estratto. La composizione chimica comprende acidi grassi e metili esteri.	Kowalsky et al. (2017) ¹⁰⁴ Krol et al. (2016) ⁶⁹ Some et al. (2016) ⁷⁰
Olio di ricino	Biologica	È un olio vegetale molto pregiato, che viene estratto dai semi della pianta del ricino. È composto prevalentemente da acilgliceridi ed il principale acido grasso presente è l'acido ricinoleico.	Zeng et al. (2018) ⁸¹ Nayak et al. (2015) ⁸⁷
Olio di pongamia	Biologica	È un olio fisso derivato dai semi dell'albero Millettia pinnata. Tipicamente l'olio di pongamia è composto da gliceridi, soprattutto trigliceridi. Esso è considerato un flussante piuttosto che come rigenerante.	Nayak et al. (2017) ⁸³ Nayak et al. (2015) ⁸⁷
Olio di tung	Biologica	Detto anche olio di legno di Cina, è l'olio estratto dai semi di Aleurites fordii. È composto prevalentemente da trigliceridi ed è considerato un olio siccativo con tempi di polimerizzazione estremamente brevi.	Kezhen et al. (2019) ⁸⁴
Olio di anacardo	Biologica	È un olio che deriva dalla resina naturale che riempie gli spazi interstiziali della struttura a nido d'ape del guscio di anacardo. La resina è costituita per 80-85% di acidi anacardici (acido o-pentadeca dienilsalicilico) e per la restante frazione di cardolo e metilcardolo.	Cavalli et al. (2018) ⁷⁵
Olio di mais	Biologica	È un olio estratto dai germi dei semi di Zea mays, una graminacea originaria del Nordamerica. Ha una composizione simile all'olio di girasole, molto ricco di acido linoleico. È composto prevalentemente da trigliceridi	Zhao et al. (2019) ⁸⁰
Olio di semi di cotone	Biologica	È l'olio vegetale estratto dai semi di piante di cotone. È prevalentemente composto da trigliceridi.	Zaumanis et al. (2015) ⁸⁸
Acido oleico	Biologica	È un acido carbossilico monoinsaturo a 18 atomi di carbonio della serie omega-9. Sotto forma di trigliceride è un componente importante dei grassi animali ed è il costituente più abbondante della maggioranza degli oli vegetali.	Ali et al. (2016) ¹⁰⁵

Olio biologico da scarti di legno	Biologica	Può essere usato un range molto ampio di tipi di legname come Balsamo, Pioppo, Acero, Tiglio, Pino, Acero rosso, Faggio e Magnolia	Borghi et al. (2017) ¹⁰⁶ Yang et al. (2017) ¹⁰⁷
Grasso vegetale di scarto	Biologica	Materiale composto dal grasso di scarto prodotto dai processi di ristorazione	Zaumanis et al. (2014) ⁹⁰
Estratto da letame suino	Biologico	È il prodotto della fermentazione delle deiezioni dei maiali da allevamento miste a materiale solido usato come lettiera	Borghi et al. (2017) ¹⁰⁶ Yang et al. (2017) ¹⁰⁷
Olio di motore esausto	Petrolio	È lo scarto, da smaltire, dei principali oli lubrificanti usati dai motori. È principalmente prodotto da olio paraffinico.	Joni et al. (2019) ⁷³ Farooq et al. (2018) ⁹⁹ Fernandes et al. (2018) ¹⁰⁰ Romera et al. (2016) ¹⁰¹ Zaumanis et al. (2015) ⁸⁸ Zaumanis et al. (2014) ⁷⁸ Dony et al. (2013) ⁷⁹ Zaumanis et al. (2013) ⁸⁹
Olio di gomma + Plastificanti + agenti Tensioattivi	Petrolio	È la miscelazione di olio di gomma, plastificanti e tensioattivi. Miscelate secondo la proporzione 100:9:1.	Zhang et al. (2019) ⁸⁵
Polverino di gomma da pneumatici usati pirolizzati	Petrolio	La pirolisi è un processo di decomposizione termochimica di materiali organici, ottenuto mediante l'applicazione di calore e in completa assenza di un agente ossidante.	Rzek et al. (2019) ⁸⁶
Estratto aromatico	Petrolio	Gli estratti aromatici sono prodotti raffinati dal petrolio greggio e costituiscono una tra le più tradizionali classi di agenti rigeneranti. La loro composizione chimica contiene anelli polari aromatici.	Mogawer et al. (2015) ¹⁰³ Zaumanis et al. (2015) ⁸⁸ Zaumanis et al. (2013) ⁸⁹ Garcia et al. (2010) ¹⁰²
Olio naftenico	Petrolio	Gli oli naftenici sono basi minerali nafteniche pure, di alta qualità, ottenute mediante raffinazione all'idrogeno di petrolio greggio selezionato.	Zaumanis et al. (2013) ⁸⁹
Bitume "soft"	Petrolio	Bitume con un valore di penetrazione alto e una rigidità bassa. Tipicamente è classificato come agente flussante dal momento che non ripristina le proprietà fisiche e chimiche del legante invecchiato. Tuttavia, tale additivo può portare ad una diminuzione di viscosità del bitume.	Ameri et al. (2018) ¹⁰⁸ Chen et al. (2015) ¹⁰⁹
Additivo a base di alghe	Biologico	Dal punto di vista molecolare presenta una struttura poco estesa in grado di penetrare facilmente tra i piani molecolari degli agglomerati di asfalti.	Pahlavan et al. (2019) ¹¹¹

Olio biologico a base suina	Biologico	È un olio biologico ricavato dalla lavorazione del letame suino. Presenta una struttura molecolare con coda idrocarburica e testa polare.	Pahlavan et al. (2019) ¹¹¹
------------------------------------	-----------	---	---------------------------------------

6. Rigenerazione del bitume

Da come affermato nella precedente trattazione, il bitume invecchiato ricavato da conglomerato bituminoso di recupero (RAP) può essere riusato per una nuova pavimentazione se adeguatamente trattato in modo tale da ripristinare le sue proprietà originarie. Essendo presente una forte correlazione tra proprietà reologiche e struttura molecolare nel conglomerato bituminoso, qualsiasi cambiamento nella disposizione delle componenti polari e non polari del bitume può alterare le proprietà termiche e meccaniche della miscela.

Invecchiamento e rigenerazione sono i due principali fenomeni responsabili dei cambiamenti morfologici del bitume: l'invecchiamento causa interazioni molecolari più intense introducendo gruppi polari che portano ad un incremento del volume totale degli agglomerati colloidali, mentre la vera rigenerazione rompe le aggregazioni molecolari che sono state intensificate durante la vita di servizio della pavimentazione, portando ad un miglioramento delle proprietà reologiche del bitume. Inoltre, l'effetto dei rigeneranti può esser volto al ribilanciamento delle frazioni SARA presenti all'interno del bitume, le quali vengono profondamente modificate durante l'invecchiamento di quest'ultimo.

In particolar modo, ricordando le precisazioni fatte nel precedente capitolo, i rigeneranti reali sono additivi capaci di reintegrare le componenti perse, ma anche di sfaldare i grandi agglomerati di asfaltini in aggregati molto più piccoli.

Possono essere usati rigeneranti a base idrocarburica o biologica. Ad oggi si può notare come i rigeneranti biologici siano utilizzati sempre con maggiore frequenza; questo può essere dovuto al fatto che tali rigeneranti siano prodotti da materiali di scarto (oli di scarto di vario genere) e per questo spesso caratterizzati da un minor costo in termini economici.

In merito alla rigenerazione dei bitumi sono molti oggi gli studi reperibili in letteratura che indagano gli effetti delle più disparate tipologie di additivi. Essendo quello degli additivi un mondo molto vasto, per la grande quantità di tipologie di prodotti che possono essere usati, molti sono gli autori che hanno cercato di puntualizzare i miglioramenti portati da specifici additivi alle proprietà reologiche e morfologiche del legante invecchiato, passando per analisi chimiche e strutturali a livello microscopico. Ne deriva che, in maniera simile a quella che è l'analisi del fenomeno dell'invecchiamento, viene evidenziata la necessità di strumentazioni avanzate di laboratorio per poter derivare poi importanti risultati.

Sono infatti molte al giorno d'oggi le strumentazioni in grado di chiarire quelli che sono gli aspetti funzionali degli additivi rigeneranti e che permettono a loro volta di individuare l'additivo che più si addice a ciascuna tipologia di bitume invecchiato insieme ai relativi dosaggi ottimali per ottenere i massimi risultati, permettendo di spiegare le motivazioni di determinate scelte specifiche.

6.1 Chimica della rigenerazione

6.1.1 Meccanismo di agglomerazione degli asfalteni

La rigenerazione vera e propria di un legante bituminoso sembra essere molto semplice in principio: per prima cosa si vanno a compensare le perdite nelle relative frazioni del legante (SARA) andando quindi a **ripristinare il rapporto tra asfalteni e malteni**, restaurando l'organizzazione iniziale della struttura colloidale presente nel legante vergine.¹¹⁰

Ma per valutare il potenziale rigenerante di un additivo bisogna studiare la sua interazione con gli agglomerati di asfalteni e la sua influenza sulla distanza intermolecolare tra gli asfalteni stessi. In un loro studio, Pahlavan e collaboratori¹¹¹ si sono focalizzati proprio sulla ricerca dei parametri di influenza di un rigenerante su un bitume invecchiato, tramite una dettagliata analisi molecolare dell'interazione tra molecole di rigenerante e bitume.

Come modello per gli agglomerati di asfalteni, causati dagli incrementi delle interazioni molecolari avvenute durante l'invecchiamento, viene usato un dimerico di asfaltene. In Fig.41 sono rappresentati i modelli molecolari del monomero di asfaltene e del relativo dimerico ossidato, che consiste in una struttura derivante dall'interazione di due monomeri di asfaltene.

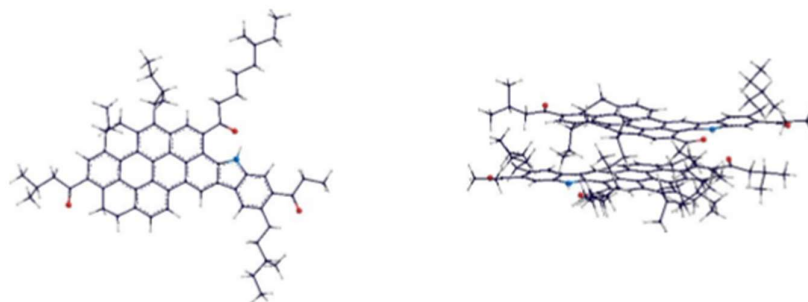


Fig.41. strutture molecolari di monomero e dimerico di asfaltene in stato ossidato.

Le molecole di un rigenerante vero e proprio sono quelle che portano ad una **scissione degli agglomerati di asfalteni ossidati** sfaldando le pile presenti, in modo tale da mitigare l'effetto dei gruppi funzionali polari e delle interazioni molecolari tra gli asfalteni.

I risultati della Trasformata Discreta di Fourier (DFT) spiegano perché gli asfalteni ossidati tendono a formare con più facilità agglomerati di asfalteni piuttosto che quelli non ossidati. È dimostrato come gli elettroni dei gruppi C=O che si trovano intorno al nucleo aromatico degli asfalteni ossidati cambiano la distribuzione degli elettroni π su queste molecole di forma piatta. Questa contrazione di densità di elettroni verso i gruppi funzionali polari causa una insufficienza di elettroni ai legami π nella parte centrale degli asfalteni con conseguente diminuzione delle forze repulsive tra gli asfalteni. Tale diminuzione incentiva la formazione di un dimerico (due monomeri di asfalteni). Perciò, andando ad indebolire le forze di repulsione tramite questo cambiamento di disposizione di elettroni, si determina una maggiore facilità di interazione tra gli asfalteni.

6.1.2 Meccanismo di de-agglomerazione degli asfaltene ossidati

Le principali forze che controllano il grado di impilamento degli asfaltene sono concentrate nei composti aromatici presenti negli asfaltene stessi. Per far sì che bio-leganti possano essere considerati veri rigeneranti, questi devono essere in grado di diminuire le interazioni non covalenti tra le nuvole π dei nuclei aromatici presenti negli asfaltene. In Fig.42 sono mostrati i più probabili siti di interazione tra un bio-rigenerante ed un dimero di asfaltene. Tali regioni sono quelle che presentano il minimo impedimento spaziale da parte delle catene idrocarburiche nel momento in cui una molecola di rigenerante si avvicinasse al dimero. Inoltre, i siti polari degli asfaltene (inclusi i gruppi carbonile e pirrolico) sono localizzati nelle specifiche aree identificate in figura.

Da quanto affermato da Pahlavan, le **Zone A e B** indicate in figura possono essere considerate come “**serrature**” del dimero di asfaltene, nel senso che i gruppi polari in queste regioni intensificano l’impilamento degli asfaltene e fanno sì che i piani aromatici divengano più compatti. Le **molecole di un rigenerante** possono quindi agire come “**chiavi**” per aprire degli spazi tra i piani poliaromatici, penetrando dentro al dimero per facilitare la de-agglomerazione nei due monomeri originali. Questo step è chiamato da Pahlavan “chiave e serratura”.

In seguito a questa apertura generata dal meccanismo “chiave serratura”, la **Zona C** diventa un’area molto più accessibile per la penetrazione di altre molecole di rigenerante; in questo modo si pone un ulteriore ostacolo tra i piani di asfaltene che facilita la loro separazione, uno “**intercalating step**”.

Un rigenerante efficiente dovrebbe contenere molecole capaci di introdurre entrambi i meccanismi appena introdotti: “serratura-chiave” e “intercalating”.

Di seguito si propone una descrizione con maggior dettaglio dei due step appena citati.

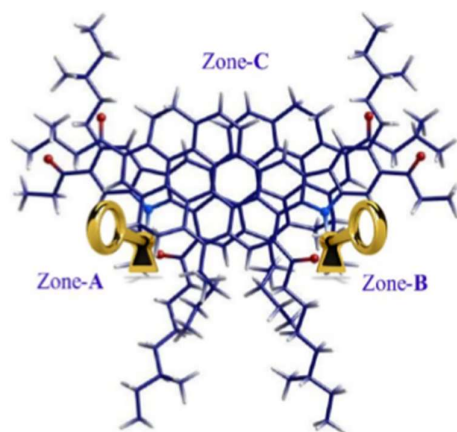


Fig.42. Più probabili siti di interazione per rigeneranti biologici con un dimero di asfaltene.

6.1.2.1 Meccanismo “chiave-serratura”

Questo è il primo step della generazione, in cui si provvede a sbloccare le pile di asfaltene ossidati penetrando nelle zone A e B.

Possono essere presenti rigeneranti più o meno inclini ad instaurare legami con i siti polari di asfalteni: maggiore sarà la tendenza all'interazione e maggiore sarà la formazione di nuovi legami non covalenti tra i gruppi funzionali del rigenerante e le parti polari degli asfalteni.

L'abilità elevata dei rigeneranti biologici nell'agire da "chiavi" nello step "serratura-chiave" e nell'incrementare lo spazio vuoto intermolecolare tra gli asfalteni ossidati è studiata nello studio preso in considerazione, utilizzando un rigenerante biologico proveniente da letame suino Fig.43 e un complesso per un rigenerante basato su alghe Fig.44. Sono stati scelti questi due tipi di rigeneranti per la loro diversità in termini di struttura molecolare, che in seguito verrà chiarita.

Per una migliore distinzione l'asfaltene superiore è rappresentato colorato, quello inferiore è in grigio e le molecole di rigenerante sono rappresentate con una linea più spessa.

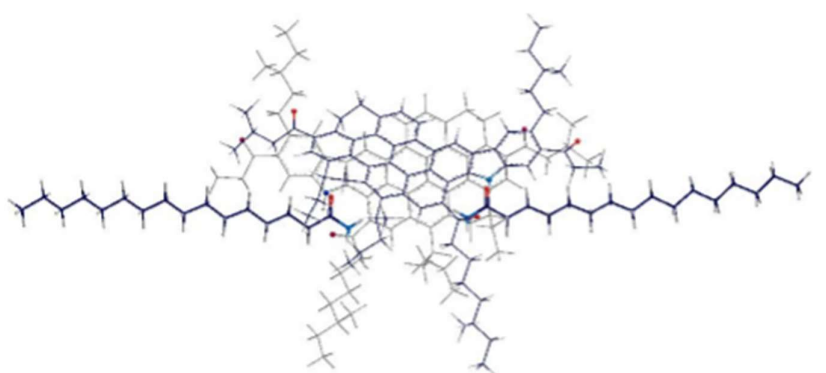


Fig.43. Interazione di un rigenerante biologico a base di letame suino con i siti polari del dimero di asfaltene ossidato.

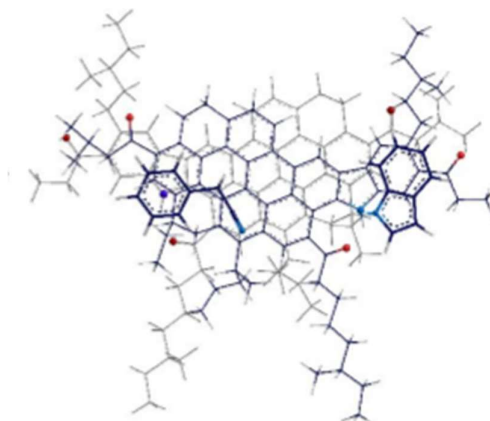


Fig.44. Interazione di un rigenerante biologico a base di alghe con i siti polari del dimero di asfaltene ossidato.

Nelle figure 43,44,45 viene mostrato come le interazioni “chiave-serratura” vadano a influenzare gli spazi intermolecolari tra gli asfalteni agglomerati attraverso un disturbo della distribuzione degli elettroni dei nuclei aromatici.

Per una più semplice visione, nella Fig.45 il nucleo aromatico è rappresentato con vista da un lato di un agglomerato di asfalteni. Essa evidenzia la distanza intermolecolare tra i nuclei aromatici presenti nelle zone A e B (parte destra del dimero) e nella zona C (parte sinistra del dimero). La figura di sinistra mostra queste distanze in un dimero ossidato, quella di destra invece in un dimero ossidato ma rigenerato. I numeri blu e rossi sono rispettivamente relativi al dimero ossidato di asfaltene trattato con rigenerante biologico a base di letame suino e a base di alghe.

Per quanto riguarda le zone serratura A, B in confronto a un dimero ossidato senza additivo rigenerante, la distanza tra i nuclei poliaromatici, nella parte in cui ha preso luogo l'interazione, cresce da 3,92 Å a 6,78 Å nel sistema di interazione con rigenerante a base di letame suino, e passa da 3,92 Å a 7,15 Å nel sistema caratterizzato dalla presenza del rigenerante a base di alghe.

Le interazioni nei punti serratura hanno anche contribuito ad incrementare indirettamente lo spazio intermolecolare dell'altra parte dell'agglomerato, ossia nella Zona C, da 3,48 Å a 4,36 Å e 4,85 Å rispettivamente per il sistema con additivo a base di letame suino e per il sistema con additivo a base di alghe. È proprio questa maggiore apertura che favorisce la penetrazione di nuovo rigenerante con la conseguente scissione del dimero nei due monomeri iniziali (“intercalating step”).

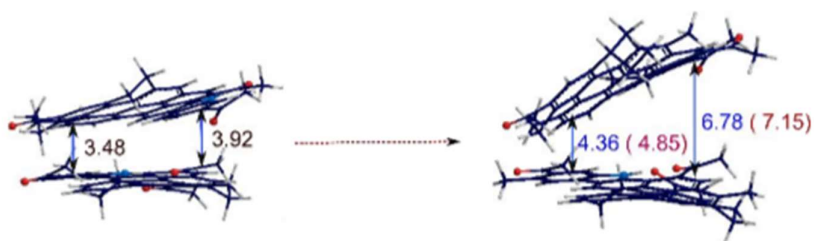


Fig.45. Distanza intermolecolare tra i nuclei aromatici delle zone A, B e C per un dimero ossidato (l'unità di misura è Å).

6.1.2.2 Intercalating step

Come detto in precedenza, una volta avvenuto il meccanismo “chiave-serratura”, tra le due molecole di asfaltene c'è uno spazio maggiore su cui può penetrare nuovo rigenerante. Questa seconda fase è la fase di “intercalating step”.

In questa fase, giocano un ruolo fondamentale le caratteristiche strutturali dei rigeneranti. Ad esempio i rigeneranti a base di letame suino contengono teste polari e una coda idrocarburica. Ogni parte della loro struttura ha un differente potenziale. La testa polare ha la capacità di formare interazioni elettrostatiche e legami a idrogeno mentre la coda carboniosa, con gruppi CH, ha la capacità di instaurare legami CH- π con le nuvole π degli asfalteni.

In Fig.46 sono mostrate le strutture generate dall'interazione tra la testa e la coda dei rigeneranti e il dimero di asfaltene ossidato. L'energia di legame del dimero ossidato di asfaltene (E_{bind}) e la distanza di legame tra i piani molecolari nell'aggregato (d_{bind}) sono

riportate in figura come una misura dell'intensità delle forze molecolari tra gli asfalteni (d_{bind} è la distanza verticale tra due piani molecolari, pressochè vicina al centro del dimero).

Sia la testa che la coda possono in qualche modo favorire la rigenerazione del bitume da parte dell'additivo, in particolare:

- vi sono interazioni elettrostatiche tra le teste polari dei rigeneranti ed il bordo dei monomeri di asfaltene. Queste interazioni, sebbene siano di piccola entità, portano perturbazioni elettroniche attraverso i piani aromatici, che rompono gli agglomerati asfaltenici;
- d'altra parte, la Zona C è un'area in cui si instaurano interazioni sovrapposte di legami CH- π tra la coda idrocarburica ed il nucleo aromatico di asfaltene.

In linea generale, **i rigeneranti possono più facilmente rompere il dimero attraverso la loro coda piuttosto che tramite la loro testa polare.**

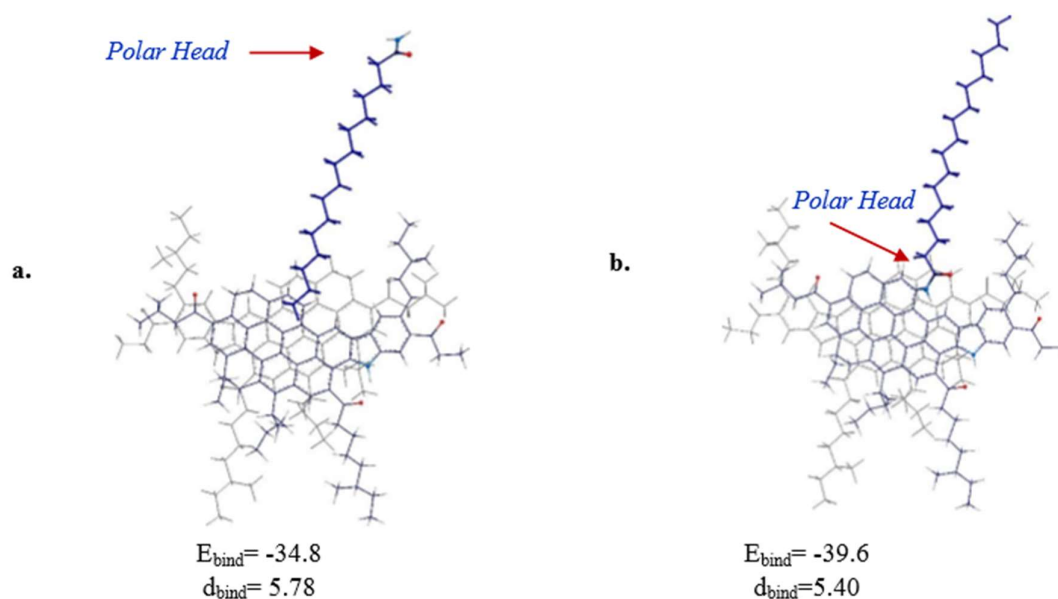


Fig.46. Due conformazioni di interazione per valutare l'abilità di penetrazione e di apertura della testa polare e della coda carboniosa dell'additivo rigenerante a base suina sugli agglomerati di asfalteni. Sono rappresentati l'energia di legame e la distanza di legame per il dimero ossidato.

Occorre precisare che, sebbene l'interazione del rigenerante nella Zona C (intercalating step) è quella che incrementa maggiormente lo spazio vuoto intermolecolare nell'agglomerato di asfalteni, questo effetto è molto più efficace quando affiancato al meccanismo "serratura-chiave". Perciò, **i due meccanismi di rigenerazione sono rispettivamente complementari.**

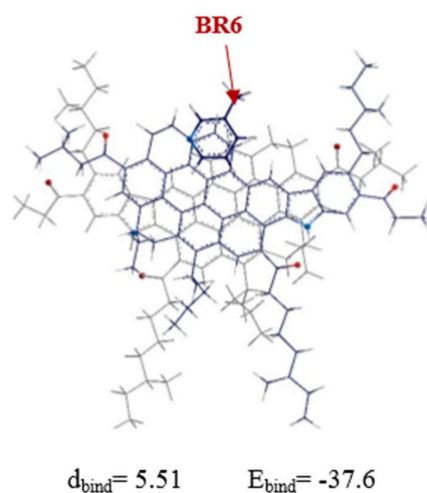


Fig.47. Interazione tra rigenerante biologico a base di alghe e asfaltene.

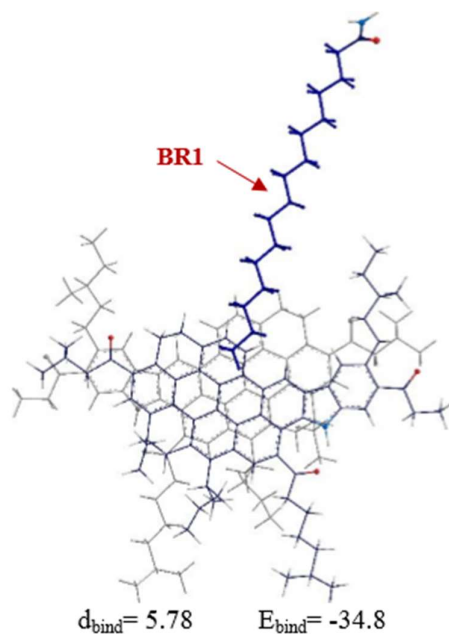


Fig.48. Interazione tra rigenerante a base suina e asfaltene.

Studi eseguiti additivando ad un dimero di asfaltene un rigenerante ibrido, composto da una miscela dei due rigeneranti finora trattati, hanno dimostrato come l'interazione elettrostatica tra le parti polari dei rigeneranti a base di alghe e il dimero di asfaltene nel meccanismo "serratura-chiave" apre gli agglomerati di asfaltene e facilita l'intercalazione del rigenerante a base suina nello spazio intermolecolare del dimero di asfaltene stesso. Questo a sua volta mostra come vi sia un effetto sinergico tra i due prodotti: **il rigenerante a base di alghe è**

molto più efficiente relativamente al primo step (“serratura-chiave”) per poi lasciar agire il rigenerante a base suina nella Zona C, con maggiore efficacia.

6.1.3 Analisi delle interazioni non covalenti tramite RDG

Un ulteriore fenomeno che favorisce la rottura del dimero nei monomeri originali può essere spiegato con un’analisi visiva della densità di elettroni usando iso-superfici a gradiente di densità (RDG). Nel suo studio, Pahlavan propone diverse colorazioni per le isosuperfici RDG basandosi su una scala di colori composta da blu, verde e rosso: blu per le interazioni attrattive (come i legami a idrogeno), verde per le forze di Van der Waals e rosso per le interazioni repulsive.

In Fig.49 si confrontano i gradienti 3D di RDG di un dimero di asfaltene ossidato nello stato invecchiato e rigenerato. Dopo **l’inserimento di un additivo rigenerante si nota la scomparsa delle iso-superfici verdastre** che erano presenti tra gli agglomerati che si erano formati durante l’ossidazione. Tale scomparsa è sintomo di instabilità degli agglomerati. Questa **instabilità porta l’intero sistema verso una rottura degli agglomerati di asfaltene ossidati**, comportando la presenza di componenti di minori dimensioni.

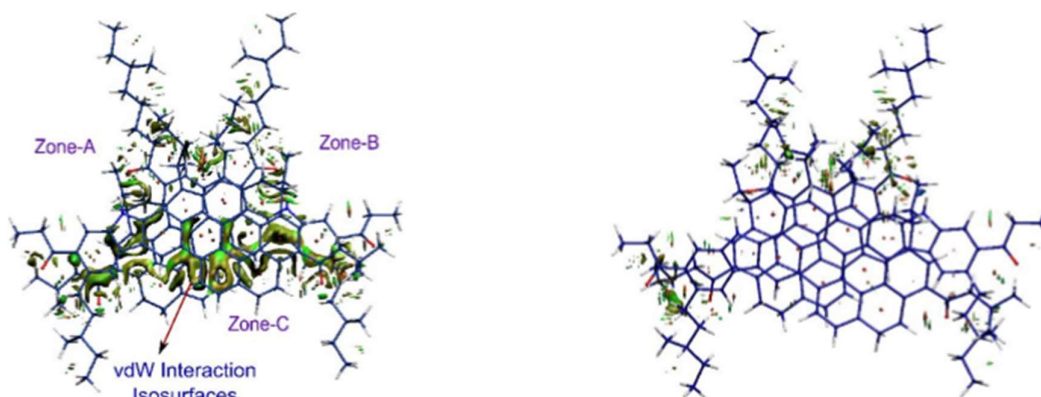


Fig.49. Analisi delle interazioni non covalenti delle interazioni intermolecolari tra dimero di asfaltene ossidato e successivamente rigenerato.

6.1.4 Evoluzione delle percentuali delle frazioni SARA

Come detto nei capitoli precedenti, un modo per valutare l’invecchiamento dei leganti bituminosi consiste nel monitorare l’andamento delle quattro frazioni SARA da cui esso è composto.

Si può affermare come l’interazione tra asfaltene e maltene nel sistema colloidale del legante sia responsabile delle performance fisiche del legante stesso. Tale interazione è causata dalla presenza di componenti polari e non polari, infatti, le componenti polari giocano un ruolo fondamentale per quanto riguarda l’adesione e la viscosità del bitume. Con l’invecchiamento ossidativo, aromatici e resine vengono convertiti in asfaltene portando ad un incremento dei

contatti tra le micelle nel sistema colloidale che a sua volta causa un aumento di rigidità del legante bituminoso.

L'applicazione di rigeneranti deve provvedere ad incrementare la componente maltenica del legante invecchiato e di conseguenza provvedere a riportare stabilità al sistema colloidale.

L'aggiunta di rigenerante provoca una riduzione dell'indice di instabilità colloidale con conseguente raggiungimento di una maggiore stabilità del sistema colloidale, la quale è stata precedentemente ridotta nel corso dei processi di invecchiamento.

A questo proposito si introduce un interessante studio condotto da Zadshir e collaboratori ¹¹², i quali hanno testato tre diversi tipi di rigeneranti su bitumi precedentemente invecchiati attraverso le tecniche di laboratorio già viste nelle precedenti trattazioni, come RFOT e PAV.

La particolarità di questo studio consiste nel fatto che i tre diversi additivi testati sono caratterizzati da diversa natura: il primo additivo è a base idrocarburica (PB), il secondo deriva da oli vegetali (VB) e il terzo è un legante biologico a base di olio biologico derivante da letame suino (BB). Facendo riferimento allo studio di Zadshir, in Fig.50, Fig.51, Fig.52 possiamo notare gli andamenti delle frazioni SARA del legante vergine e invecchiato con PAV quando additivato dai tre additivi rigeneranti studiati (con percentuali del 10% o 30% rispetto al peso del bitume).

La composizione chimica del legante biologico (BB) mostra come esso sia composto da un alto contenuto di asfalteni e resine e da un basso contenuto di saturi e aromatici. Un alto contenuto di resine provvede a stabilizzare gli asfalteni e le relative micelle del sistema colloidale, ma abbiamo anche aggiunta di ulteriori asfalteni, quando in realtà sarebbe opportuno per un rigenerante apportare un alto contenuto di aromatici. Occorre precisare però che, per quanto riguarda la struttura degli asfalteni a base biologica, Xu e collaboratori ¹¹³ hanno suggerito un modello strutturale basato su spettroscopia a infrarossi. Essi hanno affermato che le strutture di asfalteni di origine biologica consistono principalmente di due anelli con nuclei aromatici policiclici e di anelli saturi, tutti legati insieme da 1-3 gruppi alchilici. È stato determinato come queste strutture non abbiano lunghe catene alchiliche e gruppi metili come invece può essere riscontrato negli asfalteni a base idrocarburica. Comunque, per quanto riguarda il legante biologico, questa povertà di aromatici e abbondanza di asfalteni non tende a ribilanciare la composizione SARA, anzi, tende ancora di più a sbilanciarla nei confronti delle resine e degli asfalteni.

In Fig.51 si valuta l'effetto dell'additivo a base di olio biologico (VB). Tale rigenerante ha un gran contenuto di resine e aromatici, ma ha una bassa percentuale di saturi e asfalteni. L'alta quantità di aromatici può bilanciare la frazione maltenica persa durante il processo di invecchiamento provocando un incremento della stabilità colloidale del legante invecchiato.

Dalla Fig.52 si può invece vedere come l'additivo a base idrocarburica (PB) sia caratterizzato da una grande percentuale di aromatici e da una minor percentuale di asfalteni in confronto a quella relativa al legante biologico (BB).

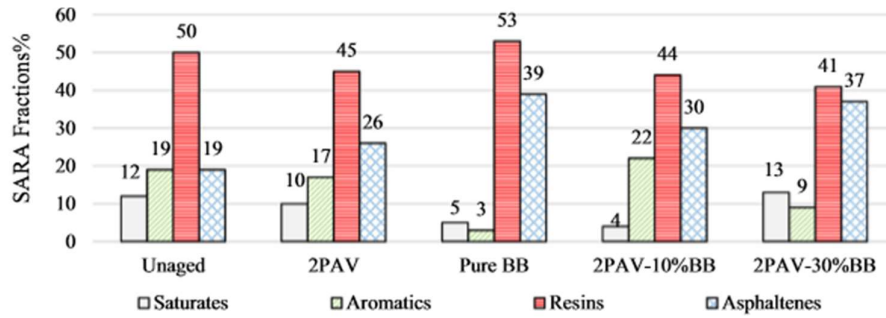


Fig.50. Frazioni SARA di legante vergine, legante invecchiato, additivo BB e legante additivato (BB) successivamente invecchiato

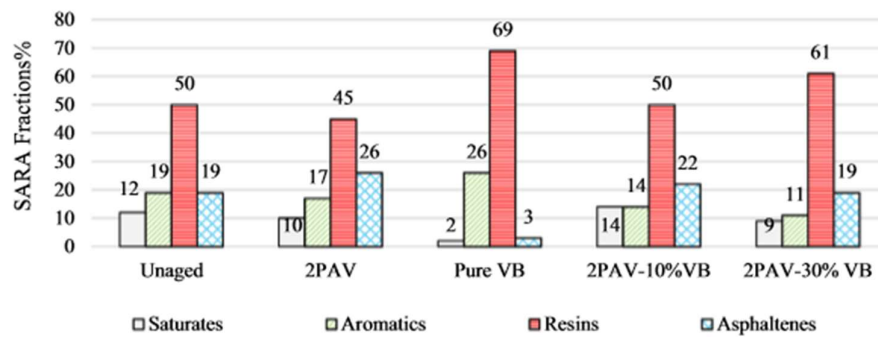


Fig.51. Frazioni SARA di legante vergine, legante invecchiato, additivo VB e legante additivato (BB) successivamente invecchiato

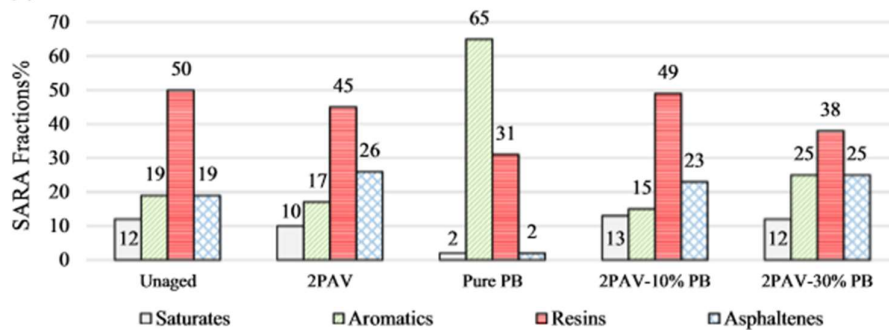


Fig.52. Frazioni SARA di legante vergine, legante invecchiato, additivo PB e legante additivato (BB) successivamente invecchiato

L'evoluzione delle percentuali delle frazioni SARA può essere analizzata anche attraverso il monitoraggio degli andamenti di particolari indici, introdotti anche nelle argomentazioni dei capitoli precedenti, primo tra i quali l'indice di instabilità colloidale, che ricordiamo essere calcolato utilizzando la seguente formula.

$$I_c = \frac{(Asfalteni + Saturi)}{(Aromatici + Resine)}$$

Nelle figure successive sono mostrati gli andamenti dell'indice di instabilità colloidale per tutti e tre gli additivi in esame.

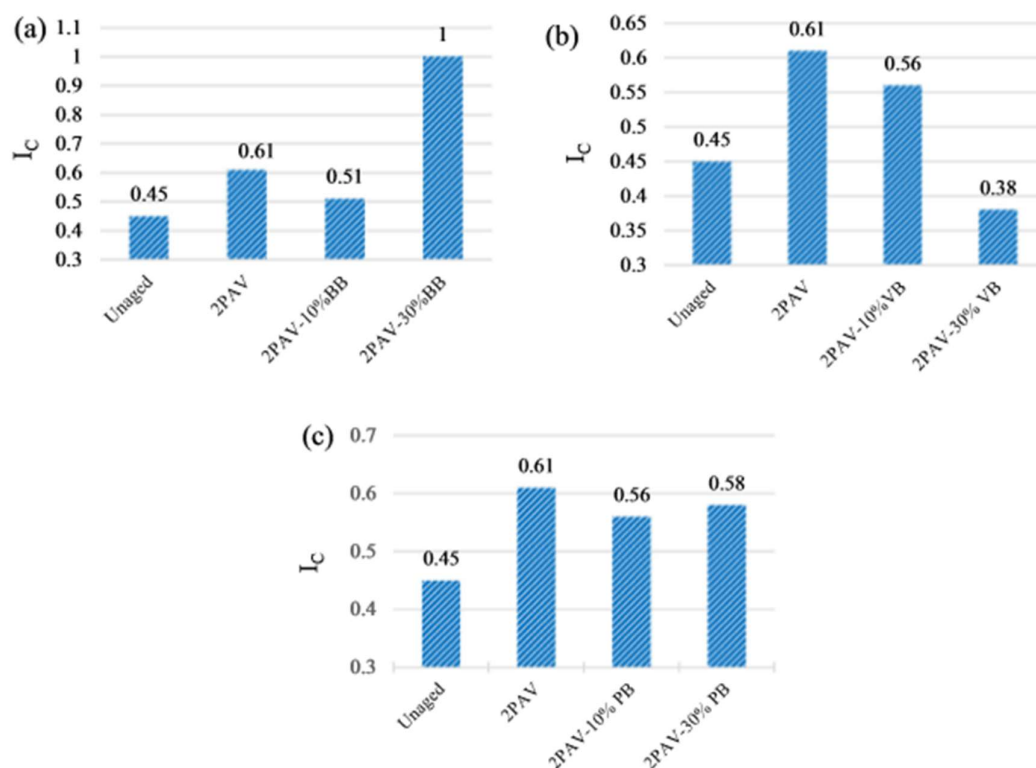


Fig.53. Indice di instabilità colloidale per legante vergine, legante invecchiato, legante rigenerato (10% e 30% e successivamente invecchiato (a= BB, b = VB, c = PB)

Dalle figure sopra riportate si può osservare che:

- Aggiungendo il legante biologico (BB) al 10% provoca una diminuzione dell'indice di instabilità colloidale da 0,61 del legante invecchiato a 0,51 (riportandolo a valori simili rispetto a quello del bitume vergine). Tuttavia, incrementando la percentuale dello stesso additivo fino al 30%, l'indice aumenta fino al valore unitario (superando di gran lunga anche quello del legante invecchiato non additivato).
- Aggiungendo il rigenerante a base di olio biologico (VB) si ha una diminuzione progressiva dell'indice aumentando la percentuale di rigenerante inserito. Ciò significa che la stabilità del legante è incrementata all'aumentare dell'additivo inserito. Con un contenuto di additivo del 30% raggiungiamo un indice di stabilità colloidale addirittura inferiore a quello del bitume vergine.
- Aggiungendo il rigenerante a base idrocarburica (PB) la percentuale di asfalteni diminuisce e questo porta ad una lieve diminuzione dell'indice. Incrementando la percentuale di additivo da 10% a 30% non si hanno i risultati sperati, infatti non c'è traccia di ulteriore un'ulteriore sua diminuzione.

Da un confronto tra i tre rigeneranti è chiaro come il contenuto di resine e aromatici apportati dagli additivi gioca un ruolo fondamentale nel processo di rigenerazione. Le resine hanno un effetto maggiore di quello degli aromatici a causa della loro alta polarità e della loro capacità

di interagire con le molecole di asfalteni. Questa interazione comporta una migliore dispersione delle micelle di asfalteni nella matrice maltenica e di conseguenza rende il sistema colloidale più stabile.

Una cosa molto importante da considerare nel processo di rigenerazione, già accennata precedentemente, è la quantità di additivo rigenerante che viene introdotto nel bitume invecchiato per garantire il maggior beneficio al processo. I risultati dell'instabilità colloidale aiutano a trovare un'ottimale percentuale per una ottimale applicazione per ogni tipo di rigenerante, al fine di avere una struttura colloidale risultante che sia la più stabile possibile.

Un discorso più approfondito va fatto per quanto riguarda il legante biologico. A causa della diversa natura delle molecole di asfalteni che lo compongono, all'aumentare del dosaggio dell'additivo, a fronte di un aumento dell'indice di instabilità colloidale, si nota un miglioramento visibile nel comportamento fisico e reologico. Come precedentemente menzionato, le strutture degli asfalteni a base biologica provenienti da BB presentano molti anelli contenenti ossigeno e sostituenti contenenti ossigeno. Introducendo 10% e 30% di BB, aumenta la frazione di asfalteni "biologici" nel legante in confronto a quella del bitume invecchiato. Tale incremento comporta un notevole miglioramento delle proprietà reologiche, al contrario di quello che ci si può aspettare valutando solo l'indice di instabilità colloidale.

6.1.5 Valutazione dei cambiamenti sulla distribuzione dimensionale delle molecole di legante

Come già detto negli scorsi capitoli, la cromatografia a permeazione di gel (GPC) è una tecnica che permette di separare il legante bituminoso in numerose frazioni in base alla grandezza molecolare delle particelle costituenti. In particolar modo una distinzione di massima può essere fatta tra dimensione molecolare elevata (LMS), dimensione molecolare intermedia (MMS) e dimensione molecolare ridotta (SMS).

Con questo test si può quindi agilmente analizzare la variazione della distribuzione della dimensione molecolare delle particelle del legante non invecchiato, invecchiato e a sua volta rigenerato.

In riferimento allo studio effettuato da Zadshir e collaboratori ¹¹², in Fig.54 sono mostrati gli effetti dei rigeneranti testati nello studio (già introdotti nel paragrafo precedente) sulla distribuzione della dimensione molecolare del bitume.

I risultati mostrano come:

- Invecchiando il bitume, aumentano le molecole di grande dimensione (LMS) da 83% per il legante non invecchiato a 87% per il legante invecchiato, a scapito della percentuale di molecole di medie dimensioni (MMS), la quale viene ridotta da 14% a 10%. L'osservazione dell'incremento di LMS in conseguenza al processo di invecchiamento è associata all'incremento del numero di asfalteni nel sistema.
- L'aggiunta di rigenerante tende a diminuire la percentuale delle molecole di dimensioni maggiori LMS incrementando la presenza di molecole di medie dimensioni (MMS). Un aumento della percentuale di rigenerante non necessariamente è seguito da un aumento di riduzione delle molecole di maggiori dimensioni (LMS) per tutti i tipi di additivi. Infatti, solo per il legante biologico (BB), un suo incremento dal 10% al 30% comporta una reale diminuzione di LMS. Per gli altri due, l'incremento della

percentuale tende a mantenere costante LMS andando ad aumentare MMS a scapito delle molecole di dimensione ridotta (SMS).

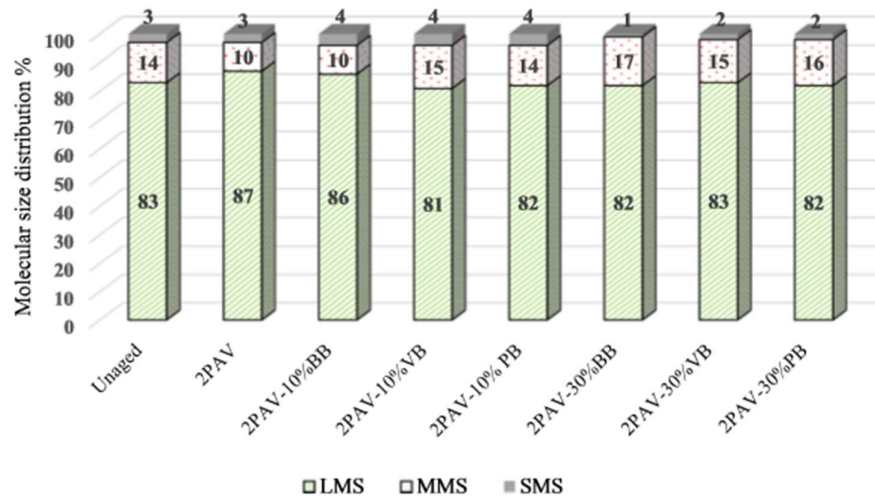


Fig.54. Distribuzione della dimensione molecolare di legante vergine, invecchiato e additivato con 10% e 30% BB, VB, PB.

Ulteriori conclusioni, relative alla cromatografia a permeazione di gel, sono state ottenute anche da Cao e collaboratori¹¹⁴, i quali hanno testato gli effetti di olio esausto da cucina come rigenerante per i bitumi invecchiati. Nella tabella successiva sono mostrati i valori relativi al peso medio (M_w), numero medio (M_n) e poli-dispersione (M_w/M_n) delle differenti tipologie di miscele.

Materiali	M_n (Dalton)	M_w (Dalton)	Poli-dispersione (M_w/M_n)
Olio esausto da cucina	1067	2320	2.12
Legante vergine	970	2318	2.39
Legante invecchiato	1089	3022	2.78
Con 5% di olio esausto da cucina	1074	2876	2.68
Con 10% di olio esausto da cucina	1086	2822	2.6
Con 15% di olio esausto da cucina	1082	2479	2.29
Con 20% di olio esausto da cucina	1085	2239	2.06

Le principali conclusioni ottenute in questo studio sono:

- Il legante invecchiato ha valori più alti di M_w e M_n del legante vergine, ad indicare la formazione di molecole di dimensioni più grandi nel legante avvenuta col processo di invecchiamento. In confronto al legante vergine, la più alta poli-dispersione del legante invecchiato indica come ci sia una maggiore distribuzione dei pesi molecolari.
- Aggiungendo olio esausto da cucina con differenti dosaggi non c'è nessuna reazione chimica tra l'additivo e il legante invecchiato. La diminuzione di M_w e della poli-dispersione è dovuta ad una diluizione fisica. In questo caso particolare, la poli-dispersione del legante invecchiato può essere riportata ai livelli del legante vergine con un'aggiunta di 15% di olio esausto da cucina.

La figura successiva mostra le curve ottenute dalla GPC del legante vergine, invecchiato e successivamente rigenerato con differenti dosaggi di additivo.

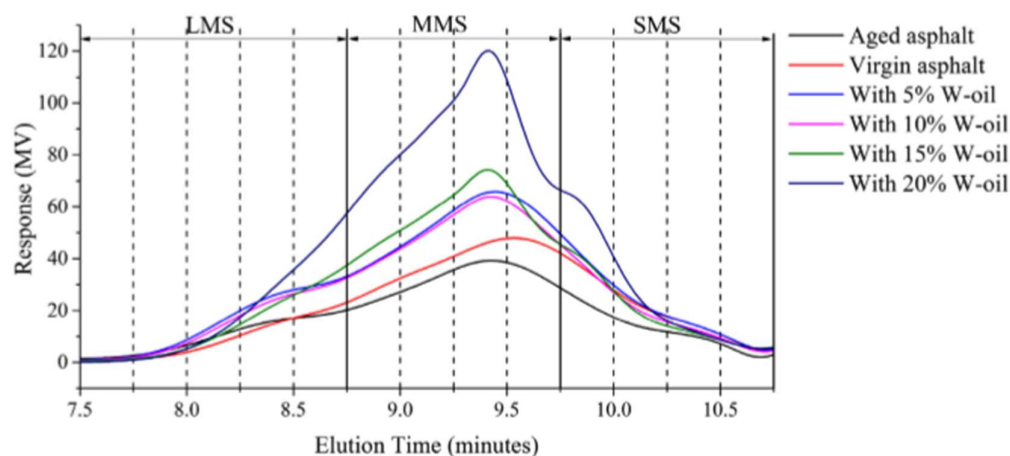


Fig.55. Curve GPC del legante rigenerato con differenti dosaggi di olio esausto da cucina.

Il cromatogramma è stato valutato tra 7,5 nm e 10,75 nm, che è il range nel quale le molecole di legante hanno cominciato ad eluire. Il profilo cromatografico è stato frazionato in 13 sezioni, a loro volta raggruppate in tre parti, definite in maniera analoga a quanto si trova nello studio di Zadshir: grande dimensione molecolare (LMS), media dimensione molecolare (MMS), piccola dimensione molecolare (SMS). Dalla figura è chiaro come:

- Rispetto al legante vergine (linea rossa), quello invecchiato (linea nera) presenta maggiore percentuale di LMS a fronte di una minore di SMS e di MMS.
- Con l'inserimento dell'olio esausto da cucina la concentrazione delle molecole di maggiore dimensione (LMS) tende a diminuire; la concentrazione di LMS tipica del legante vergine può essere recuperata attraverso un'aggiunta di additivo del 20%.
- Incrementando la percentuale di olio esausto da cucina aumentano in gran misura le molecole di medie dimensioni (MMS) e diminuiscono quelle di dimensioni molto piccole (SMS). È evidente come, a differenza di quanto accade con le particelle di maggiori dimensioni, con la rigenerazione non si può riportare la percentuale di MMS e SMS ai valori originari posseduti dal legante vergine. Quindi si può concludere dicendo che con l'aggiunta di olio esausto da cucina non si può ripristinare totalmente la distribuzione della dimensione molecolare precedentemente presente in un legante.

6.1.6 Valutazione dei gruppi funzionali carbonile e solfossido in conseguenza a rigenerazione del legante

La prova spettroscopica ad infrarossi in trasformata di Fourier (FTIR), che permette di condurre una dettagliata analisi del legante bituminoso relativamente ai gruppi funzionali presenti in esso, è già stata trattata nella trattazione dei processi di invecchiamento. Essa è anche utilizzata per l'analisi dell'evoluzione dei gruppi funzionali presenti in un legante invecchiato qualora si vada a rigenerare quest'ultimo con degli additivi.

Si può far riferimento allo studio di Cao e collaboratori, precedentemente citato, focalizzato sull'analisi del miglioramento delle caratteristiche di un legante invecchiato quando ad esso viene aggiunto olio esausto da cucina.

Nella figura successiva sono mostrati gli spettri FTIR dell'additivo, del legante vergine e del rigenerato.

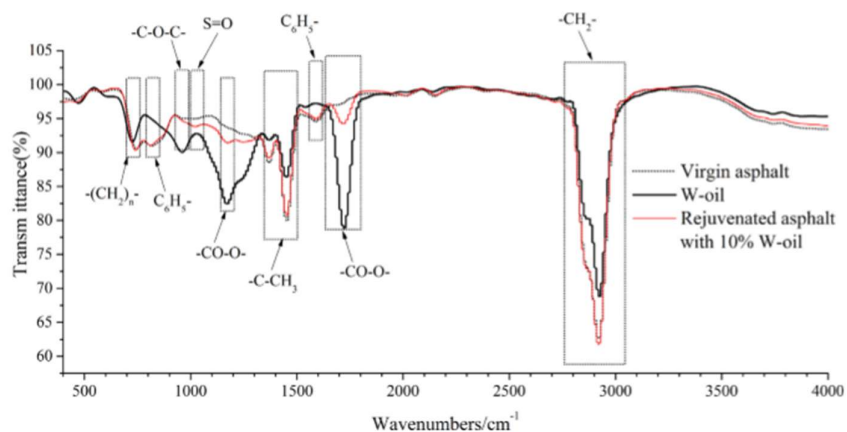


Fig.56. Spettri FTIR di olio esausto da cucina, legante vergine e rigenerato

Da un punto di vista compositivo, l'olio esausto da cucina e il legante bituminoso presentano molte differenze; le differenze sono principalmente riflesse dai gruppi funzionali. In particolare si ha un'ulteriore conferma del fatto che nel meccanismo di rigenerazione non avvengono reazioni chimiche, in quanto i gruppi funzionali rilevati nel legante rigenerato sono un'unione di quelli del legante invecchiato e dell'additivo rigenerante, senza l'inclusione di nuovi gruppi. Questa affermazione, riguardante l'assenza di reazioni prettamente chimiche, è sostenuta anche da studi di Chen e collaboratori¹¹⁵ e Gong e collaboratori¹¹⁶.

In Fig.57 sono mostrati gli spettri FTIR dei gruppi funzionali S=O, C=O e C-C più nel dettaglio.

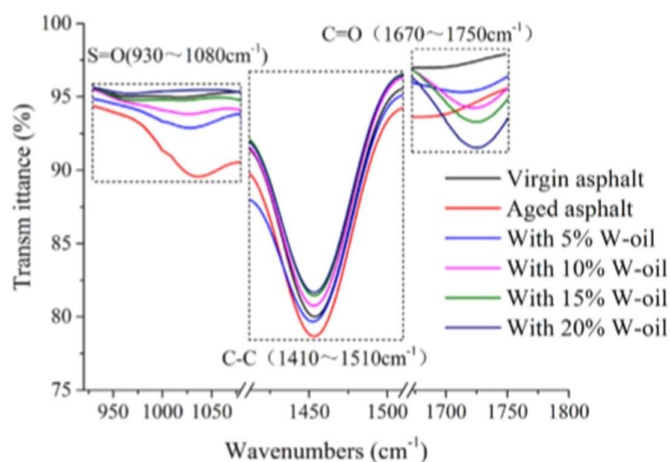


Fig.57. Spettri FTIR di S=O, C=O e C-C.

Per analizzare quantitativamente gli spettri FTIR si usano generalmente degli indici, tra i quali l'indice carbonile ($I_{C=O}$) e l'indice solfossido ($I_{S=O}$) introdotti anche nelle precedenti trattazioni. Entrambi gli indici vengono incrementati dall'invecchiamento, causando un aumento di polarità e di rigidità del legante.

	Legante vergine	Legante invecchiato	Con 5% di olio esausto da cucina	Con 10% di olio esausto da cucina	Con 15% di olio esausto da cucina	Con 20% di olio esausto da cucina
Area di C=O	14.62	28.61	44.93	86.31	104.80	136.33
Area di S=O	45.17	116.10	109.37	68.52	40.89	26.23
Area di C-C	639.25	634.00	639.48	622.80	608.81	591.13
$I_{C=O}$	0.0229	0.0451	0.0702	0.1386	0.1721	0.2306
$I_{S=O}$	0.0707	0.1831	0.1710	0.1100	0.0672	0.0444

L'incremento di olio esausto da cucina causa una diminuzione di $I_{S=O}$, attribuita alla diluizione fisica dell'additivo del legante. Quando il dosaggio diventa compreso tra 10% e 15% l'indice $I_{S=O}$ viene riportato a livello di quello del bitume vergine. Al contrario, l'indice carbonile aumenta con l'aumento di olio esausto da cucina; questo poiché il principale componente dell'olio esausto da cucina è dato da acidi grassi che contengono per natura alte quantità di gruppi carbonile (C=O).

Uno studio condotto da parte di Noor e collaboratori ¹¹⁷ si è soffermato sull'analisi dei gruppi funzionali tramite FTIR nel momento in cui si aggiungono ad un legante bituminoso un rigenerante biologico e uno aromatico. Sono state condotte analisi qualitative studiando gli spettri del legante bituminoso vergine, dell'additivo biologico e dell'additivo aromatico, al fine di identificare i gruppi funzionali rappresentativi di tali composti. Le figure Fig.58 e Fig.59 mostrano i gruppi funzionali più rappresentativi presenti nel rigenerante biologico e in quello aromatico.

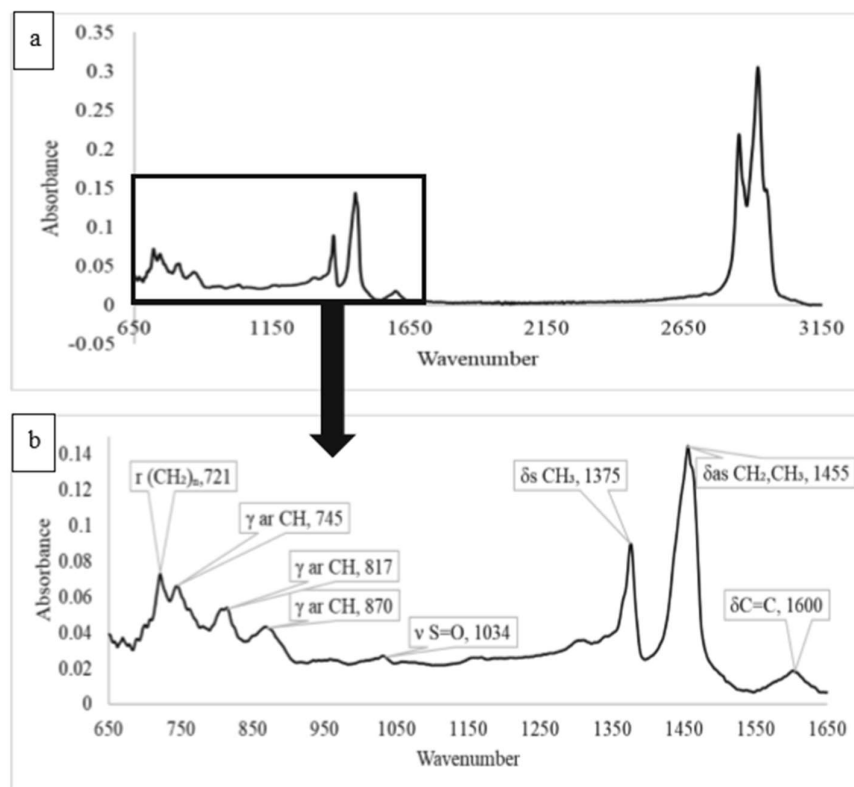


Fig.58. Spettri FTIR del rigenerante aromatico, (a) regione spettrale da 650-4000 cm^{-1} , (b) regione spettrale 650-1800 cm^{-1} .

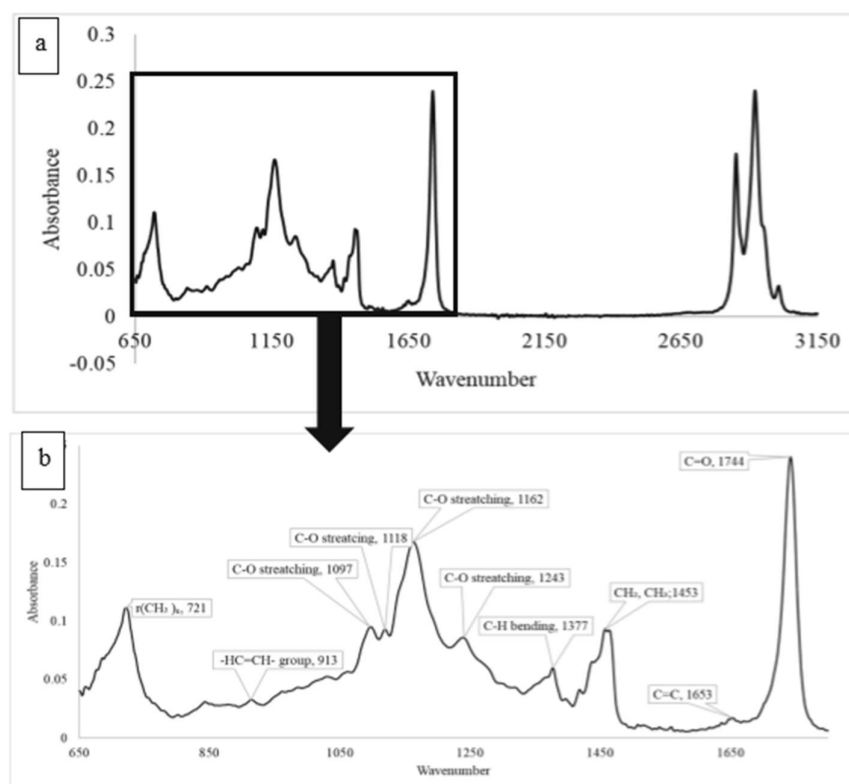


Fig.59. Spettri FTIR del rigenerante biologico, (a) regione spettrale compresa tra 650-4000 cm^{-1} (b) regione spettrale compresa tra 650-1800 cm^{-1} .

Dall'analisi FTIR del rigenerante aromatico si riscontrano vibrazioni dei gruppi:

- C=C a 1600 cm^{-1} ,
- CH₂ e CH₃ a 1455 cm^{-1} ,
- CH₃ a 1375 cm^{-1} ,
- S=O a 1034 cm^{-1} ,
- CH a 870, 817 e 745 cm^{-1} .

Dall'altra parte, analizzando il rigenerante biologico si sono riscontrate vibrazioni di:

- C=O a 1744 cm^{-1} ,
- C=C a 1653 cm^{-1} ,
- C-O a 1243, 1162, 1118, 1097 cm^{-1} ,
- CH₂ a 721 cm^{-1} .

I gruppi funzionali individuati nel legante bituminoso sono gli stessi individuati nel rigenerante aromatico, ciò conferma la stessa natura dei due materiali, entrambi derivati dal petrolio. Come prevedibile, nel momento in cui viene inserito l'additivo aromatico nel bitume, non si notano differenze nello spettro di assorbanza, in quanto i gruppi funzionali sono esattamente gli stessi.

Quando invece viene aggiunto il rigenerante biologico, lo spettro che ne deriva mostra due distinti picchi relativi ai gruppi funzionali C=O (1744 cm^{-1}) e C-O (1162 cm^{-1}). Questi due gruppi funzionali appaiono negli spettri anche quando il rigenerante biologico viene additivato al bitume modificato con polimeri.

Dall'analisi qualitativa si è quindi scoperto come questi due gruppi funzionali possono essere una buona rappresentazione per l'identificazione del rigenerante biologico nel legante bituminoso.

Le figure seguenti mostrano l'effetto di rigenerante biologico e aromatico su bitume vergine, modificato con SBS, vergine con aggiunta di legante di recupero e modificato con SBS con aggiunta di legante di recupero.

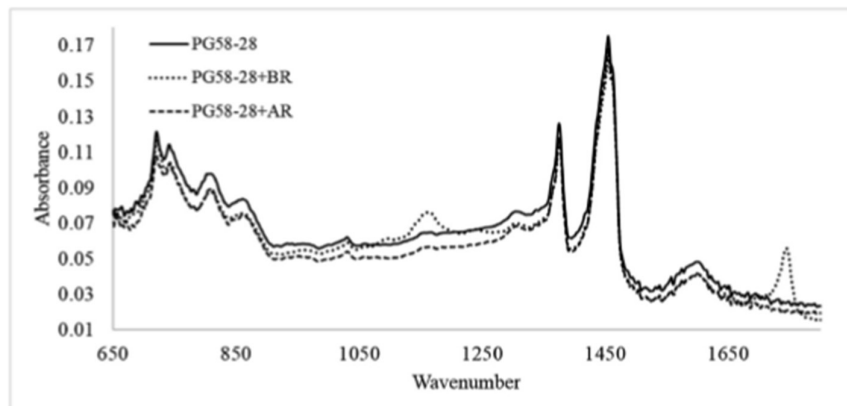


Fig.60. Effetto di rigenerante biologico (BR) e aromatico (AR) sul legante vergine.

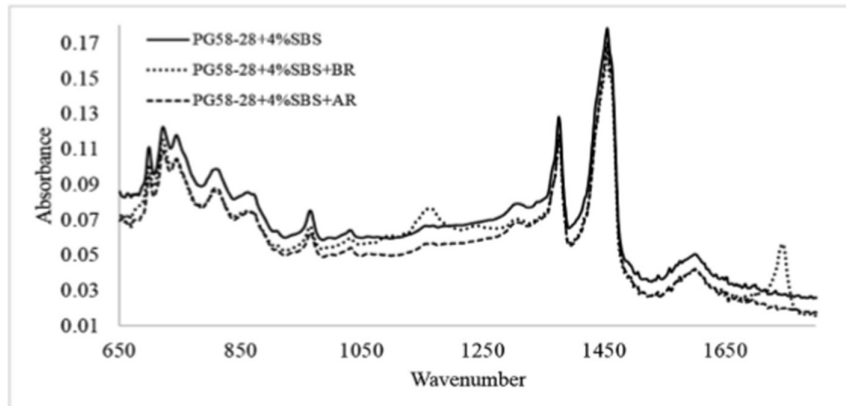


Fig.61. Effetto di rigenerante biologico (BR) e aromatico (AR) sul legante modificato con SBS.

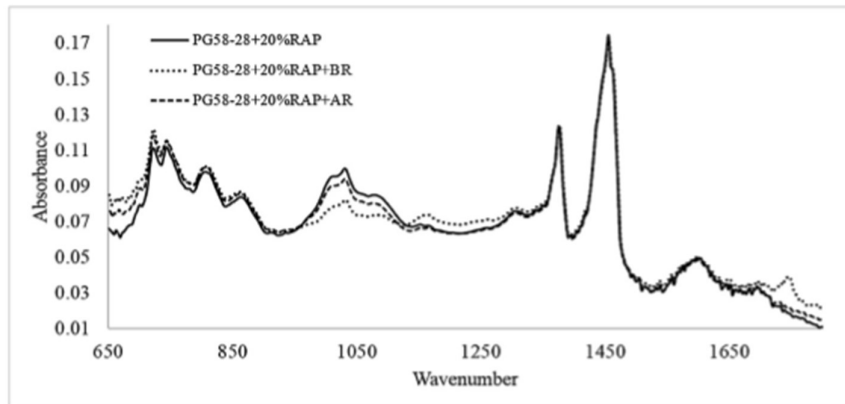


Fig.62. Effetto di rigenerante biologico (BR) e aromatico (AR) sul legante vergine con aggiunta del 20% di legante di recupero.

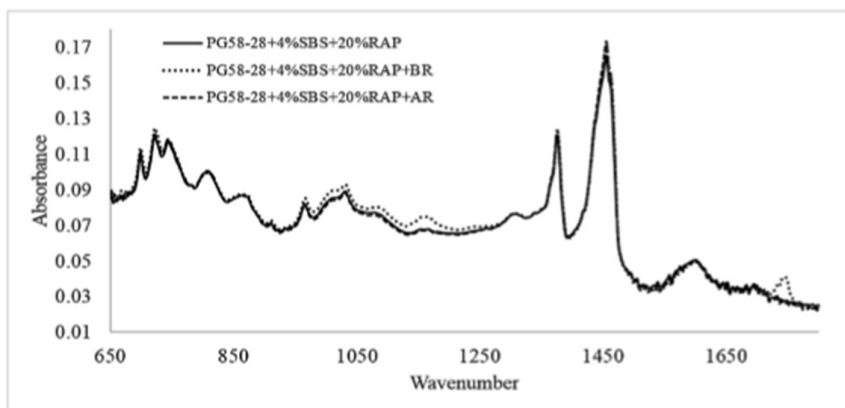


Fig. 63. Effetto di rigenerante biologico (BR) e aromatico (AR) sul legante modificato con SBS con aggiunta del 20% di legante di recupero.

Se si volesse fare un'analisi quantitativa dei picchi sopra descritti, Noor e collaboratori hanno dimostrato come il parametro più preciso e rappresentativo del contenuto di additivo biologico risulta essere l'altezza del picco (H) a 1744 cm^{-1} (quello del C=O). Altri parametri, come ad esempio il valore dell'assorbanza e l'area del picco, sono risultati più variabili e quindi non rappresentativi.

Dai grafici inseriti in precedenza si può notare inoltre che:

- Aggiungendo rigenerante biologico in un legante modificato con SBS non si notano particolari e significative differenze nei gruppi funzionali rispetto a quelli ottenuti con il bitume vergine;
- La presenza di bitume proveniente dal RAP fa abbassare notevolmente il valore dell'assorbanza del C=O a 1744 cm^{-1} . Questo perché tale valore è influenzato dalla distribuzione degli elettroni dell'adiacente frequenza 1699 cm^{-1} , cioè quella del C=O (indice I_{CO}) che cresce notevolmente con l'invecchiamento. In pratica, l'assorbanza a 1744 cm^{-1} cala notevolmente a causa dell'aumento importante di quella a 1699 cm^{-1} .

6.1.7 Strutture a forma d'ape

Da come già precisato nella trattazione della morfologia di un legante e del processo di invecchiamento ad esso legato, il bitume può presentare chiare strutture a forma d'ape che ricoprono la sua superficie. Con l'invecchiamento il numero di strutture a forma d'ape aumenta; un aumento che, accomunato alla perdita della fase maltenica, comporta in generale una perdita di viscosità del legante a scala microscopica. Tale meccanismo, da come già precisato, è molto più evidente se si sottopone il campione di legante vergine ad un invecchiamento a lungo termine.¹¹⁸

A questo proposito si cita uno studio condotto da Menapace e collaboratori¹¹⁹, i quali hanno indagato su queste strutture additivando tallolio a due tipologie diverse di legante bituminoso:

- TOAS: legante ottenuto dall'unione di legante vergine e di legante di recupero ottenuto dallo spogliamento del fresato;
- MWAS: materiale di scarto derivante eccessi ottenuti durante i processi produttivi.

Il legante di scarto proveniente da eccessi di produzione diventa altamente ossidato (MWAS), caratteristica che influenza il suo utilizzo anche quando viene poi utilizzato per produrre nuove pavimentazioni; si hanno maggiori livelli di rigidità e ossidazione rispetto al legante TOAS.

Facendo riferimento all'analisi del bitume di tipo TOAS, i vari risultati sono rappresentati nella Fig.64:

- Invecchiando un bitume con PAV si è riscontrato un significativo incremento di rugosità e una diminuzione del contrasto di fase della struttura colloidale. Le strutture ad ape appaiono in numero maggiore ma meno definite di quanto lo fossero nel bitume vergine.
- Dopo l'aggiunta di tallolio aumentano sia il numero dei domini dispersi rilasciati sia la matrice, mentre la rugosità e il contrasto di fase diminuiscono leggermente. Nel legante rigenerato non sono più visibili strutture a forma d'ape.
- Dopo un ulteriore invecchiamento PAV della miscela rigenerata, l'area della matrice diminuisce, aumenta la rugosità e diminuisce il contrasto di fase, come nei campioni

sottoposti solamente al primo invecchiamento con PAV. In questo frangente riappaiono alcune strutture a forma d'ape.

È interessante come le strutture a forma d'ape appaiano dopo l'invecchiamento PAV della miscela rigenerata, mentre non erano presenti nella miscela rigenerata. Tuttavia, è possibile ipotizzare che le specie adibite alla costruzione dei domini ad ape hanno bisogno di un certo grado di associazione per formare le strutture a forma d'ape. È possibile che l'agente rigenerante è stato efficace nel disperdere le molecole facendo calare il grado di associazione (rompendo così le strutture a forma d'ape presenti in origine). L'invecchiamento invece ha contribuito ad aiutare le molecole a riottenere un grado di associazione sufficiente per poter far riformare le strutture a forma d'ape.

In definitiva, la miscela, prima rigenerata e poi invecchiata con PAV, ha mostrato la formazione di strutture a forma d'ape. La dimensione ridotta delle strutture a forma d'ape che si sono formate con l'invecchiamento indica relativamente un più bassa mobilità molecolare rispetto a quella che si può avere con maggiori dimensioni di tali strutture presenti nel legante vergine.

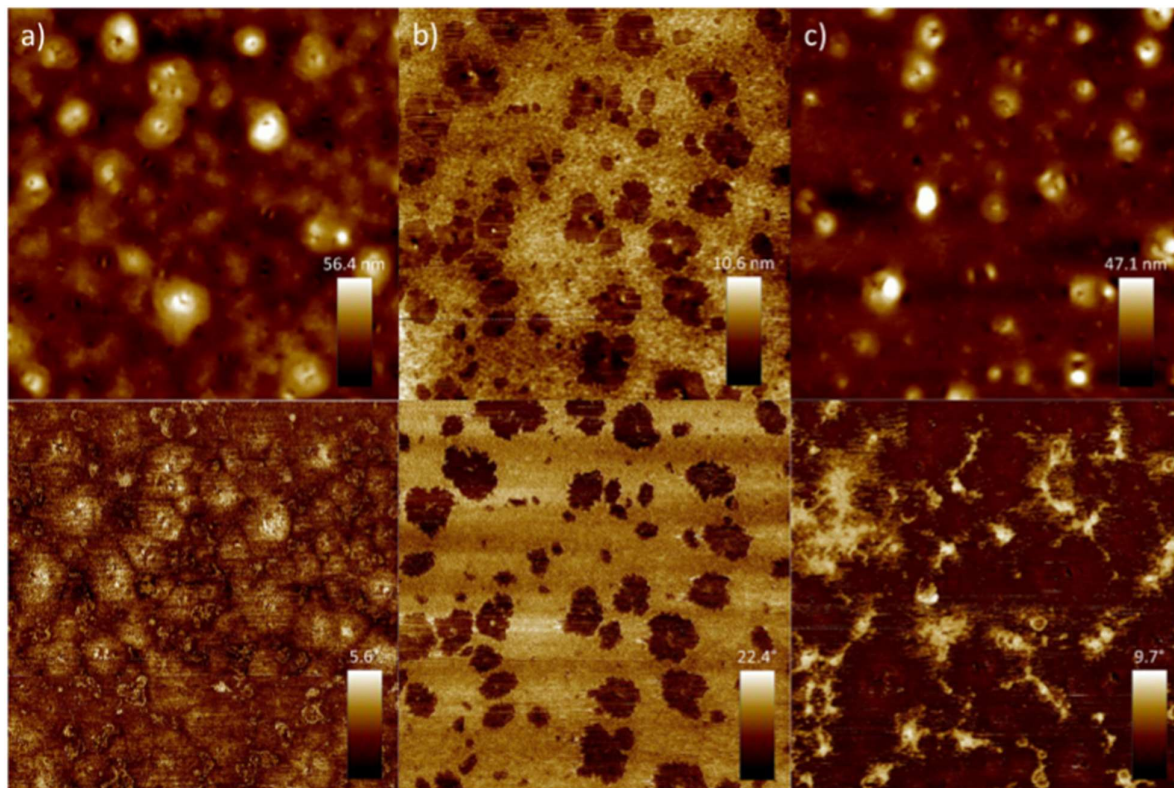


Fig.64. Immagini di altezza (sopra) e fase (sotto) del legante TOAS invecchiato (a), rigenerato con tallolio (b) e re-invecchiato (c).

In Fig.65 è rappresentato lo studio relativo al legante MWAS. Sono rappresentate immagini relative all'altezza, ossia alla topografia del campione analizzato, e alla fase, ossia una mappa di come la fase dello strumento (AFM) è influenzata dall'interazione con la superficie del campione in analisi:

- L'invecchiamento PAV sembra comportare la formazione di ulteriori strutture debolmente increspate simili a strutture a forma d'ape rispetto a quelle presenti in precedenza (a);
- Con l'aggiunta di tallolio, i domini dispersi nel legante perdono la loro forma rotonda e si disperdono sulla superficie del legante stesso come se fossero dei liquidi a formare una fase unica interconnessa. Sono presenti strutture increspate. La rugosità superficiale complessiva aumenta leggermente, mentre il contrasto di fase riscontra una piccola diminuzione (b).
- Dopo un ulteriore processo di invecchiamento PAV della miscela rigenerata appaiono sulla superficie numerose strutture a forma d'ape (c). I bordi di queste strutture non sono lisci come quelli delle strutture presenti originariamente, ma presentano una conformazione caratterizzata da maggiore irregolarità. Questo indica come è stata ostacolata la mobilità molecolare, così che le molecole non possono muoversi facilmente per raggiungere la loro configurazione più stabile.

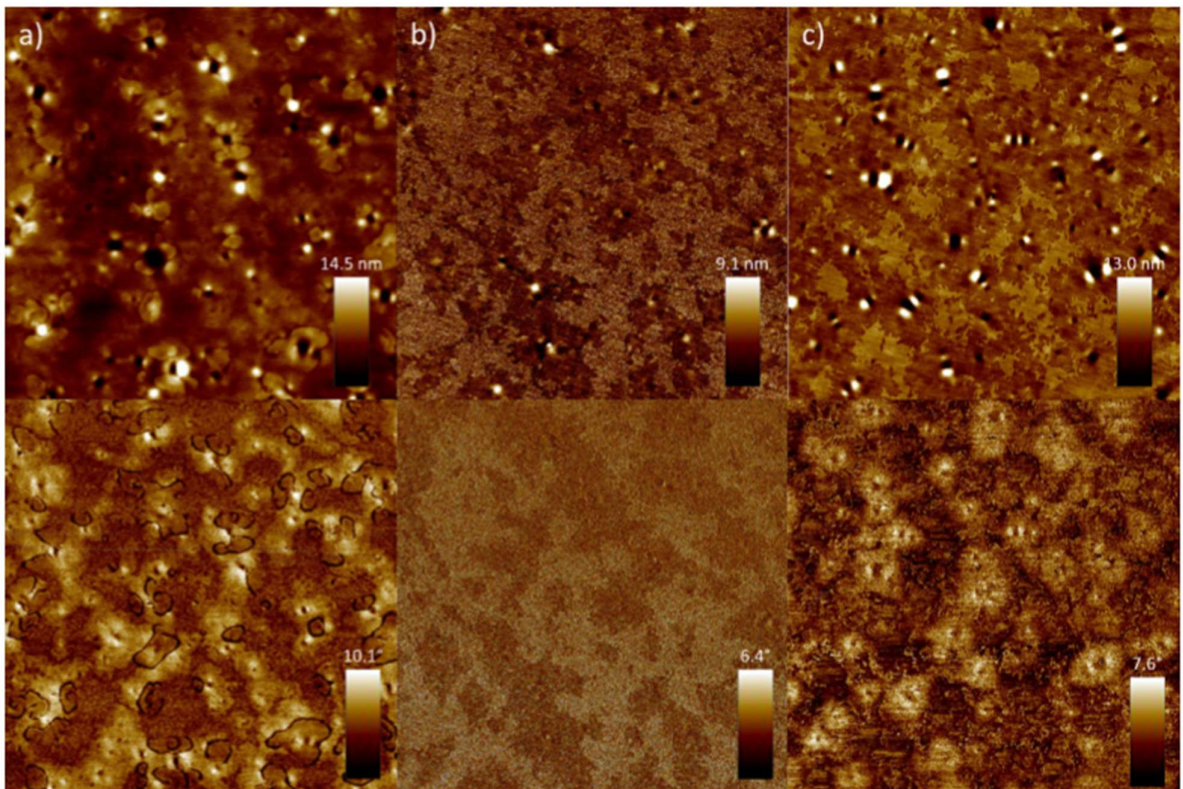


Fig.65. Immagini di altezza (sopra) e fase (sotto) del legante MWAS invecchiato (a), rigenerato con tallolio (b) e re-invecchiato (c).

Quindi si può concludere dicendo che, in generale, l'agente rigenerante va a separare gli agglomerati formati nel legante a causa dell'invecchiamento del legante stesso nella fase di servizio. Le proprietà di flusso incrementate osservabili reologicamente sono state studiate più a fondo con il microscopio a forza atomica e inquadrare con un insieme di cambiamenti di caratteristiche del legante a livello micro: riduzione di rugosità superficiale, bordi più lisci dei domini dispersi, incremento dell'area occupata dalla matrice e miglior dispersione dei domini.

Tuttavia, i domini osservati con il microscopio a forza atomica sono di dimensioni dell'ordine del micron e non possono perciò corrispondere ai nano-aggregati di asfaltini che si trovano nel greggio, per il fatto che questi ultimi hanno una dimensione di circa 2 nm e se associati possono raggiungere i 5 nm.

In conclusione, l'additivo rigenerante sembra inizialmente disperdere le specie chimiche che formano le strutture a forma d'ape, che generalmente riappaiono una volta che si va ad invecchiare di nuovo il legante.

Occorre precisare però che, le strutture a forma d'ape sono localizzate sulla superficie e non possono dare informazioni rappresentative di tutto il volume del legante.

6.2 Cenni di reologia della rigenerazione

6.2.1 Valutazioni sull'andamento della viscosità del legante rigenerato

Si parla di una strumentazione in grado di misurare i valori di viscosità del legante. Generalmente si misura lo sforzo necessario a far muovere un mandrino posto all'interno del legante con velocità angolare costante. Con questo strumento si valutano generalmente alcuni aspetti reologici legati all'invecchiamento ed alla successiva rigenerazione.

Facendo ancora riferimento allo studio di Zadshir ¹¹², i test di viscosità vengono eseguiti utilizzando un viscosimetro di Brookfield Fig.66, uno strumento le cui misurazioni dipendono anche dalla temperatura di svolgimento della prova.



Fig.66. Viscosimetro di Brookfield.

Per quanto riguarda i risultati che possono essere ottenuti, in Fig.67 troviamo i valori di viscosità rotazionale determinati sia per un bitume non invecchiato sia per un bitume invecchiato con PAV utilizzando differenti percentuali di additivo, in particolare 0%, 5%, 10%, e 30% dei tre additivi al centro dello studio sopra menzionati. I valori del grafico in figura fanno riferimento ad una temperatura di svolgimento della prova di 135°C e ad una velocità del mandrino di 20 rpm.

Dal grafico è evidente come, con un'aggiunta del 5% di legante biologico a base suina (BB) la viscosità cala leggermente, mentre gli altri due additivi, inseriti in uguali quantità, permettono una riduzione della viscosità molto più marcata (intorno al 40%).

Si può notare inoltre come aumentando il dosaggio del rigenerante, la viscosità cala progressivamente fino ad arrivare valori confrontabili con quelli del bitume vergine.

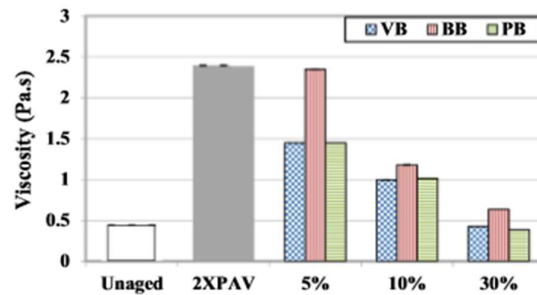


Fig.67. Viscosità misurata a 135°C e 20 rpm per campioni di legante vergine e invecchiato con PAV, con 0%, 5%, 10% e 30% di VB, BB, e PB.

6.2.2 Evoluzione del modulo complesso in funzione di invecchiamento e rigenerazione

Il reometro dinamico di taglio è uno strumento che consente di determinare i valori di modulo complesso, modulo elastico e modulo viscoso a temperature intermedie. Il suo utilizzo è ormai molto frequente nei laboratori che trattano materiali legati al campo stradale in quanto viene prevalentemente utilizzato per caratterizzare il comportamento elastico e viscoso di un legante per uso stradale; si cerca cioè di ricavare, tramite delle variabili reologiche, una valutazione della capacità di resistere alle deformazioni permanenti, ed alla rottura a fatica.

Facendo riferimento allo studio di Zadshir e collaboratori ¹¹², in Fig.68 è mostrato l'effetto di un additivo biologico a base suina (BB) sul modulo complesso in un legante bituminoso precedentemente sottoposto ad invecchiamento con PAV.

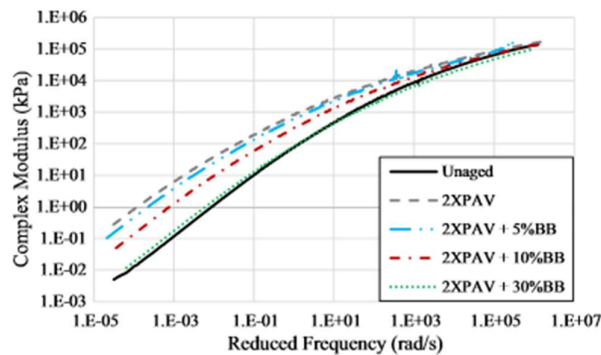


Fig.68. Andamenti delle curve del modulo complesso per bitume vergine e invecchiato con PAV additivato con 0%, 5%, 10% e 30% BB.

L'effetto dell'additivo non mostra chiari segni di cambiamento fin quando non si arriva ad una sua concentrazione del 10%, dopo la quale si osserva un notevole abbassamento della curva a bassi valori di frequenza (alle alte temperature). Inoltre, ad una concentrazione del 30% dello

stesso additivo, l'andamento di cui abbiamo appena parlato si avvicina in maniera molto forte all'andamento della curva relativa al legante non invecchiato.

In Fig.69 è mostrato l'effetto del rigenerante a base di olio biologico (VB) sul modulo complesso del legante invecchiato con PAV.

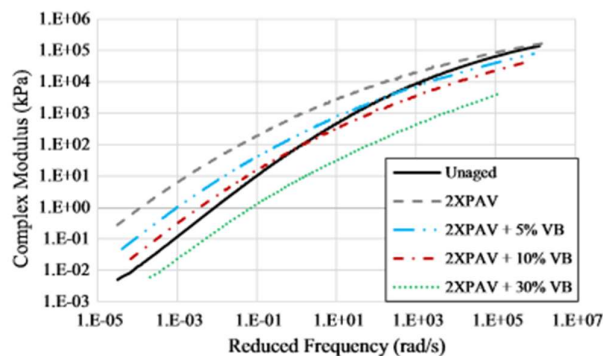


Fig.69. Andamenti delle curve del modulo complesso per bitume vergine e invecchiato con PAV additivato con 0%, 5%, 10% e 30% VB.

Si può osservare come l'inclusione di olio biologico ha un effetto significativo sul bitume invecchiato con PAV nell'intero intervallo di frequenza ridotta. Con concentrazioni di 5% e 10%, il modulo complesso ad alta frequenza ridotta viene diminuito fino ad andare al di sotto di quello del bitume non invecchiato. Di conseguenza, con una concentrazione di additivo che arriva al 30% la curva si trova molto al di sotto di quella del bitume non invecchiato.

Questo fenomeno, relativo ad un calo delle proprietà reologiche conseguente ad una percentuale troppo alta di additivo aggiunta in un legante invecchiato, si verifica con grande frequenza ed ha spinto la ricerca all'individuazione di percentuali ottimali di rigenerante da additivare affinché si possano ottenere le migliori prestazioni dai prodotti che si ottengono, o perlomeno per evitare di avere effetti controproducenti.

In Fig.70 abbiamo invece l'effetto del rigenerante a base idrocarburica (PB).

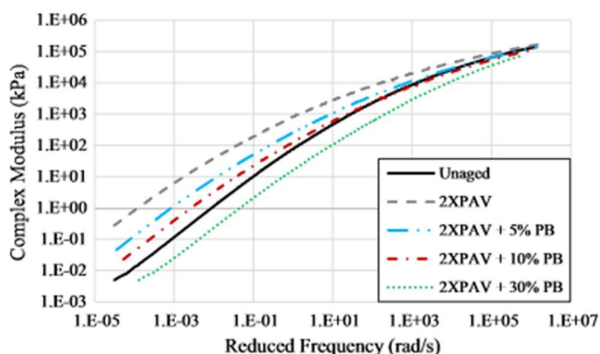


Fig.70. Andamenti delle curve del modulo complesso per bitume vergine e invecchiato con PAV additivato con 0%, 5%, 10% e 30% PB.

Il legante a base idrocarburica, per valori più alti di frequenza ridotta, non mostra evidenti cambiamenti rispetto all'andamento della curva relativa al bitume non invecchiato. Si verificano però aumenti di modulo complesso per bassi valori di frequenza ridotta, comportando così un incremento della resistenza a rottura complessiva del legante.

6.3 Invecchiamento di un bitume rigenerato

L'utilizzo di conglomerato bituminoso di recupero in campo stradale per la costruzione di nuove pavimentazioni sta portando alla presenza di numerose strade non più formate da soli materiali vergini, ma anche, molto spesso di elevate quantità di fresato. A questo proposito è di fondamentale importanza andare a studiare i cambiamenti che si verificano nelle proprietà di un bitume rigenerato nel momento in cui viene sottoposto ad un secondo invecchiamento durante la sua "seconda" vita utile. Di seguito si fa un rapido cenno a quelli che sono in generale i cambiamenti portati dall'invecchiamento alle proprietà reologiche dei leganti bituminosi rigenerati, per poi trattare in maniera leggermente più ampia le variazioni che si riscontrano da un punto di vista chimico.

6.3.1 Cenni sulle proprietà reologiche

A questo proposito, Mazzoni e collaboratori ¹¹⁹ Bocci e collaboratori ¹²⁰ nei loro studi, hanno condotto un'analisi sperimentale reologica tramite DSR che ha permesso di confrontare l'invecchiamento subito da un bitume vergine con quello subito da un bitume invecchiato successivamente rigenerato. I risultati sembrano dimostrare come il secondo invecchiamento, quello subito dal bitume rigenerato, sia meno dannoso ed importante del primo, soprattutto in termine di ossidazione.

L'aggiunta di un rigenerante in una miscela contenente il 50% di legante di recupero comporta una situazione in cui il legante stesso è meno soggetto ai fenomeni di invecchiamento; si ha ad esempio una minore rigidità rispetto al relativo bitume vergine invecchiato quando entrambe le miscele arrivano a fine vita di servizio. La minore rigidità riscontrabile nel legante rigenerato e poi invecchiato rispetto alla condizione invecchiata del legante vergine può essere riscontrata da un confronto dei valori del modulo complesso G^* , che sono più bassi per il legante rigenerato rispetto a quello vergine alla fine della vita di servizio. Tali considerazioni sulla rigidità sono valide per ampi intervalli di temperatura in cui il legante è stato testato. Si conferma quindi come il secondo invecchiamento che subisce un legante rigenerato sia meno influente sulla variazione delle proprietà reologiche rispetto all'influenza che l'invecchiamento può avere su un legante vergine.

Nonostante gli andamenti generali delle proprietà reologiche dei leganti appena descritti, si devono sempre tenere in conto quelle che sono le caratteristiche di miscela, rigenerante e processo di invecchiamento. I risultati che si ottengono sono sempre in funzione della compatibilità dei materiali utilizzati. Per questo motivo ci si aspetta che usare gli stessi additivi rigeneranti su basi di legante bituminoso diverse possa portare a risultati che possono essere molto diversi tra loro.

6.3.2 Cambiamenti dal punto di vista chimico

In un recente studio, Ingrassia e collaboratori ¹²¹ si sono concentrati sulla valutazione della possibilità di riciclare leganti già rigenerati in passato. A questo proposito è stata condotta un'analisi al centro della quale vi sono due leganti altamente invecchiati e due leganti vergini:

- Legante di recupero proveniente da fresato (RAP);
- Legante contenente 10% di tallolio invecchiato in laboratorio (2PAV) (Bio-RAP);
- Legante biologico vergine (A) composto da 10% in peso di olio a base di scarti di legno provenienti dall'industria della carta;
- Legante vergine tradizionale (B) avente proprietà fisiche e meccaniche simili ad A (molto soft).

Inoltre, è stato introdotto nello studio anche un legante chiamato "Control", il quale presenta proprietà meccaniche intermedie tra quelle dei leganti invecchiati (RAP e Bio-RAP) e quelle dei leganti vergini (A e B). Essendo il legante "Control" considerato come un legante vergine di comune utilizzo, esso è stato inserito nello studio come mezzo di confronto.

Tramite l'utilizzo di FTIR è stato possibile ricavare gli spettri di assorbanza dei leganti, che sono mostrati in Fig.71.

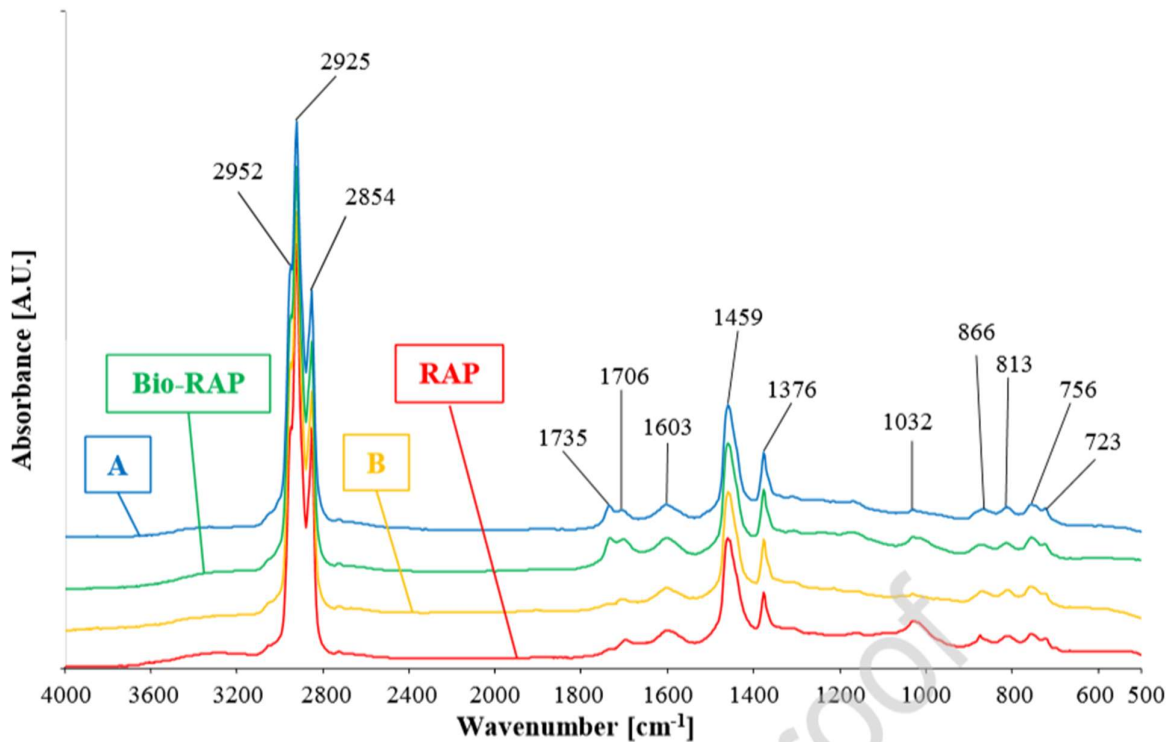


Fig.71. Spettri FTIR dei leganti analizzati nello studio.

Dagli spettri dei leganti A e Bio-RAP può essere osservato come la modifica dell'olio biologico è identificata dal picco a 1735 cm^{-1} , che è assente nello spettro del bitume convenzionale e corrisponde al gruppo funzionale C=O degli esteri dell'olio biologico. Inoltre, per tutti i leganti,

l'effetto dell'invecchiamento è determinato dalla formazione di nuovi legami a circa 1700 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} , corrispondenti rispettivamente ai legami C=O dei gruppi funzionali carbonili e ai legami S=O dei gruppi funzionali solfossidi. È ben noto come i legami C=O e S=O che si formano durante l'invecchiamento nei rispettivi numeri d'onda sono responsabili di cambiamenti significativi dal punto di vista fisico e reologico subiti dal legante bituminoso.

Successivamente, i leganti sopra descritti sono stati miscelati tra loro e successivamente sottoposti ad un altro ciclo di invecchiamento (RTFOT + PAV). I mix realizzati sono stati i seguenti:

- A + RAP (71% + 29%): con cui si può valutare se il bio-legante può essere utilizzato come additivo rigenerante.
- B + RAP (71% + 29%): utile per simulare un processo tradizionale di riciclaggio a caldo utilizzando un bitume soft;
- A + Bio-RAP (62% + 38%): si può valutare se il bio-legante invecchiato può essere a sua volta rigenerato con un bio-legante contenente tallolio;
- B + Bio-RAP (62% + 38%): si può valutare se il bio-legante invecchiato può essere a sua volta rigenerato con un bitume soft;
- Control: composto al 100% da bitume tradizionale 50/70.

Sottoporre queste miscele a ulteriore invecchiamento significa valutare la loro suscettibilità ad un secondo invecchiamento (nel corso di una "seconda" vita utile).

Effettuando le prove FTIR si è visto che, negli spettri delle miscele riciclate non sono presenti picchi addizionali, ad indicare che in ogni caso si è svolta solo una fusione fisica tra i due leganti, senza alcuna reazione chimica (concetto già trattato nei capitoli precedenti). Perciò, nelle analisi quantitative è stata calcolata l'area tra 1679 cm^{-1} e 1753 cm^{-1} (A_{co}) e l'area tra 972 cm^{-1} e 1063 cm^{-1} (A_{so}). Deve essere puntualizzato come entrambi i picchi a 1700 cm^{-1} e 1735 cm^{-1} sono stati inclusi nel calcolo di A_{co} a causa della forma peculiare dello spettro del legante biologico in questo intervallo di lunghezza d'onda, che non permette di considerare questi picchi come completamente distinti e indipendenti tra loro. Sono stati quindi calcolati gli indici I_{co} e I_{so} così come descritto nei capitoli precedenti. I risultati ottenuti sono mostrati nelle seguenti figure.

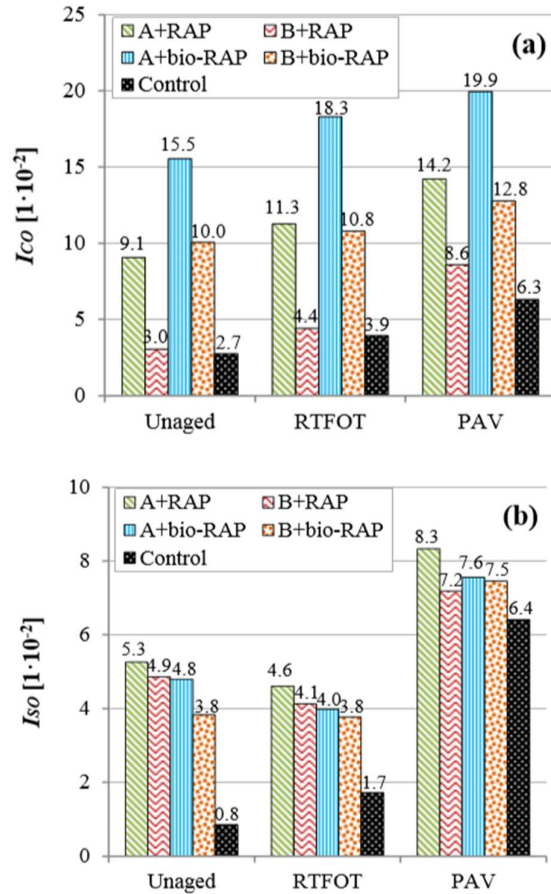


Fig.72. Indice I_{co} (a), ed I_{so} (b)

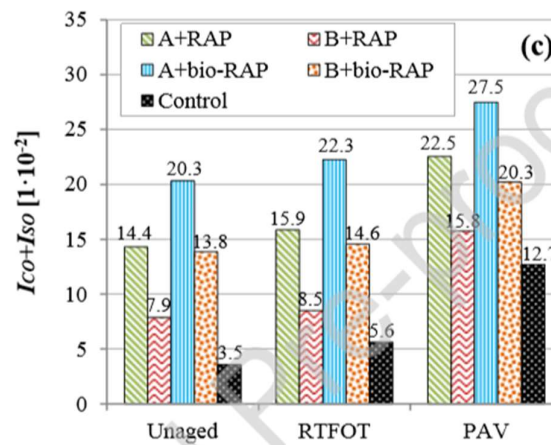


Fig.73. Sommatoria $I_{co} + I_{so}$, FTIR.

L'indice I_{co} aumenta con l'invecchiamento per tutti i leganti, con andamento pressoché lineare. Inoltre, si può notare come le miscele che contengono olio biologico mostrano valori più alti di I_{co} a causa del picco a 1735 cm^{-1} .

Al contrario, l'indice I_{50} rimane praticamente invariato dopo l'invecchiamento a breve termine (RTFOT) per poi crescere dopo l'invecchiamento a lungo termine, portato avanti con la tecnica PAV.

In generale, valori maggiori di I_{50} sono osservati in presenza del legante RAP, a causa del fatto che questo legante è stato recuperato da conglomerato bituminoso di recupero derivante da una pavimentazione che è stata in servizio per più di 20 anni. Inoltre, dal momento che il legante "Control" è interamente vergine, mostra i più bassi valori di I_{50} , specialmente nelle condizioni di pre-invecchiamento e dopo l'invecchiamento a breve termine.

La sommatoria dei due indici raffigurata in Fig. 73 sembra essere un affidabile indicatore chimico di invecchiamento, dal momento che cresce con l'invecchiamento di tutti i leganti analizzati.

Al fine di comparare la suscettibilità all'invecchiamento dei leganti può essere considerato un ulteriore parametro chimico strettamente correlato all'ossidazione dei leganti: l'indice di invecchiamento chimico AI_{FTIR} . Tale indice, da come si può osservare nella seguente espressione, è definito come il rapporto tra la somma degli indici I_{CO} e I_{50} del legante invecchiato e la somma degli stessi indici per il legante vergine.

$$AI_{FTIR} = \frac{(I_{CO} + I_{50})_{aged}}{(I_{CO} + I_{50})_{unaged}}$$

I valori di AI_{FTIR} ottenuti sono mostrati nella sfigura successiva.

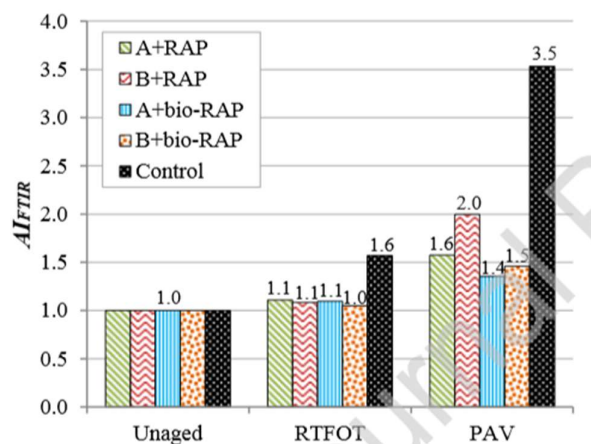


Fig.74. Indice di invecchiamento chimico basato sui risultati FTIR.

Dall'istogramma si può dedurre che:

- dopo l'invecchiamento a breve termine (RTFOT) non vi sono grandi differenze tra i leganti, questo probabilmente poiché questa condizione di invecchiamento non è abbastanza intensa per permettere di valutare la suscettibilità all'invecchiamento dei leganti o perché tutti i leganti studiati sono altamente resistenti a tale tipo di invecchiamento.

- dopo l'invecchiamento di lungo termine (PAV), c'è una chiara distinzione tra i leganti in termini di AI_{FTIR} . Se si volesse stilare una classifica dal più suscettibile all'invecchiamento al meno suscettibile si può scrivere questo ordine
 1. bitume "Control"
 2. B+RAP
 3. A+RAP
 4. B+Bio-RAP
 5. A+Bio-RAP.

Questi risultati mostrano come la suscettibilità all'invecchiamento delle miscele riciclate è significativamente più bassa rispetto a quella del legante vergine (Control). Le miscele riciclate infatti, contenendo già una certa quantità di legante ossidato, sono meno suscettibili ad un ulteriore invecchiamento a lungo termine. Dal grafico precedente si può notare inoltre come, a parità di proprietà meccaniche, l'utilizzo di un bio legante (composto dal 10% di tallolio) sia di per sé meno suscettibile all'invecchiamento rispetto ad un bitume tradizionale derivante al 100% dalla distillazione del petrolio.

Anche Magarida Sa-da-Costa e collaboratori ¹²², in un loro studio, si sono dedicati all'analisi degli effetti dell'invecchiamento sui leganti bituminosi rigenerati da un punto di vista chimico. In questo studio sono state analizzate più tipologie di bitume. Andando ad invecchiare i bitumi in esame, precedentemente rigenerati con diverse quantità e tipologie di additivi, da come ci si può aspettare, è stato riscontrato un aumento del contenuto di asfalteni, a conferma dell'esistenza di trasformazioni ossidative che contribuiscono ad aumentare la polarità dei componenti dei bitumi in termini di frazionamento SARA. In maniera ulteriore, l'ossidazione del bitume comporta un generale aumento dei gruppi funzionali carbonile (C=O), a confermare la tesi introdotta precedentemente con lo studio di Ingrassia e collaboratori. Nonostante qui non si siano trovate strette e precise correlazioni tra l'incremento del gruppo carbonile e l'origine dei leganti rigenerati (livello di invecchiamento, quantità di bitume invecchiato e composizione del rigenerante), si può affermare come le proprietà strutturali, reologiche ma soprattutto chimiche di un bitume rigenerato siano strettamente correlate a quelle del bitume stesso dopo l'invecchiamento.

L'argomento trattato è di importanza fondamentale per garantire un riciclaggio di conglomerato bituminoso a fine vita utile per la costruzione di nuove pavimentazioni. Tale pratica consente di ottenere pavimentazioni caratterizzate da alte capacità prestazionali a costi decisamente più bassi. Un continuo riciclo del fresato consentirebbe un incremento del carattere di circolarità relativo all'ambito delle costruzioni stradali, in cui sembra che la totalità del materiale arrivato a fine vita utile, dopo aver subito opportuni trattamenti, possa essere utilizzato di nuovo.

Bisogna anche precisare che ad oggi tale pratica non è molto diffusa essendo presenti poche pavimentazioni già contenenti fresato che terminano la loro vita di servizio. Per questo motivo gli studi relativi al riciclo di una pavimentazione contenente già del fresato sono molto poco numerosi in letteratura. In futuro, uno sviluppo di questa pratica richiederà sicuramente un approfondimento riguardo le dinamiche prestazionali e le possibilità di utilizzo del materiale da questo punto di vista.

Riferimenti

- [1] Comite Europeen de Normalisation. EN 12597: BITUMEN AND BITUMINOUS BINDERS – TERMINOLOGY, 2014.
- [2] Didier Lesueur. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. Eurovia Espana, Pol. Ind. Villapark - Avda Quitapesares, 48, 28670 Villaviciosa de Odon (Madrid), Spain.
- [3] J.G. Speight, *Visbreaking: A technology of the past and the future*, CD&W Inc., 2476 Overland Road, Laramie, WY 82070, USA.
- [4] Mortazavi M, Moulthrop JS. SHRP Material Reference Library, SHRP report A-646. Washington D.C.: National Research Council; 1993.
- [5] Per Redelius, Hilde Soenen, *Relation between bitumen chemistry and performance*, 2014.
- [6] Murali Krishnan J, Rajagopal KR. Review of uses and modeling of bitumen from ancient to modern times. *Appl Mech Rev* 2003; 56: 149-214.
- [7] Errera J. The sensitiveness to light of asphalt as a function of its degree of dispersion. *Trans Faraday Soc* 1923;19: 314-7.
- [8] Rostler FS. Fractional composition: Analytical and functional significance. In: Hoiberg AJ, editor. *Bituminous Materials: Asphalts, Tars and Pitches*, New York: Interscience Publishers; 1965 p. 151-222. Vol 2, Part 1.
- [9] Corbett LW. Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography and densimetric characterization. *Anal Chem* 1969; 41:576-9.
- [10] American Society for Testing and Materials. ASTM D4124-09(2018) Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions. Philadelphia: ASTM; 2001.
- [11] Leroy G. Bitumen analysis by thin layer chromatography (IATROSCAN). *Proc. 4th Eurobitume Congress, Madrid*; 1989, p. 166-70.
- [12] Ecker A. The application of Iatroscan-technique for analysis of bitumen. *Petrol Coal* 2001; 43:51-3.
- [13] Koots JA, Speight JG. Relation of petroleum resins to asphaltenes. *Fuel* 1975; 54: 179-84.
- [14] Parviz M. Rahimi and Thomas Gentzis, *THE CHEMISTRY OF BITUMEN AND HEAVY OIL PROCESSING*, National Centre for Upgrading Technology 1 Oil Patch Drive, Suite A202, Devon, Alberta, Canada T9G 1A8.
- [15] J. PH. PFEIFFER AND R. N. J. SAAL, *ASPHALTIC BITUMEN AS COLLOID SYSTEM* Laboratorium N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Amsterdam, Holland 1940.
- [16] Storm DA, Shen EY, De Tor MM. Macrostructure of asphaltenes in vacuum residue by small-angle X-Ray scattering. *Fuel* 1993; 72: 977-81.
- [17] Storm DA, Borresi RJ, Shen EY. Rheological study of Raitawi vacuum residue in the 298-673 K temperature range. *Energy Fuels* 1995; 9: 168-76.
- [18] Ravey JC, Docouret G, Espinat D. Asphaltene macrostructure by small angle neutron scattering. *Fuel* 1988; 7:611-24.
- [19] Murgich J, Rodriguez JM, Aray Y. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins. *Energy Fuels* 1996; 10:68-76.
- [20] Zuzhong Li, Chunguang Fa, Hongyan Zhao, Yayun Zhang, Huaxin Chen, Haiwei Xie. Investigation on evolution of bitumen composition and micro-structure during aging. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China. 2020.

- [21] R. Tauste, F. Moreno-Navarro, M. Sol-Sanchez, M.C. Rubio-Gamez: Understanding the bitumen ageing phenomenon: A review. Construction Engineering Laboratory of the University of Granada (Labl.UGR), C/ Severo Ochoa s/n 18071 Granada, Spain.
- [22] B.A. Vallerga, C.L. Monismith, K. Granthem, A study of some factors influencing the weathering of paving asphalts, Proc. Assn. Asphalt Paving Technol. 26 (1957) 126-150.
- [23] R.N. Traxler, Durability of asphalts cements, Proc. Assn. Asphalt Paving Technol. 32 (1963) 44-58.
- [24] R.R. Thurston, E.G. Knowles, Asphalt and its constituents- Oxidation at service temperature. Industrial and Engineering Chemistry 33. Transportation Research Board of The National Academies. Texas A-M Transpostation Institut, The Texas A-M University System College Station, 1941.
- [25] Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology. Xiaohu Lu, Ulf Isacsson. Division of Highway Engineering, Royal Institute of Technology, SE-100 44 Stockholm, Sweden.
- [26] R.N. Hunter, A. Self, J. Read, The Shell Bitumen Handbook, Sixth edition., Shell Bitumen UK, 2015.
- [27] X. Lu, Y. Talon, P. Redelius, Aging of bituminous binders – laboratory tests and field data. Proceedings of the 4th Euroasphalts and Eurobitumen Congress, European Asphalt Pavement Assotiation (2008).
- [28] S. Wu, L. Pang, G. Liu, J. Zhu, Laboratory study on ultraviolet radiation aging of bitumen, J. Mater. Civ. Eng. 22 (2010) 767-772.
- [29] G. Martinez, B. Caicedo, Efecto de la radiacion ultravioleta en el envejecimiento de ligantes y mezclas asfalticas, Congresso Ibero-Latinoamericano del Asfalto CILA XIII, San Josè de Costa Rica, 2005.
- [30] W. Zeng, S. Wu, J. Wen, Z. Chen, The temperature effects in aging index of asphalt during UV aging process, Constr. Build. Mater. 93 (2015) 1125-1131.
- [31] N. Afanasieva, M. Alvarez, M. Ortiz, Rheological characterization of aged asphalt, Ciencia, Tecnologia y Futuro 2 (3) (2002) 121-134.
- [32] D. Mastrofini, M. Scarsella, The application of rheology to the evaluation of bitumen ageing, Fuel 79 (2000).
- [33] A.E. Martin, F. Zhou, E. Arambula, E.S. Park, A. Chowdhury, F. Kaseer, J. Carvajal, E. Haji, J. Daniel, C. Glover, NCHRP 9-58: The Effects of Recycling Agents on Asphalt Mixtures with High RAS and RAP Binder Ratios, National Cooperative Highway Research Program, 2015.
- [34] E.H. Fini, F.S. Buabeng, T. Abu-Lebdeh, F. Awadallah, Effect of introduction of furfural on asphalt binder ageing characteristics, Road Mater. Pavement Des. 17 (3) (2016).
- [35] EN 12607-2. (2015). Bitumen and bituminous binders – Determination of the resistance to hardening under the influence of heat and air – Part 2: TFOT Method. AENOR, Asociacion Espanola de Normalizacion y Certificacion, Madrid.
- [36] AASHTO T 240 (2013). Standard Method of Test for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt Binder (Rolling Thin-Film Oven Test). American Association of State Highway and Transportation Officials (AASHTO).
- [37] EN 12607-1. (2015). Bitumen and bituminous binders – Determination of the resistance to hardening under the influence of heat and air – Part 1: RTFOT method. AENOR, Asociacion Espanola de Normalizacion y Certificacion, Madrid.
- [38] EN 14769, Bitumen and bituminous binders – Accelerated long-term ageing conditioning by a Pressure Ageing Vessel (PAV), AENOR, Asociacion Espanola de Normalizacion y Certificacion, Madrid, 2012.
- [39] W. Zeng, S. Wu, J. Wen, Z. Chen, The temperature effects in aging index of asphalt during UV aging process, Constr. Build. Mater. 93 (2015).

- [40] S. Wu, L. Pang, G. Liu, J. Zhu, Laboratory study on ultraviolet radiation aging of bitume, *J. Mater. Civ. Eng.* 22 (2010).
- [41] F. Deurrieu, F. Farcas, V. Mouillet, The influence of UV aging of a styrene/butadiene/styrene modified bitumen: comparison between laboratory and on site aging, *Fuel* 86 (10-11) (2007).
- [42] EN 12607-3. (2015). Bitumen and bituminous binders – Determination of the resistance to hardening under the influence of heat and air – Part 3: RFT method. AENOR, Asociacion Espanola de Normalizacion y Certificacion, Madrid.
- [43] EN 15323. (2007). Bitumen and bituminous binders – Accelerated long-term ageing/conditioning by the rotating cylinder method (RCAT). AENOR, Asociacion Espanola de Normalizacion y Certificacion, Madrid.
- [44] G.D. Airey, State of the art report on ageing test methods for bituminous pavement materials, *Int. J. Pavement Eng.* 4 (3) (2003).
- [45] EN 1426. (2007). Bitumen and bituminous binders, Determination of Needle Penetration, AENOR, Asociacion Espanola de Normalizacion y Certificacion, Madrid.
- [46] EN 1427. (2007). Bitumen and bituminous binders, Determination of the Softening Point – Ring and Ball Method, AENOR, Asociacion Espanola de Normalizacion y Certificacion, Madrid.
- [47] EN 13302. (2010). Bitumen and bituminous binders – Determination of dynamic viscosity of bituminous binder using a rotating spindle apparatus, AENOR, Asociacion Espanola de Normalizacion y Certificacion, Madrid.
- [48] J. Lin, J. Hong, J. Liu, S. Wu, Investigation on physical and chemical parameters to predict long-term aging of asphalt binder, *Constr. Build. Mater.* 122 (2016).
- [49] J. Del Pozo, A. Perez, J. Buisson, J.L.Garcia, J. Felipo, J.J. Potti, Determinacion del envejecimiento de los betunes empleados en reciclado en caliente con muy alta tasas. Comunicacion 26, IV Jornada Nacional ASEFMA, 2009.
- [50] Applications of Fourier Transform Infrared Spectroscopy Technologies on Asphalt Materials. Xiangdao Hou, Songtao Lv, Zheng Chen, Feipeng Xiao. 2018.
- [51] Dehouche, M. Kaci, K.A. Mokhtar, Influence of thermo-oxidative ageing on chemical composition and physical properties of polymer modified bitumens. *Constr. Build. Mater.* 26 (2012).
- [52] Contribution to the Study of Modified Bitumen Behavior by the Association (EVA-NBR-Plastic Waste) to Aging Boubaker FETHIZA ALI, El Djouheur BENNOUR, Khedoudja SOUDANI, Smail HADDADI. Faculty of Civil Engineering, University of Sciences and Technology Houari Boumediene (USTHB), Algeria.
- [53] Nano-clay and styrene-butadiene-styrene modified bitumen for improvement of rutting performance in asphalt mixtures containing steel slag aggregates. S.H. Mousavinezhad, G.H. Shafabakhsh, O. Jafari Ani. Faculty of Civil Engineering, Quchan University of Technology, Quchan, Islamic Republic of Iran.
- [54] A Review on Bitumen Rejuvenation: Mechanisms, Materials, Methods and Perspectives. Valeria Loise, Paolino Caputo, Michele Porto, Pietro Calandra, Ruggero Angelico and Cesare Oliviero Rossi.
- [55] ANAS S.p.A. CAPITOLATO SPECIALE DI APPALTO, Parte 2ª Norme tecniche, Pavimentazioni stradali/autostradali.
- [56] Antonio Scanu, POLITECNICO DI TORINO Laurea Magistrale in Ingegneria Civile: Valutazione sperimentale dell'efficacia degli additivi rigeneranti del fresato mediante sistemi modello. 2019
- [57] Lee, C.; Terrel, R.; Mahoney, J. Test for Efficiency of Mixing of Recycled Asphalt Paving Mixtures. In Proceedings of the Transportation Research Record 911; TRB: Washington, DC, USA, 1983.
- [58] Carpenter, S.; Wolosick, J. Modifier Influence in the Characterization of Hot-Mix Recycled Material. In Proceedings of Transportation Research Record 777; TRB: Washington, DC, USA, 1980.

- [59] Taher Baghaee Moghaddam, Hassan Baaj. Review: The use of rejuvenating agents in production of recycled hot mix asphalt: A systematic review. Centre for Pavement and Transportation Technology, Department of Civil and Environmental Engineering, Faculty of Engineering, University of Waterloo, Waterloo N2L 3G1, Canada.
- [60] Noureldin, S.; Wood, L. Rejuvenator Diffusion in Binder Film for Hot-Mix Recycled Asphalt Pavement. In *Proceeding of Transportation Research Record 1115*; TRB: Washington, DC, USA, 1987.
- [61] Huang, B.; Li, G.; Vukosavljevic, D.; Shu, X.; Egan, B. Laboratory Investigation of Mixing Hot-Mix Asphalt with Reclaimed Asphalt Pavement. In *Proceedings of Transportation Research Record 1929*; TRB: Washington, DC, USA, 2005.
- [62] Karlsson, R.; Isacson, U. Investigations on Bitumen Rejuvenator Diffusion and Structural Stability. *J. Assoc. Asph. Paving Technol.* 2003, 72, 463–501.
- [63] Oliver, J. Diffusion of Oil in Asphalts; Report No. 9; Proceedings of Australian Road Research Board: Vermont South, Victoria, Australia, 1975.
- [64] Radenberg, M.; Boetcher, S.; Sedaghat, N. Effect and efficiency of rejuvenators on aged asphalt binder German experiences. In *Proceedings of the 6th Eurasphalts and Eurobitume Congress, Prague, Czech Republic, 1-3 June 2016*.
- [65] Application of rejuvenators to improve the rheological and mechanical properties of asphalt binders and mixtures: A review Ali Behnood Lyles School of Civil Engineering, Purdue University, 550 Stadium Mall, West Lafayette, IN, 47907-2051, USA.
- [66] 100% recycled hot mix asphalt: A review and analysis. Martins Zaumanis, Rajib B. Mallick, Robert Frank. Worcester Polytechnic Institute (WPI), 100 Institute Road, Kaven Hall, Worcester, MA 01609, United States.
- [67] Bocci, E.; Grilli, A.; Bocci, M.; Gomes, V. Recycling of high percentage of reclaimed asphalt using bio-rejuvenator—A case study. In *Proceedings of the 6th Eurasphalt & Eurobitume Congress, Prague, Czech Republic, 1–3 June 2016*.
- [68] Zargar, M.; Ahmadiania, E.; Asli, H.; Karim, M.R. Investigation of the possibility of using waste cooking oil as a rejuvenating agent for aged bitumen. *J. Hazard. Mater.* 2012, 233, 254–258.
- [69] Król, J.B.; Kowalski, K.J.; Niczke, L.; Radziszewski, P. Effect of bitumen fluxing using a bio-origin additive. *Constr. Build. Mater.* 2016, 114, 194–203.
- [70] Somé, C.; Pavoine, A.; Chailleux, E.; Andrieux, L.; DeMarco, L.; Philippe Da, S.; Stephan, B. Rheological behaviour of vegetable oil-modified asphaltite binders and mixes. In *Proceedings of the 6th Eurasphalt & Eurobitume Congress, Prague, Czech Republic, 1–3 June 2016*.
- [71] Gordon C, Susanna H, Zanzotto L. Comparison of renewable oil, recycled oil, and commercial rejuvenating agent delivered from crude oil in paving asphalt modification. In: CSCE 2009 annual general conference; 2009.
- [72] Utilizing of Waste Vegetable Cooking Oil in bitumen: Zero tolerance aging approach. Islam Gökalp, Volkan Emre Uz, Adana Alparslan Türkes Science and Technology University, Engineering Faculty, Department of Civil Engineering, Adana, Turkey. 2019.
- [73] Rejuvenation of aged asphalt binder extracted from reclaimed asphalt pavement using waste vegetable and engine oils. Hasan H. Joni, Rasha H.A Al-Rubae, Mahdi A. Al-zerkani. Civil Engineering Department, University of Technology, Baghdad, Iraq.
- [74] Use of Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectroscopy to Determine the Type and Quantity of Rejuvenator Used in Asphalt Binder. L. Noor, N. M. Wasiuddin, Louay N. Mohammad, and D. Salomon. Louisiana Tech University, 600 W. Arizona Ave., P.O. BOX 10348 Ruston, LA 71272, USA.
- [75] Cavalli, M.C., Zaumanis, M., Mazza, E., Partl, M.M., Poulikakos, L.D., 2018°. Effect of ageing on the mechanical and chemical properties of binder from RAP treated with bio-based rejuvenators. *Compos. B Eng.* 141, 174-181.

- [76] Application of rejuvenators to improve the rheological and mechanical properties of asphalt binders and mixtures: A review. Ali Behnood, Lyles School of Civil Engineering, Purdue University, 550 Stadium Mall, West Lafayette, IN, 47907-2051, USA.
- [77] Zhang, R., You, Z., Wang, H., Ye, M., Yap, Y.K., Si, C., 2019. The impact of bio-oil as rejuvenator for aged asphalt binder. *Constr. Build. Mater.* 196, 134-143.
- [78] Zaumanis M, Mallick R, Frank R. Evaluation of different recycling agents for restoring aged asphalt binder and performance of 100% recycled asphalt. *Mater Struct* 2014a.
- [79] Dony A, Colin j., Bruneau D, Drouadaine I, Navarro J. Reclaimed asphalt concretes with high recycling rates: changes in reclaimed binder properties according to rejuvenating agent. *Constr Build Mater* 2013; 41:175-81.
- [80] Zhao, K., Wang, Y., Chen, L., Li, F., 2018. Diluting or dissolving? The use of relaxation spectrum to assess rejuvenation effects in asphalt recycling. *Constr. Build. Mater.* 188, 143-152.
- [81] Zeng, M., Li, J., Zhu, W., Xia, Y., 2018. Laboratory evaluation on residue in castor oil production as rejuvenator for aged paving asphalt binder. *Constr. Build. Mater.* 189, 568-575.
- [82] Elkashef, M., Williams, R.C., Cochran, E.W., 2019. Thermal and cold flow properties of bio-derived rejuvenators and their impact on the properties of rejuvenated asphalt binders. *Thermochim. Acta* 671, 48-53.
- [83] Nayak, P., Sahoo, U.C., 2017. A rheological study on aged binder rejuvenated with Pongamia oil and Composite castoro il. *Int. J. Pavement Eng.* 18 (7), 595-607.
- [84] Use of tung oil as a rejuvenating agent in aged asphalt: Laboratory evaluations. Kezhen Yan, Yang Peng, Lingyun You. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China.
- [85] Experimental assessment of reclaimed bitumen and RAP asphalt mixtures incorporating a developed rejuvenator. Jizhe Zhang, Hui Sun, Hongguang Jiang, Xiaobin Xu, Ming Liang, Yong Hou, Zhanyong Yao. School of Qilu Transportation, Shandong University, Jinan 250061, China.
- [86] Increasing the rate of reclaimed asphalt in asphalt mixture by using alternative rejuvenator produced by tire pyrolysis. Lidija Rzek, Mojca Ravnikar Turk, Marjan Tušar. Slovenian National Building and Civil Engineering Institute, Dimiceva 12, Ljubljana, Slovenia.
- [87] P.Nayak, U.C. Sahoo, A rheological study on aged binder rejuvenated with Pongamia oil and Composite castoro il, *Int. J. Pavement Eng.* (2015).
- [88] Martins Zaumanis, Rajib B. Mallick, Robert Frank, Evaluation of different recycling agents for restoring aged asphalt binder and performance of 100% recycled asphalt, *Mater. Struct.* 48 (2015).
- [89] Martins Zaumanis, Rajib B. Mallick, Robert Frank, Evaluation of rejuvenator's effectiveness with conventional mix testing for 100% reclaimed asphalt pavement mixtures, *Transp. Res. Rec.* 2370 (2013).
- [90] Martins Zaumanis, Rajib B. Mallick, Lily. Poulikakos, Robert. Frank, Influence of six rejuvenators on the performance properties of reclaimed asphalt pavement (RAP) binder and 100% recycled asphalt mixtures, *Constr. Build. Mater.* 71 (2014).
- [91] Asli, H., Ahmadienia, E., Zargar, M., Karim, M.R., 2012. Investigation on physical properties of waste cooking oil – rejuvenated bitumen binder. *Constr. Build. Mater.* 37, 398-405.
- [92] Azahar, W.N.A.W., Jaya, R.P., Hainin, M.R., Bujang, M., Ngadi, N., 2016. Chemical modification of waste cooking oil to improve the physical and rheological properties of asphalt binder. *Constr. Build. Mater.* 126, 218-226.
- [93] Gong, M., Yang, J., Zhang, J., Zhu, H., Tong, T., 2016. Physical-chemical properties of aged asphalt rejuvenated by bio-oil derived from biodiesel residue. *Constr. Build. Mater.* 105, 35-45.
- [94] Hugener, M., Partl, M.N., Morant, M., 2014. Cold asphalt recycling with 100% reclaimed asphalt pavement and vegetable oil-based rejuvenators. *Road Mater. Pavement Des.* 15(2), 239-258.

- [95] Maharaj, R., Harry, V., Mohamed, N., 2015. The rheological properties of Trinidad asphaltic materials blended with waste cooking oil. *Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol.* 31(4), 265-279.
- [96] Osmari, P.H., Aragao, F.T.S., Leite, L.F.M., Simao, R.A., da Motta, L.M.G., Kim, Y.-R., 2017. Chemical, microstructural, and rheological characterization of binders to evaluate aging and rejuvenation. *Transport. Res. Rec.* 2632 (1), 14-24.
- [97] Bearsley, S.R., Haverkamp, R.G., 2007. Age hardening potential of tallo il pitch modified bitumen. *Road Mater. Pavement Des.* 8 (3), 467-481.
- [98] Mokhtari, A., David Lee, H., Williams, R.C., Guymon, C.A., Sholte, J.P., Schram, S., 2017. A novel approach to evaluate fracture surfaces of aged and rejuvenator-restored asphalt using cryo-SEM and image analysis techniques. *Constr. Build. Mater.* 133, 301-313.
- [99] Farooq, M.A., Mir., M.S., Sharma, A., 2018. Laboratory study on use of RAP in WMA pavements using rejuvenator. *Constr. Build. Mater.* 168, 61-72.
- [100] Fernandes, S.R.M., Silva, H.M.R.D., Oliveira, J.R.M., 2018. Recycled stone mastic asphalt mixtures incorporating high rates of waste materials. *Constr. Build. Mater.* 187, 1-13.
- [101] Romera, R., Santamaria, A., Pena, J., Munoz, M., Barral, M., Garcia, E., Janez, V., 2006. Rheological aspects of the rejuvenation of aged bitumen. *Rheol. Acta* 45 (4), 474-478.
- [102] Garcia, A., Schlangen, E., van de Ven, M., Sierra-Beltran, G., 2010. Preparation of capsules containing rejuvenators for their use in asphalt concrete. *J. Hazard. Mater.* 184 (1), 603-611.
- [103] Mogawer, W.S., Austerman, A., Roque, R., Underwood, S., Mohammad, L., Zou, J., 2015. Ageing and rejuvenators: evaluating their impact on high RAP mixtures fatigue cracking characteristics using advanced mechanistic models and testing methods. *Road Mater. Pavement Des.* 16 (Suppl. 2), 1-28.
- [104] Kowalski, J.K., Krol, B.J., Bankowski, W., Radziszewski, P., Sarnowski, M., 2017. Thermal and fatigue evaluation of asphalt mixtures containing RAP treated with a bio-agent. *Appl. Sci.* 7 (3), 216.
- [105] Ali, A.W., Mehta, Y.A., Nolan, A., Purdy, C., Bennert, T., 2016. Investigation of the impacts of aging and RAP percentages on effectiveness of asphalt binder rejuvenators. *Constr. Build. Mater.* 110, 211-217.
- [106] Borghi, A., Jimenez del Barco Carrion, A., Lo Presti, D., Giustozzi, F., 2017. Effects of laboratory aging on properties of biorejuvenated asphalt binders. *J. Mater. Civ. Eng.* 29 (10), 4017149.
- [107] Yang, X., Mills-Beale, J., You, Z., 2017. Chemical characterization and oxidative aging of bio-asphalt and its compatibility with petroleum asphalt. *J. Clean. Prod.* 142, 1837-1847.
- [108] Ameri, M., Mansourkhaki, A., Daryae, D., 2018. Evaluation of fatigue behavior of high reclaimed asphalt binder mixes modified with rejuvenator and softer bitumen. *Constr. Build. Mater.* 191, 702-712.
- [109] Chen, J.-S., Chen, S.-F., Liao, M.-C., Huang Shuo, W., 2015. Laboratory evaluation of asphalt blends of recycling agents mixed with aged binders. *J. Mater. Civ. Eng.* 27 (4), 4014143.
- [110] Alteration of π Electron Distribution to Induce Deagglomeration in Oxidized Polar Aromatics and Asphaltenes in an Aged Asphalt Binder. Farideh Pahlavan, Albert M. Hung, Mehdi Zadshir, Shahrzad Hosseinnzhad, Ellie H. Fini. Innovation Center for Materials, Methods and Management, Division of Research and Economic Development, North Carolina A&T State University, 1601 E. Market St., Greensboro, NC 27411, USA.
- [111] Mechanisms of Rejuvenation of Aged Bitumen Using a Sustainable Hybrid Bio-Oil Derived from Algae and Swine Manure. Farideh Pahlavan, Alireza Samieadel, Elham Fini. Division of Research and Economic Development, North Carolina A&T State University, 1601 E. Market St., Greensboro, NC 27411, USA.
- [112] Mehdi Zadshir, Daniel J. Oldham, Shahrzad Hosseinnzhad, Ellie H. Fini. Invertigating bio-rejuvenation mechanisms in asphalt binder via laboratory experiments and molecular dynamics

simulation. Department of Civil Engineering and Engineering Mechanics, Columbia University, 610 Sleeley W. Mudd 500 West 120th Street, New York, NY 10027, United States.

[113] Q. Xu, Z. Zhang, S. Zhang, F. Wang, Y. Yan, Molecular structure models of asphaltene in crude and upgraded bio-oil, *Chem. Eng. Technol.* 37 (7) (2014).

[114] Xinxin Cao, Hao Wang, Xuejuan Cao, Wei Sun, Hongzhou Zhu, Boming Tang. Investigation of rheological and chemical properties asphalt binder rejuvenated with waste vegetable oil. Chongqing Jiaotong Univesity, Chongqing, China.

[115] Anqi Chen, Guoqiang Liu, Yongli Zhao, Jing Li, Yuanyuan Pan, Jian Zhou. Research on the aging and rejuvenation mechanisms of asphalt using atomic force microscopy. School of Transportation, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210096, China.

[116] Minghui Gong, Jun Yang, Jiayun Zhang, Haoran Zhu, Tianzhi Tong. Physical-chemical properties of aged asphalt rejuvenated by bio-oil derived from biodiesel residue.

[117] Domenic Ganter, Tommy Mielke, Marc Maier, Doru C. Lupascu. Bitumen rheology and the impact of rejuvenators. Institute for Material Science, University of Duisburg Essen, Universitätsstrabe 2, 45141 Essen, Germany.

[118] Ilaria Menapace, Lorenza Garcia Cucalon, Fawaz Kaseer, Edith Arambula-Mercado, Amy Epps Martin, Eyad Masad, Gayle King. Effect of recycling agents in recycled asphalt binders observed with microstructural and rheological tests.

[119] Giorgia Mazzoni, Edoardo Bocci, Francesco Canestrari, Influence of rejuvenators on bitumen ageing in hot recycled asphalt mixtures. *Journal of traffic and transportation engineering* (2018)

[120] Edoardo Bocci, Giorgia Mazzoni, Francesco Canestrari. Ageing of rejuvenated bitumen in hot recycled bituminous mixtures: influence of bitumen origin and additive type. *Road Materials and Pavement Design* (2019)

[121] Lorenzo Paolo Ingrassia, Xiaohu Lu, Gilda Ferrotti, Carla Conti, Francesco Canestrari, Investigating the “circular propensity” of road bio-binders: effectiveness in hot recycling of reclaimed asphalt and recyclability potential. (2020), *Journal of Cleaner Production*.

[122] Margarida Sá-da-Costa, António Correia Diogo, Fabienne Farcas. Life cycle of bitumen: ageing-regeneration-ageing. Materials Department, National Laboratory of Civil Engineering (LNEC), Lisbon, Portugal.

