

# POLITECNICO DI TORINO

Facoltà di Ingegneria  
Corso di Laurea in Ingegneria Civile

Tesi di Laurea Magistrale



## **Indagine sperimentale sull'applicazione della Zeolite nei leganti bituminosi**

*Relatore:*

Prof. Ing. Orazio Baglieri

*Candidato:*

Lorenzo Luna

*Correlatori:*

Prof. Ing. Davide Dalmazzo

Prof. Ing. Lucia Tsantilis

Anno accademico 2017/2018

*Alla mia famiglia*

# Indice

Abstract .....	1
Introduzione .....	2
1. Caratterizzazione dei materiali utilizzati .....	4
1.1. Bitume .....	4
1.1.1. Frazionamento SARA: Asfalteni, Resine, Oli, Paraffine .....	4
1.1.2. Struttura interna e modello colloidale del bitume .....	6
1.1.3. Viscosità, modulo complesso e angolo di fase .....	9
1.2. Zeolite .....	10
1.3.1. Fisisorbimento di N <sub>2</sub> .....	13
2. Prove al Viscosimetro Rotazionale - Fase 1 (Studio della zeolite come additivo) .....	20
2.1. Procedura di prova .....	20
2.1.1. Preparazione dei materiali ed accensione del Viscosimetro Rotazionale .....	20
2.1.2. Procedura di miscelazione e preparazione dei campioni .....	21
2.1.3. Modalità di esecuzione delle prove .....	22
2.2. Prove al Viscosimetro Rotazionale su solo bitume .....	22
2.3. Prove al Viscosimetro Rotazionale su bitume con Zeolite Naturale (Clinoptilolite) .....	24
2.3.1. Clinoptilolite allo stato naturale .....	24
2.3.2. Clinoptilolite umida e bagnata .....	26
2.3.3. Clinoptilolite essiccata .....	30
2.4. Prove al Viscosimetro Rotazionale su bitume con zeolite sintetica (ZeoliteY Ammonium e ZeoliteY Sodium) .....	31
2.4.1. Zeolite sintetica umida .....	32
2.4.2. Zeolite sintetica essiccata .....	34
2.5. Discussione dei risultati ottenuti e confronto con quanto riportato in letteratura .....	36
2.5.1. Confronto tra i risultati ottenuti .....	36
2.5.2. Confronto tra i risultati ottenuti e i dati di letteratura .....	40
3. Prove al Reometro Rotazionale – Fase 1 (studio della zeolite come additivo) .....	45
3.1. Procedura di prova .....	45
3.1.1. Preparazione dei materiali ed accensione del Reometro Rotazionale .....	45
3.1.2. Procedura di miscelazione e preparazione dei campioni .....	46
3.1.3. Modalità di esecuzione delle prove .....	47
3.2. Prove al Reometro Rotazionale su solo bitume .....	47
3.3. Prove al Reometro Rotazionale su bitume con Zeolite Naturale (Clinoptilolite) .....	49
3.3.1. Clinoptilolite umida .....	49

3.3.2. Clinoptilolite essiccata .....	50
3.4. Discussione e confronto tra i risultati ottenuti .....	51
4. Prove al Viscosimetro Rotazionale – Fase 2 (Studio della zeolite come Filler) .....	53
4.1. Procedura di prova .....	53
4.2. Bitume con Filler di Cemento .....	54
4.3. Bitume con Zeolite Umida .....	55
4.4. Bitume con Zeolite Essiccata .....	57
4.5. Studio e confronto tra i risultati ottenuti .....	58
5. Prove al Reometro Rotazionale – Fase 2 (Studio della zeolite come Filler) .....	61
5.1. Multiple Stress Creep Recovery Test (MSCR Test) .....	61
5.2. Procedura di prova .....	63
5.3. Prove al Reometro su Bitume.....	64
5.4. Prove al Reometro su Bitume con filler di cemento e zeolite .....	65
5.5. Studio e confronto dei risultati ottenuti .....	65
5.5.1. Studio della deformazione permanente.....	65
5.5.2. Valutazione delle prestazioni alle alte temperature .....	68
5.5.3. Valutazione della temperatura massima di progetto.....	73
5.5.4. Indicazioni di risposta elastica .....	74
5.5.5. Confronto con provini stoccati in Freezer .....	75
Conclusioni .....	77
Bibliografia.....	79

## Indice delle figure

Figura 1.1 Rappresentazione di strutture di tipo Sol (immagine di sinistra) e Gel (Immagine di destra) .....	7
Figura 1.2 Modello meccanico equivalente del liquido viscoelastico di Burger .....	9
Figura 1.3 Struttura cristallina della zeolite.....	10
Figura 1.4 Rappresentazione schematica della struttura dei pori .....	13
Figura 1.5 Rappresentazione della geometria dei pori .....	13
Figura 1.6 Classificazione delle isoterme di adsorbimento secondo la.....	15
Figura 1.7 Rappresentazione del processo di adsorbimento di un gas su una superficie porosa.....	16
Figura 1.8 Classificazione delle isteresi secondo la IUPAC .....	17
Figura 2.1 Viscosimetro Rotazionale Brookfield DV-III ULTRA .....	20
Figura 2.2 Cilindro di alluminio con all'interno bitume e spatola utilizzata per il taglio .....	20
Figura 2.3 Giranti SC4-27 e SC4-21 .....	21
Figura 2.4 Andamento prova al Viscosimetro su solo bitume.....	23
Figura 2.5 Andamento prove al viscosimetro su bitume additivato con Clinoptilolite allo stato naturale ....	25
Figura 2.6 Campana di vetro per il raffreddamento del materiale essiccato.....	26
Figura 2.7 Miscelatore .....	28
Figura 2.8 Andamento prove al viscosimetro su bitume additivato con Clinoptilolite umida e bagnata .....	29
Figura 2.9 Girante V-74.....	30
Figura 2.10 Andamento prove al viscosimetro su bitume additivato con Clinoptilolite essiccata .....	31
Figura 2.11 Andamento prove al viscosimetro su bitume additivato le zeoliti sintetiche umide.....	33
Figura 2.12 ZeoliteY Ammonium e ZeoliteY Sodium post essiccazione a 200 °C .....	34
Figura 2.13 Andamento prove al viscosimetro su bitume additivato le zeoliti sintetiche essiccate .....	36
Figura 2.14 Confronto dei risultati ottenuti a 160 °C .....	37
Figura 2.15 Confronto valori di viscosità a 135 °C.....	37
Figura 2.16 Confronto dati di viscosità Clinoptilolite – Zeoliti Sintetiche .....	39
Figura 2.17 Dati Clinoptilolite in condizioni Wet e Dry (laboratorio) .....	41
Figura 2.18 Dati Clinoptilolite Wet e Dry (letteratura).....	42
Figura 2.19 Dati ZeoliteY Ammonium e ZeoliteY Sodium in condizioni .....	43
Figura 2.20 Dati zeolite sintetica in condizione Wet e Dry (letteratura).....	43
Figura 3.1 Reometro Physica MCR 301. ....	45
Figura 3.2 PP-50 con GAP 0,5 mm .....	47
Figura 3.3 Giranti 27 e 21 .....	47
Figura 3.4 Andamento prova al reometro su solo bitume .....	48
Figura 3.5 Fuoriuscita di bitume, prova con PP-50 su solo bitume .....	48

Figura 3.6 Andamento prova al reometro su bitume con zeolite umida .....	49
Figura 3.7 Andamento prova al reometro su bitume con zeolite essiccata.....	50
Figura 3.8 Confronto valori di viscosità a 135 °C.....	51
Figura 4.1 Bitume stoccato in Freezer a seguito della prova al Viscosimetro Rotazionale.....	54
Figura 4.2 Setaccio UNI EN 0,125 mm .....	54
Figura 4.3 Andamento prova al Viscosimetro su Bitume con Filler di Cemento.....	55
Figura 4.4 Andamento prova al Viscosimetro su Bitume con Zeolite Umida.....	56
Figura 4.5 Andamento prova al Viscosimetro su Bitume con Zeolite Essiccata .....	58
Figura 4.6 Confronto valori di viscosità per i mastici a 135 °C .....	58
Figura 5.1 Output MSCR Test .....	63
Figura 5.2 Creep and Recovery per bitumi modificati con zeolite testati a 0.1 kPa alle temperature di 52 e 76 °C.....	66
Figura 5.3 Creep and Recovery per bitumi modificati con zeolite testati a 3.2 kPa alle temperature di 52 e 76 °C.....	66
Figura 5.4 Creep and Recovery per bitume, bitume modificato con zeolite umida e filler di cemento testati a 3.2 kPa alla temperatura di 76 °C.....	68
Figura 5.5 Average Non-recoverable Creep Compliance vs Temperature [0.1 kPa].....	69
Figura 5.6 Temperature dei mastici per $J_{nr0.1}=2 \text{ kPa}^{-1}$ .....	70
Figura 5.7 Average Non-recoverable Creep Compliance vs Temperature [3.3 kPa].....	70
Figura 5.8 Temperature dei mastici per $J_{nr3.2}=2\text{kPa}^{-1}$ .....	71
Figura 5.9 Average Percent Recovery.....	71
Figura 5.10 Percent Difference in Non-Recoverable Creep Compliance.....	72
Figura 5.11 Effetto della temperatura sul parametro $G^*/\text{sen}\delta$ .....	73
Figura 5.12 Non-Recoverable Creep Compliance Vs Percent Recovery.....	74
Figura 5.13 Confronto Average Non-recoverable Creep Compliance tra campioni stoccati in frigo e non....	75

## Indice delle tabelle

Tabella 1.1 Struttura molecolare e caratteristiche delle frazioni.....	6
Tabella 1.2 Progetto FIRB – Risultati analisi SARA.....	6
Tabella 1.3 Progetto FIRB - Viscosità.....	9
Tabella 1.4 Progetto FIRB – $G^*/\text{sen}\delta$ .....	10
Tabella 1.5 Progetto RheoCom - Risultati Fisisorbimento di $N_2$ .....	19
Tabella 2.1 Parametri prova al Viscosimetro su solo bitume .....	22
Tabella 2.2 Risultati prova al Viscosimetro su solo bitume .....	23
Tabella 2.3 Parametri prova al viscosimetro con Clinoptilolite.....	24
Tabella 2.4 Risultati condizionamento in stufa per la zeolite Bagnata .....	27
Tabella 2.5 Risultati condizionamento in stufa per Clinoptilolite .....	27
Tabella 2.6 Parametri prova al viscosimetro con .....	29
Tabella 2.7 Risultati condizionamento in forno per la .....	30
Tabella 2.8 Parametri prova al viscosimetro con .....	31
Tabella 2.9 Risultati condizionamento in stufa per le zeoliti sintetiche.....	32
Tabella 2.10 Parametri prova al viscosimetro per le.....	33
Tabella 2.11 Risultati condizionamento in forno per le zeoliti sintetiche .....	35
Tabella 2.12 Dati di viscosità finali delle prove e variazioni percentuali rispetto alla viscosità del .....	38
Tabella 2.13 Dati di viscosità finali delle prove e variazioni percentuali rispetto alla viscosità del.....	38
Tabella 2.14 Dati di viscosità finali delle prove e variazioni percentuali rispetto alla viscosità del.....	40
Tabella 2.15 Confronto dati di laboratorio e di letteratura Clinoptilolite .....	40
Tabella 2.16 Confronto dati di laboratorio e di letteratura, ZeoliteY Ammonium.....	40
Tabella 2.17 Confronto dati di laboratorio e di letteratura, ZeoliteY Sodium .....	41
Tabella 3.1 Parametri prova al reometro su solo bitume .....	47
Tabella 3.2 Parametri prova al reometro su bitume con .....	49
Tabella 3.3 Parametri prova al reometro su bitume con .....	50
Tabella 4.1 Parametri prova al Viscosimetro su bitume.....	55
Tabella 4.2 Parametri iniziali prova al Viscosimetro su.....	56
Tabella 4.3 Parametri iniziali prova al Viscosimetro su.....	57
Tabella 4.4 Dati di viscosità finali delle prove e variazioni percentuali rispetto alla.....	60
Tabella 5.1 Parametri prova MSCR.....	64
Tabella 5.2 Parametri in regime oscillatorio per la prova MSCR.....	65

# Abstract

Oggigiorno, nel campo delle infrastrutture della rete viaria, si sta affermando in maniera preponderante la tendenza ad un utilizzo degli Warm Mix Asphalt (WMA) come alternativa agli Hot Mix Asphalt (HMA), riducendo la temperatura dei conglomerati durante la produzione e la stesa e diminuendo al minimo i gas serra, senza, tuttavia, dover rinunciare ai vantaggi degli HMA. Il presente elaborato si è posto come obiettivo lo studio della zeolite naturale ed artificiale come Warm Mix Asphalt Additive ed il loro confronto. I campioni oggetto di studio sono prodotti miscelando bitume FIRB (penetrazione 50/70) e zeolite. Le proprietà fondamentali e reologiche dei campioni sono studiate per mezzo del Viscosimetro Rotazionale Brookfield DV-III ULTRA e del Reometro Rotazionale Physica MCR 301.

Partendo dalla certezza dei dati letterari si è deciso di procedere concentrando lo studio sulla viscosità della miscela, considerando la zeolite come un additivo (5% in peso - Fase 1) in grado di modificare le caratteristiche reologiche del bitume. Quest'ultima è sottoposta a diverse tipologie di condizionamento quali, essiccazione ed idratazione, al fine di accentuarne gli effetti attesi sulla miscela. La principale caratteristica della Zeolite è, infatti, la capacità di immagazzinare acqua grazie alla struttura porosa di cui si compone, la quale viene poi rilasciata all'atto della lavorazione. Questo processo può essere più o meno veloce in funzione della temperatura di esecuzione della prova, comunque non immediato ma duraturo nel tempo fino anche a 40 minuti dall'inizio della miscelazione. L'acqua rilasciata crea il cosiddetto effetto Foaming che riduce la viscosità della miscela. Da questa prima fase di studio si sono ottenuti risultati discordanti con le attese, in quanto, le viscosità, in linea di massima, non scendono mai al di sotto di quella misurata sul solo bitume e dunque questo non giustifica l'utilizzo del prodotto zeolite come additivo.

In virtù dei precedenti risultati, si è deciso di modificare lo scopo della sperimentazione andando a considerare la zeolite non più come additivo, bensì come filler (Fase 2). Non solo i risultati ottenuti dalla fase precedente, infatti, ma anche determinate prove effettuate su miscele bitume + zeolite in rapporto 1:1 hanno dimostrato quanto le caratteristiche del nuovo mastice in termini prestazionali possano rivelarsi interessanti.

# Introduzione

Nella prima fase della sperimentazione, tutte le prove sono eseguite con il 5% in peso di zeolite, la quale può considerarsi come parziale sostituto di un generico filler. Si vuole mostrare come, nell'eventualità in cui una quota parte di filler (ad esempio cemento) venga sostituita con un 5% di zeolite, questa, influenzi i risultati in termini di viscosità. A tal fine si sono eseguite diverse prove, sia al Viscosimetro Rotazionale che al Reometro Rotazionale, andando di volta in volta a modificare l'umidità della zeolite. Il fattore predominante in queste prove è, infatti, l'acqua interna alla zeolite stessa, la quale, una volta rilasciata, crea un effetto "Foaming" che porta ad una riduzione della viscosità. Le zeoliti sono sottoposte a diverse tipologie di condizionamento, mediante posizionamento delle stesse in:

- Ambiente secco (zeolite essiccata);
- Ambiente umido (zeolite umida);

Inizialmente, oltre a queste due tipologie di condizionamento si sono considerate anche una zeolite bagnata dove è stato semplicemente aggiunto un certo quantitativo di acqua in funzione del quantitativo di zeolite, e una zeolite naturale, ossia la zeolite in condizioni ambientali. Si è deciso di portare avanti soltanto le prime due tipologie, in quanto ritenute più interessanti dal punto di vista sperimentale.

Nella seconda fase, dunque, le prove sono eseguite considerando le soli zeolite umide e secche. Immediatamente, i risultati hanno mostrato un notevole incremento di viscosità rispetto a quanto ottenuto precedentemente, dovuto al fatto che questa volta il dosaggio di zeolite è in rapporto di 1:1 rispetto a quello di bitume. Il mastice ottenuto risulta molto più denso e già solo manualmente, durante la miscelazione, è possibile constatare tale notevole aumento di viscosità. Questi risultati sono confrontati con quelli ottenuti dalla miscelazione del bitume con un Filler di Cemento e, subito, l'utilizzo della zeolite in questa nuova veste si è rivelata molto interessante in termini prestazionali. Successivamente, si è proceduto con la prova Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) al Reometro Rotazionale in modo da caratterizzare più approfonditamente le proprietà dei nuovi mastici. Dunque, in questa parte dell'elaborato sono eseguite prove di viscosità con il Viscosimetro Rotazionale e Prove MSCR al Reometro Rotazionale.

Quanto ottenuto sicuramente conferma che l'effetto dell'acqua presente è importante ai fini della prova da eseguire, tuttavia, allo stesso tempo, dimostra che c'è un altro fattore altrettanto significativo, che è l'utilizzo del corretto quantitativo di zeolite. Per il lavoro in oggetto si è sempre tenuto conto del dosaggio di zeolite facendo riferimento al secco (5% in peso di zeolite con rispetto al quantitativo di bitume). In particolare, la questione concerne le prove con la zeolite umida, infatti, occorre considerare che essa contiene un quantitativo di acqua maggiore, questo vuol dire che il secco utilizzato nelle prove è minore (supponendo che l'acqua durante la prova venga espulsa). Perciò, per mantenere un quantitativo di secco costante (il 5% in peso rispetto al bitume), una volta noto il quantitativo di acqua assorbita durante il processo di idratazione,

si incrementa il dosaggio di zeolite utilizzato di una quantità pari ai grammi di acqua assorbiti durante tale processo. È questo un aspetto fondamentale per lo studio in oggetto. I risultati, in particolar modo quelli della seconda fase (rapporto bitume/zeolite di 1:1), variano in maniera estremamente significativa. Si tratta di una questione su cui ancora non si è posta l'attenzione di tecnici e studiosi e che probabilmente non è ancora mai stata presa in considerazione, eppure, come si avrà modo di dimostrare, ha una rilevanza fondamentale.

L'effetto Foaming è riscontrato durante la procedura di miscelazione, in particolare, nelle miscele con zeolite umida. Questo risulta immediato non appena si inserisce la zeolite nel bitume caldo ed è particolarmente evidente per le prove a temperature maggiori. Occorre fare una distinzione tra le due fasi, nella prima, ad occhio nudo, è possibile notare come tale effetto tenda a scemare già all'atto della miscelazione, il che lascia qualche dubbio sulla continuazione dello stesso anche durante l'esecuzione della prova. Nella seconda invece, dove i quantitativi di zeolite sono molto più importanti, l'effetto Foaming continua anche oltre la miscelazione, il che permette di constatare che anche il quantitativo di zeolite, e dunque di acqua, è molto importante e che, probabilmente, nel primo caso l'acqua viene eliminata con temperature minori perché il quantitativo di bitume è molto più grande rispetto alla zeolite. Tutto ciò è quanto possibile vedere ad occhio nudo durante la procedura di miscelazione eseguita manualmente.

# 1. Caratterizzazione dei materiali utilizzati

## 1.1. Bitume

Nel seguente elaborato viene utilizzato bitume FIRB 50/70, in precedenza indagato nell'ambito del progetto FIRB indirizzato allo studio del "Danneggiamento ed autoriparazione di materiali bituminosi innovativi nano-strutturati e modificati con polimeri".

### 1.1.1. Frazionamento SARA: Asfalteni, Resine, Oli, Paraffine

Attraverso un'analisi della distribuzione dei pesi molecolari si osserva che il bitume è una miscela di 300÷2000 diversi composti chimici, con una media attorno ai 500-700. La complessità della composizione rende non opportuna un'analisi chimica completa del bitume. Nella tecnica stradale si ricorre pertanto all'utilizzo di più semplici metodi di frazionamento, con cui è possibile separare il bitume in due gruppi chimici generali, detti asfalteni e malteni. Accanto a questi due gruppi principali, alcune classificazioni tradizionali considerano anche la presenza di due ulteriori frazioni, carboidi e carbeni. Ad entrambe non si riconosce tuttavia un ruolo attivo nel determinare le proprietà fisiche del bitume pertanto si ritengono trascurabili. Risulta invece di pratico interesse per lo studio dell'equilibrio colloidale del bitume, la suddivisione ulteriore dei malteni in resine ed oli i quali, a loro volta sono classificabili in oli saturi ed oli aromatici. Questa suddivisione in quattro gruppi prende il nome di SARA (Saturi, Aromatici, Resine, Asfalteni). La determinazione dell'abbondanza relativa delle frazioni SARA, sebbene in realtà non del tutto coerente con i comportamenti macroscopici dei leganti, consente, entro certi limiti, di mettere in relazione la composizione chimica del bitume con una sua possibile struttura interna e con alcuni comportamenti macroscopici. Naturalmente, le percentuali delle frazioni SARA nel bitume sono altamente variabili a seconda dell'origine del greggio di partenza e del tipo di lavorazione.

Gli asfalteni sono solidi amorfi costituiti da miscele complesse di idrocarburi, di colore nero o marrone ed insolubili in n-eptano. La caratteristica che li contraddistingue, anche in termini di pratica separazione, è l'elevata polarità, la quale traduce la presenza di molecole in cui i legami polari individuali non sono collocati in modo perfettamente simmetrico e dunque non "in equilibrio". Gli asfalteni sono principalmente costituiti da:

- composti aromatici condensati, in cui si riscontra anche la presenza di ossigeno, azoto, zolfo e metalli (V, Ni ecc.), con anelli condensati e catene alchiliche aventi fino a trenta atomi di carbonio;
- composti eteroaromatici contenenti zolfo e azoto.

Sono usualmente presenti anche ammine e ammidi, composti ossigenati (chetoni, fenoli o acidi carbossilici), nichel e vanadio complessati con l'azoto in sistemi porfirinici. I pesi molecolari risultano altamente variabili, compresi tra 600 e 300000. Il peso molecolare delle molecole asfalteniche è in effetti uno degli aspetti più

controversi degli studi sui materiali bituminosi, le diverse tecniche forniscono infatti risultati che variano anche di più ordini di grandezza in funzione della metodologia utilizzata. Una possibile spiegazione risiede nel fatto che quasi tutte le tecniche richiedono la diluizione del composto in appositi solventi, che in qualche modo ne alterano la morfologia, causando la dissoluzione delle molecole più pesanti o l'aggregazione di quelle più polari in nuove strutture. Inoltre, nella maggior parte dei metodi d'analisi la determinazione del peso molecolare deve essere effettuata per confronto con uno standard adeguato, non sempre facilmente individuabile. Comunque, la maggior parte dei dati sperimentali indica un peso molecolare compreso tra 1000 e 100000. Gli asfalteni hanno una dimensione delle particelle compresa tra i 5 ed i 30 nm ed un rapporto atomico carbonio/idrogeno (C/H) pari a circa 1:1. Sebbene siano presenti nel bitume solo dal 5% al 25% in peso, gli asfalteni hanno un grande effetto sulle caratteristiche del bitume. In particolare, l'aumento del contenuto di asfalteni determina un bitume più duro e più viscoso, con un valore di penetrazione più basso ed un punto di rammollimento più alto.

Le resine sono composti solubili in n-eptano, strutturalmente molto simili agli asfalteni, di colore marrone scuro e consistenza solida o semisolida, circa uguale alla consistenza dell'intero bitume. Come gli asfalteni, esse sono costituite in gran parte da idrogeno e carbonio e contengono piccole quantità di ossigeno, zolfo ed azoto. Le resine sono di natura polare ed hanno perciò notevoli proprietà adesive. Esse svolgono la funzione di agenti disperdenti o peptizzanti per le strutture macromolecolari asfalteniche. Infatti, sono dei co-solventi per oli ed asfalteni, mutuamente insolubili se esse non sono presenti in concentrazioni adeguate. Quando il bitume si ossida le resine acquisiscono molecole di ossigeno ed assumono struttura simile agli asfalteni. E' quindi la proporzione tra resine ed asfalteni che governa, in larga misura, il carattere del bitume. Le resine hanno un peso molecolare variabile tra 500 e 50000, una dimensione delle particelle di 1÷5 nm ed un rapporto atomico H/C pari a 1:3 o 1:4. Costituiscono dal 10 al 25 % in peso del bitume.

Gli oli aromatici sono rappresentabili come un liquido viscoso, di colore marrone scuro, contenente numerosi composti a basso peso molecolare con anelli aromatici. Essi sono costituiti da catene di C non polari in cui dominano i sistemi di anelli insaturi (aromatici) ed hanno un alto potere solvente nei confronti degli altri idrocarburi ad elevato peso molecolare. Gli aromatici costituiscono la frazione maggiore (dal 40% al 65% in peso) del bitume e rappresentano la gran parte del mezzo di dispersione degli asfalteni peptizzati. Il loro peso molecolare è compreso tra 300 e 2000. Insieme ai saturi gli aromatici possono essere considerati gli agenti plasticizzanti del bitume.

Gli oli saturi sono un liquido viscoso, di colore bianco-giallastro, costituito essenzialmente da idrocarburi saturi a lunga catena (alcuni dei quali con ramificazioni) e da nafteni (cicloparaffine). Essi sono composti di tipo non polare, di peso molecolare simile a quello degli aromatici (compreso tra 300 e 1500) e corrispondono ad una percentuale tra il 5% ed il 20% in peso del bitume. I saturi contengono la maggior parte delle cere

presenti nei bitumi, le quali si presentano in effetti in forma paraffinica e cioè composte da alcani a catena lineare.

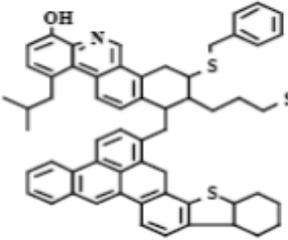
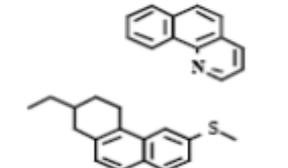
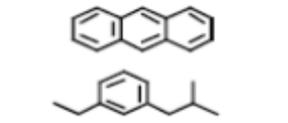
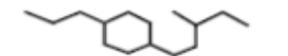
Frazione	Consist. a 25°C	Peso mol.	Contenuto in peso nei bitumi	Struttura
<b>Asfalteni</b>	solido amorfo	$10^3 \div 10^5$	5 ÷ 25	
<b>Resine</b>	solido/semisolido	$500 \div 5 \cdot 10^4$	10 ÷ 30	
<b>Oli aromatici</b>	liquido viscoso	$300 \div 2000$	40 ÷ 70	
<b>Oli saturi</b>	liquido viscoso	$300 \div 1500$	5 ÷ 20	

Tabella 1.1 Struttura molecolare e caratteristiche delle frazioni

Le paraffine costituiscono una parte della frazione dei saturi di particolare interesse per l'utilizzo del bitume nelle costruzioni stradali. La presenza di cere paraffiniche all'interno del bitume ha infatti specifici effetti sul comportamento reologico del legante in conseguenza dei processi di cristallizzazione/fusione che, nelle cere paraffiniche a basso e medio peso molecolare avvengono in un ristretto range di temperature, generalmente interno a quello di esercizio dei leganti su strada. Per tale motivo numerosi sono gli studi condotti finora sulla determinazione del contenuto di paraffine all'interno del bitume e sulla valutazione degli effetti che inducono sul comportamento reologico dei bitumi stradali

Si riportano in Tabella 1.2 i risultati dell'analisi SARA eseguita sul bitume non invecchiato oggetto del seguente elaborato.

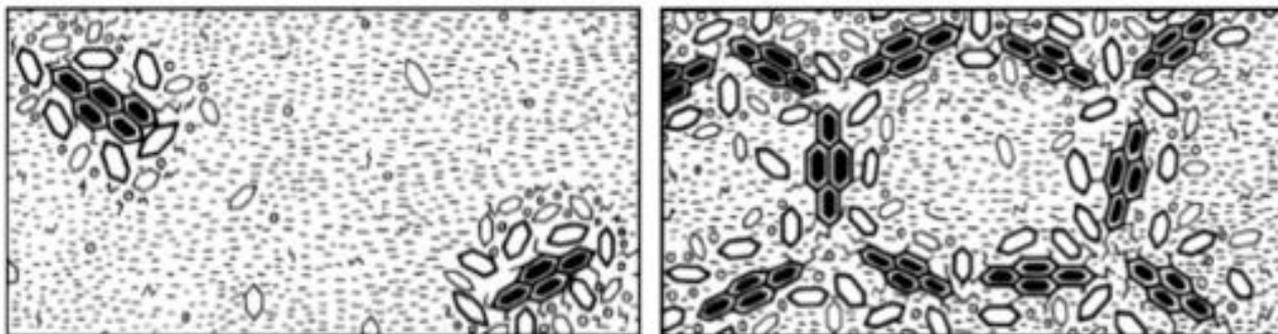
S [%]	Ar [%]	R [%]	As [%]
2,4	63,4	17,5	16,7

Tabella 1.2 Progetto FIRB – Risultati analisi SARA

### 1.1.2. Struttura interna e modello colloidale del bitume

Ad oggi, non è ancora raggiunta una totale concordanza di opinioni sull'effettiva struttura del bitume. Una teoria comunemente accettata, che per primo ipotizzò Nellensteyn nel 1924, considera il bitume come una struttura colloidale. Secondo il modello colloidale esso è formato da miscele asfalteniche ad elevato peso

molecolare disperse o disciolte in un mezzo oleoso a peso molecolare più basso (oli saturi ed aromatici). Sugli asfalteni sono adsorbite le resine che fungono da agente peptizzante, in quanto favoriscono la dispersione degli asfalteni che tenderebbero altrimenti (essendo costituiti da molecole polari) a flocculare, non ostacolati dagli oli. In presenza di una quantità elevata di resine ed aromatici con adeguato potere solvente, gli asfalteni sono totalmente peptizzati e le micelle che ne risultano hanno una buona mobilità all'interno del bitume, si ottiene un bitume di tipo SOL (Figura 1.1). Esso ha un comportamento di tipo liquido newtoniano ad alte temperature e di fluido molto viscoso ma non elastico alle basse temperature.



*Figura 1.1 Rappresentazione di strutture di tipo Sol (immagine di sinistra) e Gel (Immagine di destra)*

Se resine ed aromatici non sono presenti in quantità sufficienti alla peptizzazione delle micelle, o hanno un insufficiente potere solvente, esse tendono ad aggregarsi tra loro fino a formare una rete continua dove i componenti più leggeri si limitano a riempire i vuoti intermicellari. Si ottiene un bitume di tipo GEL (Figura 1.1), in cui si ha un comportamento di tipo fluido non newtoniano ad alte temperature e di un solido elastico a basse temperature. Nella pratica la maggior parte dei bitumi hanno caratteristiche intermedie tra queste due strutture estreme. Si noti che il "carattere" di un bitume dipende anche dalla frazione degli oli saturi, in particolare i saturi fanno decrescere il potere solvente dei malteni nei confronti degli asfalteni. Alti contenuti di saturi possono quindi portare ad una flocculazione degli asfalteni, con conseguente crescita del carattere GEL del bitume. Esistono modelli di tipo alternativo a quello colloidale. Alcuni anziché pensare a particelle solide disperse all'interno di un mezzo oleoso, rappresentano un mezzo continuo semisolido entro il quale sono disperse gocce oleose (modello che si adatta bene a bitumi di tipo GEL). Altri, più complessi, considerano (a livello microstrutturale) il bitume come un mezzo continuo di materiale polare e non polare, in cui la struttura e le interazioni dipendono dalle concentrazioni di materiale polare. Dal punto di vista del comportamento macroscopico ogni frazione del bitume ricopre una funzione diversa; si considera che gli asfalteni conferiscano consistenza e conseguentemente resistenza alle sollecitazioni meccaniche. Si ritiene inoltre siano fra i principali responsabili delle caratteristiche di adesività del bitume. Alle resine si attribuiscono le caratteristiche di elasticità e duttilità e si ritiene che i composti afferenti a tale frazione rappresentino i ponti della struttura. Agli oli (saturi e aromatici) si attribuisce invece la fluidità e lo scorrimento a caldo del bitume, fondamentale per ricoprire efficacemente e velocemente il materiale lapideo nei conglomerati bituminosi. Nonostante alle diverse frazioni vengano attribuiti ruoli precisi, non sono in

realtà ancora del tutto chiare le relazioni che intercorrono fra il loro relativo contenuto e le proprietà macroscopiche del bitume. Da un punto di vista qualitativo è comunque possibile affermare che le proprietà reologiche dei bitumi dipendano in un certo qual modo dal contenuto di asfalteni. Tale assunzione è giustificata dalla constatazione che gli asfalteni rappresentano la frazione a più alta polarità, pertanto connessa, in accordo con le teorie alla base dei modelli microstrutturali, con la formazione dei reticoli. Si considera quindi che a temperatura costante la viscosità di un bitume tenda a crescere al crescere della concentrazione di asfalteni. L'aumento di viscosità è però più grande di ciò che ci si aspetterebbe se gli asfalteni fossero entità sferiche insolute e ciò suggerisce che vi sia una interazione degli asfalteni tra di loro e/o con il mezzo solvente. Questi legami si rompono ad alta temperatura e di conseguenza la viscosità diminuisce all'aumentare della temperatura. È quindi ragionevole affermare che, a temperature basse ed intermedie, la reologia dei bitumi è dominata dal grado di associazione degli agglomerati asfaltenici e dalla relativa presenza nel sistema di altre specie che favoriscono tali associazioni. Si assume poi che, a parità di asfalteni, aumentando il contenuto di aromatici e mantenendo costante il rapporto saturi/resine si ha uno scarso effetto sulla reologia e solo una minima riduzione della deformabilità. Al contrario mantenendo costante il rapporto resine/aromatici e aumentando i saturi il bitume diventa più morbido. In generale si assume invece che aumentando il contenuto di resine aumenti la durezza del bitume, ovvero si riducano indice di penetrazione e la deformabilità a taglio e aumenti la viscosità. Per concretizzare tali relazioni da un punto di vista qualitativo, sono stati proposti diversi parametri sintetici di composizione da correlare con il comportamento reologico dei bitumi, tra cui si riporta l'indice IC, definito come:

$$I_C = \frac{A_s + S}{A_r + R_e}$$

Al numeratore dell'espressione compare la percentuale di quell'insieme di molecole che danno corpo al bitume (asfalteni) e degli agenti flocculanti (oli saturi), mentre al denominatore viene riportata la somma delle percentuali di solventi (oli aromatici) e degli agenti peptizzanti (resine). Al crescere di tale rapporto si considera inoltre che avvenga la transizione da un sistema disperso di tipo SOL a quello flocculato di tipo GEL. Per il bitume in oggetto si ottiene un valore di IC=0,24.

### 1.1.3. Viscosità, modulo complesso e angolo di fase

Un materiale che ammette una deformazione finale non recuperabile a seguito della rimozione del carico è un fluido viscoelastico. Un simile materiale è anche definito ‘memory fluid’, poiché a differenza dei fluidi viscosi immagazzina in parte l’energia e tende a recuperare la propria forma originaria una volta rimosso il carico. Il corpo di Burger (Figura 1.2), che rappresenta un fluido viscoelastico con caratteristiche di risposta ai carichi ibrida fra quelle di solido e liquido, permette la schematizzazione del comportamento del bitume.

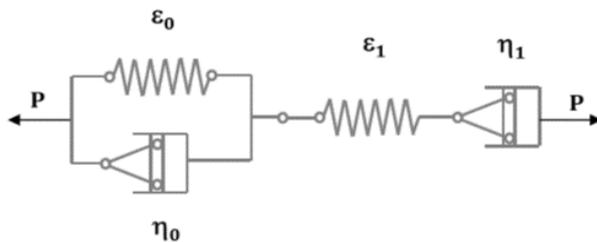


Figura 1.2 Modello meccanico equivalente del liquido viscoelastico di Burger

La molla collegata in serie suggerisce la presenza di una componente elastica istantanea. Allo stesso modo il dissipatore collegato in serie impone la definizione di liquido, rappresentando un sistema che tende indefinitamente a scorrere in presenza di carico e che accumula al suo interno una deformazione non recuperabile. La parte sinistra

composta da molla e dissipatore in parallelo costituisce invece un elemento con le caratteristiche di solido che si deforma in modo continuo fino a raggiungere un massimo e che immagazzina interamente l’energia, dando origine alla componente elastica ritardata del modello. Lo studio della viscosità gioca un ruolo molto importante. In ambito FIRB essa è analizzata per mezzo del Viscosimetro Rotazionale Brookfield a differenti temperature (120-135-150-165-180-196°C) e velocità di rotazione (7,31-20-50-100-150RPM) ottenendo i risultati riportati in Tabella 1.3.

Viscosity [mPa·s]	Speed [rpm]	% Torque [%]	Shear Stress [Pa]	Shear Rate [1/s]	Temperature [°C]
1080,7	7,31	7,89	7,35	6,80	120
1063,3	20,00	21,25	19,78	18,60	120
1060,0	50,00	52,98	49,29	46,50	120
465,1	7,31	3,42	3,16	6,80	135
460,0	20,00	9,19	8,56	18,60	135
458,0	50,00	22,88	21,30	46,50	135
232,6	7,31	1,71	1,58	6,80	150
228,3	20,00	4,56	4,25	18,60	150
226,0	50,00	11,29	10,51	46,50	150
226,0	100,00	22,60	21,02	93,00	150
123,1	7,31	0,90	0,84	6,80	165
125,0	20,00	2,46	2,33	18,60	165
124,0	50,00	6,20	5,77	46,50	165
123,0	100,00	12,34	11,44	93,00	165
74,0	50,00	3,71	3,44	46,50	180
73,7	100,00	7,36	6,85	93,00	180
74,0	150,00	11,07	10,32	139,50	180
48,0	50,00	2,37	2,23	46,50	195
47,0	100,00	4,72	4,37	93,00	195
47,3	150,00	7,10	6,60	139,50	195

Tabella 1.3 Progetto FIRB - Viscosità

È valutato un valore di viscosità per ogni coppia Speed/Temperature. Si nota come all'incrementare della temperatura la viscosità tende a diminuire. La medesima configurazione di prova è utilizzata per lo studio delle proprietà del bitume nel lavoro in oggetto al fine di avere un buon parametro di confronto tra i risultati.

Nelle applicazioni in campo dinamico con controllo degli sforzi applicati, vengono eseguite prove di modulo complesso di taglio ( $G^*$ ) del bitume e dell'angolo di fase ( $\delta$ ) funzionali a determinare la resistenza del legante ai fenomeni di fatica ed allo sviluppo di deformazioni plastiche. La componente elastica del modulo complesso ( $G^* \cos \delta$ ) e la componente viscosa ( $G^* \sin \delta$ ) sono infatti strettamente correlati con la suscettibilità delle miscele bituminose ad ammaloramenti per fessurazione da fatica e per ormaiamento. In Tabella 1.4 si riporta l'andamento del parametro  $\frac{G^*}{\sin \delta}$  valutato alle temperature di 58, 64, 70 e 76 °C con una velocità di 10 rad/s. Tale parametro è utilizzato nel sistema Superpave al fine della determinazione del Performance Grade del bitume oggetto di studio.

T [°C]	$\omega$ [rad/s]	$ G^* $ [kPa]	$\Delta$ [°]	$ G^* /\sin\delta$ [kPa]
58,0	10,0	3,893	87,88	3,90
64,0	10,0	1,634	88,73	1,63
70,0	10,0	0,724	89,30	0,72
76,0	10,0	0,354	89,71	0,35

Tabella 1.4 Progetto FIRB –  $G^*/\sin\delta$

I risultati sono di seguito confrontati con quanto ottenuto nel seguente elaborato.

## 1.2. Zeolite

Le zeoliti sono solidi cristallini microporosi la cui struttura regolare è caratterizzata da un'enorme quantità di volumi vuoti interni ai cristalli. Chimicamente sono allumosilicati idrati cristallini con una struttura tridimensionale. Le unità fondamentali sono i gruppi tetraedrici  $[\text{SiO}_4]$  e  $[\text{AlO}_4]^-$ , ognuno unito per i vertici ad altri quattro tetraedri mediante gli atomi di ossigeno (Figura 1.3). La carica negativa in  $[\text{AlO}_4]^-$  deve essere bilanciata dalla presenza di cationi, da cui deriva la capacità di scambio cationica. Sono conosciuti più di 180 tipi di zeoliti; le proprietà di adsorbente possono essere adeguate variando la composizione, in particolare il rapporto  $Si/Al$  (Thompson, 1998): più basso è questo rapporto e più la zeolite diventa idrofila. La superficie della struttura è costituita essenzialmente da atomi di ossigeno, mentre gli atomi di Si o Al sono collocati nei piani interni della struttura. L'interazione della struttura zeolitica con un gas è essenzialmente dovuta alle interazioni di Van Der Waals tra le molecole di ossigeno e quelle del gas.

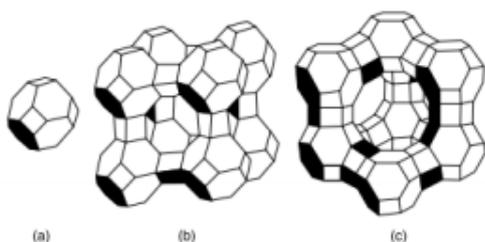


Figura 1.3 Struttura cristallina della zeolite

Per alcune zeoliti, l'affinità con l'acqua è talmente elevata che possono avere un largo adsorbimento anche a bassi valori di umidità relativa; infatti si instaurano forti interazioni dei dipoli delle molecole di  $\text{H}_2\text{O}$ , molecola polare, con il campo elettrostatico della struttura cristallina. La sostituzione di Al

e/o di Si con altri elementi porta a sintetizzare una miriade di setacci molecolari (che formalmente non sono zeoliti), che sono però utilizzati principalmente come catalizzatori.

“Il seguente elaborato ha come obiettivo lo studio della zeolite naturale ed artificiale come Warm Mix Asphalt Additive ed il loro confronto. La principale caratteristica di questo materiale è la capacità di immagazzinare acqua grazie alla struttura porosa di cui si compone, la quale viene poi rilasciata all’atto della lavorazione. Questo processo può essere più o meno veloce in funzione della temperatura di esecuzione della prova, comunque non immediato ma duraturo nel tempo fino anche a 40 minuti dall’inizio della miscelazione. La zeolite è oggetto di studio nell’ambito del progetto RheoCom, il quale è una collaborazione nata tra Politecnico di Torino e l’Università di Purdue e prevede lo studio di materiali complessi contenenti componenti nano-strutturati. Lo scopo è quello di studiare questi in sinergia utilizzando particolari tecniche in grado di indagare gli stessi a differenti livelli strutturali, con particolare interesse nel capire l’interazione tra superficie chimica, struttura e risposta meccanica. Più nello specifico si vuole:

- Identificare l’esistenza e sintetizzare nuovi materiali che possono trovare applicazione in ingegneria civile ed ambientale;
- Eseguire una profonda caratterizzazione di questi materiali utilizzando differenti tecniche, in particolare studiando la loro interazione con acqua e bitume;
- Studiare questi nuovi materiali e la possibilità di utilizzarli per modificare, a fini ingegneristici, bitumi e sistemi di acqua/argilla.

La speranza è quella di poter arrivare ad avere una buona banca dati al fine di poter continuare la ricerca in questo campo.

Il team di ricerca è composto da membri che lavorano in vari campi scientifici tra cui sintesi e caratterizzazione di materiali nanostrutturati, chimica di superficie di minerali, reologia dei materiali viscoelastici, reologia e microstrutture di dispersione argillosa. Questa vasta gamma di competenze è necessaria data la natura multidisciplinare della ricerca, che coinvolge nuovi materiali multifase la cui risposta macro è l’interazione biologicamente controllata che si verifica a livello atomico e molecolare. Nell’indagine sono prese in considerazione due classi di componenti nanostrutturati:

- Prodotti commercialmente disponibili, inclusi nanotubi di carbonio a più pareti, nanoargille e zeoliti naturali;
- Nuovi prodotti che includono silici mesoporose e particelle di CaCO<sub>3</sub> nano.

Questi materiali sono studiati da soli, dispersi in acqua e in combinazione con bitume e argilla di riferimento come Motmorillonite per esplorare le loro potenziali applicazioni per modificare il comportamento dei leganti bituminosi utilizzati nelle pavimentazioni stradali asfaltate e per produrre materiali a base di argilla

con funzionalità uniche, che possono trovare applicazione nell'ingegneria civile e ambientale. Il progetto RheoCom è organizzato in quattro differenti step di lavoro, come descritto di seguito:

#### 1 Caratterizzazione e sintesi dei componenti nano-strutturati;

Le silici mesoporose sono sintetizzate mediante procedure avanzate e consolidate, sviluppate al Politecnico e che permettono di ottenere prodotti con tessitura e proprietà strutturali ben definite. Le innovative particelle nano di  $\text{CaCO}_3$  saranno prodotte mediante "gas-liquid carbonation", consistente in un processo di precipitazione reattiva in cui la supersaturazione di  $\text{CaCO}_3$  viene creata dall'assorbimento di  $\text{CO}_2$ , miscelazione e reazione chimica, che porta alla nucleazione e alla crescita dei cristalli. Questa metodologia consente la produzione di particelle nano di elevata purezza caratterizzate da dimensioni particellari su misura con un valore aggiunto in termini di sostenibilità legato all'uso di  $\text{CO}_2$ . Le caratteristiche (tessitura e struttura) delle componenti nanostrutturate (sia nuove che commerciali) saranno caratterizzate al Politecnico mediante tecniche complementari, tra cui l'analisi di diffrazione a raggi X, il  $\text{N}_2$ -fisosorbimento a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  e l'elettro microscopia a scansione di campo (FESEM). Altre tecniche di caratterizzazione (spettroscopie, tecniche programmate a temperatura, microscopie) potrebbero essere utilizzate per studiare meglio le proprietà superficiali e sfuse del prodotto considerato.

#### 2 Analisi chimica di superficie;

Esperimenti di analisi spettroscopica e termica saranno condotti presso l'università di Purdue per esaminare l'interazione del fluido delle particelle. I metodi spettroscopici includeranno studi FTIR e Raman delle particelle in presenza di acqua e bitume. Le analisi termiche accoppiate con i metodi di analisi dei gas evoluti sono sensibili alle nanoparticelle modificate sia organiche che inorganiche (comprese le interazioni con le particelle d'acqua). L'obiettivo è quello di lavorare come al punto 1 (al fine di collegare osservazioni spettroscopiche e termiche con le interazioni e la risposta reologica dei materiali compositi). Ulteriori indagini da eseguire al POLITO includono l'analisi EDS e la spettroscopia di emissione atomica al plasma.

#### 3 Test reologici;

I materiali esaminati in questo progetto sono caratterizzati da una natura a più fasi con una vasta gamma di elementi e modelli di interazione. Ciò rende l'analisi della loro risposta meccanica un compito difficile, dal momento che può includere viscoelasticità, transizione solido-liquido, attrito interno, non linearità e tixotropia. Le prove reologiche sono condotte all'università di Purdue (dispersioni di acqua di argilla modificata) e al POLITO (bitume modificato). In entrambi i casi, le misure oscillatorie dinamiche saranno eseguite mediante reometri dinamici di taglio avanzati per la determinazione delle proprietà viscoelastiche sotto sforzo crescente ("strain sweep") e aumentando le frequenze di carico ("frequency sweeps") e, quando necessario, a più temperature. Oltre ai parametri visco-elastici, gli esperimenti forniranno un'impronta digitale della struttura dei materiali. Il programma del test è definito al fine di valutare l'impatto di diversi fattori correlati al materiale quali dimensioni e tipo di nanocomponente, il suo dosaggio, la chimica dell'acqua, la fonte e l'origine del bitume.

#### 4 Modellazione;

Data la complessità dei materiali contenenti componenti di dimensioni nanometriche, il loro comportamento sarà descritto attraverso un'organizzazione gerarchica di modelli su vari ordini di grandezze (scambio di complessità a diverse scale di osservazione). Questi sub-modelli contengono varie strutture di complessità e saranno combinati per fornire un modello generale, descritto con la teoria delle iperstrutture.”

### 1.3.1. Fisisorbimento di N<sub>2</sub>

La porosità di un materiale è originata dalla presenza di pori: per essere definito poro, una cavità deve essere più profonda che larga. La presenza dei pori può essere intrinseca del materiale o dovuta all'aggregazione di più particelle. La porosità di un solido dipende da diversi fattori, tra cui: la densità, dimensioni e distribuzione delle particelle, la loro forma e il modo in cui si legano tra di loro. Lo stato e la struttura dei pori dipendono principalmente dall'origine del poro (Figura 1.4). I pori comunicanti con la superficie esterna sono chiamati

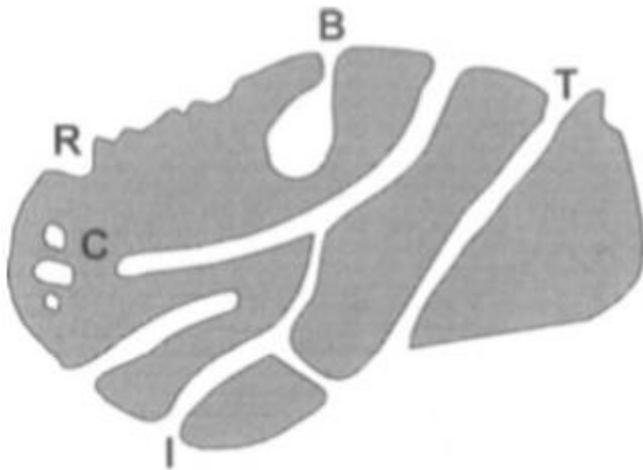


Figura 1.4 Rappresentazione schematica della struttura dei pori

pori aperti (B, T, I) e sono accessibili alle molecole o agli ioni, quelli, invece non comunicanti con l'esterno sono detti pori chiusi (C). I pori chiusi non contribuiscono a determinare le proprietà di adsorbimento e permeabilità del materiale solido poroso, ma ne influenzano le proprietà meccaniche. Una ulteriore distinzione può essere fatta tra i blind pores (B) e i pori interconnessi (I) e quelli che si aprono da entrambi i lati di una particella, i through pores (T).

Per quanto riguarda la struttura dei pori, grande interesse riveste la caratterizzazione della geometria dei pori (Figura 1.5). L'analisi dell'isteresi dell'isoterma di adsorbimento e l'osservazione al microscopio elettronico ha permesso di classificare la geometria dei pori in cilindrica (che può essere aperta da un solo lato o da entrambi), conica, a fenditura e ink bottle (a boccetta d'inchiostro). Un'ulteriore classificazione dei pori è data dall'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) che li classifica in base alle dimensioni e definisce:

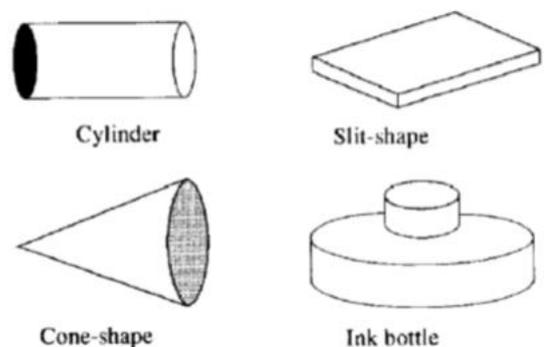


Figura 1.5 Rappresentazione della geometria dei pori

- micropori  $d < 2$  nm

- mesopori  $2 < d < 50$  nm
- macropori  $d > 50$  nm

I micropori vengono, ulteriormente, classificati in super-micropori (tra 1 e 2 nm) e ultramicropori (minore di 1 nm). Si noti che nel caso di pori cilindrici, la larghezza è data dal diametro del poro, mentre nel caso dei pori a fenditura, la larghezza è definita come distanza tra le pareti opposte. Esempi tipici di materiali porosi sono appunto le zeoliti. La caratterizzazione delle proprietà in termini di area superficiale specifica e porosità può essere convenientemente realizzata mediante le misure di adsorbimento di gas. Questa metodologia è specificatamente applicata al calcolo dell'area superficiale, del volume poroso, e della distribuzione della dimensione dei pori (PSD) di materiali porosi.

Generalmente, viene utilizzato il processo di fisisorbimento in quanto è un processo reversibile con bassa specificità. Infatti, le molecole del gas adsorbente possono essere considerate delle vere e proprie sonde. Si tratta, comunque, di un metodo indiretto in quanto, per l'estrazione delle informazioni riguardanti le caratteristiche delle superfici del campione analizzato, vengono applicati alcuni modelli teorici ed empirici. Inoltre, la complessità fisica di molte superfici solide può rendere difficile ottenere una valutazione generale del significato fisico delle quantità derivate.

Con il termine adsorbimento, s'intende il meccanismo chimico-fisico mediante il quale avviene l'arricchimento di una o più specie all'interfase tra due fasi distinte. Nel caso dell'adsorbimento di gas, le fasi sono chiamate: adsorbente (la fase solida su cui avviene l'adsorbimento di gas, per lo studio in oggetto la zeolite) e adsorbato (il gas adsorbito sull'adsorbente). Secondo i tipi d'interazione che s'instaurano tra le molecole di adsorbato e adsorbente, si parla di: fisisorbimento o chemisorbimento. Nel caso del fisisorbimento o adsorbimento fisico, le forze d'interazione tra le molecole di gas e l'adsorbente sono dispersive, tipo Van der Waals, e forze repulsive a corto raggio. Il fisisorbimento ha un basso grado di specificità. Inoltre, è un fenomeno di tipo esotermico e le energie in gioco sono dello stesso ordine di grandezza delle energie di condensazione del gas adsorbente. Il gas può adsorbirsi sull'adsorbente anche in forma di multistrato, soprattutto ad alte pressioni relative, le molecole adsorbite non perdono la loro identità e desorbendo tornano alla loro forma originale. In particolare, dato un materiale poroso adsorbente e fissato un gas sonda, è possibile determinare sperimentalmente l'isoterma di adsorbimento caratteristica di quella coppia solido-gas. Le isoterme di adsorbimento sono delle curve che esprimono la quantità di gas adsorbita in funzione della pressione, a temperatura costante.

Le isoterme poste in grafico, misurate per un'ampia varietà di sistemi gas-solido, sono caratterizzate da una grande diversità di forme. Comunque, la maggior parte di queste isoterme risultanti da processi di adsorbimento fisico può essere raggruppata all'interno di sei classi in base alla classificazione IUPAC (Figura 1.6).

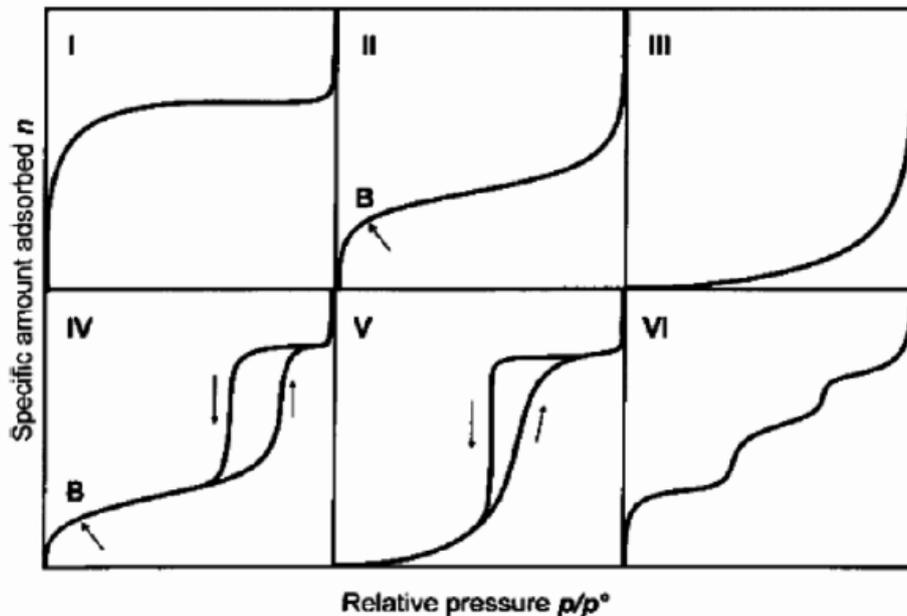


Figura 1.6 Classificazione delle isoterme di adsorbimento secondo la nomenclatura IUPAC

- L'isoterma di tipo I è caratteristica dei materiali totalmente microporosi. A pressioni relative molto basse si osserva un aumento rapido, quasi verticale, delle moli adsorbite; a pressioni più elevate presenta un "ginocchio" oltre il quale si ha un plateau indicante che il materiale non sta adsorbendo più nonostante l'aumento di pressione; infine, a pressioni prossime a quelle di saturazione, l'isoterma tende a divergere. Raggiunta la pressione di saturazione, comincia la liquefazione del gas e dunque l'aumento repentino della curva è dovuto ad un aumento delle moli sottratte al gas che non passano allo stato di adsorbite ma a quello di liquido;
- L'isoterma di tipo II è associata ad un adsorbimento che avviene su un solido macroporoso o non poroso. Indica la formazione di uno strato di materiale adsorbito il cui spessore aumenta progressivamente con la pressione relativa fino a valori di  $\frac{P}{P_0}$  tendenti a 1. Il ginocchio di questo tipo di isoterma (punto B in Figura 1.6) indica la pressione a cui si forma il mono-strato adsorbito e l'inizio della formazione del multistrato molecolare. L'ordinata del punto B dá una stima della quantità di adsorbato richiesto per coprire una massa unitaria di superficie di solido con uno strato completo monomolecolare (Monolayer Capacity);
- L'isoterma di tipo III ha una forma convessa e non presenta un ginocchio. Questa caratteristica è rappresentativa di deboli interazioni adsorbente-adsorbato;
- L'isoterma di tipo IV è caratterizzata da un andamento iniziale simile a quella di tipo II e tende a stabilizzarsi ad alti valori di pressione relativa. Esibisce un'isteresi; cioè, facendo il ciclo inverso, partendo quindi da pressioni relative prossime all'unità e decrescendo fino alle pressioni più basse (ciclo di desorbimento), la curva non ricalca il tracciato di adsorbimento ma, fissato un certo valore di  $\frac{P}{P_0}$ , il sistema raggiunge l'equilibrio avendo sottratto alla fase gassosa un numero di moli maggiore

del corrispondente punto nel ciclo di adsorbimento. Una tale tipologia di curva è tipica dei materiali mesoporosi. Durante il ciclo di adsorbimento, il gas tende inizialmente a riempire il monostrato, superato il punto B, iniziano a riempirsi gli strati sovrastanti e ad una certa pressione (minore della pressione di saturazione  $p_0$ ), il gas adsorbito all'interno dei mesopori non è più stabile in fase vapore e condensa, risulta sull'isoterma come un gradino;

- L'isoterma di tipo V, come la III, è indicativa di deboli interazioni adsorbente-adsorbato. Esibisce un'isteresi che è associata al meccanismo di riempimento e svuotamento dei pori;
- L'isoterma di tipo VI si ritrova in sistemi in cui la superficie adsorbente possiede un'uniformità morfologica ed energetica e non presenta porosità. I gradini indicano rispettivamente gli stadi di riempimento dei singoli strati, mentre i tratti di plateau più o meno netti indicano che, per intervalli di pressioni relative diverse da quelle a cui si osservano i gradini, niente o poco del gas resta adsorbito.

Da una prima analisi di tipo qualitativo di un'isoterma di adsorbimento ricavata sperimentalmente, si possono già ricavare alcune informazioni sulla natura porosa/non porosa del materiale analizzato. In particolare, confrontando la forma ottenuta con quelle classificate dalla IUPAC è possibile valutare se il materiale è poroso e di che tipo è la porosità (micro-, meso-, o macro-porosità). In seconda battuta, tenendo presente il processo di adsorbimento in funzione della pressione, è possibile ricavare ulteriori informazioni sul materiale studiato. Il processo di adsorbimento avviene approssimativamente come segue (Figura 1.7):

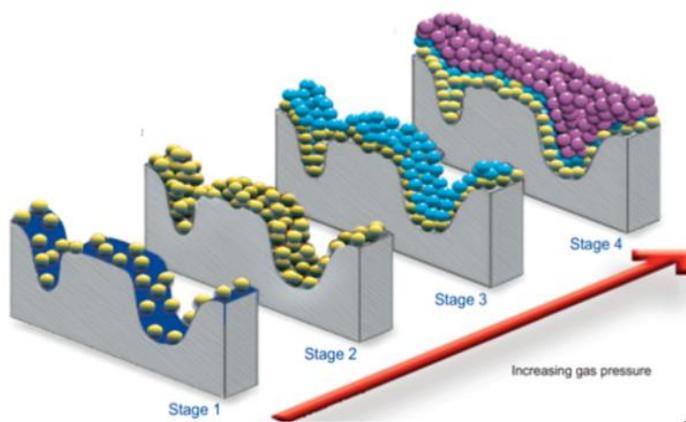


Figura 1.7 Rappresentazione del processo di adsorbimento di un gas su una superficie porosa

inizialmente, si ha il riempimento dei micropori che è dominato quasi interamente dalle interazioni tra adsorbato e pareti del poro; segue, a pressioni maggiori, la copertura della superficie esterna, consistente nella formazione del mono-strato o adsorbimento multistrato delle pareti dei mesopori e dei macropori, con condensazione capillare nel caso di mesopori. Ciò vuol dire che, la zona a bassi valori di  $\frac{P}{P_0}$ ,

corrispondente al riempimento dei micropori, è utile per ricavare il volume microporoso e il PSD (Pore Size Distribution); la zona corrispondente alla formazione del monostrato, permette di calcolare l'area superficiale e la zona di condensazione capillare (presenza di isteresi sull'isoterma) viene utilizzata per caratterizzare i mesopori. Se il materiale è poroso, le curve di adsorbimento e desorbimento nella maggior parte dei casi non coincidono e ciò dà origine al fenomeno dell'isteresi in cui, a parità di pressione relativa, il

volume di gas adsorbito è superiore nel ramo di desorbimento rispetto a quello di adsorbimento. Secondo la classificazione IUPAC, si possono distinguere quattro tipi d'isteresi (Figura 1.8).

- $H_1$  è attribuita ad una distribuzione di mesopori molto stretta;
- $H_2$  è indice della presenza di mesopori interconnessi di diversa forma e grandezza;
- $H_3$  viene spesso ricondotta alla presenza di pori interstiziali dovuti ad aggregati di particelle a foglietti;
- $H_4$  viene attribuita alla condensazione capillare in pori interstiziali dovuti ad aggregazione di particelle.

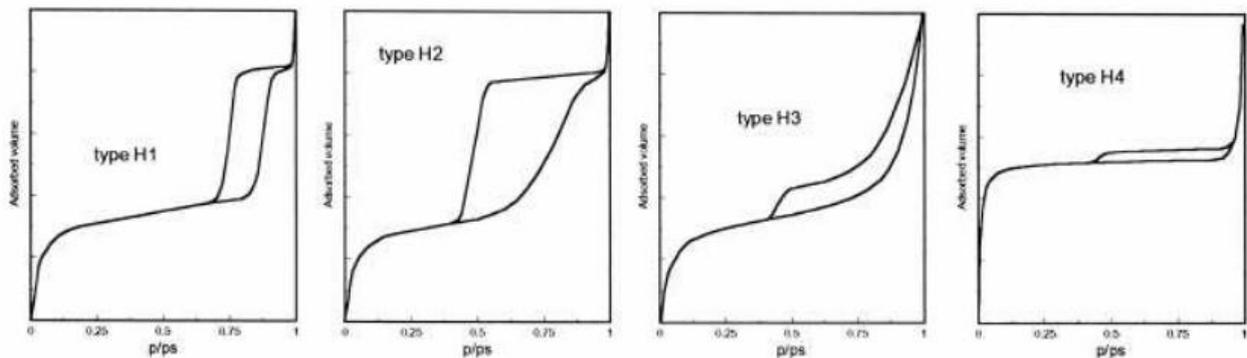


Figura 1.8 Classificazione delle isteresi secondo la IUPAC

L'assenza d'isteresi tra le curve d'adsorbimento e desorbimento non indica necessariamente la mancanza di pori nel materiale.

Per lo studio in oggetto, il volume e la distribuzione della dimensione dei pori dei materiali sono stati determinati appunto per fisisorbimento di  $N_2$ . L'area superficiale è stata determinata applicando la teoria matematica BET (Brunauer, Emmet, Teller), che permette di calcolare la quantità di  $N_2$  adsorbita su uno strato monomolecolare ( $V_m$ ), in funzione della pressione relativa  $P/P_0$  e del volume di gas fisisorbito ( $V_a$ ). Il volume  $V_m$  non è determinabile in modo diretto poiché l'adsorbimento ha luogo con un meccanismo statistico multistrato, cioè con un continuo adsorbimento e desorbimento di molecole di gas. La teoria BET consente di interpretare tale fenomeno e utilizza la seguente equazione che correla  $V_m$  con la pressione  $P$ , la pressione di saturazione  $P_0$  e il volume adsorbito  $V_a$ :

$$\frac{P}{V_a \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (1.1)$$

dove  $C$  è una costante che rappresenta la differenza tra calore di adsorbimento e di liquefazione. Graficando  $P/[V_a \cdot (P_0 - P)]$  in funzione di  $P/P_0$ , si può ricavare  $V_m$  [ $cm^3/g$ ]. Conoscendo quindi l'area occupata da una molecola di  $N_2$ , pari a  $16,2 \text{ \AA}$ , si ottiene il valore dell'area superficiale [ $cm^2/g$ ]. È da notare che l'equazione BET è lineare solo fino a valori di  $P/P_0$  intorno a 0.3, in quanto per rapporti maggiori non è più valida l'assunzione del fenomeno di adsorbimento su uno strato monomolecolare.

Per quanto riguarda la porosità, l'analizzatore utilizza il metodo BJH (Barret, Joyner, Halenda) per la zona dei mesopori ed il metodo del t-plot per la zona dei micropori. Il metodo BJH è un procedimento di tipo matematico tramite il quale si ricava la curva di distribuzione del diametro dei pori a partire dall'equazione di Kelvin (1.2), che mette in relazione il diametro ( $d$ ) con la pressione  $P/P_0$  relativa, in corrispondenza della quale si verifica la condensazione capillare di  $N_2$  all'interno dei pori di quella determinata grandezza:

$$d = \frac{-4 \cdot \sigma \cdot V_L}{R \cdot T \cdot \ln \cdot (P/P_0)} + 2 \cdot t \quad (1.2)$$

dove  $\sigma$  è la tensione superficiale del liquido,  $V_L$  è il volume molare del liquido e  $t$  lo spessore dello strato di adsorbimento sulle pareti dei pori; anche quest'ultimo parametro è funzione di  $P/P_0$  ed è ricavabile da equazioni disponibili in letteratura, come ad esempio l'equazione di Halsey.

$$t = 3.54 \cdot \left[ \frac{5}{2.3 \cdot \ln \cdot (P/P_0)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1.3)$$

In pratica il procedimento che si segue è quello di determinare l'isoterma di adsorbimento, cioè il volume adsorbito  $V_a$  variando  $P/P_0$  fino al valore unitario. Tramite l'equazione di Kelvin ed il metodo matematico BJH si ricava quindi la curva integrale  $V_p = f(d)$ , che può essere differenziata ottenendo così la curva di distribuzione dei pori. L'equazione di Kelvin non è applicabile nel caso dei micropori in quanto il loro diametro è poco superiore a quello delle molecole di  $N_2$ , e questo fa sì che il loro riempimento avvenga già a pressioni molto basse e con meccanismo diverso da quello della condensazione capillare. Con il metodo del t-plot è possibile determinare il volume dei micropori ( $V_{micro}$ ) a partire da una delle equazioni  $t = f(P/P_0)$ , quali l'equazione di Halsey precedentemente descritta o l'equazione di Harkins e Jura. Da queste equazioni si ottiene un grafico del tipo  $V_a=f(t)$ , da cui si ricava il volume dei micropori per estrapolazione della parte lineare del grafico per  $t$  che tende a zero. L'applicabilità del metodo t-plot è simile a quella dell'equazione BET. Non è invece possibile determinare la distribuzione del diametro dei micropori, poiché non vi è ancora un accordo generale sulla validità dei metodi matematici sino ad ora elaborati.

In Tabella 1.5 si riportano i dati relativi al Fisisorbimento concernenti le zeoliti naturale e sintetica ricavati in laboratorio.

	Clinoptilolite	ZeoliteY Ammonium	ZeoliteY Sodium
Surface Area [m <sup>2</sup> /g]			
BET surface area [m <sup>2</sup> /g]	30,592	497,327	-
Single point surface area	p/p <sub>0</sub> = 0,19: 29,662	p/p <sub>0</sub> = 0,30: 483,666	p/p <sub>0</sub> = 0,203: 0,404
BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å width	22,530	30,79	-
BJH Desorption cumulative surface area of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å width	34,667	17,196	-
Pore Volume [cm <sup>3</sup> /g]			
Single point adsorption total pore volume of pores	less than 676.753 Å width at p/p <sub>0</sub> = 0,97: 0,076	-	less than 676.753 Å width at p/p <sup>o</sup> = 0,98: 0,330
BJH Adsorption cumulative volume of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å width	0,110	0,032	-
BJH Desorption cumulative volume of pores between 17.000 Å and 3000.000 Å width	0,117	0,029	-
Pore Size [Å]			
Adsorption average pore width (4V/A by BET)	99,438	-	19,363
BJH Adsorption average pore width (4V/A)	195,644	41,650	-
BJH Desorption average pore width (4V/A)	135,268	67,598	-

*Tabella 1.5 Progetto RheoCom - Risultati Fisisorbimento di N<sub>2</sub>*

## 2. Prove al Viscosimetro Rotazionale - Fase 1 (Studio della zeolite come additivo)



Figura 2.1 Viscosimetro Rotazionale Brookfield DV-III ULTRA

La viscosità delle varie miscele è valutata inizialmente con l'ausilio del Viscosimetro Rotazionale Brookfield DV-III ULTRA (Figura 2.1). Tale dispositivo misura la coppia necessaria per mantenere costante la velocità di rotazione di un mandrino cilindrico immerso in una matrice di bitume a temperatura costante. Questa coppia viene quindi convertita in viscosità e visualizzata automaticamente dal viscosimetro. Previa impostazione delle proprie caratteristiche di prova, è dunque possibile monitorare l'andamento della viscosità nel tempo. Il settaggio iniziale delle varie prove è definito sulla base di quanto studiato nella prima fase dai dati di letteratura in modo da avere un buon confronto con i dati derivanti da precedenti sperimentazioni. Il Viscosimetro Rotazionale Brookfield permette l'utilizzo di diverse giranti in funzione delle caratteristiche del campione che si sta analizzando; di seguito sono riportate le sperimentazioni eseguite e le relative caratteristiche di prova.

### 2.1. Procedura di prova

Al fine di eseguire le prove il campione è sottoposto a diverse lavorazioni.

#### 2.1.1. Preparazione dei materiali ed accensione del Viscosimetro Rotazionale

Il bitume è inizialmente stoccato in cilindri di alluminio successivamente congelati ad una temperatura di meno 20 °C, in questo modo è possibile di volta in volta tagliare, per mezzo di una spatola pre-riscaldata (Figura 2.2), solo il quantitativo di materiale (circa 15 g) necessario all'esecuzione della singola prova sul viscosimetro. Allo stesso tempo viene pesato il giusto quantitativo di zeolite, che in questa prima fase coincide con il 5% in peso rispetto al quantitativo di bitume. Infine, il bitume è posto in forno ad una temperatura di circa 10 °C superiore rispetto al valore impostato per l'esecuzione della prova, in questo modo si ottiene un bitume con una fluidità tale da poter essere miscelato manualmente con la zeolite senza particolari problemi.



Figura 2.2 Cilindro di alluminio con all'interno bitume e spatola utilizzata per il taglio

Al contempo si accende il viscosimetro al fine di portare girante e cilindro alla temperatura di prova e far sì che al momento in cui si cola la miscela all'interno del viscosimetro tutte le componenti siano alla medesima temperatura. Questo è un aspetto fondamentale in quanto è possibile iniziare con la sperimentazione solo al momento in cui tutta la strumentazione raggiunge la temperatura prestabilita.

### 2.1.2. Procedura di miscelazione e preparazione dei campioni

La miscelazione è eseguita manualmente per mezzo di una spatola aggiungendo la zeolite al bitume caldo. Particolare attenzione è posta alla necessità di mantenere la temperatura della miscela durante la procedura, a tal fine si è utilizzato un piccolo forno in grado di fornire calore durante la miscelazione. Bisogna considerare che a causa del limitato quantitativo di materiale utilizzato, senza questo accorgimento il bitume raffredderebbe molto velocemente, rendendo pertanto impossibile il completamento di questo step.

Inizialmente vengono provate differenti procedure di miscelazione e solo a posteriori si è deciso quella che meglio si adattava alle caratteristiche del materiale in gioco. La procedura finale scelta è quella di una miscelazione di 2 minuti manuale. È ovvio che, dal punto di vista sperimentale, per evitare errori di ripetibilità sarebbe opportuno meccanizzare il processo ma purtroppo le limitate quantità in gioco di materiale non permettono questo. Al fine della standardizzazione dell'intera procedura si valutano le varie componenti di tempo per tutte le azioni da eseguire prima dello start della prova, che sono:

- Tempo di miscelazione: 2 minuti;
- Tempo per versare il bitume nel cilindro del viscosimetro: 1,5 minuti;
- Tempo per inserire il cilindro nel viscosimetro e mettere in bolla lo strumento: 1,5 minuti;
- Tempo di attesa per riportare il tutto alla temperatura prestabilita: 5 minuti.

Si considera dunque una tempistica finale per la preparazione del campione di 10 minuti complessivi. Tutte le prove al viscosimetro sono eseguite cercando di attenersi a questo standard.

Il quantitativo di materiale da versare nel cilindro varia in funzione della girante utilizzata. In particolare, 8 g



Figura 2.3 Giranti SC4-27 e SC4-21

per la girante SC4-21 e 10,5 g per la girante SC4-27. La scelta del tipo di girante è invece funzione della viscosità che ci si attende dalla miscela. Per miscele molto viscosi, ossia quelle inerenti la seconda fase di questa sperimentazione dove la zeolite viene studiata come un filler si utilizza la girante SC4-27 la quale presenta diametro minore, mentre per miscele più fluide la girante SC4-21 con diametro maggiore (Figura 2.3). Tale scelta è molto importante in quanto il torcente misurato dallo strumento deve rientrare all'interno di uno specifico intervallo altrimenti i risultati non sono attendibili e risulta necessario procedere ad una nuova sperimentazione.

L'ultimo punto si riferisce a quanto detto in precedenza sulla necessità di portare l'intera strumentazione alla medesima temperatura in quanto il viscosimetro non inizia la sperimentazione sino a che non raggiunge la temperatura di prova, dunque si è deciso di prendere in considerazione una tempistica generale di 5 minuti.

Questo step è necessario in quanto per colare il bitume nel cilindro e quindi per riposizionare lo stesso all'interno del viscosimetro si ha un raffreddamento delle varie componenti.

### 2.1.3. Modalità di esecuzione delle prove

Per le prove sulle miscele, inizialmente si utilizzano differenti temperature (135, 150, 160 e 170 °C) al fine di avere un campo investigato più ampio e quindi una visuale più completa del problema. Sulla base dei risultati ottenuti e su quanto studiato in letteratura si è deciso infine di adottare una temperatura di 135°C come standard per le varie prove. Le velocità adottate sono di 50 e 100 RPM, anche qua è successivamente fissata la velocità di 50 RPM come standard di prova.

Le prove eseguite sul solo bitume, fondamentali al fine di avere dei dati iniziali su cui implementare il lavoro, sono eseguite a diverse temperature (120, 135, 150, 165, 180 e 195 °C) e differenti velocità (7,31, 20, 50 e 100 RPM)

Le procedure per prove su solo bitume e su miscele sono diverse in quanto nel primo caso si parla di prove puntuali, ossia si prendono tre valori di viscosità per ogni coppia temperatura-velocità di esecuzione, mentre nel secondo caso per ogni settaggio la prova è eseguita nel tempo (2 ore) con un campionamento di un dato al minuto, al fine di valutare come la zeolite modifica il comportamento del materiale.

Nel seguito vengono mostrate tutte le prove eseguite ed in particolare i motivi che portano alle varie scelte.

## 2.2. Prove al Viscosimetro Rotazionale su solo bitume

Le prove sono eseguite con bitume FIRB 50/70. Al fine di un confronto tra i dati si eseguono due prove con le medesime impostazioni. In Tabella 2.1 si riportano le condizioni iniziali di prova:

Condizioni di prova	
Temperatura [°C]	120-135-150-165-180-195
Velocità [RPM]	7,31-20-50-100
Girante	SC4-21
Bitume [g]	8

Tabella 2.1 Parametri prova al Viscosimetro su solo bitume

In particolare, all'incrementare della temperatura si elimina la misurazione con speed 7,31 RPM e aggiunge la velocità di 100 RPM al fine di avere sempre un torcente accettabile ai fini della prova. Sono registrati 3 valori di viscosità per ogni coppia temperatura/velocità, quindi è effettuata la media tra i tre valori in modo da averne uno univoco. In Figura 2.4 si riporta quanto ottenuto:

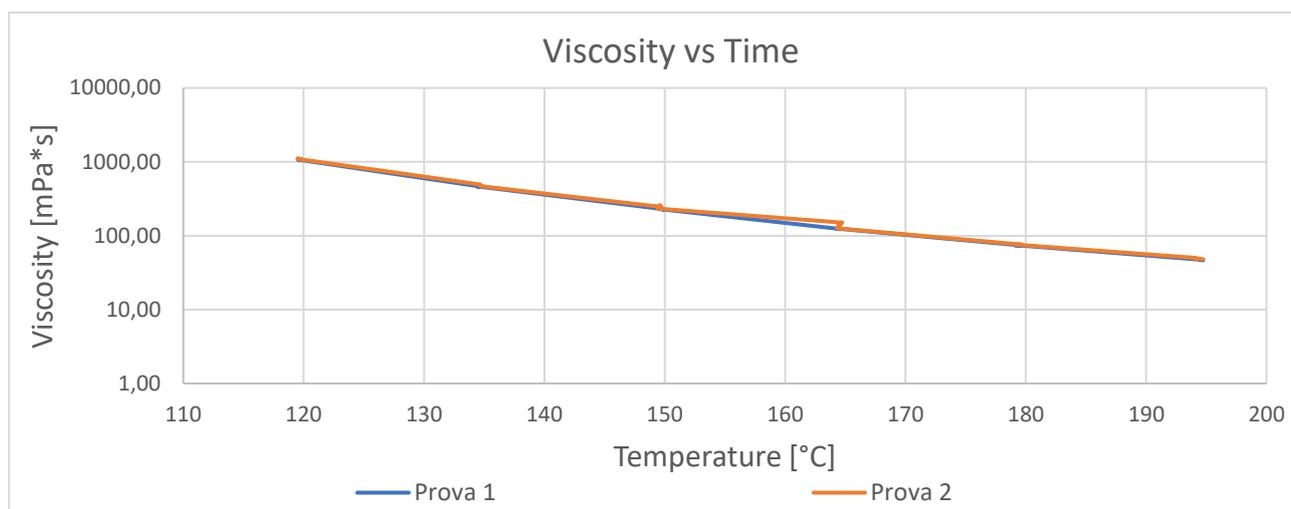


Figura 2.4 Andamento prova al Viscosimetro su solo bitume

È possibile denotare un andamento decrescente dei valori di viscosità all'incrementare della temperatura. In particolare, i valori di viscosità sono riportati in scala logaritmica. In Tabella 2.2 vengono riportati i valori ottenuti dall'analisi.

Viscosity [mPa*s]	Speed [RPM]	Torque [%]	Shear Stress [Pa]	Shear Rate [1/s]	Temperature [°C]
1080,71	7,31	7,88	7,35	6,80	120
1075,00	20,00	21,48	20,00	18,60	120
1072,00	50,00	53,60	49,85	46,50	120
469,68	7,31	3,44	3,19	6,80	135
465,00	20,00	9,29	8,65	18,60	135
462,00	50,00	23,14	21,48	46,50	135
232,56	7,31	1,70	1,58	6,80	150
230,00	20,00	4,60	4,28	18,60	150
228,00	50,00	11,40	10,60	46,50	150
226,67	100,00	22,65	21,08	93,00	150
123,12	7,31	0,94	0,84	6,80	165
125,00	20,00	2,52	2,33	18,60	165
125,33	50,00	6,25	5,83	46,50	165
124,33	100,00	12,45	11,56	93,00	165
74,00	50,00	3,72	3,44	46,50	180
74,00	100,00	7,41	6,88	93,00	180
74,00	150,00	11,10	10,32	139,50	180
48,00	50,00	2,36	2,23	46,50	195
47,00	100,00	4,71	4,37	93,00	195
46,67	150,00	7,00	6,51	139,50	195

Tabella 2.2 Risultati prova al Viscosimetro su solo bitume

I risultati della prova coincidono con quelli precedentemente ricavati sullo stesso bitume nell'ambito del progetto FIRB (Tabella 1.3) a conferma della buona riuscita della sperimentazione.

## 2.3. Prove al Viscosimetro Rotazionale su bitume con Zeolite Naturale (Clinoptilolite)

Le prove sul prodotto naturale, Clinoptilolite, sono quelle più sviluppate per la maggiore quantità di materiale a disposizione. Soprattutto inizialmente si sono operate diverse combinazioni al fine di avere una più ampia visuale sul comportamento bitume più zeolite. Di seguito si riportano tutti i risultati ottenuti per la zeolite naturale assoggettata a priori a diverse lavorazioni.

### 2.3.1. Clinoptilolite allo stato naturale

In questa parte si procede con lo studio della zeolite naturale presa a temperatura ambiente, senza alcuna azione preliminare di modifica della stessa. Si riportano in Tabella 2.3 le impostazioni iniziali per le quattro prove, la cui unica differenza consiste nella temperatura di esecuzione delle stesse.

Condizioni di prova	
Temperatura [°C]	135-150-160-170
Velocità [RPM]	50
Girante	SC4-21
Bitume [g]	8
Durata prova [h]	2
Dosaggio in peso di zeolite [%]	5

*Tabella 2.3 Parametri prova al viscosimetro con Clinoptilolite allo stato naturale*

L'andamento della viscosità viene riportato senza considerare i punti campionati nei primi dieci minuti di prova, in quanto questi non sono ritenuti attendibili ai fini della caratterizzazione. All'istante iniziale infatti si denota un decremento molto importante della viscosità che tende poi ad assestarsi per la restante parte della caratterizzazione. In Figura 2.5 si riporta quanto ottenuto.

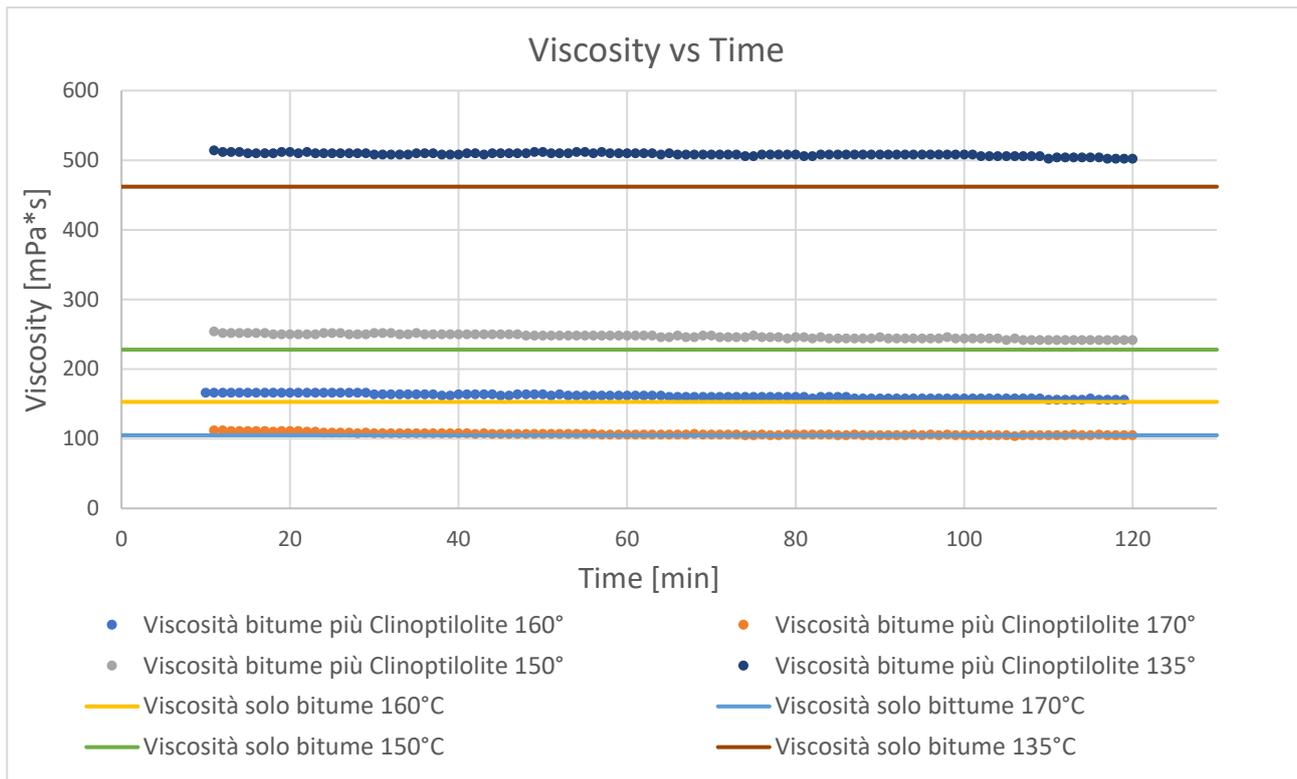


Figura 2.5 Andamento prove al viscosimetro su bitume additivato con Clinoptilolite allo stato naturale

Da questi primi risultati è evidente che la zeolite deposita nel corso delle prove. A tal fine si decide di modificare quanto inizialmente impostato nel viscosimetro, ossia un tempo di attesa di 10 minuti, prima dell'inizio del campionamento. In questo tempo, con il viscosimetro fermo, la sedimentazione della zeolite probabilmente è molto importante. Dunque, con tale modifica il viscosimetro campiona sin dall'inizio il valore di viscosità ogni minuto. Questo spiega quanto detto precedentemente sulla non attendibilità dei primi 10 minuti di campionamento. Anche se quei dati a posteriori non sono considerati attendibili, iniziare subito con il campionamento e quindi dare sin da subito un certo moto alla miscela, risulta fondamentale considerando il pericolo di sedimentazione della zeolite. Va detto che con questo accorgimento sicuramente non si elimina il problema della sedimentazione che però è in parte ridotto.

Osservando i risultati per le prove a 160 e 170 °C la viscosità negli ultimi 10 minuti di prova si assesta sugli stessi valori misurati alla medesima temperatura e velocità sul bitume senza aggiunta di zeolite, questo a conferma appunto che la zeolite tende a depositare nel corso della prova. Mentre per la sperimentazione a 150 °C la viscosità finale è di 242 mPa\*s, più alta rispetto al valore misurato sul bitume senza zeolite pari a 228 mPa\*s. Infine, a 135 °C si denota una differenza ancor più importante, si ottiene infatti 502 mPa\*s contro 462 mPa\*s ottenuti dalla sperimentazione sul solo bitume. Questo a dimostrazione del fatto che diminuendo la temperatura la viscosità del bitume aumenta e la zeolite ha più difficoltà nella sedimentazione.

I risultati di queste prime quattro prove sottolineano l'importanza della temperatura quando si lavora con i bitumi. Il problema della sedimentazione condiziona in maniera importante il lavoro in oggetto, e proprio per questo motivo più avanti ci si concentrerà solo sulle sperimentazioni a 135 °C, in quanto per la tipologia di

prove eseguite si ritiene impossibile eliminare questo problema e si cerca dunque di contenerlo il più possibile.

### 2.3.2. Clinoptilolite umida e bagnata

Il principale obiettivo della caratterizzazione con questo tipo di zeoliti è quello di accentuare il fenomeno dell'effetto foaming dovuto al rilascio d'acqua contenuta all'interno della zeolite. Con il termine bagnato si vuol indicare una zeolite alla quale è aggiunto un certo quantitativo di acqua, in particolare con un rapporto di 0,5 g di acqua per ogni grammo di zeolite. In questo modo è possibile confrontare i risultati tra una zeolite con un'umidità del 100% e una zeolite in cui l'umidità è probabilmente maggiore a causa del fatto che l'acqua è aggiunta manualmente.

La zeolite umida è ottenuta ponendo la stessa all'interno di un ambiente saturo grazie all'ausilio di una campana di vetro la quale è a sua volta posta in stufa a 40 °C e lasciando il materiale al suo interno per un certo numero di ore. In questo modo si può studiare le capacità di assorbimento d'acqua della Clinoptilolite e confrontare i risultati con quanto riportato in letteratura.

In primis il materiale è stato posto in forno al fine di portarlo in condizioni "Dry", impostando questa come la condizione base di riferimento. In particolare, si essiccano in forno un totale di 15 g di Clinoptilolite equamente suddivisi a posteriori per le prove in regime bagnato, umido ed essiccato. Il quantitativo d'acqua interno alle zeoliti è valutato mediante pesate pre e post condizionamento. Le pesate riportate si riferiscono



*Figura 2.6 Campana di vetro per il raffreddamento del materiale essiccato*

inoltre a due istanti distinti, la prima a fine trattamento e la seconda dopo un'attesa di 30 minuti. Questa seconda pesata risulta fondamentale per le zeoliti essiccate in forno in quanto il materiale caldo ha un peso minore e quindi la pesata immediata non è attendibile. Al contempo è necessario prendere i dovuti accorgimenti durante l'attesa, se da una parte si deve evitare che la zeolite essiccata assorba acqua, dall'altra il materiale idratato tende a perdere umidità e dunque va posto in ambiente umido in attesa delle prove. La zeolite essiccata viene fatta raffreddare all'interno di una campana di vetro (Figura 2.6) contenente sali assorbitori di umidità in modo da creare un ambiente secco in cui poter stoccare il materiale.

Un altro aspetto che deve essere citato è quello relativo alla consistenza di queste due "nuove" zeoliti, esse si presentano infatti con granuli più grandi che portano ad una maggiore difficoltà nella miscelazione. A tal fine prima di miscelare si cerca di ridurre la dimensione di questi granuli tramite spatola in modo da avere una miscela finale il più omogenea possibile.

Di seguito si riportano i dati relativi alle pesate delle zeoliti bagnata ed umida. In Tabella 2.4 si raccolgono i dati ottenuti per la zeolite bagnata.

<b>Condizioni iniziali campione</b>	
Peso netto zeolite [g]	5,02
Peso netto zeolite+acqua (teorico) [g]	7,53
Peso netto zeolite+acqua (effettivo) [g]	7,57
Peso lordo zeolite+acqua pre-idratazione [g]	9,63
Peso lordo zeolite+acqua post-idratazione [g]	9,06
Peso netto zeolite+acqua post-idratazione [g]	6,95
Perdita in peso di acqua [g]	0,57
Perdita in peso di acqua [%]	8,1
Peso cookie [g]	2,11
Rapporto zeolite/acqua	1/2
<b>Assorbimento d'acqua [%]</b>	<b>19,87</b>
Temperatura Stufa [°C]	40
Tempo permanenza in stufa [h]	92,15

*Tabella 2.4 Risultati condizionamento in stufa per la zeolite Bagnata*

Le voci inerenti peso teorico ed effettivo per il peso netto della zeolite sono dovute al fatto che l'acqua è aggiunta manualmente per mezzo di una siringa, il che porta ad un certo errore rispetto al calcolo teorico. È interessante notare come a seguito del processo di idratazione in ambiente saturo c'è una perdita in peso, questo conferma quanto detto qualitativamente in precedenza circa il fatto che con l'aggiunta di acqua si arriva ad una sovrassaturazione del materiale. La perdita in peso di acqua a causa di questo processo è stata dell'8,1%. L'assorbimento finale di acqua calcolato rispetto alla condizione di zeolite secca risulta pari al 19,87%.

In Tabella 2.5 si riportano i dati concernenti la zeolite umida.

<b>Condizioni iniziali campione</b>	
Peso netto zeolite pre-idratazione [g]	5,00
Peso lordo zeolite pre-idratazione [g]	7,11
Peso cookie [g]	2,11
Peso lordo zeolite post idratazione [g]	8,00
Contenuto d'acqua [g]	0,89
Peso netto zeolite post-idratazione [g]	5,89
<b>Assorbimento d'acqua [%]</b>	<b>15,11</b>
Temperatura stufa [°C]	40
Tempo di permanenza in stufa [h]	92,15

*Tabella 2.5 Risultati condizionamento in stufa per Clinoptilolite umida*

Analizzando quanto ottenuto si evidenzia come il quantitativo d'acqua nella zeolite bagnata è maggiore rispetto a quello per la zeolite umida. Allo stesso tempo, come controprova, sono presi due grammi di zeolite umida e posti in forno per circa un'ora ad una temperatura di 120 °C ottenendo un quantitativo d'acqua

perso pari al 17,60%. In precedenza, è stata valutata l'acqua assorbita a seguito del processo di idratazione pari al 15%. La discordanza tra i risultati può essere dovuta a piccoli errori nelle misurazioni. Dunque, d'ora in avanti quando si parlerà dell'acqua contenuta all'interno della Clinoptilolite umida si considererà un valore di 16,36% pari alla media dei due.

Le prove sono eseguite con due differenti temperature: 135 e 160 °C. All'atto della miscelazione con la zeolite bagnata è possibile denotare un importante effetto Foaming non appena è versata la stessa all'interno del contenitore con il bitume. I risultati non sono però soddisfacenti in quanto la viscosità misurata risulta praticamente la stessa di quella ottenuta per il solo bitume. Probabilmente ancora una volta la zeolite è depositata.

Per la zeolite umida invece, non si riscontra alcun effetto Foaming (visibile ad occhio nudo) all'atto della miscelazione. I risultati mostrano un andamento della viscosità molto simile alla prova su bitume additivata con zeolite allo stato naturale.

Per le prove su zeolite bagnata ed umida eseguite a 135 °C si modifica la procedura di miscelazione standard



*Figura 2.7 Miscelatore*

andando ad utilizzare un piccolo miscelatore (Figura 2.7). In particolare, si aumenta la tempistica generale passando da due a tre minuti dove nel primo si procede miscelando manualmente, mentre per i restanti due minuti si utilizza il miscelatore. A seguito di questa nuova miscelazione il mastice non si presenta ben omogeneizzato ed è possibile notare dei grumi di zeolite. Tale risultato porta ad escludere questa nuova metodologia per le successive sperimentazioni.

Un'ulteriore variante di miscelazione è provata con la zeolite umida a 135 °C. In particolare, si è proceduto andando ad inserire direttamente il bitume nel cilindro del viscosimetro posizionando lo stesso in forno in attesa di portare tutto alla temperatura di prova. Tolto il cilindro dal forno si aggiunge il giusto quantitativo di zeolite e si procede con la miscelazione, realizzata in due minuti mediante spatola inserita direttamente all'interno del cilindro, quindi un altro minuto per l'immissione del cilindro nel viscosimetro e si inizia la prova. Dunque, in questo modo si riduce drasticamente il tempo totale di preparazione del provino passando da 10 a 3 minuti. L'obiettivo della riduzione delle tempistiche è quello di catturare l'effetto Foaming immediato che si ha con l'immissione della zeolite. Effetto che si nota in particolare nelle prove eseguite con la zeolite bagnata e con la zeolite umida, anche se con meno evidenza per quanto concerne queste ultime. I risultati mostrano il medesimo andamento ottenuto con la miscelazione classica utilizzata sino ad ora. Le uniche differenze si riscontrano inizialmente, ma come detto in precedenza è bene scartare i primi punti in quanto non rappresentativi del reale comportamento. Dunque, le prossime

prove vengono eseguite utilizzando la miscelazione standard in modo da avere un migliore termine di paragone.

In Tabella 2.6 si riportano i dati di input per le prove suddette.

Condizioni di prova	
Temperatura [°C]	135-160
Velocità [RPM]	50
Girante	SC4-21
Bitume [g]	8
Durata prova [h]	2
Dosaggio in peso di zeolite [%]	5

Tabella 2.6 Parametri prova al viscosimetro con Clinoptilolite umida e bagnata

Di seguito si riportano gli andamenti dei risultati ottenuti per le quattro prove inerenti zeolite umida e bagnata (Figura 2.8).

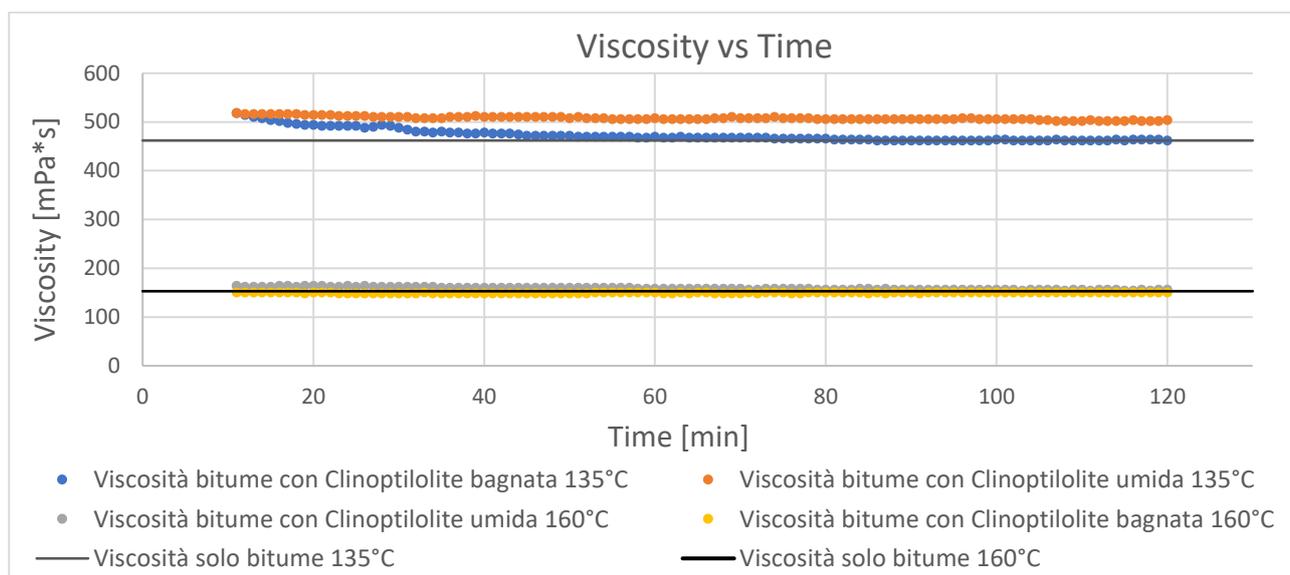


Figura 2.8 Andamento prove al viscosimetro su bitume additivato con Clinoptilolite umida e bagnata

Osservando quanto ottenuto è evidente come la temperatura di esecuzione delle prove influisca sulla sedimentazione della zeolite. Per le due prove eseguite alla temperatura di 160 °C si nota infatti un andamento pressoché uguale a quello ottenuto sul solo bitume alla medesima temperatura. Le due curve inerenti le sperimentazioni a 135 °C sono più interessanti in quanto partono da viscosità maggiori e tendono ad assestarsi durante la prova. In particolare, per la zeolite bagnata la curva tende al valore di viscosità del bitume senza la zeolite, mentre nel caso di zeolite umida si tende al valore di viscosità di 504 mPa\*s, maggiore rispetto a quanto ottenuto sul solo bitume di circa 42 mPa\*s. Da questo grafico si intuisce come le sperimentazioni a 135 °C siano più utili per il nostro fine.

Per la zeolite umida è provata un'ulteriore sperimentazione con l'obiettivo di catturare l'effetto Foaming iniziale che si ha non appena la zeolite viene additivata al bitume. A tal fine si è proceduto ponendo la zeolite



Figura 2.9 Girante V-74

direttamente nel cilindro ed eseguendo la miscelazione al suo interno grazie ad una nuova tipologia di girante (Figura 2.9).

In particolare, la prova è eseguita ponendo all'interno del cilindro 13 g di bitume, quindi in seguito si aggiunge il corretto quantitativo di zeolite (con riferimento al secco). Il cilindro è posto all'interno del viscosimetro e si è iniziata la prova. In questo modo la miscelazione avviene direttamente grazie al viscosimetro. Tale procedura è eseguita con due differenti velocità, 50 e 150 RPM. I risultati di tale prova non sono attendibili in quanto durante l'esecuzione è sorto il problema concernente il torcente misurato dal Viscosimetro, esso infatti deve essere compreso tra il 2 ed il 98%. Dalla sperimentazione si denota invece come esso sia quasi sempre inferiore all'unità. Al fine di ovviare a tale problema la seconda sperimentazione viene eseguita aumentando la velocità a 150 RPM non avendo però un buon

riscontro in termini di risultati.

### 2.3.3. Clinoptilolite essiccata

La caratterizzazione con zeolite essiccata ha come principale obiettivo quello di vedere l'effetto di tale materiale come un inerte che viene aggiunto al bitume spogliato della sua caratteristica più importante, il contenuto d'acqua. La zeolite è posta in forno ad una temperatura di 150 °C per 16 ore al fine di raggiungere la condizione asciutta. In Tabella 2.7 si riportano i dati relativi a tale procedimento:

<b>Condizioni iniziali del campione</b>	
Peso netto zeolite [g]	15,02
Peso lordo zeolite [g]	17,13
Peso cookie [g]	2,11
Pesata immediata [min] = 0	
Peso netto zeolite essiccata [g]	13,82
Peso lordo zeolite essiccata [g]	15,93
Tempo attesa raffreddamento [min] = 30	
Peso lordo zeolite essiccata [g]	16,05
Contenuto d'acqua [g]	1,08
Peso netto zeolite essiccata [g]	13,94
Acqua persa [%]	7,76
Temperatura stufa [°C]	150
Tempo di permanenza in stufa [h]	16

Tabella 2.7 Risultati condizionamento in forno per la Clinoptilolite

Il quantitativo di acqua perso si riferisce al materiale allo stato naturale, non sottoposto dunque ad alcun trattamento. Di seguito si riportano i parametri iniziali della prova (Tabella 2.8) e i risultati ottenuti (Figura 2.10)

Condizioni di prova	
Temperatura [°C]	135-160
Velocità [RPM]	50
Girante	SC4-21
Bitume [g]	8
Durata prova [h]	2
Dosaggio in peso di zeolite [%]	5

Tabella 2.8 Parametri prova al viscosimetro con Clinoptilolite essiccata

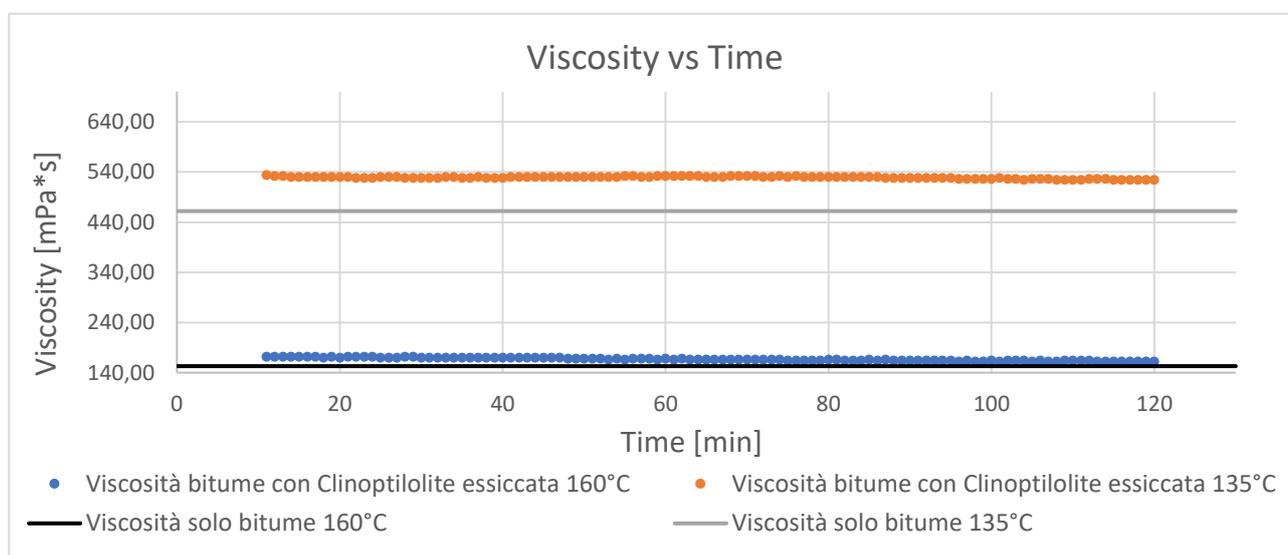


Figura 2.10 Andamento prove al viscosimetro su bitume additivato con Clinoptilolite essiccata

Per la caratterizzazione a 135 °C i risultati mostrano una viscosità finale di circa 62 mPa\*s maggiore rispetto alla viscosità sul solo bitume. Questo risultato può ritenersi positivo in quanto essendo la zeolite nello stato essiccato, questa non rilascia acqua e quindi non c'è nessun effetto di schiumaggio che diminuisce la viscosità. La prova eseguita a 160 °C mostra i medesimi risultati seppur con differenze nella viscosità molto meno marcate rispetto a quelle a 135 °C. Si denota infatti una viscosità con la zeolite essiccata superiore di soli 10 mPa\*s rispetto a quella misurata sul bitume naturale. A questa temperatura è ormai chiaro che risulta più importante il fenomeno della sedimentazione della zeolite.

## 2.4. Prove al Viscosimetro Rotazionale su bitume con zeolite sintetica (ZeoliteY Ammonium e ZeoliteY Sodium)

In questa parte dell'elaborato si procede allo studio di miscele composte da bitume e zeolite sintetica. Questo nuovo materiale si caratterizza per la sua maggiore capacità di immagazzinare acqua e al contempo, per temperature superiori a 85 °C, rilasciare la stessa gradualmente. Tale comportamento è confermato dalle

sperimentazioni eseguite, i quantitativi di acqua in gioco risultano infatti più importanti rispetto a quanto detto in precedenza per la Clinoptilolite. Particolari problemi sono riscontrati all'atto dell'essiccazione, le prime prove eseguite su tale materiale hanno infatti mostrato, durante la miscelazione, un leggero effetto "Foaming" che testimonia la presenza di acqua all'interno di un materiale che dovrebbe teoricamente esserne privo. Di seguito si riporta quanto ottenuto per le varie sperimentazioni eseguite alla sola temperatura di 135 °C. Inoltre, le sperimentazioni per questi materiali sono eseguite portando gli stessi alla condizione umida ed essiccata, tralasciando quindi lo stato naturale e quello bagnato. Queste condizioni si sono infatti rivelate le più interessanti per i materiali oggetto di studio.

### 2.4.1. Zeolite sintetica umida

Come detto in precedenza per la Clinoptilolite, con questo tipo di caratterizzazione si vuole accentuare il fenomeno dell'effetto Foaming sfruttando le capacità idrofile della zeolite.

La condizione umida è ottenuta ponendo la zeolite all'interno di un ambiente saturo grazie all'ausilio di una campana di vetro la quale è a sua volta posta in stufa a 40 °C e lasciando il materiale al suo interno per un certo numero di ore. In questo modo è possibile studiare le capacità di assorbimento d'acqua della zeolite sintetica e confrontare i risultati con quanto riportato in letteratura.

Vengono riportati in Tabella 2.9 i dati concernenti la ZeoliteY Ammonium e la ZeoliteY Sodium a seguito del processo di idratazione.

<b>Condizioni iniziali campione</b>			
<b>ZeoliteY Ammonium FAU</b>		<b>ZeoliteY Sodium</b>	
Peso netto zeolite [g]	1,57	Peso netto zeolite [g]	1,50
Peso lordo zeolite [g]	3,68	Peso lordo zeolite [g]	3,62
Peso cookie [g]	2,11	Peso cookie [g]	2,11
Peso lordo zeolite umida [g]	3,90	Peso lordo zeolite umida [g]	3,81
Peso netto zeolite umida [g]	1,79	Peso netto zeolite umida [g]	1,70
Peso lordo zeolite secca [g]	3,46	Peso lordo zeolite secca [g]	3,46
Peso netto zeolite secca [g]	1,35	Peso netto zeolite secca [g]	1,35
Contenuto d'acqua [g]	0,44	Contenuto d'acqua [g]	0,35
Contenuto d'acqua [%]	24,7	Contenuto d'acqua [%]	20,55
Temperatura stufa [°C] = 40			
Tempo di permanenza in stufa [h] = 60			

*Tabella 2.9 Risultati condizionamento in stufa per le zeoliti sintetiche*

Il calcolo del contenuto d'acqua è effettuato con riferimento al materiale essiccato, in un primo momento dunque le zeoliti sono poste in forno fino a completa essiccazione e poi in stufa al fine dell'idratazione. Si denota come le percentuali di acqua assorbita risultino pari al 24,70% per la ZeoliteY Ammonium ed al 20,55% per la ZeoliteY Sodium. Ricordando che precedentemente per la Clinoptilolite è stata ottenuta una percentuale del 16,36%, è possibile confermare quanto letto in letteratura circa le maggiori capacità idrofile delle zeoliti sintetiche.

In Tabella 2.10 si riportano i dati di input per le prove suddette.

Condizioni di prova	
Temperatura [°C]	135
Velocità [RPM]	50
Girante	SC4-21
Bitume [g]	8
Durata prova [h]	2
Dosaggio in peso di zeolite [%]	5

Tabella 2.10 Parametri prova al viscosimetro per le zeoliti sintetiche allo stato umido

All'atto della miscelazione è possibile denotare un leggero effetto Foaming che si è protratto per tutta la durata di tale procedura. In precedenza, solo per la sperimentazione con la Clinoptilolite bagnata è stato possibile osservare tale fenomeno. Questo è in linea con le attese ma al contempo è un dato puramente visivo. In Figura 2.11 si riporta quanto ottenuto per le zeoliti sintetiche idratate.

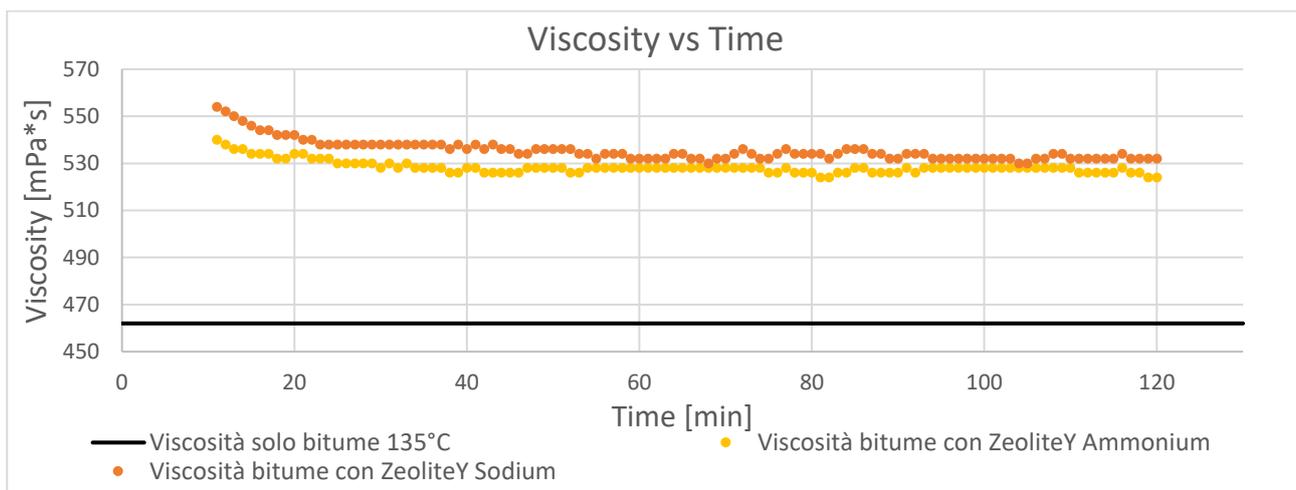


Figura 2.11 Andamento prove al viscosimetro su bitume additivato le zeoliti sintetiche umide

Dal grafico si denota il classico andamento ottenuto sino ad ora, una diminuzione più importante della curva nella parte iniziale della sperimentazione che tende ad assestarsi nella parte finale della stessa. Come sempre i primi dieci minuti di campionamento sono trascurati in quanto ritenuti non rappresentativi. La differenza tra i due tipi di zeolite risulta minima, facendo riferimento alle viscosità finali si ha un valore di 524 mPa\*s per la ZeoliteY Ammonium e di 532 mPa\*s per la ZeoliteY Sodium. Tali valori risultano maggiori rispetto a quanto ottenuto in precedenza per la Clinoptilolite umida (502 mPa\*s). Teoricamente le maggiori capacità idrofile attribuite alle zeoliti sintetiche a seguito della procedura di idratazione precedentemente esposta, avrebbero dovuto portare ad una minore viscosità della miscela. In particolare, analizzando i dati di letteratura ([1]) è possibile denotare come per percentuali di zeolite sino al 5% in peso rispetto al bitume la viscosità della miscela bitume più zeolite sintetica risulta minore rispetto a quella del bitume con

Clinoptilolite, mentre per percentuali superiori si ha il risultato opposto. L'articolo menzionato fa però riferimento a zeoliti allo stato naturale e non umido.

## 2.4.2. Zeolite sintetica essiccata

La caratterizzazione con zeolite essiccata ha come principale obiettivo quello di vedere l'effetto di tale



Figura 2.12 ZeoliteY Ammonium e ZeoliteY Sodium post essiccazione a 200 °C

materiale come un inerte che viene aggiunto al bitume spogliato della sua caratteristica più importante, il contenuto d'acqua. Inizialmente si è deciso di provare ad essiccare le due zeoliti sintetiche a 120 °C, temperatura inferiore rispetto ai 150 °C con cui si è proceduto sino ad ora per la Clinoptilolite, questo perché le zeoliti sintetiche presentano una struttura molto porosa, simile ad una spugna con

un'area superficiale che è di un ordine di grandezza maggiore rispetto alle zeoliti naturali. All'atto della miscelazione con questi materiali si è però riscontrato un piccolo effetto Foaming del tutto inatteso dato che la sperimentazione in oggetto concerne una zeolite allo stato essiccato. Questo ha portato alla decisione di incrementare la temperatura del forno per il processo di essiccazione a 200 °C a seguito del quale si è riscontrato un'ulteriore perdita di acqua del 5% per la ZeoliteY Ammonium mentre per la ZeoliteY Sodium si è ottenuto il medesimo risultato. Il tutto è riferito alle pesate dopo 30 minuti, quelle immediate post essiccazione non risultano attendibili in quanto il materiale caldo è alleggerito. Altro dato importante da sottolineare è il fatto che le pesate sono state effettuate ogni mezzora fino a 90 minuti e già dopo solo un'ora dall'uscita dal forno entrambe le zeoliti sono tornate all'incirca al loro peso iniziale, a testimonianza proprio della struttura estremamente porosa citata in precedenza. Anche questa temperatura viene però scartata, dalla Figura 2.12 si evince infatti come le due zeoliti sintetiche essiccate a 200 °C mostrano evidenti segni di bruciatura che portano ad un'alterazione del materiale. Dunque, si è deciso di procedere con la classica temperatura di essiccazione a 150 °C. Di seguito si riportano le caratteristiche delle due zeoliti sintetiche post essiccazione (Tabella 2.11).

<b>Condizioni iniziali del campione</b>			
<b>ZeoliteY Ammonium</b>		<b>ZeoliteY Sodium</b>	
Peso netto zeolite [g]	1,58	Peso netto zeolite [g]	1,8
Peso lordo zeolite [g]	3,69	Peso lordo zeolite [g]	3,69
Peso cookie [g]	2,11	Peso cookie [g]	2,11
Pesata immediata [min] = 0			
Peso netto zeolite essiccata [g]	1,37	Peso netto zeolite essiccata [g]	1,41
Peso lordo zeolite essiccata [g]	3,48	Peso lordo zeolite essiccata [g]	3,52
Tempo attesa raffreddamento [min] = 30			
Peso lordo zeolite essiccata [g]	3,5	Peso lordo zeolite essiccata [g]	3,54
Contenuto d'acqua [g]	0,19	Contenuto d'acqua [g]	0,15
Peso netto zeolite essiccata [g]	1,39	Peso netto zeolite essiccata [g]	1,43
Acqua persa [%]	13,92	Acqua persa [%]	10,57
Temperatura stufa [°C] = 150			
Tempo di permanenza in stufa [h] = 16			

*Tabella 2.11 Risultati condizionamento in forno per le zeoliti sintetiche*

È possibile notare come il quantitativo di acqua perso dalla zeolite dopo 30 minuti di raffreddamento risulta pari al 14% per la prima e all'11% per la seconda, ossia gli stessi risultati che si sono ricavati precedentemente alla temperatura di 200°C. Quanto ricavato alle tre temperature permette di fare alcune osservazioni circa le capacità idrofile di queste nuove zeoliti. Per la ZeoliteY Sodium si ottiene lo stesso quantitativo di acqua perso in tutte e tre le condizioni di essiccazione, mentre nel caso della zeoliteY Ammonium, come detto, alla temperatura di 120 °C il quantitativo di acqua perso è risultato inferiore di un 5%. Tali risultati confermano ancora una volta la grande affinità di questi materiali sintetici con l'acqua e la temperatura utilizzata risulta importante solo per la prima tipologia investigata. Allo stesso tempo, si deve prestare particolare attenzione al raffreddamento. Ancora una volta, così come per la Clinoptilolite, si utilizza una campana di vetro al cui interno sono posizionati dei sali assorbitori di umidità al fine di creare un ambiente secco (Figura 2.6). In questo caso i dati post raffreddamento sono molto interessanti in quanto il materiale dopo circa 60 minuti si ripropone con lo stesso peso misurato inizialmente, come se il peso inferiore misurato alle tempistiche precedenti sia esclusivamente dovuto al materiale non ancora perfettamente raffreddato e non alla perdita di umidità a seguito del processo di essiccazione. Le sperimentazioni vengono eseguite facendo riferimento alla pesata effettuata dopo 30 minuti di raffreddamento per avere un confronto con quanto effettuato in precedenza.

Di seguito si riportano i risultati delle sperimentazioni eseguite per le zeoliti sintetiche in condizioni essiccate (Figura 2.13).

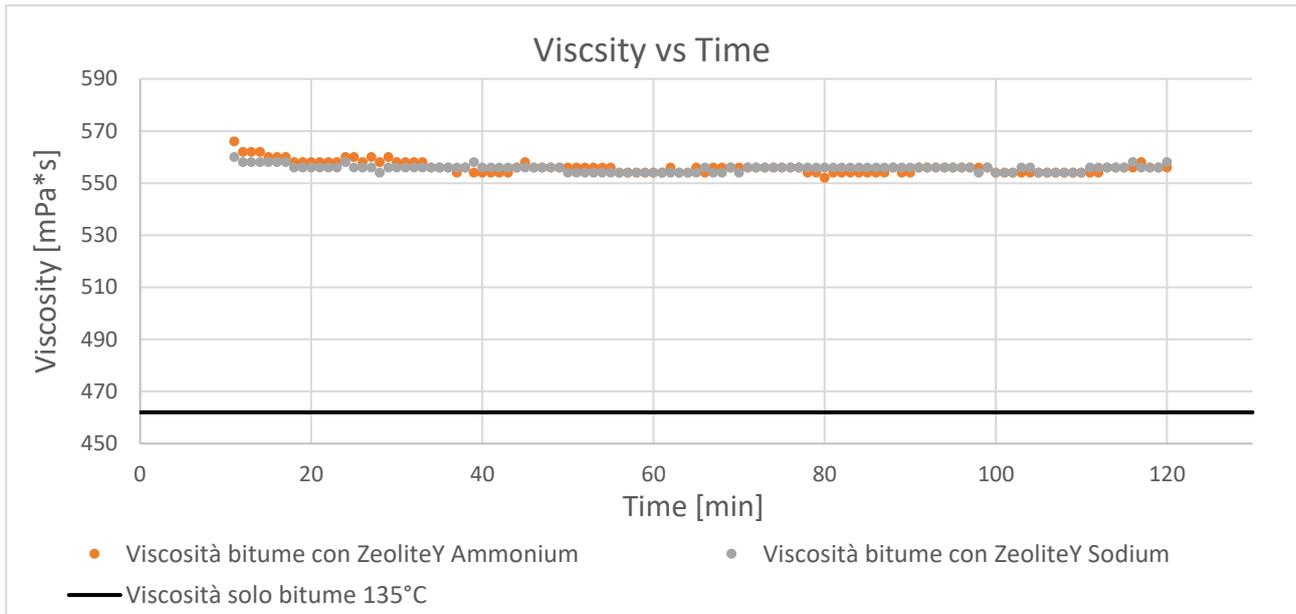


Figura 2.13 Andamento prove al viscosimetro su bitume additivato le zeoliti sintetiche essiccate

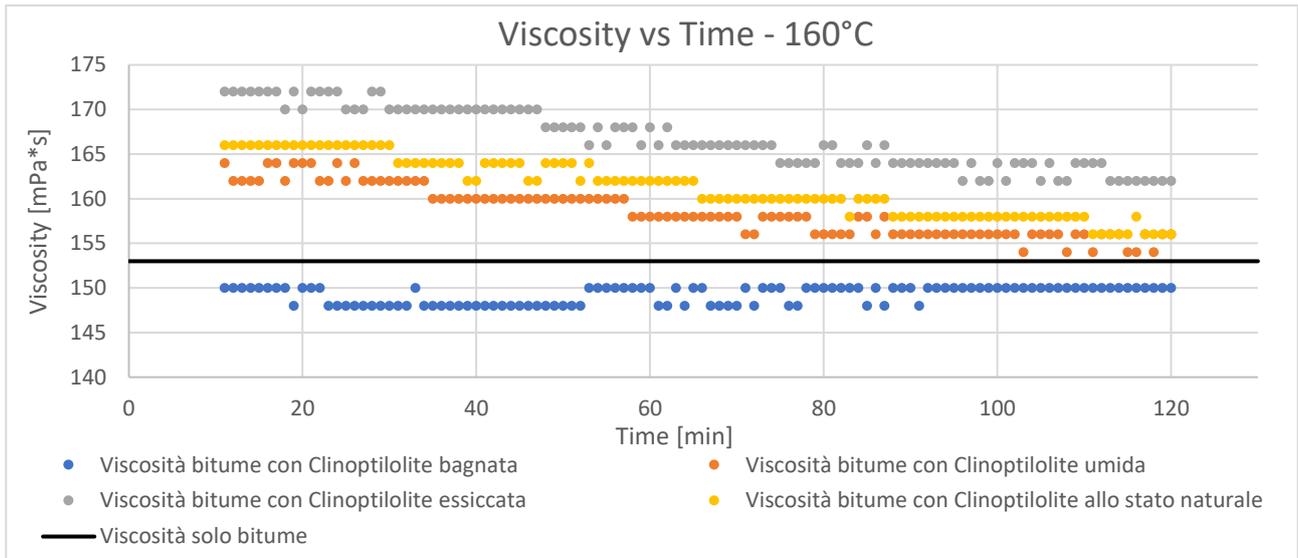
Il grafico mostra un andamento pressoché speculare per le due zeoliti, il range complessivo di diminuzione tra il valore massimo registrato di viscosità ed il valore minimo è molto ridotto se confrontato con i risultati di Figura 2.11, questo a testimonianza del fatto che non vi è un rilascio di acqua. I due andamenti si assestano al valore di 556 mPa\*s, molto maggiore rispetto alla viscosità del solo bitume pari 462 mPa\*s.

Nel paragrafo seguente saranno messe in evidenza le principali differenze tra i risultati ottenuti con la Clinoptilolite e quelli con le zeoliti sintetiche. Questi nuovi materiali sono però molto pregiati e in questo lavoro sono utilizzati esclusivamente in questa prima parte dell'elaborato dove, come detto, la zeolite è utilizzata come additivo. Comunque, già queste sperimentazioni confermano quanto appreso da letteratura sulle zeoliti sintetiche e le loro caratteristiche.

## 2.5. Discussione dei risultati ottenuti e confronto con quanto riportato in letteratura

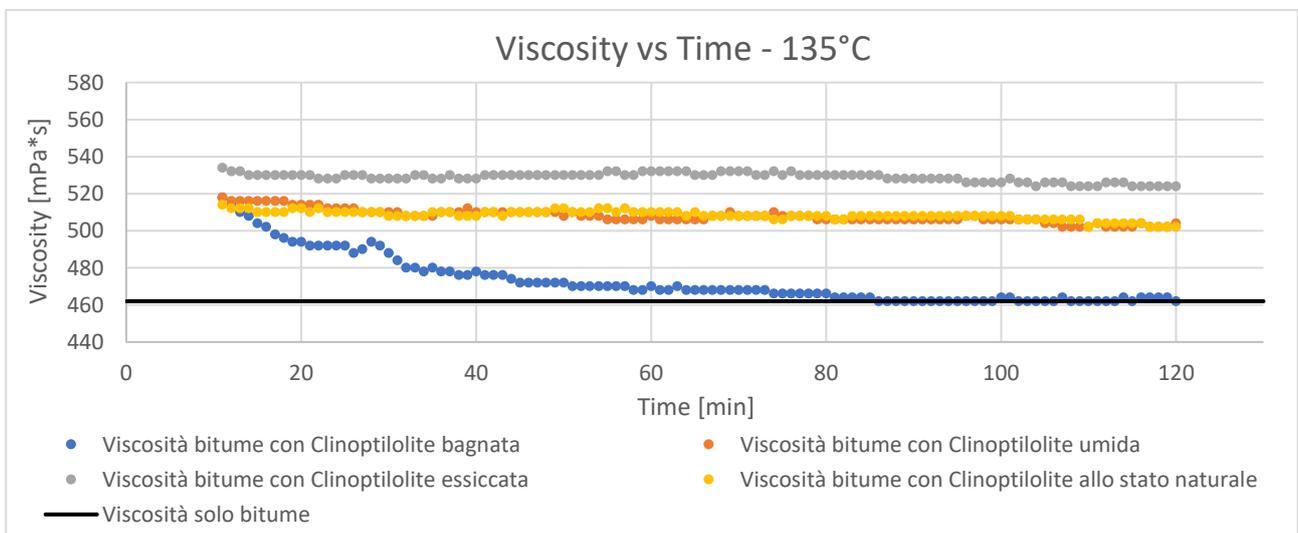
### 2.5.1. Confronto tra i risultati ottenuti

Lo studio al viscosimetro della miscela bitume più zeolite (Clinoptilolite), dove quest'ultima è vista come un additivo al 5% in peso rispetto al bitume, ha portato a diverse conclusioni e allo stesso tempo ha fatto nascere i primi dubbi circa le procedure di prova utilizzate. Quanto effettuato è comunque frutto dello studio dei dati di letteratura, in modo da avere un termine di paragone per i risultati ottenuti. Vengono riportati dei grafici di confronto per le prove a 160 °C (Figura 2.14) e 135°C (Figura 2.15).



*Figura 2.14 Confronto dei risultati ottenuti a 160 °C*

Si nota subito come solo la miscela bitume più zeolite bagnata presenta una viscosità minore rispetto a quella misurata sul solo bitume. Per tutte le altre miscele invece si rimane sempre al di sopra di quest'ultima. Questo è un dato molto importante da analizzare in quanto, sulla base degli studi di letteratura, i risultati attesi erano diversi. Se da una parte il quantitativo di acqua non porta ad una diminuzione di viscosità al di sotto del limite dato dal solo bitume, dall'altro essa ha comunque un'influenza sui risultati. Si denota infatti come all'incrementare del quantitativo d'acqua all'interno delle miscele le viscosità siano sempre minori, partendo dalla curva inerente la zeolite essiccata, ossia un semplice filler aggiunto al bitume, fino alla curva con zeolite bagnata, dove il quantitativo d'acqua è molto importante (superiore al 100% come detto in precedenza). È possibile quindi che l'effetto dell'acqua si esaurisca in tempistiche molto brevi, questo spiega il motivo per cui le varie curve inizino da valori differenti e allo stesso tempo la viscosità non scenda al di sotto del "limite" dato dal solo bitume. Analogamente si riportano gli andamenti registrati per la temperatura di 135 °C (Figura 2.15).



*Figura 2.15 Confronto valori di viscosità a 135 °C*

In questo caso nessuna miscela presenta valori inferiori alla viscosità del solo bitume, solo con il bitume additivato con zeolite bagnata si ha un andamento che tende ad assestarsi a tali standard. In questo grafico si osserva inoltre come le curve inerenti il bitume con zeolite umida e con zeolite allo stato naturale siano praticamente sovrapposte, il che non accadeva a 160 °C. Tale risultato è dovuto al fatto che in questo caso per il calcolo del giusto quantitativo di zeolite si è fatto riferimento al secco contrariamente a quanto invece effettuato in precedenza. Come detto, questo porta ad un maggior contenuto di zeolite e quindi ad una maggiore viscosità. Il problema è ancor più evidente nella seconda fase del lavoro in oggetto.

I dati grafici espressi sino a questo momento vengono meglio riassunti in Tabella 2.12 e Tabella 2.13 dove si riportano i valori di viscosità finale per le varie miscele e la loro variazioni percentuali rispetto la viscosità sul solo bitume.

<b>Tipologia</b>	<b>[mPa*s]</b>	<b><math>\Delta V</math> [%]</b>
Viscosità solo Bitume	153	0,00
Viscosità finale Bitume con zeolite essiccata	162	5,88
Viscosità finale Bitume con zeolite allo stato naturale	156	1,96
Viscosità finale Bitume con zeolite umida	156	1,96
Viscosità finale Bitume con zeolite bagnata	150	-1,96

*Tabella 2.12 Dati di viscosità finali delle prove e variazioni percentuali rispetto alla viscosità del solo bitume a 160 °C*

<b>Tipologia</b>	<b>[mPa*s]</b>	<b><math>\Delta V</math> [%]</b>
Viscosità solo Bitume	462	0,00
Viscosità finale Bitume con zeolite essiccata	524	13,42
Viscosità finale Bitume con zeolite allo stato naturale	502	8,66
Viscosità finale Bitume con zeolite umida	504	9,09
Viscosità finale Bitume con zeolite bagnata	462	0,00

*Tabella 2.13 Dati di viscosità finali delle prove e variazioni percentuali rispetto alla viscosità del solo bitume a 135 °C*

Le viscosità finali sono, per la maggior parte dei casi, i valori minimi registrati durante l'esecuzione della prova. Per le sperimentazioni condotte sulla miscela con zeolite umida si è anche provato ad allungare le tempistiche di prova fino a 180 minuti, ottenendo un andamento pressoché costante dai 120 ai 180 minuti. Questo permette di dire che l'effetto della zeolite si esaurisce all'interno della tempistica standard.

Confronti analoghi possono essere effettuati prendendo in considerazione le miscele con le zeoliti sintetiche. In Figura 2.16 vengono riportati le curve inerenti le zeoliti sintetiche con quelle della Clinoptilolite

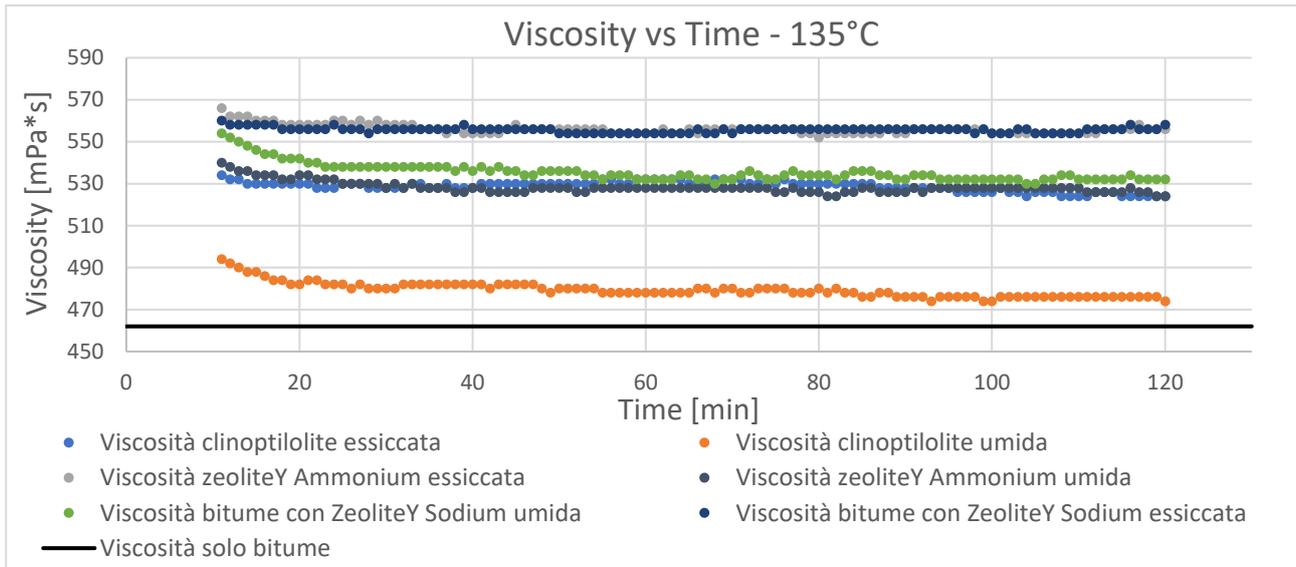


Figura 2.16 Confronto dati di viscosità Clinoptilolite – Zeoliti Sintetiche

Si ricorda che le sperimentazioni con il materiale sintetico sono state effettuate alla sola temperatura di 135 °C con condizionamento umido e secco, poiché considerate le prove più interessanti sulla base di quanto osservato in precedenza sulla Clinoptilolite. Dal grafico si evince come, in linea generale, le viscosità sul bitume con materiale sintetico presentino valori maggiori con le curve massime rappresentate dal materiale essiccato. Ricordando quanto osservato dal processo di idratazione in stufa per questi materiali, Tabella 2.9, il quantitativo di acqua assorbito dalla ZeoliteY Ammonium è circa il 25% contro il 21% della ZeoliteY Sodium. Tale dato si conferma con le curve presenti in grafico, è possibile notare infatti come la differenza tra la curva concernente materiale essiccato e quella inerente materiale umido sia più importante per l'Ammonium; il maggior quantitativo di acqua in gioco porta ad una maggiore distanza tra le due sperimentazioni. Osservando inoltre le curve concernenti il materiale umido è possibile notare come per le zeoliti sintetiche già a tempistiche molto brevi, 59 minuti per la ZeoliteY Sodium e 39 minuti per la ZeoliteY Ammonium si raggiunge il minimo valore di viscosità e poi si ha un andamento pressoché costante. Contrariamente per la Clinoptilolite il valore minimo di viscosità è raggiunto al minuto 107 della sperimentazione. Questi dati testimoniano ancora una volta la maggiore affinità delle zeoliti sintetiche con l'acqua che viene rilasciata velocemente. Infine, ricordando quanto detto in precedenza circa l'essiccazione delle zeoliti sintetiche ed i relativi problemi all'atto pratico, dal grafico è possibile notare come le curve inerenti queste sperimentazioni sono, per tutta la durata della prova, pressoché costanti. Questo a testimonianza del fatto che il materiale è essiccato in modo adeguato. A livello prestazionale, problema preso in considerazione in maniera più approfondita nella seconda fase di questo elaborato, si nota come i maggiori vantaggi si hanno con l'utilizzo del materiale sintetico. Le viscosità, in particolare per le due miscele con il materiale essiccato raggiungono valori di viscosità più importanti confrontati con la Clinoptilolite essiccata.

I dati grafici espressi sino a questo momento vengono meglio riassunti in Tabella 2.14 dove si riportano i valori di viscosità finale per le varie miscele e la loro variazioni percentuali rispetto la viscosità sul solo bitume.

Tipologia	[mPa*s]	$\Delta V$ [%]
Viscosità solo Bitume	462	0,00
Viscosità finale Bitume con Clinoptilolite essiccata	524	13,42
Viscosità finale Bitume con Clinoptilolite umida	474	2,60
Viscosità finale Bitume con ZeoliteY Ammonium essiccata	556	20,35
Viscosità finale Bitume con ZeoliteY Ammonium umida	524	13,42
Viscosità finale Bitume con ZeoliteY Sodium essiccata	558	20,78
Viscosità finale Bitume con ZeoliteY Sodium umida	532	15,15

Tabella 2.14 Dati di viscosità finali delle prove e variazioni percentuali rispetto alla viscosità del solo bitume a 135 °C

Le viscosità finali sono, per la maggior parte dei casi, i valori minimi registrati durante l'esecuzione della prova.

## 2.5.2. Confronto tra i risultati ottenuti e i dati di letteratura

Lo studio dei dati di letteratura ha fornito le basi per il lavoro in oggetto. In particolare, sono stati visionati diversi elaborati che propongono varie tecnologie esecutive e di conseguenza diversi risultati. Di seguito si riportano due dei principali articoli considerati e i relativi risultati.

### 1. ([2]) *Evaluation of mixture characteristics of warm mix asphalt involving natural and synthetic zeolite additives.*

Lo scopo di questo studio è la caratterizzazione di campioni di bitume che presentano diversi tipi di Warm Mix Asphalt Additive (in particolare Zeolite naturale e Zeolite sintetica). A tal fine vengono utilizzati differenti test: DSR (Dynamic Shear Rheometer), Brookfield Viscometer, Penetration test, Ring and Ball Softening Point, Thin Film Oven Test (TFOT), Penetration test e Softening Point dopo TFOT. Le prove sono eseguite con dosaggi di zeolite compresi tra il 3% ed il 7% con riferimento al peso di bitume. In Tabella 2.15, Tabella 2.16 e Tabella 2.17 si confrontano i risultati di letteratura con quelli sperimentali ottenuti con il Viscosimetro Rotazionale Brookfield:

135°C - 5% di Clinoptilolite		
Tipologia	[mPa*s]	$\Delta V$ [%]
Viscosità Bitume con Clinoptilolite allo stato naturale (dato di letteratura)	325	0,00
Viscosità finale Bitume con Clinoptilolite essiccata	524	61,23
Viscosità finale Bitume con Clinoptilolite umida	504	55,08
Viscosità finale Bitume con Clinoptilolite allo stato naturale	502	54,46

Tabella 2.15 Confronto dati di laboratorio e di letteratura Clinoptilolite

135°C - 5% di zeolite sintetica		
Tipologia	[mPa*s]	$\Delta V$ [%]
Viscosità Bitume con zeolite sintetica (dato di letteratura)	312,5	0,00
Viscosità finale Bitume con zeoliteY ammonium (FAU) essiccata	556	77,92
Viscosità finale Bitume con zeoliteY ammonium (FAU) umida	524	67,68

Tabella 2.16 Confronto dati di laboratorio e di letteratura, ZeoliteY Ammonium

135°C - 5% di zeolite sintetica		
Tipologia	[mPa*s]	$\Delta V$ [%]
Viscosità Bitume con zeolite sintetica (dato di letteratura)	312,5	0,00
Viscosità finale Bitume con zeoliteY Sodium essiccata	558	78,56
Viscosità finale Bitume con zeoliteY Sodium umida	532	70,24

Tabella 2.17 Confronto dati di laboratorio e di letteratura, ZeoliteY Sodium

Nell'analizzare i dati riportati si deve considerare che nell'articolo ([2]) non vengono specificate le modalità di miscelazione e preparazione del campione che, come visto grazie alle sperimentazioni eseguite, influiscono sui risultati. Inoltre, i valori di viscosità concernenti le prove in laboratorio si riferiscono ai dati finali, ossia al minuto 120, che solitamente coincidono con i valori minimi. Il confronto mette in evidenza come le viscosità ottenute in laboratorio risultano più importanti rispetto a quelle riportate nell'articolo considerato, con differenze anche molto significative. Il bitume utilizzato presenta in entrambi i casi classe di penetrazione 50/70.

## 2. ([3]) *Effect of zeolite properties on asphalt foaming.*

L'articolo concerne lo studio di due Warm Mix Asphalt Additive (Zeolite naturale e Zeolite sintetica) e i fenomeni di schiumatura ad essi associati. Il quantitativo di zeolite utilizzato in questo studio è del 5% rispetto al bitume. La sperimentazione è condotta con il Brookfield Viscometer a due differenti temperature, 135 °C e 160 °C. Inoltre, l'analisi della viscosità è eseguita per due differenti stati della zeolite: Dry condition e Wet condition.

I grafici seguenti ( Figura 2.17 e Figura 2.18) mostrano il confronto tra i risultati derivanti dalla sperimentazione in laboratorio e quelli derivanti da letteratura, relativi alla Clinoptilolite. In ordinata si riportano le viscosità normalizzate rispetto a quella del solo bitume.

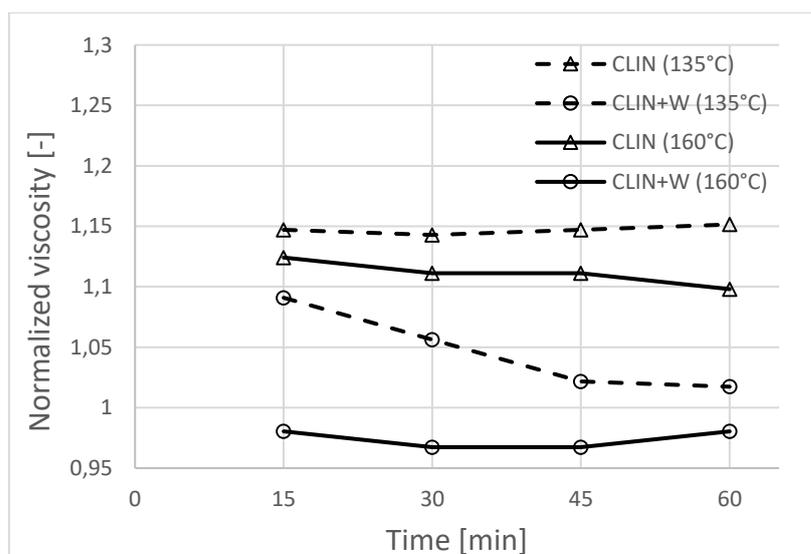


Figura 2.17 Dati Clinoptilolite in condizioni Wet e Dry (laboratorio)

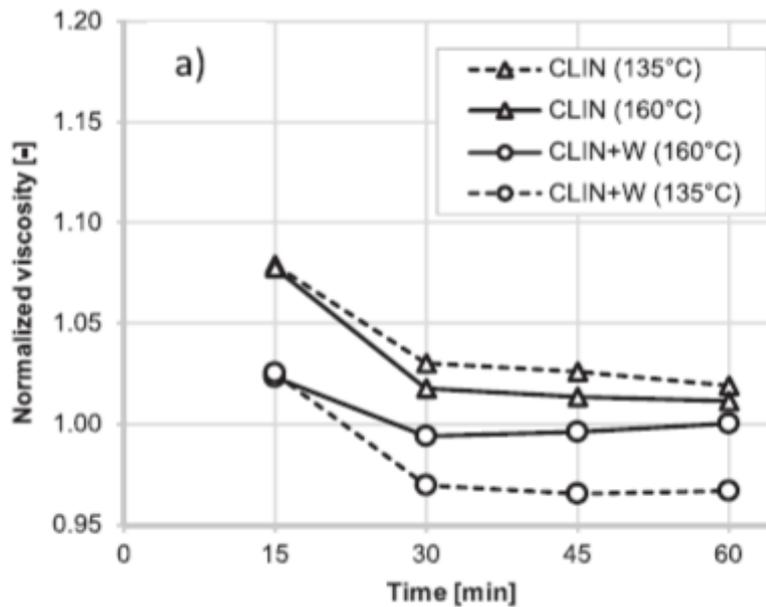


Figura 2.18 Dati Clinoptilolite Wet e Dry (letteratura)

Nell'articolo in oggetto per le condizioni "wet" si parla di un rapporto zeolite acqua di 1:3, mentre in laboratorio si è proceduto aggiungendo per ogni grammo di zeolite 0,5 g di acqua (rapporto 1:0,5). Confrontando i risultati si denota un buon riscontro per la prova eseguita a 160 °C con la zeolite wet, per entrambi i grafici si ha un'iniziale diminuzione della curva e quindi un innalzamento della stessa. Il dato sperimentale che più si discosta da quello di letteratura è invece inerente la prova a 135 °C eseguita sulla zeolite wet. Si nota infatti che per il dato di letteratura l'andamento porta a valori inferiori all'unità per un tempo superiore a circa 20 minuti mentre per il dato sperimentale si ha un continuo abbassamento della curva che si mantiene però sempre maggiore al valore unitario. Per le condizioni dry alla temperatura di 160 °C si ha un trend molto simile per i due grafici anche se l'abbassamento della curva di letteratura è più marcata in particolar modo nei primi minuti, mentre per la prova a 135 °C il comportamento è molto diverso in quanto esso è di continuo abbassamento per il dato di letteratura, contrariamente al dato sperimentale che mostra un incremento per tempi maggiori a 45 minuti.

Si riportano ora i grafici per le zeoliti sintetiche (Figura 2.19 e Figura 2.20).

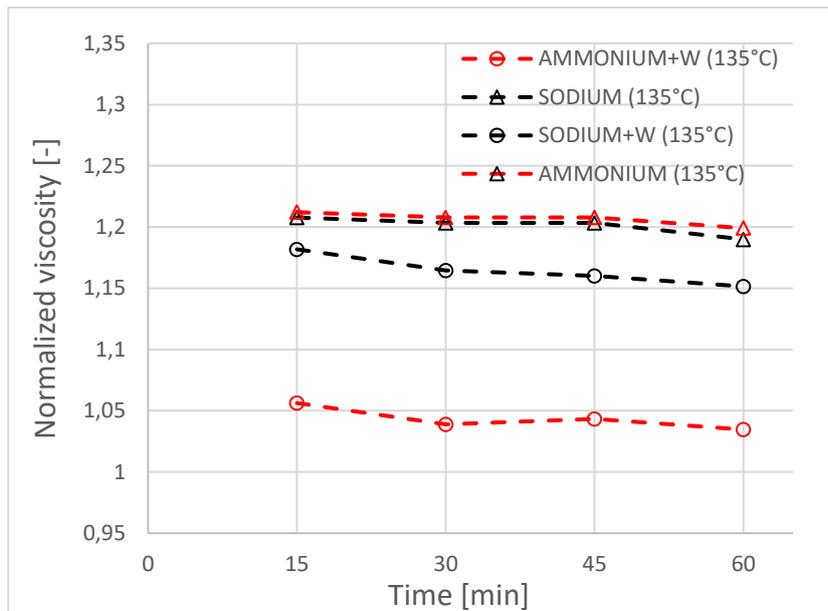


Figura 2.19 Dati ZeoliteY Ammonium e ZeoliteY Sodium in condizioni Wet e Dry (laboratorio)

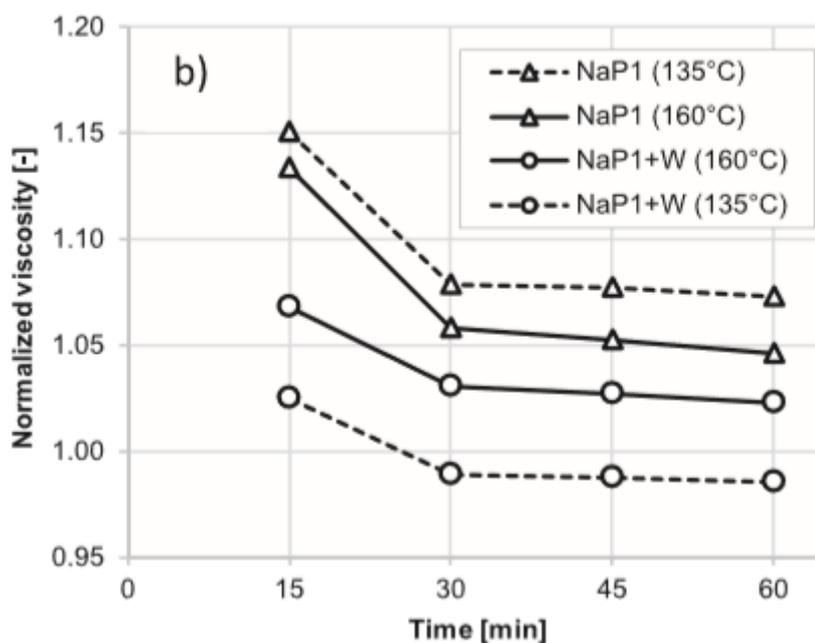


Figura 2.20 Dati zeolite sintetica in condizione Wet e Dry (letteratura)

Va innanzitutto detto che con questi materiali la sperimentazione è condotta solo alla temperatura di 135 °C e le condizioni wet, contrariamente a prima, sono ottenute mediante idratazione. Le zeoliti sintetiche utilizzate in laboratorio sono due: ZeoliteY Ammonium e ZeoliteY Sodium. In generale per le zeoliti sintetiche ci si aspetta un maggiore rilascio di acqua e quindi un maggior effetto di schiumaggio che deve portare ad una diminuzione di viscosità più importante durante la prova. Dai risultati bibliografici questo fenomeno è evidente, infatti il range di diminuzione di viscosità è sicuramente più marcato che non nella Clinoptilolite. Per i dati sperimentali invece tale fenomeno risulta meno marcato. Si nota come la distanza tra le due curve in condizioni wet e dry sia più

importante per la ZeoliteY Ammonium, per la quale sperimentalmente si è ottenuto un assorbimento di acqua del 24,7% contro un 20,55% per la ZeoliteY Sodium. Questa evidenza può dunque essere spiegata dal maggior contenuto d'acqua acquisito durante il processo di idratazione della ZeoliteY Ammonium.

È opportuno, ancora una volta, considerare che nell'articolo non vengono specificate le modalità di miscelazione e preparazione del campione ed il bitume utilizzato per la sperimentazione in oggetto ha classe di penetrazione 50/70 mentre per lo studio di letteratura 35/50.

Il confronto tra i dati di letteratura e quelli derivante dalle sperimentazioni va effettuato tenendo in considerazione delle differenze sopra citate per entrambi gli articoli.

### 3. Prove al Reometro Rotazionale – Fase 1 (studio della zeolite come additivo)



Figura 3.1 Reometro Physica MCR 301.

Il principio di funzionamento del DSR (Figura 3.1) prevede, in condizioni di temperatura controllata, che ad un provino di materiale avente simmetria assiale venga applicata una coppia sollecitante  $T$  variabile nel tempo secondo una legge predefinita; corrispondentemente vengono misurate le rotazioni angolari subite dal campione stesso. La determinazione delle proprietà del materiale avviene impiegando una relazione che lega il momento

torcente alla relativa velocità angolare o rotazione e

risalendo da queste alle tensioni e deformazioni tangenziali  $\tau$  e  $\gamma$ . Uno dei vantaggi che offre questo strumento è la grande versatilità, ovvero la possibilità di variare, su una stessa macchina, il sistema di misura in funzione del tipo di indagine che si vuole eseguire. È possibile infatti l'impiego dei sistemi a cilindri coassiali, gli accoppiamenti piatto-piatto e piatto-cono, ognuno dei quali è disponibile in diverse dimensioni che possono essere standard o meno (custom made). Altre importanti prerogative, comuni a gran parte di tali apparecchiature sono la possibilità di eseguire le prove in regime continuo e in regime oscillatorio e la possibilità di operare sia in controllo di sollecitazione (Control stress) che di deformazione (Control strain). In controllo di sollecitazione, si applica una certa tensione voluta e si misurano le deformazioni ad esse conseguenti, mentre in controllo di deformazione, la coppia applicata al campione viene adeguata al valore che consente di ottenere determinate velocità ed ampiezze di deformazione. Per mezzo del reometro rotazionale è inoltre possibile ricavare, oltre alla viscosità, altri parametri utili per il materiale oggetto di studio come ad esempio il modulo complesso  $G^*$  e l'angolo di fase  $\delta$ .

#### 3.1. Procedura di prova

Al fine dell'esecuzione delle varie prove al reometro il campione è stato sottoposto a diverse lavorazioni

##### 3.1.1. Preparazione dei materiali ed accensione del Reometro Rotazionale

Il bitume è inizialmente stoccato in cilindri di alluminio successivamente congelati ad una temperatura di meno 20 °C, in questo modo è possibile di volta in volta tagliare, per mezzo di una spatola pre-riscaldata (Figura 2.2), solo il quantitativo di materiale (circa 4 g) necessario all'esecuzione della singola prova sul reometro. Allo stesso tempo viene pesato il giusto quantitativo di zeolite, che in questa prima fase coincide con il 5% in peso rispetto al quantitativo di bitume. Si intuisce come per le prove al reometro il quantitativo di materiale che viene di volta in volta miscelato è minore rispetto alle prove eseguite sino ad ora con il

viscosimetro. Infine, il bitume viene posto in forno ad una temperatura di circa 10 °C superiore rispetto al valore impostato per l'esecuzione della prova, in questo modo si ottiene un bitume con una fluidità tale da poter essere miscelato manualmente con la zeolite senza particolari problemi.

Al contempo si accende il Reometro Rotazionale al fine di portare il piatto inferiore ed il piatto superiore alla temperatura di prova e far sì che al momento in cui si cola la miscela sul piatto inferiore tutte le componenti siano alla medesima temperatura. Questo è un aspetto fondamentale in quanto è possibile iniziare con la sperimentazione solo al momento in cui tutta la strumentazione presenta la medesima temperatura.

### 3.1.2. Procedura di miscelazione e preparazione dei campioni

La miscelazione è eseguita manualmente per mezzo di una spatola aggiungendo la zeolite al bitume caldo. Particolare attenzione è posta alla necessità di mantenere la temperatura della miscela durante la procedura, a tal fine si è utilizzato un piccolo forno in grado di fornire calore durante la miscelazione. Bisogna considerare che a causa del limitato quantitativo di materiale utilizzato, senza questo accorgimento il bitume raffredderebbe molto velocemente, rendendo pertanto impossibile il completamento di tale step.

La procedura finale scelta è quella di una miscelazione di 2 minuti manuale. È ovvio che sperimentalmente per evitare errori di ripetibilità è opportuno tentare di meccanizzare il processo ma purtroppo le limitate quantità in gioco di materiale non permettono questo. Al fine della standardizzazione della procedura si sono valutate le varie componenti di tempo per tutte le azioni da eseguire prima dello start della prova, che sono:

- Tempo di miscelazione: 2 minuti;
- Tempo per versare il bitume nel piatto inferiore: 0,5 minuti;
- Tempo per attendere che la strumentazione assuma la posizione di misura (Measure Position): 1 minuto;
- Tempo per ripulire mediante spatola il bitume che fuoriesce dai piatti a seguito dello step precedente: 1,5 minuti;

si è quindi considerata una tempistica finale di 5 minuti complessivi. Tutte le prove al reometro sono eseguite cercando di attenersi a questo standard. Il quantitativo di materiale colato nel piatto inferiore varia in funzione del sistema di misura utilizzato, generalmente circa un grammo. In questa fase sono utilizzati il piatto-cono con diametro 50 mm (PC-50), ed il piatto-piatto con diametro 50 mm (PP-50). Oltre il sistema di misura, un altro aspetto molto importante che influenza il quantitativo di materiale è il GAP tra i due piatti (Figura 3.2). Da una parte per il PC-50 esso risulta fisso e quindi la scelta è obbligata, mentre per il PP-50 sono state eseguite sperimentazioni con GAP 0,5 mm e 1 mm. Per la sperimentazione in oggetto la scelta dell'uno o dell'altro sistema di misura è effettuata sulla base dei risultati delle prime sperimentazioni eseguite.

Si vedrà nei capitoli successivi che la scelta ricade sull'utilizzo del PP-50 poiché le prove mostrano un disturbo

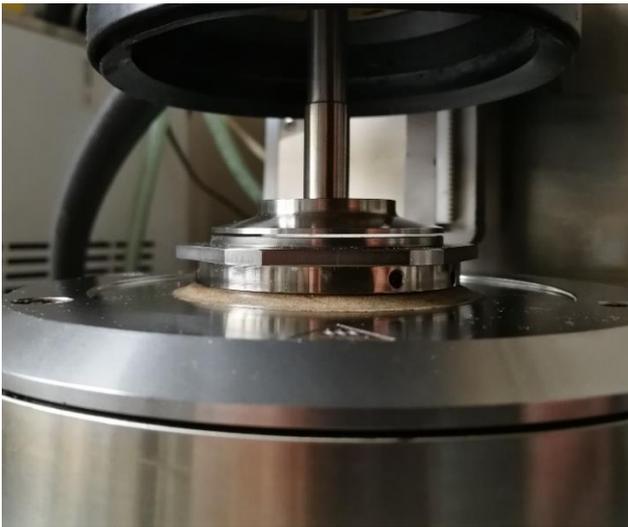


Figura 3.2 PP-50 con GAP 0,5 mm

meno marcato. Inoltre, essendo la miscela colata nel piatto inferiore ad una temperatura di circa 135 °C si deve tenere in considerazione anche la problematica concernente la fuoriuscita della stessa durante l'esecuzione della prova. Ancora una volta il PP-50 sembra essere la scelta migliore.

### 3.1.3. Modalità di esecuzione delle prove

Sulla base di quanto osservato al capitolo precedente con le prove eseguite al viscosimetro e su quanto studiato in letteratura si è deciso di adottare una

temperatura di 135 °C come standard per le varie prove ed una velocità di 5 RPM.

La maggior parte delle prove inizialmente fissate al reometro con il PP-50 ed il PC-50 sia sul solo bitume che sul bitume additivato con la Clinoptilolite non vengono eseguite. Questo perché a seguito dell'analisi dei primi risultati ottenuti si deduce come la metodologia di prova non sia adeguata ai fini dello studio in oggetto, in quanto le viscosità sono in completo disaccordo con quanto ottenuto al capitolo precedente mediante il viscosimetro. Inoltre, in questa fase, non vengono utilizzate le zeoliti sintetiche.

Le procedure per prove su solo bitume e su miscele sono identiche, la prova è eseguita nel tempo (2 ore) con tempo di campionamento di 30 secondi (due dati al minuto), al fine di valutare come la viscosità varia durante l'esecuzione della stessa. Di seguito vengono riportate le sperimentazioni effettuate ed i principali risultati ottenuti.

## 3.2. Prove al Reometro Rotazionale su solo bitume

Come precedentemente effettuato con le sperimentazioni al Viscosimetro Rotazionale, si procede inizialmente investigando il bitume senza aggiunta di zeolite. L'impostazione della prova prevede il monitoraggio della viscosità nel tempo ad un prefissato valore della temperatura e della velocità di rotazione. Nel caso della prova sul solo bitume al viscosimetro (Tabella 2.2) i valori sono stati invece presi in maniera puntuale. In Tabella 3.1 si riportano le impostazioni iniziali della prova.

Condizioni di prova	
Temperatura [°C]	135
Velocità [RPM]	5
Sistema di misura	PP-50
Gap [mm]	0,5
Bitume [g]	1
Durata prova [h]	2

Tabella 3.1 Parametri prova al reometro su solo bitume

Contrariamente al viscosimetro, dove il quantitativo di materiale posto nel cilindro è pesato, in questo caso il bitume viene colato sul piatto inferiore una volta che questo è già montato sul reometro. Dunque, non è possibile valutare l'esatto quantitativo utilizzato, si è inserito il valore di 1 g sulla base di quanto osservato sperimentalmente. In genere, durante la colatura del bitume, si aggiunge un quantitativo di materiale in eccesso e poi si procede con la pulitura dello stesso mediante spatola una volta effettuato il "Mesure Position". I risultati mostrano una viscosità inferiore rispetto a quella misurata con il viscosimetro alla stessa temperatura. Teoricamente ci si aspetterebbe un andamento costante della viscosità del bitume senza aggiunta di zeolite, invece da quello che si può vedere esso è molto discontinuo (Figura 3.4).

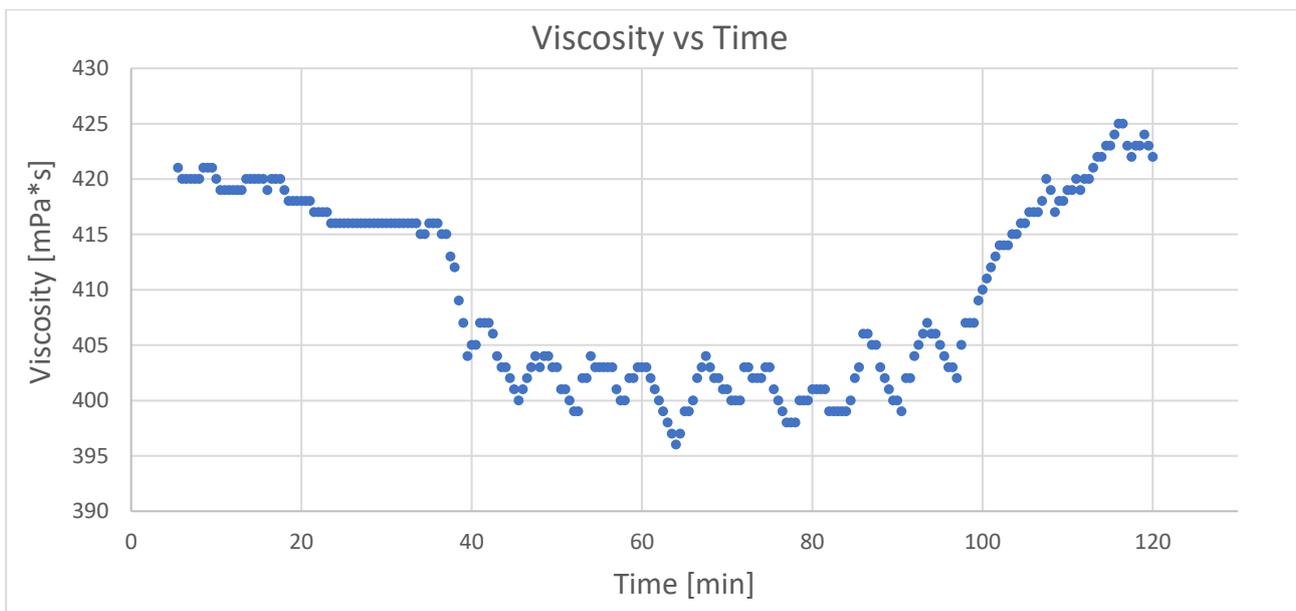


Figura 3.4 Andamento prova al reometro su solo bitume

L'evidente disturbo dei risultati di prova è probabilmente dovuto al fatto che il materiale tende a fuoriuscire dai piatti nell'arco delle due ore (Figura 3.5). Questo aspetto è purtroppo un limite importante che ha portato



Figura 3.5 Fuoriuscita di bitume, prova con PP-50 su solo bitume

ad abbandonare la sperimentazione al reometro a queste temperature e con queste modalità. La viscosità massima misurata in questa prova risulta di 423 mPa\*s a differenza del valore di 465 mPa\*s misurato con il viscosimetro. L'andamento ottenuto è di difficile interpretazione, se quanto detto circa la fuoriuscita del materiale fosse vero la viscosità dovrebbe diminuire sempre più al trascorrere della prova a causa del fatto che il dispositivo riscontra una minore resistenza nel tempo. Invece si denota come il valore massimo accennato in precedenza è misurato al minuto 117, ossia a fine prova.

Dunque, da questa semplice analisi dei risultati è facile intuire la difficoltà nell'interpretazione dei risultati al reometro in queste condizioni di prova.

### 3.3. Prove al Reometro Rotazionale su bitume con Zeolite Naturale (Clinoptilolite)

Le prove al Reometro Rotazionale su bitume additivato con Clinoptilolite sono state eseguite esclusivamente essiccando ed idratando la stessa, tralasciando quindi le sperimentazioni con materiale allo stato naturale e bagnato. Le procedure di condizionamento della Clinoptilolite sono le stesse descritte in precedenza per il viscosimetro e dunque di seguito si riporteranno esclusivamente i risultati ottenuti.

#### 3.3.1. Clinoptilolite umida

La sperimentazione con Clinoptilolite umida viene eseguita mediante sistema di misura PP-50 con gap di 0,5 mm. In Tabella 3.2 si riportano i dati in input per la prova in oggetto.

Condizioni di prova	
Temperatura [°C]	135
Velocità [RPM]	5
Sistema di misura	PP-50
Gap [mm]	0,5
Bitume [g]	1
Durata prova [h]	2
Dosaggio in peso di zeolite [%]	5

Tabella 3.2 Parametri prova al reometro su bitume con Clinoptilolite umida

La percentuale di zeolite è considerata con riferimento al secco. Come è possibile denotare dal grafico di Figura 3.6 ancora una volta l'andamento risulta disturbato, il range tra il valore massimo ed il valore minimo

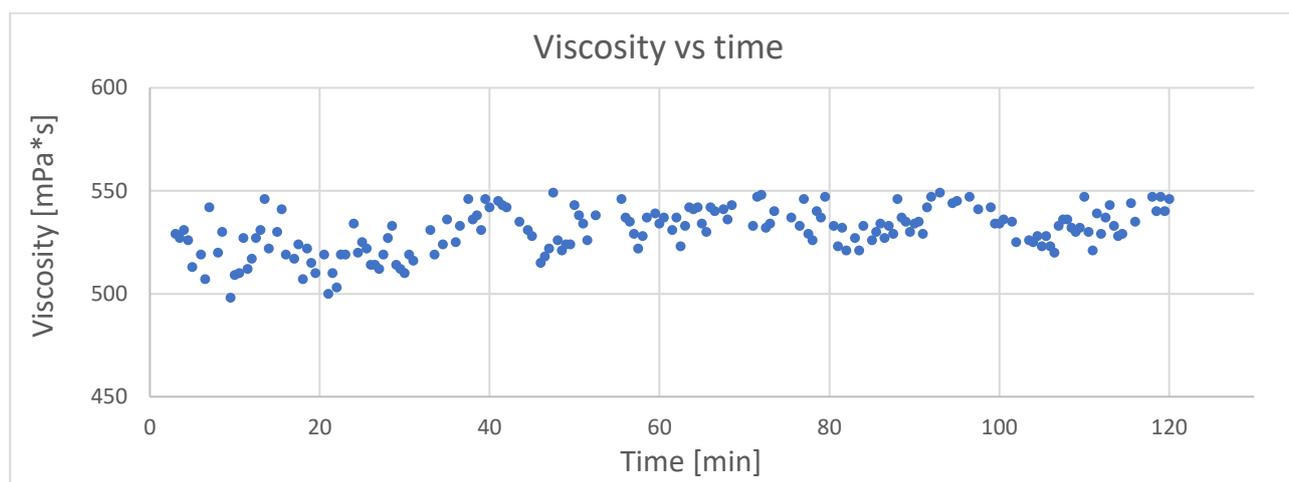


Figura 3.6 Andamento prova al reometro su bitume con zeolite umida

in questo caso è di circa 51 mPa\*s contro i 26 mPa\*s della prova mostrata al capitolo precedente sul solo bitume. Questo testimonia come con la presenza di zeolite i risultati sono ancora più aleatori e inaffidabili. Inoltre, i dati mostrati nella figura soprastante sono depurati di quei valori molto distanti dalla media al fine

di rendere più leggibile il grafico stesso. Oltre il valore minimo pari a 498 mPa\*s, visto il particolare andamento dei dati ottenuti si riporta anche il valore medio degli stessi, che risulta 525 mPa\*s.

### 3.3.2. Clinoptilolite essiccata

Le prove su bitume con Clinoptilolite essiccata vengono eseguite mediante l'utilizzo dei due sistemi di misura PP-50 e PC-50. Tale scelta è stata presa sulla base di quanto osservato a seguito delle precedenti sperimentazioni. Si vuol confrontare i dati con i due sistemi di misura e valutare se il PC-50 può ridurre il rumore che si è osservato mediante l'utilizzo del piatto-piatto. In Tabella 3.3 si riportano i parametri iniziali per le prove in oggetto.

Condizioni di prova	
Temperatura [°C]	135
Velocità [RPM]	5
Sistema di misura	PP-50 e PC-50
Gap PP-50 [mm]	0,5
Bitume [g]	1
Durata prova [h]	2
Dosaggio in peso di zeolite [%]	5

Tabella 3.3 Parametri prova al reometro su bitume con Clinoptilolite essiccata

I risultati vengono esposti in Figura 3.7.

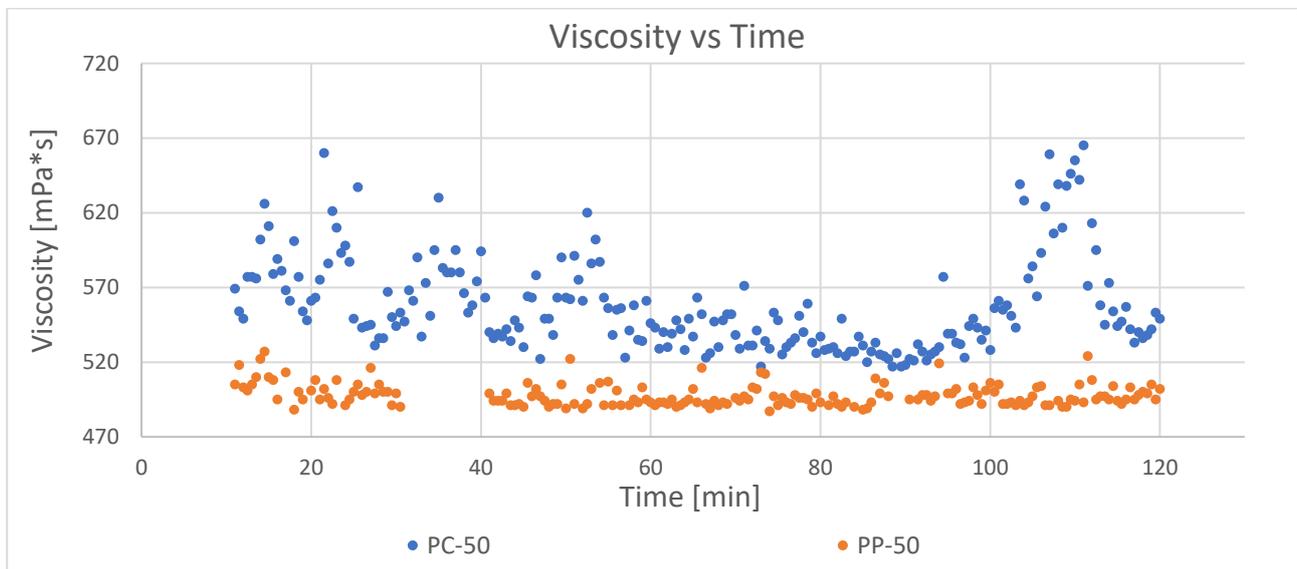


Figura 3.7 Andamento prova al reometro su bitume con zeolite essiccata

Il grafico evidenzia come l'andamento dei dati ottenuto mediante PP-50 abbia un rumore molto minore rispetto a quanto misurato con il piatto-cono. Si deve tenere in considerazione che, come effettuato con la zeolite umida, anche in questo caso per il piatto-piatto sono eliminati alcuni valori, si nota infatti dal grafico la carenza di dati tra il trentesimo ed il quarantesimo minuto. In particolare, sono eliminati tutti i valori di viscosità maggiori di 536 mPa\*s. Per il piatto-cono non viene eseguita alcuna procedura di depurazione in

quanto i risultati non presentano valori che si discostano particolarmente dalla media. Considerando i valori medi dei due andamenti si ha 541 mPa\*s per il PC-50 e 498 mPa\*s per il PP-50, dunque dal confronto dei valori medi si evince come ci sia una differenza di 43 mPa\*s tra i due sistemi di misura che risulta molto importante. Tale dato si riduce prendendo in considerazione i valori minimi, si ha infatti 517 mPa\*s per il PC-50 e 478 mPa\*s per il PP-50. La differenza di 39 mPa\*s anche se diminuita è comunque ancora una volta eccessiva. Questi semplici confronti permettono di capire come lo studio al reometro con questi sistemi di misura ed in particolar modo con queste impostazioni di prova non fornisca risultati attendibili. Inoltre, la sperimentazione eseguita con il PC-50 è ancor meno attendibile rispetto a quella eseguita con il PP-50, quindi quest'ultima permane quella più affidabile.

Confrontando i dati ottenuti sulle sperimentazioni al Reometro Rotazionale su bitume con Clinoptilolite secca ed umida si osserva come per la prima si ottengono valori di viscosità inferiori rispetto alla seconda. Questo va in contrasto con quanto ottenuto sino ad ora al viscosimetro e contro quanto ci si aspetterebbe dall'utilizzo di questo materiale come additivo. Una possibile spiegazione a questo particolare risultato potrebbe essere quella del dosaggio della zeolite umida con riferimento al secco, poiché in questo caso, i quantitativi di materiale in gioco sono molto esigui e anche piccole variazioni nelle quantità dei materiali in gioco possono influenzare i risultati.

### 3.4. Discussione e confronto tra i risultati ottenuti

Si procede ad un confronto tra quanto ottenuto per Viscosimetro Rotazionale e Reometro Rotazionale con Clinoptilolite umida ed essiccata alla temperatura di 135 °C (Figura 3.8).

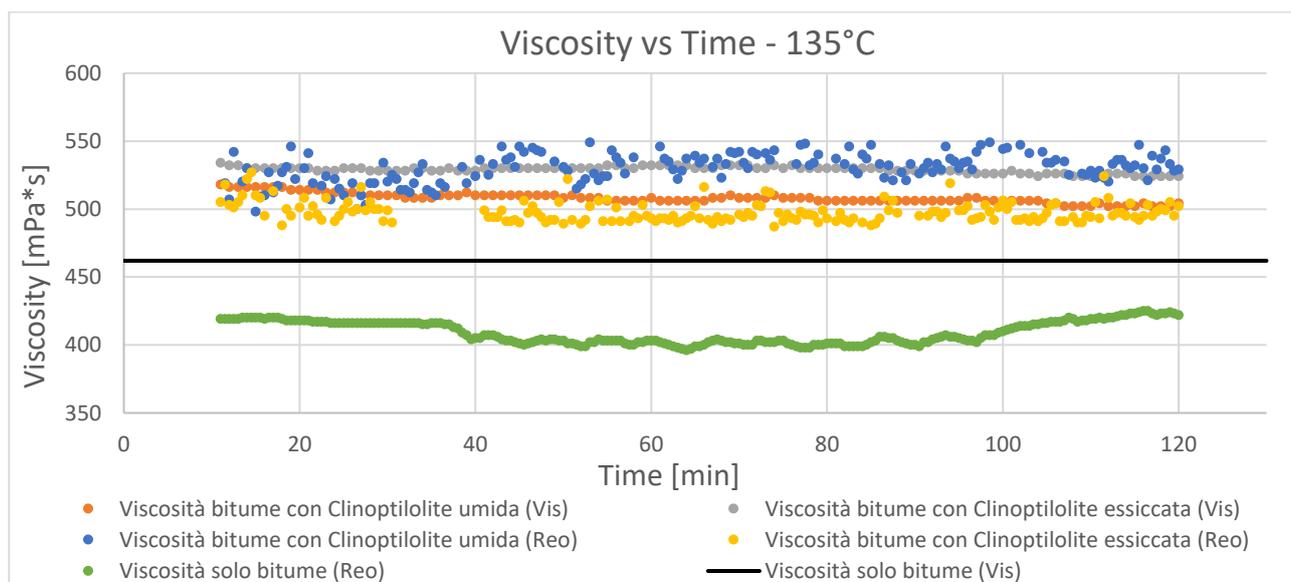


Figura 3.8 Confronto valori di viscosità a 135 °C

Il grafico soprastante mette in evidenza le differenze tra le due strumentazioni utilizzate. Il dato più immediato da notare è sicuramente la viscosità sul solo bitume, molto minore con il Reometro. L'andamento

perfettamente lineare di tale parametro per il Viscosimetro è dovuto al fatto che tale prova è eseguita in maniera puntuale e non nel tempo. In questo caso per facilità nel confronto tra i dati si è tracciata una linea in corrispondenza di tale valore. Si ricorda inoltre che i dati ricavati al Viscosimetro su solo bitume sono confrontati con quanto ricavato in precedenza nel progetto FIRB ottenendo un ottimo riscontro, il che testimonia ancora una volta che l'errore è nella misura con il Reometro. Proseguendo con gli altri dati nel grafico si nota come ci sia una sovrapposizione errata delle curve ottenute con Reometro e Viscosimetro, ossia la curva concernente la viscosità su bitume con Clinoptilolite umida valutata al Reometro si sovrappone con la curva concernente la viscosità con Clinoptilolite essiccata misurata al Viscosimetro. Analogamente per le altre due curve. Come detto al capitolo precedente i dati derivanti dalla sperimentazione al Reometro non risultano attendibili e dunque nel proseguo dell'elaborato si farà fede a quanto ottenuto al Viscosimetro.

## 4. Prove al Viscosimetro Rotazionale – Fase 2 (Studio della zeolite come Filler)

In questa seconda fase dell'elaborato il dosaggio di zeolite è in rapporto 1:1 rispetto a quello di bitume e dunque il mastice ottenuto risulta molto più denso e già solo manualmente, durante la miscelazione, è possibile constatare questo aumento di viscosità. In questo caso i risultati sono confrontati con quelli ottenuti dalla miscelazione del bitume con un Filler di Cemento e proprio da questo confronto è possibile intuire come l'utilizzo della zeolite in questa nuova veste possa essere molto interessante in termini prestazionali.

### 4.1. Procedura di prova

Per il settaggio delle prove al Viscosimetro eseguite in questa seconda fase dell'elaborato vale, in linea generale, quanto detto in precedenza circa lo studio della zeolite come additivo (Capitolo 2.1). D'ora in avanti le sperimentazioni prenderanno in considerazione esclusivamente la zeolite naturale (Clinoptilolite), questo a causa del fatto che i quantitativi di zeoliti sintetiche a disposizione sono molto limitati e dunque non sufficienti per le successive prove.

La tipologia di girante utilizzata in questo caso è la SC4-27 poiché le miscele si presentano con viscosità elevate per i maggior quantitativi di inerte in gioco. Si ricorda infatti che in questa seconda fase si studiano mastici con rapporto filler-bitume di 1:1, in particolare:

- Bitume con filler di cemento;
- Bitume con zeolite umida;
- Bitume con zeolite essiccata;

Questo aspetto gioca un ruolo importante per le prove, poiché a causa delle eccessive viscosità per le miscele con zeolite umida è necessario variare la velocità di esecuzione delle stesse, passando da 50 RPM a 20 RPM. Il vincolo, come detto in precedenza, è sempre quello concernente il torcente misurato che deve mantenersi tra il 2% ed il 98% altrimenti i risultati non risultano attendibili. Tale parametro, come verrà riportato di seguito, per alcune sperimentazioni non risulta soddisfatto e dunque è necessario variare il settaggio delle varie prove al fine di un confronto tra le stesse.

Un'altra differenza che deve essere citata consiste nell'incremento della tempistica di miscelazione. In questo caso infatti si utilizzano tre minuti di miscelazione manuale mediante spatola. Questo è reso necessario dai maggiori quantitativi di zeolite che portano a miscele molto più dense e di conseguenza difficili da omogeneizzare.

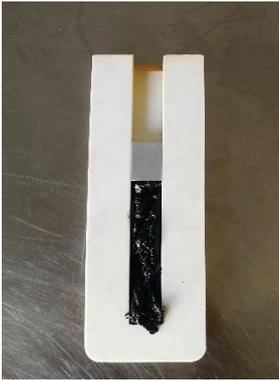


Figura 4.1 Bitume stoccato in Freezer a seguito della prova al Viscosimetro Rotazionale

Finita la sperimentazione al Viscosimetro, il materiale all'interno del cilindro è miscelato mediante spatola per circa un minuto per riportare in sospensione le eventuali particelle di zeolite depositatesi sul fondo del cilindro e quindi versato in appositi contenitori (Figura 4.1) per poi essere stoccato in freezer alla temperatura di  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Per le due miscele con zeolite è necessario mettere innanzitutto in forno il cilindro per 10 minuti poiché il mastice, a fine prova, è risultato troppo denso e quindi impossibile da colare. Il fine ultimo di questa procedura è quello di bloccare le caratteristiche dei mastici successivamente sottoposti alla prova MSCR. In questo modo infatti si ha certezza sul fatto che le successive prove al Reometro sono eseguite su mastici privi di acqua in quanto essa è sicuramente persa durante la precedente prova al Viscosimetro. Tali risultati sono paragonati con quelli derivanti dalle sperimentazioni su nuove miscele preparate appositamente per le sperimentazioni MSCR al Reometro.

## 4.2. Bitume con Filler di Cemento



Figura 4.2 Setaccio UNI EN 0,125 mm

Come detto in questa seconda fase si vuol vedere quello che è l'effetto della zeolite considerandola come un filler. A tal fine si è innanzitutto eseguita una sperimentazione prendendo in analisi il cemento, un classico filler utilizzato in ambito stradale, in modo da avere un buon termine di paragone per queste nuove miscele. Il filler di cemento, inizialmente setacciato a  $125\text{ }\mu\text{m}$  (Figura 4.2) è posto in forno ad una temperatura di  $125\text{ }^{\circ}\text{C}$  per 4 ore al fine di eliminare l'eventuale presenza di acqua. La sperimentazione su bitume con Filler di Cemento è molto interessante in quanto mette in evidenza due aspetti molto importanti concernenti la zeolite. Da un lato le viscosità sulle miscele bitume più zeolite sono molto maggiori e questo testimonia le buone caratteristiche in termini prestazionali di questi nuovi mastici, dall'altro i risultati mostrano sempre lo stesso

andamento, decrescente nel tempo, sintomo ancora una volta che la diminuzione della viscosità durante la prova non è dovuta al rilascio d'acqua da parte della zeolite ma esclusivamente al fenomeno della sedimentazione della stessa. In questo caso si parla infatti di Filler di Cemento essiccato in forno, ossia materiale che non presenta sicuramente alcuna umidità al suo interno.

I dati in input per la sperimentazione in oggetto sono riportati in Tabella 4.1:

Condizioni di prova	
Temperatura [°C]	135
Velocità [RPM]	20
Girante	SC4-27
Bitume [g]	10,5
Durata prova [h]	2
Dosaggio in peso di zeolite [%]	100

Tabella 4.1 Parametri prova al Viscosimetro su bitume con filler di cemento

Per questa tipologia di prova è eseguita anche la sperimentazione ad una velocità di 50 RPM che però non viene riportata in quanto non confrontabile con le successive sperimentazioni su bitume con Clinoptilolite tutte eseguite alla velocità di 20 RPM. In Figura 4.3 si riporta l'andamento della prova in oggetto.

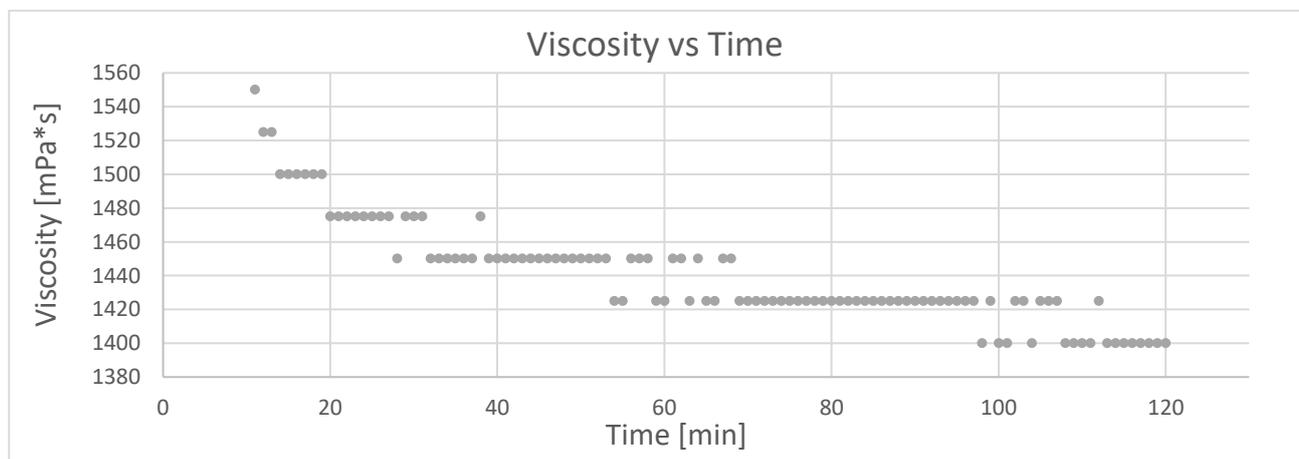


Figura 4.3 Andamento prova al Viscosimetro su Bitume con Filler di Cemento

Da un rapido studio del risultato ottenuto è possibile denotare la classica diminuzione di viscosità durante l'arco della prova. Come sempre non vengono presi in considerazione i primi dieci minuti di campionamento in quanto ritenuti non rappresentativi ai fini della sperimentazione. La viscosità al minuto 120 si assesta su un valore di 1400 mPa\*s.

### 4.3. Bitume con Zeolite Umida

Per la sperimentazione in oggetto si è considerato il problema concernente il giusto quantitativo di zeolite da prendere per la miscela. Come detto, sino ad ora, il dosaggio di zeolite è sempre stato effettuato con riferimento al secco, incrementando quindi di una certa quantità il materiale in funzione dell'acqua contenuta nella zeolite (Introduzione). Al fine di meglio evidenziare questo problema vengono eseguite due sperimentazioni, la prima dosando la zeolite con riferimento al secco (RS) e quindi considerando l'acqua che la zeolite ha assorbito a seguito del processo di idratazione, la seconda considerando un quantitativo di

zeolite pari al peso del bitume utilizzato con nessun riferimento al secco (NRS). Di seguito si riportano in Tabella 4.2 parametri in input per la sperimentazione e in Figura 4.4 gli andamenti ottenuti.

Condizioni di prova	
Temperatura [°C]	135
Velocità [RPM]	20
Girante	SC4-27
Bitume [g]	10,5
Durata prova [h]	2
Dosaggio in peso di zeolite [%]	100

Tabella 4.2 Parametri iniziali prova al Viscosimetro su Bitume con Zeolite Umida

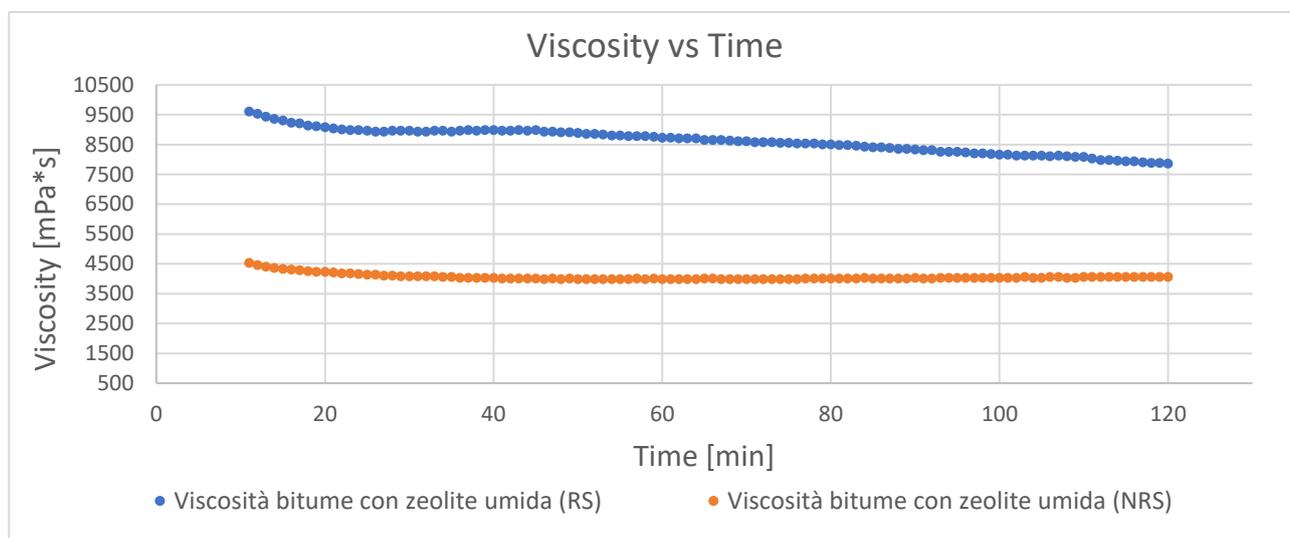


Figura 4.4 Andamento prova al Viscosimetro su Bitume con Zeolite Umida

Va innanzitutto detto che tale problema è posto in evidenza solo ora in quanto per miscele in cui il rapporto filler/bitume è di 1:1 ragionare sul secco porta ad un'aggiunta di materiale zeolitico molto importante di circa 1,8 g, il che, come evidenziato nella figura soprastante, influenza i risultati in maniera evidente. Gli andamenti ottenuti confermano quanto ci si aspettava, ossia fare riferimento al secco nella condizione di zeolite vista come inerte incide in maniera molto significativa tanto da portare la viscosità ad essere molto maggiore rispetto a quella valutata per la miscela con zeolite essiccata senza alcun riferimento al secco. Guardando le viscosità finali per le sperimentazioni in oggetto si ha un valore di 7850 mPa\*s per la prima e di 4050 mPa\*s per la seconda. Quanto ottenuto porta a delle riflessioni circa l'acqua contenuta all'interno della zeolite. Probabilmente essa viene persa, almeno in parte, ancor prima dell'inizio della prova o, d'altro canto, è possibile che le metodologie di prova sino ad ora utilizzate non permettono all'acqua di fuoriuscire completamente dalla struttura zeolitica e quindi essa rimane intrappolata all'interno del materiale. Se queste ipotesi fossero vere è ovvio che ciò che si va ad aggiungere altro non è che dell'ulteriore secco che porta ad un incremento di viscosità. Questi due aspetti, completamente opposti, sono delle possibili spiegazioni al problema posto in evidenza dalla sperimentazione. Va sottolineato che per queste miscele in cui si hanno

rapporti zeolite/bitume di 1:1, all'atto della miscelazione del bitume con il materiale zeolitico idratato si è osservato un effetto Foaming molto importante e duraturo nel tempo. È quindi lecito dire che probabilmente buona parte dell'acqua contenuta nella zeolite è persa ancor prima dell'inizio della prova in fase di miscelazione e preparazione del campione. Queste due fasi sono inoltre risultate difficili da ultimare a causa dell'elevata viscosità della miscela.

Infine, si evidenzia come la viscosità, in questo caso, assuma un valore molto maggiore rispetto a quella valutata al capitolo precedente sul mastice bitume più filler di cemento, questo a testimonianza del fatto che la zeolite porta ad un miglioramento delle caratteristiche della miscela dal punto di vista prestazionale.

#### 4.4. Bitume con Zeolite Essiccata

La caratterizzazione con zeolite essiccata ha come principale obiettivo quello di vedere l'effetto di tale materiale come un inerte che viene aggiunto al bitume spogliato della sua caratteristica più importante, il contenuto d'acqua. In un primo momento questa caratterizzazione è fondamentale per porre in evidenza il problema esposto al capitolo precedente. Inizialmente infatti viene eseguita la sola sperimentazione su bitume con zeolite umida facendo riferimento al secco e si è visto che la viscosità presenta valori maggiori rispetto a quella valutata su bitume con aggiunta di zeolite essiccata. Tale risultato va in controtendenza con quanto ottenuto fino a questo momento e ciò ha portato ai problemi prima esposti.

Vengono riportati i parametri in input per la sperimentazione in oggetto (Tabella 4.3).

Condizioni di prova	
Temperatura [°C]	135
Velocità [RPM]	20
Girante	SC4-27
Bitume [g]	10,5
Durata prova [h]	2
Dosaggio in peso di zeolite [%]	100

*Tabella 4.3 Parametri iniziali prova al Viscosimetro su Bitume con Zeolite Essiccata*

In fase di miscelazione non è riscontrato alcun effetto Foaming e, contrariamente alle miscele con zeolite umida, in questo caso la miscelazione è avvenuta senza particolari problemi. Di seguito, in Figura 4.5, si riporta l'andamento della prova.

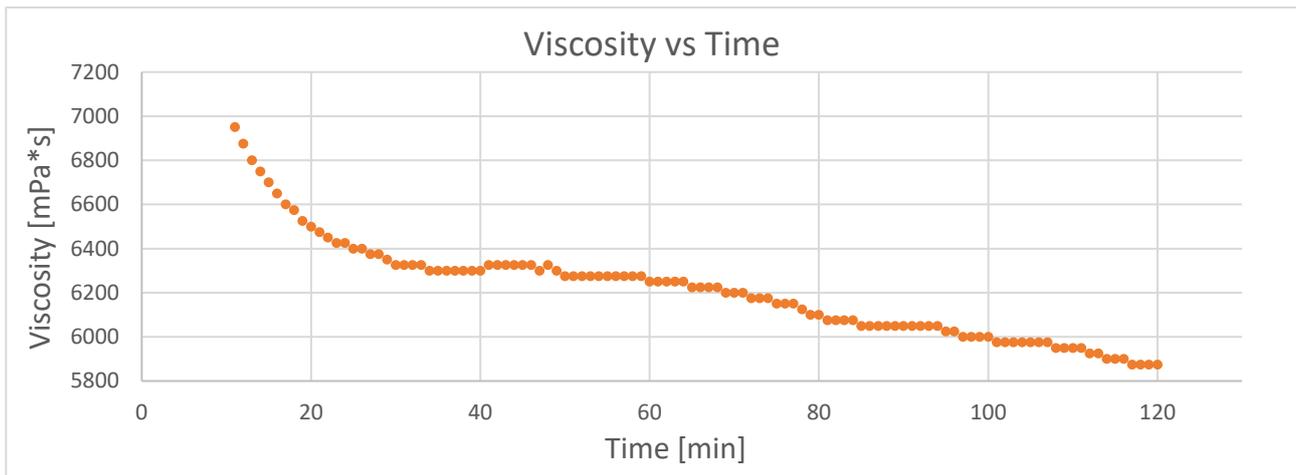


Figura 4.5 Andamento prova al Viscosimetro su Bitume con Zeolite Essiccata

Si ottiene una diminuzione della viscosità nel tempo molto importante di circa 1000 mPa\*s con un valore finale di 5875 mPa\*s.

#### 4.5. Studio e confronto tra i risultati ottenuti

Per questa fase dell'elaborato non sono stati trovati riscontri in letteratura, i vari articoli studiati riguardano la zeolite aggiunta al bitume come Warm Mix Asphalt Additive. Inizialmente, durante lo studio preliminare, non si è preso in considerazione lo studio a carattere prestazionale della zeolite, solo dopo i risultati delle prime prove si è voluto procedere con questa sperimentazione al Viscosimetro. Come già discusso parzialmente ai capitoli precedenti, due sono i risultati che meritano di essere citati:

- Grande incremento di viscosità per i mastici;
- Grande influenza, sui risultati, della tipologia di dosaggio zeolitico;

in Figura 4.6 si riportano gli andamenti ottenuti.

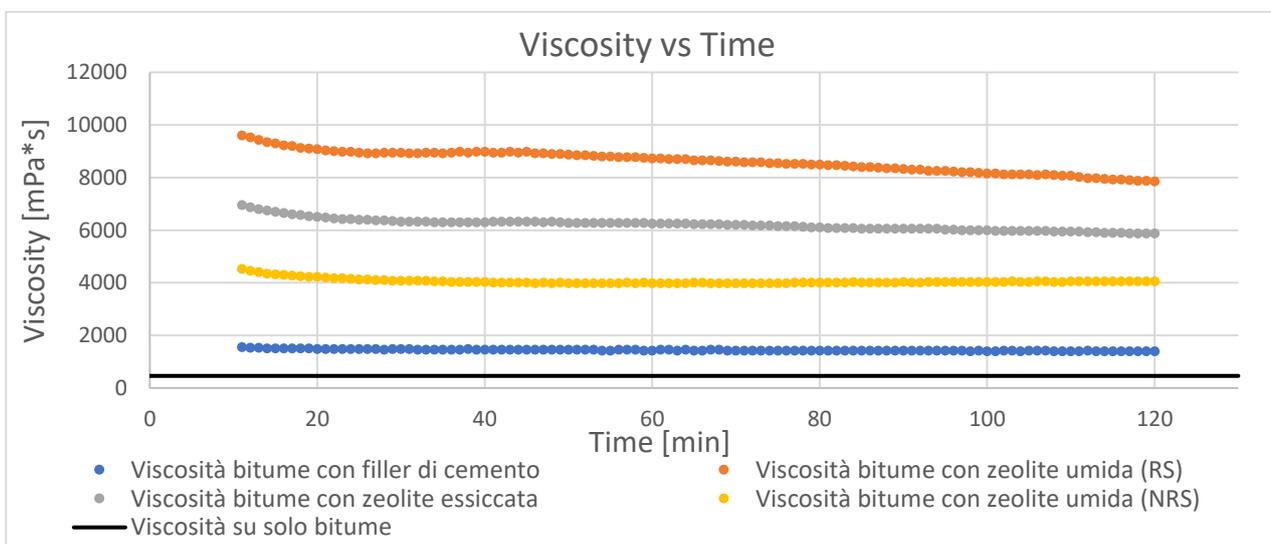


Figura 4.6 Confronto valori di viscosità per i mastici a 135 °C

Dal grafico si evince come la zeolite presenti delle caratteristiche prestazionali migliori rispetto al classico Filler di Cemento. Questo è un dato importante e che allo stesso tempo non è possibile confermare con dati di letteratura. Gli andamenti sicuramente più interessanti sono quelli relativi al bitume con zeolite umida, nel caso di riferimento al secco (RF), curva arancione, e non (NRS) curva gialla. Se si considerano le viscosità finali per queste due sperimentazioni si ha un valore di 7850 mPa\*s per la prima e 4050 mPa\*s per la seconda. Tale differenza, come anche detto al capitolo 4.2, si può spiegare con il maggiore quantitativo di zeolite aggiunta, circa 1,8 g in più. Come si nota dalla figura soprastante, tra le due curve precedentemente descritte, si assesta la sperimentazione inerente il bitume con zeolite essiccata che presenta una viscosità finale di 5830 mPa\*s. Concettualmente questa avrebbe dovuto rappresentare la sperimentazione con viscosità maggiore, così come in tutte le prove effettuate in precedenza al viscosimetro. Proprio questo aspetto ha portato a diversi ipotesi circa il contenuto d'acqua che la zeolite presenta al suo interno, all'atto della miscelazione infatti è possibile denotare un effetto Foaming molto importante il che vuol dire che il materiale è saturato in maniera adeguata durante il processo di idratazione. Allo stesso tempo probabilmente quest'acqua viene completamente persa durante la preparazione del campione e dunque ciò che rimane allo start della prova all'interno del mastice è solo un quantitativo di secco in più che giustifica la maggiore viscosità del mastice. Altro dato che è possibile ricavare dal grafico è il range di diminuzione delle varie sperimentazioni che come detto è in parte dovuto alla sedimentazione della zeolite. Si ricorda però che le sperimentazioni in oggetto sono eseguite alla temperatura di 135 °C che riduce tale fenomeno e dunque è possibile attribuire la diminuzione della viscosità esclusivamente alle caratteristiche della zeolite. Come si evidenzia dal grafico il range di diminuzione più importante è presentato dal mastice costituito di bitume con zeolite umida (RS) pari a 1750 mPa\*s, seguito dal mastice con zeolite essiccata, 1175 mPa\*s quindi 550 mPa\*s per il mastice con zeolite umida (NRS) ed infine la miscela con filler di cemento la quale ha un range di diminuzione limitato e pari a 150 mPa\*s. Il dato in controtendenza è sicuramente quello concernente il mastice con zeolite umida NRS, esso infatti presenta una diminuzione minore rispetto alla miscela con la zeolite essiccata. In particolare, se si osserva la Figura 4.4 si nota che dopo il minuto 90 la viscosità tende a salire, quindi il trend cambia e non è sempre decrescente come invece si presenta per le altre sperimentazioni. Questo è un aspetto molto interessante che potrebbe indicare un rilascio d'acqua fino all'istante in cui la viscosità diminuisce e quindi una risalita della stessa causata dal solo secco rimasto nel mastice. Tale comportamento non è però confermato dall'altra sperimentazione con zeolite umida, la quale presenta un andamento di costante decrescita.

Come si evince da questa semplice discussione dei risultati, lo studio di questi mastici non è semplice e ci sono molti parametri aleatori che possono entrare in gioco e modificare i risultati in maniera molto importante. Il dato più interessante di quest'ultima sperimentazione è sicuramente quello concernente il carattere prestazionale della zeolite. In Tabella 4.4 si riportano i valori finali di viscosità per le varie sperimentazioni effettuate e la percentuale di variazione rispetto alla viscosità sul solo bitume.

Tipologia	[mPa*s]	$\Delta V$ [%]
Viscosità Bitume senza zeolite	462	0,00
Viscosità finale Bitume con zeolite essiccata	5830	1161
Viscosità finale Bitume con zeolite umida (RS)	7850	1599
Viscosità finale Bitume con zeolite umida (NRS)	4050	776
Viscosità finale Bitume con filler di cemento	1400	203

*Tabella 4.4 Dati di viscosità finali delle prove e variazioni percentuali rispetto alla viscosità del solo bitume a 135 °C*

Osservando i dati si evidenzia subito il carattere prestazionale della zeolite.

## 5. Prove al Reometro Rotazionale – Fase 2 (Studio della zeolite come Filler)

In quest'ultima parte dell'elaborato si è proceduto con la nuova metodologia di prova, Multiple Stress Creep Recovery (MSCR). La prova è eseguita sul campione di solo bitume e su mastici costituiti da:

- Bitume con zeolite umida (RS);
- Bitume con zeolite umida (NRS);
- Bitume con zeolite essiccata;
- Bitume con filler di cemento;

Inoltre, per confronto, tale prova è implementata anche sui provini precedentemente stoccati in freezer derivanti dalla sperimentazione al viscosimetro.

### 5.1. Multiple Stress Creep Recovery Test (MSCR Test)

Il test MSCR ha come scopo la determinazione della percentuale di deformazione recuperata e non recuperata per un bitume sottoposto a cicli di carico e scarico (Creep and Recovery). Il test è generalmente condotto per mezzo del Dynamic Shear Reometer a determinate temperature e su bitume invecchiato a breve termine, a seguito dunque del Rolling Thin-Film Oven Test (RTFOT).

La percentuale di deformazione recuperata è valutata come mezzo per la determinazione della risposta elastica del materiale e della dipendenza da stress per bitumi modificati e non. La deformazione non recuperata è vista come un indicatore della tendenza dell'asfalto a deformarsi irreversibilmente (fenomeno dell'ormaiamento) sotto carichi ciclici.

Uno dei principali vantaggi del test MSCR è che elimina la necessità di eseguire prove quali recupero elastico, durezza e tenacità, procedure progettate specificamente per indicare la modificazione polimerica dei leganti bituminosi. Un singolo test MSCR può fornire informazioni su prestazioni e formulazione del legante per asfalto.

Il test viene eseguito alla temperatura selezionata utilizzando un carico costante della durata di 1 secondo seguito da un recupero di 9 secondi in cui lo stesso viene annullato. Vengono presi in considerazione due differenti livelli di stress, 0.1 kPa per il quale si eseguono venti cicli di Creep and Recovery, e 3.3 kPa con il quale si eseguono 10 cicli, per un totale di 30 cicli. I primi 10 cicli a 0.1 kPa sono per il condizionamento del campione e dunque non vengono utilizzati nella successiva analisi dei risultati. La sollecitazione completa per ogni ciclo di carico deve essere raggiunta entro 0.03 secondi dall'inizio del ciclo, come certificato dal produttore dell'attrezzatura. Sollecitazione e deformazione devono essere registrate almeno ogni 0.1 secondi per il ciclo di carico e ogni 0.45 secondi per il ciclo di recupero su base cumulata in modo tale che, i

dati concernenti la deformazione di picco ad 1 secondo e quanto recuperato a 10 secondi per ogni ciclo è registrato automaticamente senza bisogno di particolari estrapolazioni. Se le registrazioni non avvengono come specificato, il software deve estrapolare tali valori per determinare la deformazione a 1 e 10 secondi. I dati estrapolati devono comprendere un campionamento ad una tempistica non superiore a 0.05 secondi prima del tempo richiesto per un ciclo di carico e non più di 0.3 secondi prima del tempo richiesto per un ciclo di recupero. Non ci sono periodi di riposo tra cicli di carico e scarico o cambiamenti nel livello di stress. La tempistica totale per completare la procedura descritta è di 300 secondi.

Di seguito viene riportata la nomenclatura utilizzata per lo studio dei dati MSCR.

- $\varepsilon_0$ : Valore di deformazione all'inizio di ogni ciclo di carico;
- $\varepsilon_c$ : Valore di deformazione valutato a seguito della "Creep portion" (dopo 1 s) ad ogni ciclo;
- $\varepsilon_1 = \varepsilon_c - \varepsilon_0$ : Differenza tra la deformazione valutata alla fine del del "Creep portion" (dopo 1 s) e la deformazione iniziale valutata ad ogni ciclo;
- $\varepsilon_r$ : Valore di deformazione alla fine di ogni "Recovery portion" (dopo 10 s) di ogni ciclo;
- $\varepsilon_{10} = \varepsilon_r - \varepsilon_0$ : Deformazione non recuperata valutata come differenza tra la deformazione residua alla fine del "Recovery Portion" e la deformazione iniziale;
- Percent Recovery ad ogni ciclo e per ogni carico applicato (0.1 kPa e 3.2 kPa):

$$\varepsilon_r(0.1, N) = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_{10}) * 100}{\varepsilon_1} \text{ per } N = 11 - 20$$

$$\varepsilon_r(0.1, N) = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_{10}) * 100}{\varepsilon_1} \text{ per } N = 1 - 10$$

- Average Percent Recovery per ogni carico applicato (0.1 kPa e 3.2 kPa)

$$R_{0.1} = \frac{SUM[\varepsilon_r(0.1, N)]}{10}$$

$$R_{3.2} = \frac{SUM[\varepsilon_r(3.2, N)]}{10}$$

- Non-Recoverable Creep Compliance ad ogni ciclo e per ogni carico applicato (0.1 kPa e 3.2 kPa):

$$J_{nr}(0.1, N) = \frac{\varepsilon_{10}}{0.1}$$

$$J_{nr}(3.2, N) = \frac{\varepsilon_{10}}{3.2}$$

- Average Non-Recoverable Creep Compliance per ogni carico applicato (0.1kPa e 3.2kPa):

$$J_{nr0.1} = \frac{SUM[J_{nr}(0.1, N)]}{10} \text{ per } N = 11 - 20$$

$$J_{nr3.2} = \frac{SUM[J_{nr}(3.2, N)]}{10} \text{ per } N = 1 - 10$$

- Percent Difference in Non-Recoverable Creep Compliance tra 0.1kPa e 3.2kPa:

$$J_{nr\,diff} = \frac{[J_{nr\,3.2} - J_{nr\,0.1}] * 100}{J_{nr\,0.1}}$$

In Figura 5.1 si riporta il generico dato in Output ottenuto ad ogni ciclo in un test MSCR

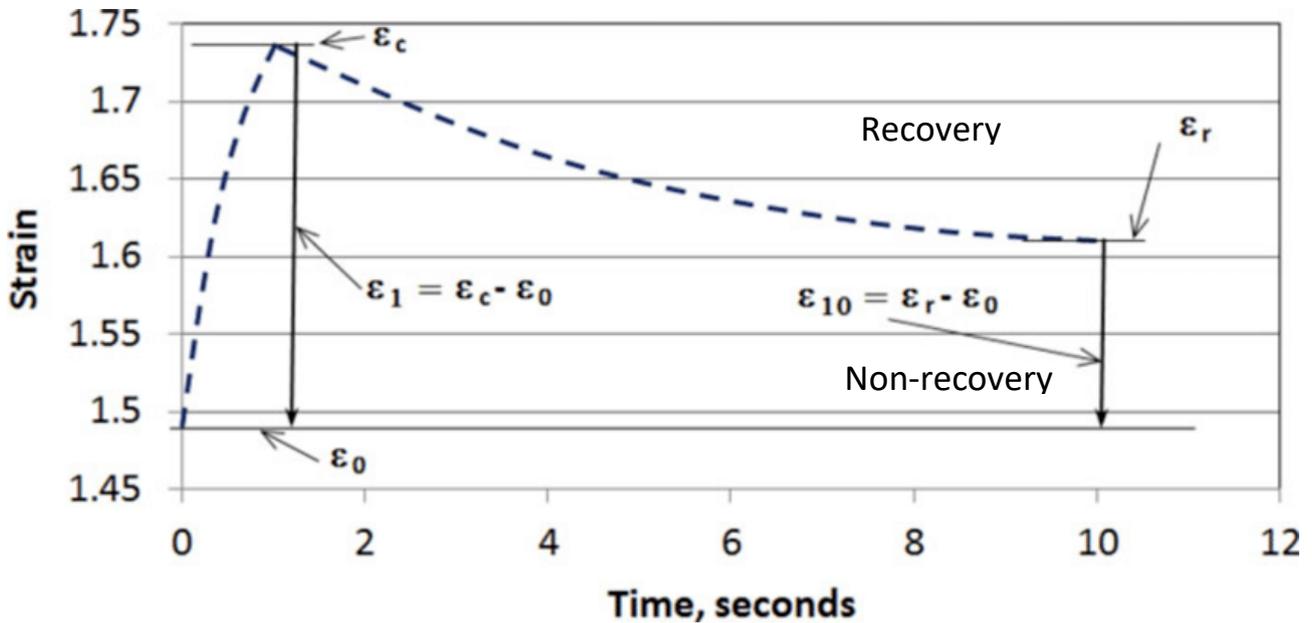


Figura 5.1 Output MSCR Test

Quanto detto in precedenza è il risultato del carico applicato in regime continuo nella prova MSCR. In una precedente fase si applica invece una deformazione in regime oscillatorio al fine della misurazione del modulo complesso  $G^*$  e dell'angolo di fase  $\delta$ .

## 5.2. Procedura di prova

Per il settaggio delle prove al Reometro eseguite in questa seconda fase dell'elaborato vale, in linea generale, quanto detto in precedenza circa lo studio della zeolite come additivo (Capitolo 3.2). Ancora una volta le sperimentazioni prendono in considerazione esclusivamente la zeolite naturale (Clinoptilolite), questo a causa del fatto che i quantitativi di zeoliti sintetiche a disposizione sono molto limitati e dunque non sufficienti per le successive prove.

Il sistema di misura utilizzato per questa fase è il piatto-piatto con diametro 25 mm (PP-25) con gap di 1 mm. Si ricorda inoltre che in questa seconda fase si studiano mastici con rapporto filler-bitume di 1:1.

Quanto descritto al capitolo precedente circa la procedura di prova è ripetuto a differenti temperature, in particolare 52, 58, 64, 70 e 76 °C. Ad eccezione della prova eseguita sul solo bitume, per quelle inerenti i vari mastici è necessario posizionare il materiale sul piatto inferiore mediante spatola in quanto la viscosità degli stessi a seguito della miscelazione è troppo elevata da permettere la colatura. Come nella fase uno anche in questo caso a seguito del "Mesure Position" si è proceduto pulendo il materiale in eccesso mediante spatola.

In questo caso la procedura di miscelazione è risultata particolarmente difficoltosa a causa dell'esiguo quantitativo di materiale considerato (circa 4 g), per tale motivo la tempistica viene incrementata a tre minuti. Essendo il rapporto tra zeolite e bitume di 1:1 la miscela si presenta molto densa e si è dovuto ricorrere all'utilizzo di due spatole contemporaneamente per cercare di miscelare. Il bitume prima di essere miscelato viene riscaldato in forno alla stessa temperatura utilizzata nelle precedenti prove anche se in questa fase il test prevede l'utilizzo di temperature minori, iniziando da 52 °C. Per procedere ad una buona miscelazione è però necessario scegliere una temperatura più elevata che consenta al bitume di raggiungere una fluidità tale da poter essere facilmente lavorato. Al fine di avere un riscontro con quanto effettuato in precedenza si sceglie la temperatura di 145 °C.

In Tabella 5.1 si riportano i dati in input per le prove MSCR eseguite.

<b>Condizioni di prova</b>	
Temperatura [°C]	52-58-64-70-76
Carico applicato [kPa]	0.1-3.2
Sistema di misura	PP-25
Gap [mm]	1
Bitume [g]	1
Durata prova [h]	2.46
Dosaggio in peso inerte [%]	100

*Tabella 5.1 Parametri prova MSCR*

### 5.3. Prove al Reometro su Bitume

Il test MSCR eseguito su solo bitume rappresenta la base per tutte le successive prove con inerte e quanto ottenuto è confrontato con le sperimentazioni eseguite in ambito FIRB. Contrariamente alla procedura standard, in questo caso il bitume non è sottoposto ad alcun tipo di invecchiamento e dunque le sperimentazioni prendono in considerazione il bitume vergine. Solitamente infatti la prova MSCR è eseguita su materiale sottoposto a Rolling Thin-Film Oven Test (RTFOT) che simula l'invecchiamento a breve termine dello stesso.

In questo caso per il posizionamento del bitume sul piatto inferiore del reometro non è necessario utilizzare la spatola in quanto il bitume, una volta riscaldato in forno e privo di inerte, si presenta sufficientemente fluido da poter essere colato senza particolari problemi.

In Tabella 5.2 si riportano i parametri ottenuti mediante prova MSCR per la sperimentazione eseguita nel seguente elaborato.

T [°C]	$\omega$ [rad/s]	G*  [kPa]	$\delta$ [°]	G* /sin $\delta$ [kPa]
52,0	1,6	9,041	86,53	9,06
58,0	1,6	3,762	87,73	3,76
64,0	1,6	1,670	88,61	1,67
70,0	1,6	0,795	89,21	0,79
76,0	1,6	0,402	89,62	0,40

Tabella 5.2 Parametri in regime oscillatorio per la prova MSCR

Confrontando i risultati con quelli ottenuti in ambito FIRB precedentemente riportati in Tabella 1.4 si nota come nonostante la differente frequenza utilizzata, per le temperature di 58,64,70 e 76 °C, si ha un ottimo riscontro.

## 5.4. Prove al Reometro su Bitume con filler di cemento e zeolite

Lo studio MSCR sui mastici ha il principale obiettivo di individuare come i vari inerti modificano le caratteristiche elastiche degli stessi. Le miscele considerate sono costituite da bitume più filler di cemento e bitume con zeolite. Quest'ultima è precedentemente sottoposta a differenti condizionamenti.

I mastici con la zeolite sono risultati particolarmente difficili da miscelare mediante spatola a causa dell'elevata viscosità e di conseguenza il posizionamento degli stessi sul piatto inferiore del reometro è effettuato mediante spatola. La maggiore difficoltà per queste miscele è dovuta alle esigue quantità in gioco, di volta in volta si sono miscelati 4 g di bitume con 4 g di inerte il che porta a mastici non più fluidi e dunque particolarmente difficili da omogeneizzare, in particolar modo per quanto concerne le miscele con la zeolite.

## 5.5. Studio e confronto dei risultati ottenuti

### 5.5.1. Studio della deformazione permanente

Come detto la prova MSCR consente di studiare le caratteristiche elastiche del materiale che si sta investigando. Di seguito si riportano i grafici concernenti i dieci cicli di carico a 0.1 kPa e 3.2 kPa per i mastici additivati con la zeolite. I cicli vengono ripetuti a differenti temperature, in Figura 5.2 è possibile denotare come la temperatura influenza le caratteristiche elastiche del materiale oggetto di studio.

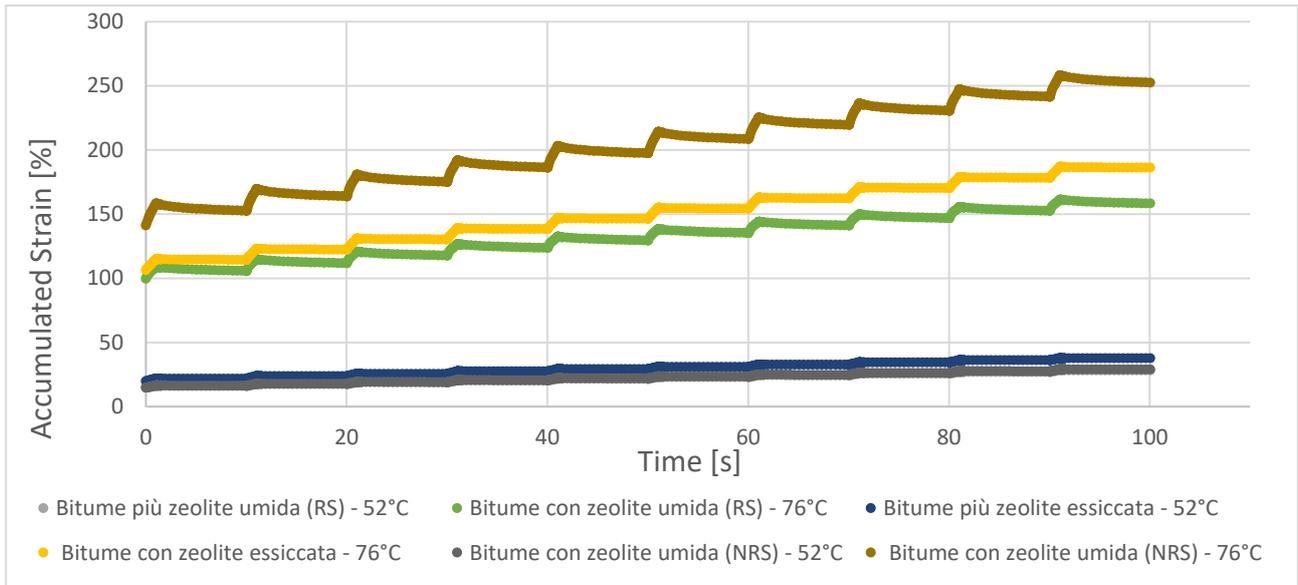


Figura 5.2 Creep and Recovery per bitumi modificati con zeolite testati a 0.1 kPa alle temperature di 52 e 76 °C

A temperature più elevate si ottengono deformazioni permanenti più importanti e allo stesso tempo la velocità di accumulo delle deformazioni permanenti è maggiore a parità di carico applicato. In questo caso sono riportati i cicli di carico alle sole temperature di 52 e 76 °C in modo da evidenziare l'influenza della temperatura. È evidente come alle basse temperature il comportamento dei tre mastici investigati sia sostanzialmente lo stesso, comportamento che tende invece a differenziarsi all'incrementare della temperatura. In Figura 5.3 si riportano i medesimi mastici investigati questa volta a 3.2 kPa.

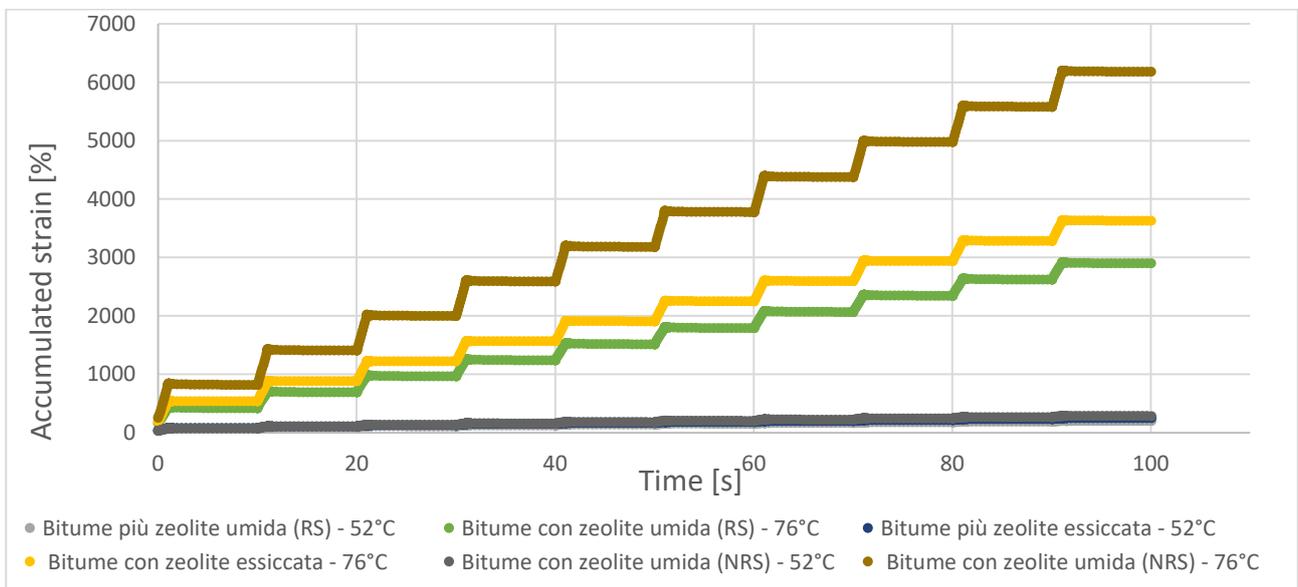


Figura 5.3 Creep and Recovery per bitumi modificati con zeolite testati a 3.2 kPa alle temperature di 52 e 76 °C

Il dato immediato che può essere osservato è la differenza nella scala delle ordinate di un ordine di grandezza rispetto a quanto ottenuto in precedenza per il carico di 0.1 kPa. Questo testimonia come le deformazioni permanenti siano ovviamente molto maggiori in questo caso. Tale aspetto concerne in particolar modo i cicli

di carico effettuati a 76 °C, ancora una volta infatti si nota come per temperature maggiori le deformazioni cumulate tendono ad essere più importanti così come la velocità di crescita delle stesse.

Nei grafici discussi in precedenza non sono state inserite le sperimentazioni inerenti le prove MSCR sul solo bitume e quella sul bitume con il filler di cemento. Questo perché le deformazioni cumulate in questi due ultimi casi sono molto maggiori e dunque la lettura dei grafici risulterebbe difficile. Tale risultato è confermato anche dalle prove eseguite in precedenza al viscosimetro dove si ricorda che le viscosità maggiori sono ottenute sui mastici composti da zeolite (indipendentemente dal tipo di condizionamento iniziale). Confrontando quanto ottenuto con il grafico concernente le prove al viscosimetro sui mastici (Figura 4.6) si osserva come i risultati coincidono per le due differenti strumentazioni. Al viscosimetro si è infatti ottenuto che la miscela con zeolite umida (RS) presenta la viscosità maggiore seguita da quella con zeolite essiccata ed infine dal mastice con zeolite umida (NRS). I risultati al reometro, seppur riportando parametri differenti, confermano tali dati. Considerando quanto ottenuto alla temperatura di 76 °C infatti, è possibile notare come le maggiori deformazioni cumulate si riferiscono al mastice con zeolite umida (NRS), quindi si ha la miscela con zeolite essiccata ed infine, il mastice con caratteristiche migliori è rappresentato dal bitume con zeolite umida (RS) il quale accumula minori deformazioni.

È utile sottolineare come alla temperatura di 52 °C si ottengono differenze tra le varie miscele molto meno marcate rispetto a quanto si osserva a temperature maggiori. Questo risultato ha senso, l'acqua interna alla zeolite viene teoricamente rilasciata a temperature maggiori e dunque i mastici, a parità di carico applicato, presentano caratteristiche simili alle basse temperature. In seguito, si vedrà che per queste prove, condotte ad una temperatura massima di 76 °C, è lecito supporre che non ci sia alcun rilascio d'acqua da parte della zeolite.

Al fine di evidenziare l'influenza della zeolite all'interno del bitume, in Figura 5.4 si riporta la sperimentazione sul solo bitume con le sperimentazioni sui mastici composti da bitume più filler di cemento e bitume con zeolite umida (NRS).

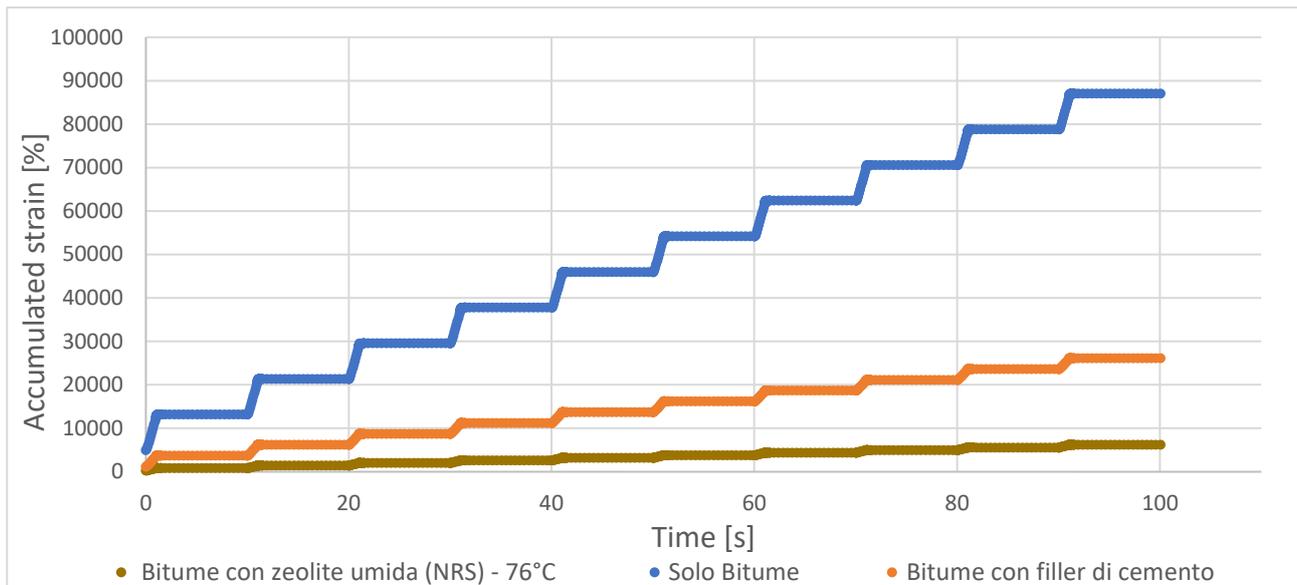


Figura 5.4 Creep and Recovery per bitume, bitume modificato con zeolite umida e filler di cemento testati a 3.2 kPa alla temperatura di 76 °C

Si è deciso di riportare le sperimentazioni concernenti la temperatura di 76 °C al ciclo di carico di 3.2 kPa in quanto questa risulta la combinazione che massimizza le deformazioni nei materiali oggetto di studio. Il grafico evidenzia come l'introduzione della zeolite porta ad una diminuzione della deformazione cumulata molto importante e dunque ad un aumento in termini prestazionali delle caratteristiche del mastice.

### 5.5.2. Valutazione delle prestazioni alle alte temperature

Al paragrafo precedente si è discusso circa le deformazioni cumulate dai mastici sottoposti a cicli di carico ripetuti nel tempo. La deformazione residua può riflettere il recupero elastico ritardato, ossia quella quota parte di deformazione interna al materiale che richiede del tempo per essere recuperata completamente, comportamento tipico dei materiali viscosi come il bitume. Tempo che non è però 'concesso' dai cicli di carico che vengono applicati. Considerando dunque non recuperabile la deformazione cumulata all'interno del bitume, il parametro Non-recoverable creep compliance ( $J_{nr}$ ) è un indice per la valutazione delle caratteristiche resistenti dell'asfalto, valori più elevati dello stesso indicano maggiori deformazioni non recuperabili sotto cicli di carico ripetuto. D'altra parte, la percentuale di recupero della deformazione (R%) può essere utilizzata per la valutazione delle caratteristiche elastiche dell'asfalto, una maggiore percentuale di recupero della deformazione indica migliori proprietà elastiche che risultano fondamentali per contrastare l'invecchiamento del bitume. Il metodo di calcolo di  $J_{nr}$  e R [%] a 0.1 kPa e 3.2 kPa è mostrato al paragrafo 5.1. In Figura 5.5 sono riportati i risultati del parametro  $J_{nr0.1}$  in grafico semilogaritmico per il solo bitume e i diversi mastici presi in considerazione;

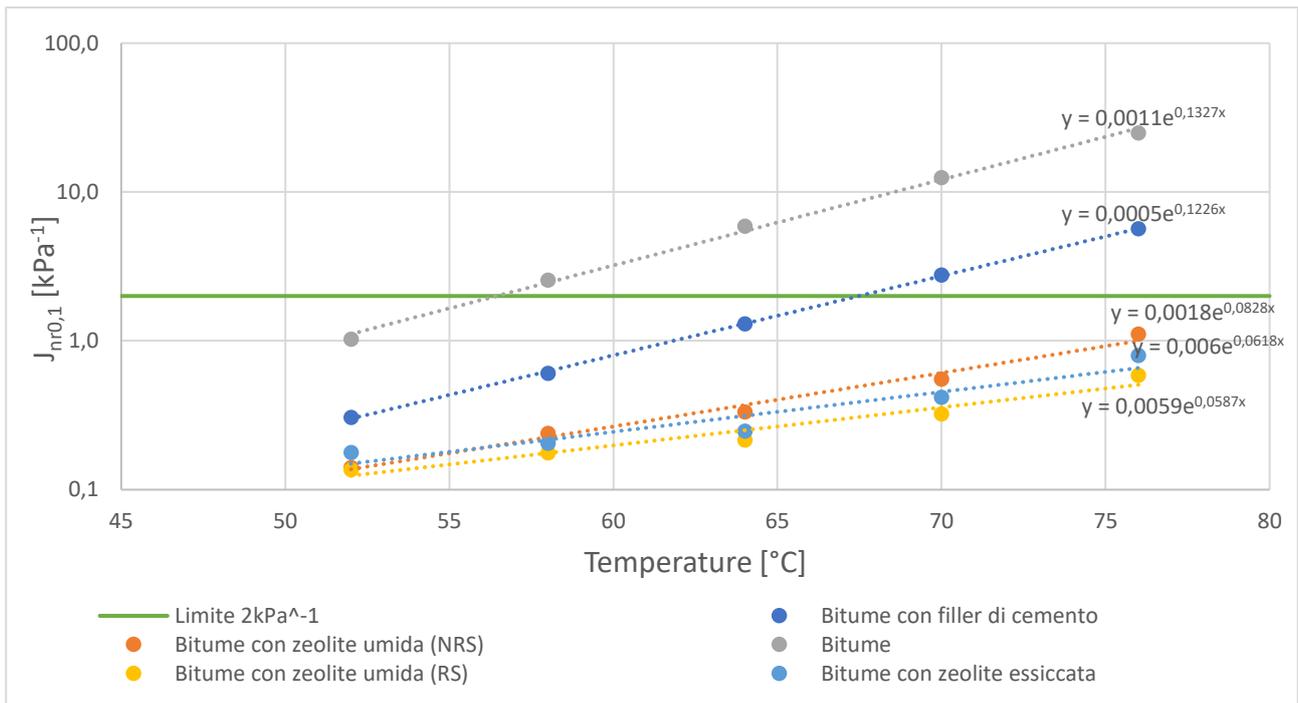


Figura 5.5 Average Non-recoverable Creep Compliance vs Temperature [0.1 kPa]

I punti campionati sono uniti mediante interpolazione esponenziale che rappresenta la migliore linea di tendenza per la tipologia di dato a disposizione. In grafico è riportata anche l'equazione della stessa e un limite, pari a 2 kPa<sup>-1</sup> (linea verde), individuato al fine di valutare le temperature dei vari mastici per quello specifico valore di Non-Recoverable Creep Compliance. Questa procedura rappresenta una semplice modifica nella visualizzazione dei risultati al fine di meglio evidenziare come la temperatura influenza i vari mastici. Osservando i dati in figura è possibile confermare quanto visto al paragrafo precedente, si nota infatti come i valori di  $J_{nr}$  risultano molto maggiori per la sperimentazione eseguita sul solo bitume, sintomo del fatto che l'inserimento di filler di cemento e zeolite all'interno dello stesso porta ad un irrigidimento del bitume il quale tende a diminuire le deformazioni cumulate ad ogni ciclo di carico. Ovviamente l'accumulo di deformazione interna tende ad aumentare con l'incremento della temperatura, si nota un trend crescente procedendo verso sperimentazioni eseguite a temperature maggiori.

Il limite precedentemente definito di 2 kPa<sup>-1</sup> determina, per le varie curve, temperature differenti che tendono ad aumentare al diminuire della lavorabilità della miscela intercettata. Quanto definito non ha alcun riscontro normativo ed ha il solo scopo di favorire la lettura dei dati. In Figura 5.6 si riporta l'istogramma delle temperature ricavate per i vari mastici.

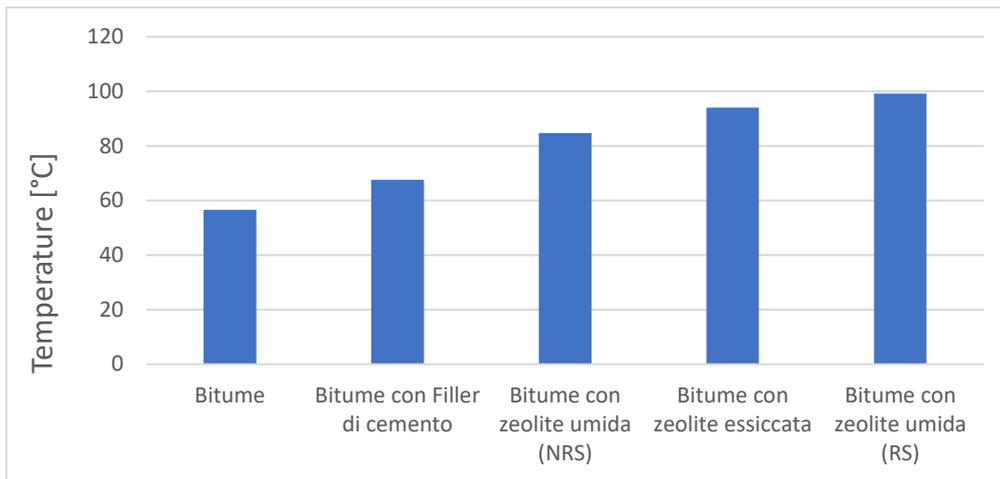


Figura 5.6 Temperature dei mastici per  $J_{nr,0.1}=2 \text{ kPa}^{-1}$

I risultati confermano quanto detto, si ottiene un incremento delle temperature al diminuire della lavorabilità dei mastici. Di seguito si riportano i medesimi risultati per i cicli di carico a 3.2 kPa (Figura 5.7).

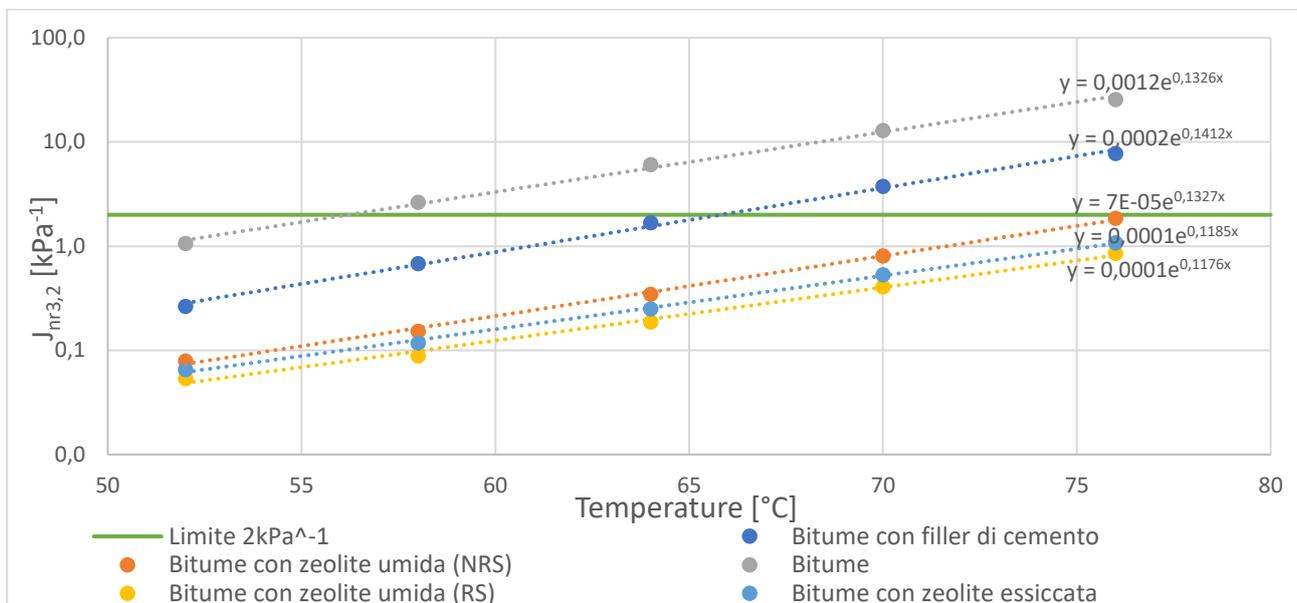


Figura 5.7 Average Non-recoverable Creep Compliance vs Temperature [3.3 kPa]

Un dato interessante che non risulta molto evidente dal grafico è relativo ai valori di  $J_{nr}$  per i mastici con zeolite alle temperature di 52 °C e 58 °C, in questi casi si ha infatti che tali valori valutati a 3.2 kPa sono minori rispetto a quelli valutati a 0.1 kPa il che porta ad avere  $J_{nr,diff}$  negativi come si vedrà successivamente. Ricordando l'espressione di  $J_{nr}$  esso è un indice che rappresenta la deformazione non recuperata ed è valutato come rapporto tra la stessa e il carico per il quale si è ottenuta. È importante considerare l'espressione di questo termine per poter spiegare quanto precedentemente detto. Si nota inoltre come le differenti linee di tendenza risultano circa parallele, testimonianza del fatto che la velocità di accumulo di deformazione nei vari mastici è circa la stessa, dato che non conferma quanto visto in precedenza circa le sperimentazioni eseguite con carico di 0.1 kPa, dove le linee concernenti i mastici con zeolite non presentano

la medesima velocità di accumulo della deformazione. Anche in questo caso viene fissato un valore limite di  $J_{nr}$  che porta i vari mastici ad intercettare questo a differenti temperature. (Figura 5.8)

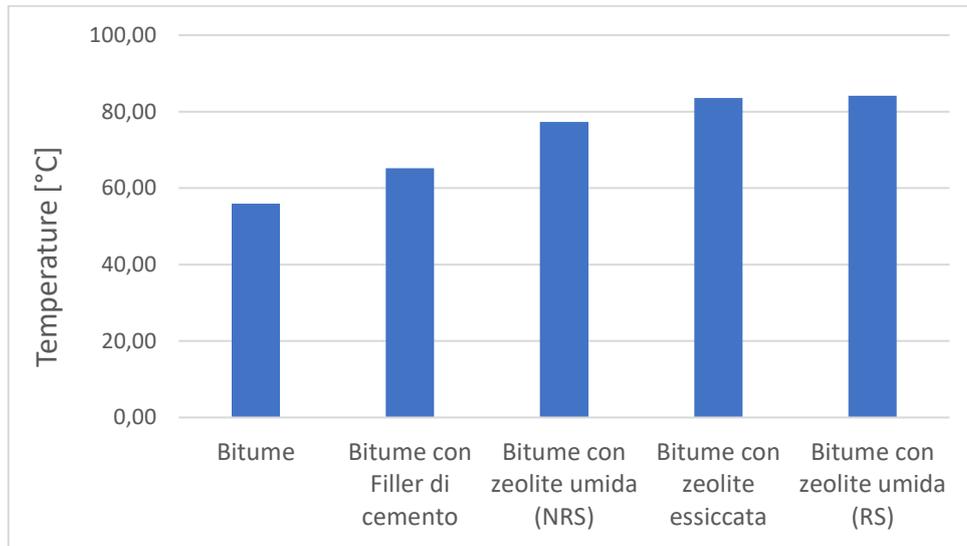


Figura 5.8 Temperature dei mastici per  $J_{nr3.2}=2kPa^{-1}$

Ancora una volta si denota come al diminuire della lavorabilità del mastice si ha un valore di temperature intercettato maggiore.

Dunque, i risultati ottenuti evidenziano come per ottenere i medesimi valori di deformazioni permanenti all'interno di mastici che presentano lavorabilità differenti si deve variare la temperatura con la quale viene eseguito il test.

In Figura 5.9 è riportata la percentuale di recupero (R%) per le sperimentazioni eseguite ad ogni temperatura e per ogni tipologia di campione investigato, in questo caso si utilizza un istogramma per la rappresentazione dei risultati.

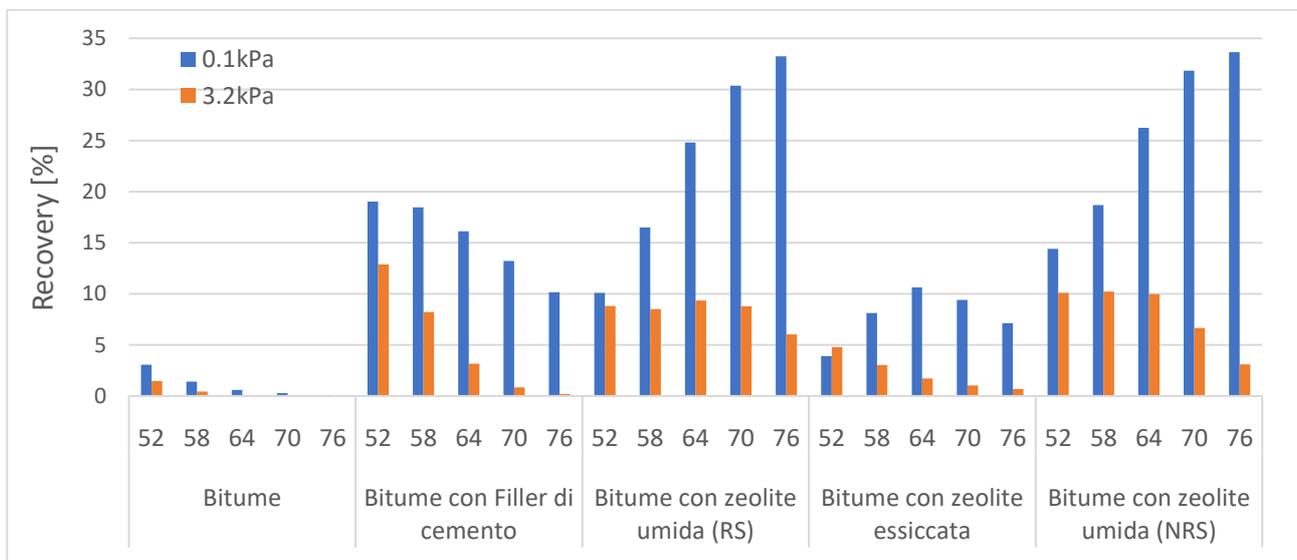


Figura 5.9 Average Percent Recovery

Ancora una volta i dati mettono in evidenza come i mastici abbiano caratteristiche elastiche migliori rispetto a quelle del solo bitume. Sino ad ora i risultati hanno sempre mostrato medesimi andamenti per i mastici contenenti zeolite, in questo caso si nota invece come le percentuali di deformazione recuperata nel caso di mastice con zeolite essiccata risultano essere molto minori rispetto agli altri due casi a qualsiasi temperatura di prova. Altro aspetto molto interessante risulta la differenza di risultati tra i due differenti cicli di carico, differenza che incrementa all'aumentare della temperatura, a testimonianza del fatto che le caratteristiche elastiche dei mastici sono influenzate dalle impostazioni di prova, in particolare temperatura e carico applicato. Alti livelli di stress combinati con elevate temperature portano probabilmente ad una rottura della struttura interna dei mastici che implica livelli di recupero molto bassi. La differenza massima tra i due cicli di carico si ottiene per il mastice con zeolite umida (NRS) alla temperatura di 76 °C ed è del 30%.

I grafici sopra esposti sono molto intuitivi ed evidenziano come l'introduzione di un filler, sia esso cemento o zeolite, all'interno del bitume porti ad un miglioramento generale delle caratteristiche prestazionali del mastice.

Infine, in Figura 5.10 si riporta il Percent Different in Non-Recoverable Creep Compliance tra 0.1 kPa e 3.2 kPa.

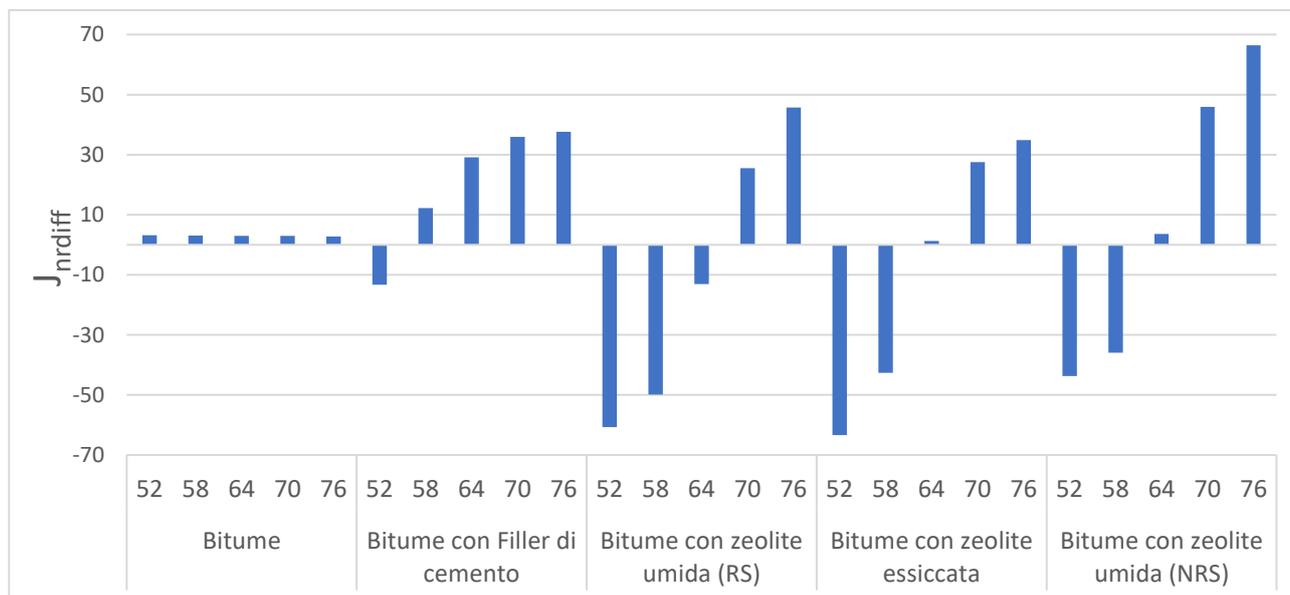


Figura 5.10 Percent Difference in Non-Recoverable Creep Compliance

Tale parametro rappresenta un indice della non linearità del materiale oggetto di studio. All'incrementare della temperatura di prova la differenza tra il Non-Recoverable Creep Compliance valutato a 0.1 kPa e 3.2 kPa in un materiale a comportamento lineare si mantiene pressoché costante, andamento che in questo caso può essere osservato per il test eseguito sul solo bitume. L'inserimento nello stesso di filler porta ad una non linearità che, nel caso di filler di cemento, incrementa all'aumentare della temperatura, mentre le

sperimentazioni con zeolite mostrano indici di non linearità importanti sia alle basse che alle alte temperature.

### 5.5.3. Valutazione della temperatura massima di progetto

Nel sistema Superpave, il parametro  $\frac{G^*}{\sin \delta}$  è utilizzato per caratterizzare la resistenza alla deformazione permanente dell'asfalto. Più alto è lo stesso migliori sono le caratteristiche resistenti delle pavimentazioni nei confronti dell'Ormaiamento. Il sistema chiede che alla temperatura massima di progetto il bitume sia sufficientemente rigido ed elastico e questo è verificato imponendo valori di  $\frac{G^*}{\sin \delta} > 1 \text{ kPa}$  per bitume vergine e  $\frac{G^*}{\sin \delta} > 2.2 \text{ kPa}$  per bitume invecchiati a breve termine. L'incremento, in termini prestazionali, delle caratteristiche dei campioni testati porta ad un aumento delle temperature per le quali tali limiti risultano soddisfatti.

Di seguito (Figura 5.11) si riportano i risultati, in grafico semilogaritmico, ottenuti per le sperimentazioni oggetto di studio.

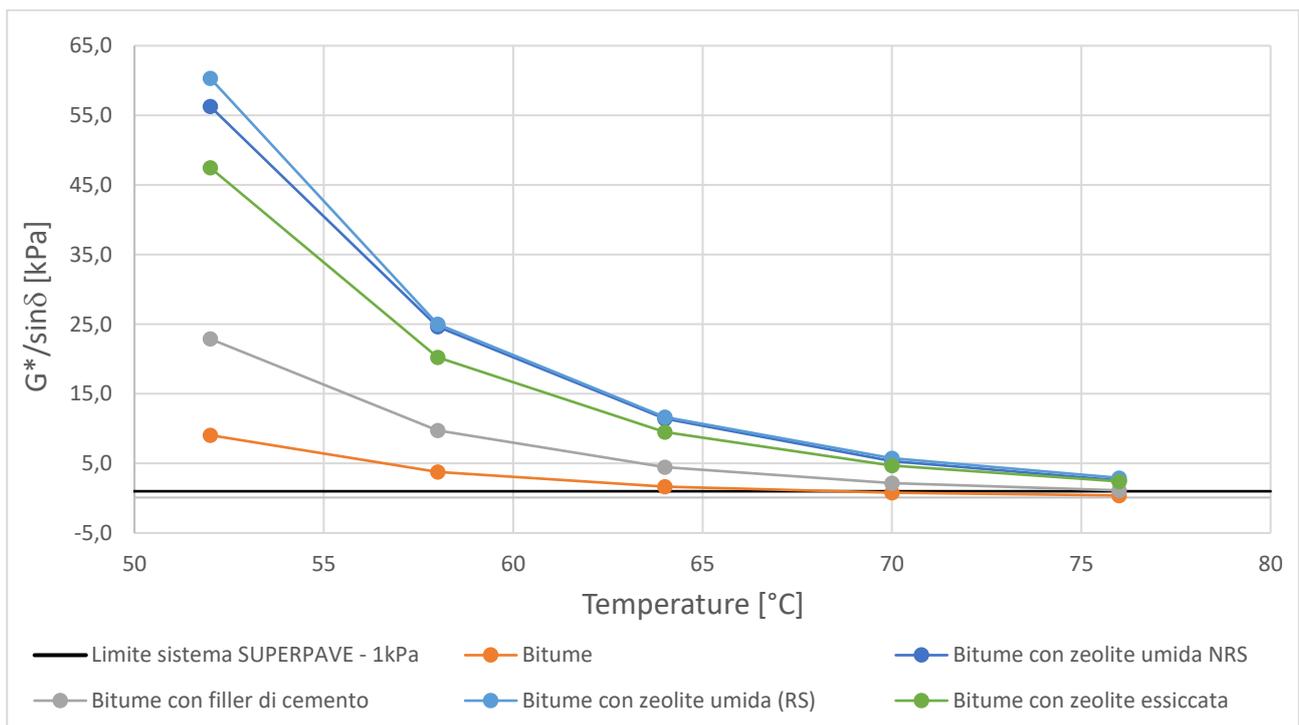


Figura 5.11 Effetto della temperatura sul parametro  $G^*/\sin \delta$

Essi ancora una volta testimoniano l'incremento prestazionale grazie all'introduzione degli inerti. Si nota come la temperatura massima per la quale il limite SUPERPAVE è soddisfatto nel caso del test eseguito sul solo bitume è di circa 68 °C. Tale limite risulta invece soddisfatto per tutte le sperimentazioni eseguite sui mastici, si ottiene infatti un valore di  $\frac{G^*}{\sin \delta} > 1 \text{ kPa}$  per tutte le temperature alle quali il test è eseguito. A

seguito dei risultati si può dire che grazie all'introduzione dei differenti filler al bitume può essere attribuito un maggiore Performance Grade.

### 5.5.4. Indicazioni di risposta elastica

La percentuale di deformazione recuperata mostrata in Figura 5.9 è un mezzo per la determinazione della presenza di capacità elastiche e dipendenza da sforzo applicato all'interno di bitumi modificati e non. La normativa fornisce un metodo per definire se il bitume modificato presenta caratteristiche sufficientemente elastiche. Si plottano in grafico i valori di Non-Recoverable Creep Compliance in ascissa e di Percent Recovery in ordinata, entrambi valutati per il ciclo di carico a 3.2 kPa. Si inserisce una curva che indica il limite tra bitume a comportamento elastico o meno, in particolare se i punti campionati cadono al di sopra di tale curva il bitume modificato presenta un accettabile livello di elasticità, contrariamente se i punti cadono al di sotto di tale limite. In Figura 5.12 si riportano i risultati per le sperimentazioni oggetto di studio.

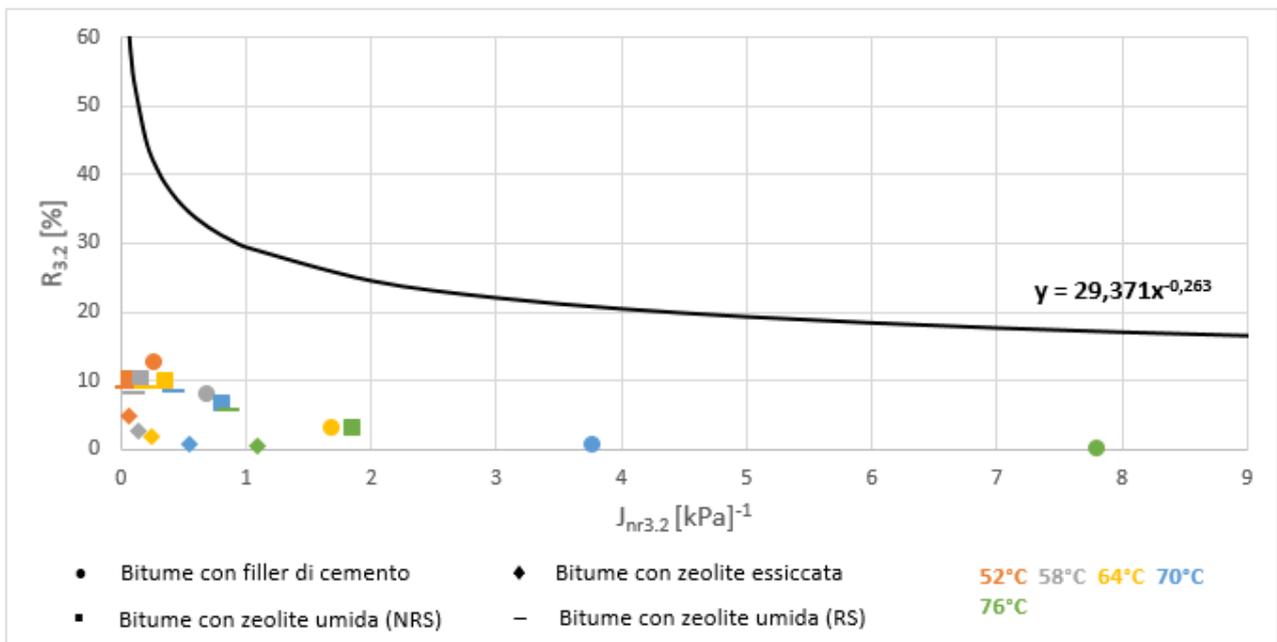


Figura 5.12 Non-Recoverable Creep Compliance Vs Percent Recovery

Si nota come tutti i dati campionati cadono al di sotto del limite definito dalla normativa, indice del fatto che i mastici non raggiungono caratteristiche elastiche sufficienti. I risultati esposti ai paragrafi precedenti hanno mostrato un miglioramento delle caratteristiche grazie all'inserimento degli inerti che però non soddisfa i requisiti richiesti dalla norma. Osservando i risultati in Figura 5.9 si nota come le maggiori percentuali di Percent Recovery, circa 33%, sono ottenute per la zeolite umida a 76 °C sotto il carico di 0.1 kPa. Da un semplice confronto con i dati concernenti l'articolo ([4]) da letteratura si nota come queste percentuali siano molto limitate. Nell'articolo si studiano bitumi modificati con polimeri con percentuali di circa il 60% e si notano valori di Percent Recovery che variano dal 60% sino all'80%. Dunque, con quantitativi minori si

ottengono migliori risultati, questo è significativo del fatto che i filler studiati sino ad ora portano sì ad un incremento in termini prestazionali delle caratteristiche del bitume ma non sufficiente a soddisfare i requisiti richiesti dalla normativa (AASHTO Designation TP 70-13).

### 5.5.5. Confronto con provini stoccati in Freezer

Come precedentemente esposto al capitolo 4.1 i campioni utilizzati per le prime sperimentazioni al viscosimetro sui mastici non vengono gettati a fine prova ma posti in frigo ed investigati al reometro mediante prova MSCR. Per i mastici costituiti di bitume con zeolite umida, questa procedura ha lo scopo di studiare campioni in cui si sa per certo che il quantitativo di acqua in gioco è nullo in quanto essa è sicuramente eliminata nei processi precedenti a cui il mastice è stato sottoposto. D'altra parte, nel caso di zeolite essiccata lo studio non è rivolto ad individuare differenze dovute all'eventuale presenza di acqua nei campioni, ma a determinare se la procedura al viscosimetro comporta modifiche nella struttura interna del materiale così importanti da influire sui risultati. Di seguito si riporta un grafico di confronto in cui sono riportati i mastici costituiti da bitume con zeolite umida (RS) e bitume con zeolite essiccata (Figura 5.13).

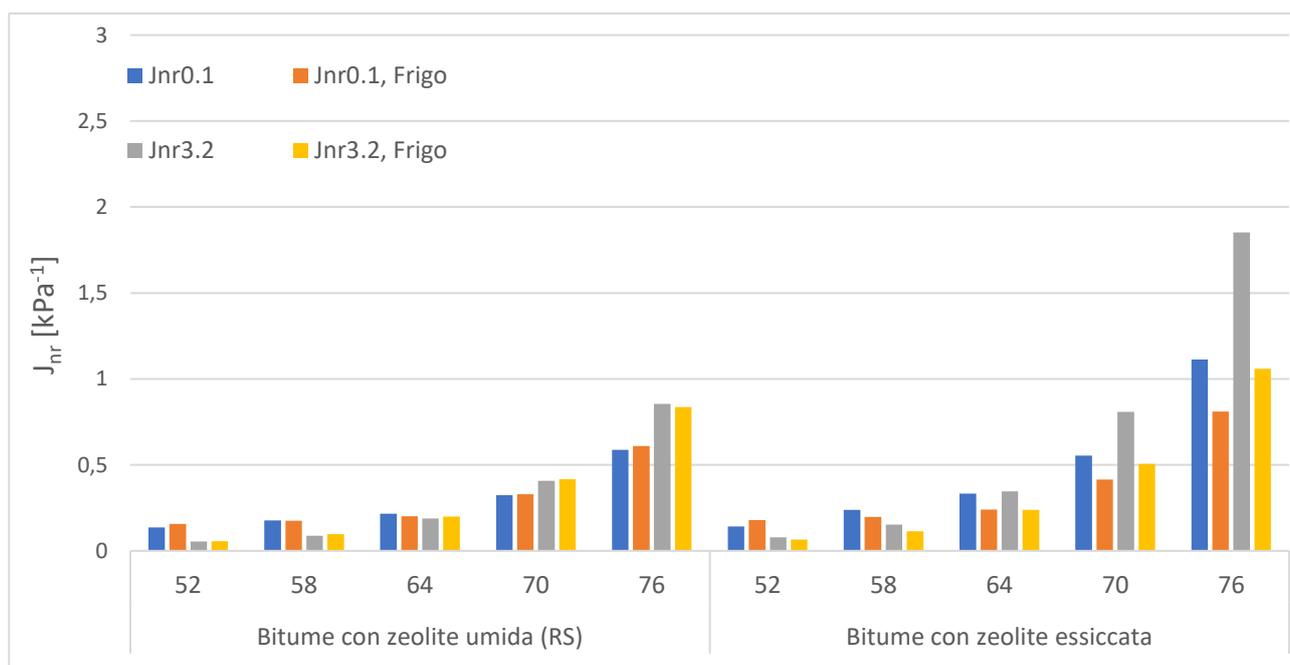


Figura 5.13 Confronto Average Non-recoverable Creep Compliance tra campioni stoccati in frigo e non

I risultati mostrano differenze nulle per quanto riguarda i campioni costituiti da bitume con zeolite umida, aspetto questo molto interessante poiché, come detto in precedenza, la zeolite interna ai campioni derivanti da freezer si presenta sicuramente priva di acqua contrariamente a quella dei nuovi campioni creati per la prova MSCR. Questo porta a concludere che probabilmente le temperature in gioco nella procedura di prova MSCR non sono sufficientemente alte da permettere alla zeolite di perdere acqua, la quale rimane intrappolata all'interno della struttura zeolitica. Nelle precedenti prove al viscosimetro infatti la temperatura di prova minima a cui i mastici sono sottoposti è di 135 °C e dunque molto maggiore, per cui è probabile che

l'acqua in questo caso non riesca a liberarsi ed entrare in contatto con il bitume. D'altra parte, osservando i risultati ottenuti sui mastici costituiti da bitume con zeolite essiccata si notano delle differenze ma non tali da poter dire che la procedura di prova al viscosimetro comporta delle modifiche nella struttura interna del mastice.

I dati di Percent Recovery e  $\frac{G^*}{\sin \delta}$  non vengono riportati in quanto confermano quanto visto in precedenza con il parametro Non-recoverable Creep Compliance circa l'uguaglianza tra le due tipologie di sperimentazione

## Conclusioni

I risultati non positivi ottenuti a seguito delle prime sperimentazioni, hanno fatto sì che l'interesse, inizialmente posto sullo studio della zeolite come riduttrice di viscosità, e dunque, sull'osservazione di un materiale con prospettive molto vantaggiose dal punto di vista economico ed ambientale, venisse spostato sul carattere prettamente prestazionale del materiale, paragonando la stessa al cemento che è il più comune filler utilizzato in ambito stradale.

Lo studio della zeolite come Warm Mix Asphalt additive ha prodotto risultati discordanti con le aspettative, poichè, i valori di viscosità ottenuti a seguito di questa tipologia di sperimentazioni non scendono mai al di sotto del valore della stessa misurata sul solo bitume. Si ricorda che è stato aggiunto un quantitativo di zeolite pari al 5% in peso, percentuale individuata a seguito degli studi dei dati letterari. Allo stesso tempo va considerato che i risultati ottenuti sono confrontabili con quelli riportati in almeno due articoli (Capitolo 2.5.2) a testimonianza del fatto che quanto ricavato è sì al di sotto delle aspettative iniziali ma non errato. Si è dunque deciso di virare sullo studio dei mastici, miscele con rapporto filler/bitume di 1:1, e di considerare tutto quanto effettuato nella prima fase un passaggio preliminare al fine di osservare come l'inserimento di un 5% di zeolite, vista come parziale sostitutivo di un generico Filler (ad esempio cemento), soggetta a differenti tipi di condizionamento, possa modificare i valori di viscosità e le caratteristiche in termini prestazionali.

L'aspetto principale circa l'utilizzo della zeolite è la sua capacità di immagazzinare e, nel tempo, rilasciare acqua più o meno velocemente in funzione della temperatura di utilizzo della stessa. Tale aspetto è sicuramente il più importante e allo stesso tempo di difficile individuazione, se da una parte infatti la diminuzione della viscosità nel corso del tempo per le varie prove è attribuita alla sedimentazione della zeolite, come più volte detto, dall'altra l'acqua sicuramente gioca un ruolo fondamentale. Le varie sperimentazioni, eseguite a seguito di differenti tipologie di condizionamento della zeolite, mostrano andamenti diversi ed in particolar modo esse partono da valori differenti. Aspetto questo causato dal diverso contenuto d'acqua in gioco. Inoltre, durante la fase di miscelazione manuale, in particolar modo nella seconda fase della sperimentazione in oggetto in cui il dosaggio di zeolite è molto maggiore, è stato possibile notare un importante fenomeno di schiumaggio che, in alcuni casi, si è protratto per tutta la durata della miscelazione. Questo testimonia che la zeolite immagazzina acqua correttamente ma al contempo rilascia buona parte della stessa già durante tale procedura. Altro aspetto rivelatosi molto importante nel corso dell'elaborato è il giusto dosaggio di zeolite umida. Si è visto, in particolar modo nella seconda fase, che fare riferimento al secco o meno porta ad ottenere risultati molto differenti, il che richiede particolare attenzione circa questo aspetto. Il rischio principale nel correggere il dosaggio zeolitico facendo riferimento al secco è

che l'acqua possa essere persa ancor prima dell'inizio del campionamento, ossia durante la fase di miscelazione.

In questo elaborato, dati i limitati quantitativi di materiale in gioco, non si è potuto procedere allo studio del materiale in fase di miscelazione. Come detto, sulla base di quanto osservato dalle varie sperimentazioni, è probabilmente questo l'atto che merita particolare interesse e che deve essere investigato con maggiore attenzione. È chiaro che risulta necessario miscelare di volta in volta quantitativi di materiale maggiori per poter ottenere un buon monitoraggio dei risultati, oltre alla disponibilità di un buon miscelatore in grado di leggere la viscosità. In questo progetto si è cercato di investigare questa particolare fase mediante l'utilizzo della girante V-74 (Capitolo 2.3.2) andando ad eseguire la miscelazione direttamente all'interno del cilindro del viscosimetro, eliminando così l'iter di 10 minuti comprendente miscelazione manuale e preparazione del provino, in modo da iniziare il campionamento immediatamente all'atto dell'immissione del materiale. Prendendo opportuni accorgimenti questo potrebbe essere un buon test con cui approfondire il presente studio.

L'analisi prestazionale dei mastici costituiti da bitume con Clinoptilolite ha mostrato come essa porti a caratteristiche prestazionali più importanti rispetto a quelle ottenute con il classico Filler di Cemento, ma, al contempo, non paragonabili alle prestazioni ottenute con i polimeri, che ad oggi sono i modificanti per eccellenza del bitume. Sarebbe interessante, dunque, capire se con opportuni accorgimenti sia possibile incrementare le prestazioni di questi mastici al fine di utilizzarli come alternativa ai bitumi additivati con polimeri.

Altro campo che non è stato possibile investigare è quello prestazionale concernente le zeoliti sintetiche. Questi materiali sono molto pregiati, costosi e disponibili in quantità non sufficienti per questo tipo di studio. Considerando però i dati concernenti le stesse, ricavati nella prima fase del lavoro, si nota come le miscele di bitume più zeolite sintetica presentano delle viscosità di gran lunga maggiori rispetto a quelle composte da bitume più Clinoptilolite, il tutto riferito ad un dosaggio di materiale pari al 5% in peso. È lecito dunque pensare che con dosaggi più importanti, il maggior carattere prestazionale di questa tipologia di materiale possa portare a risultati interessanti.

## Bibliografia

- [1] Sengoz Burak, Topal Ali , Gorkem Cagri (2013). *Evaluation of natural zeolite as warm mix asphalt additive and its comparison with other warm mix additives*. Construction and Building Materials 43, 242-252.
- [2] Topal Ali, Sengoz Burak, Kok Baha Vural, Yilmaz Mehmet, Aghazadeh Dokandari Peyman, Oner Julide, Kaya Derya (2014). *Evaluation of mixture characteristics of warm mix asphalt involving natural and synthetic zeolite additives*. Construction and Building Materials 57, 38-44.
- [3] Wozzuk Agnieszka, Zofka Adam, Bandura Lidia, Franus Wojciech (2017). *Effect of zeolite properties on asphalt foaming*. Construction and Building Materials 139, 247-255.
- [4] Kròl Jan, Radziszewski Piotr, Kowalski Karol J. (2015). *Influence of microstructural behavior on multiple stress creep recovery (MSCR) in modified bitumen*. Procedia Engineering 111, 478-484.
- [5] Wahjuningsih Nurul, Hadiwardoyo Sigit Pranowo, Sumabrata R. Jachrizal (2017). *Characteristics of permanent deformation rate of warm mix asphalt with additives variation (BNA-R and zeolite)*. American Institute of Physics.
- [6] Wozzuk Agnieszka, Franus Wojciech (2016). *Properties of the Warm Mix Asphalt involving clinoptilolite and Na-P1 zeolite additives*. Construction and Building Materials 114, 556-563.
- [7] Dr. Huiming Yin (2009). *Investigation of rheological behavior of Asphalt binder modified by the advera® additive*. Columbia University, Department of Civil Engineering and Engineering Mechanics.
- [8] Vaiana Rosolino (2008). *Conglomerati bituminosi a bassa Energia: l'additivazione con zeolite*. Strade & Autostrade 72, 127-132.
- [9] De Visscher Joëlle, Vervaecke Frederik, Vanelstraete Ann, Soenen Hilde, Tanghe Tine, Redelius Per (2011). *Asphalt Production at Reduced Temperatures using Zeolites and the Impact on Asphalt Performance*. Road Materials and Pavement Design, 66-81.
- [10] Nazzal Munir D., ASCE M., Abu-Qtaish Lana, Kaya Savas, Powers David (2015). *Using Atomic Force Microscopy to Evaluate the Nanostructure and Nanomechanics of Warm Mix Asphalt*. American Society of Civil Engineers 27, 1-9
- [11] Lee Soon-Jae, Amirkhani Serji N., Park Nam-Won, Kim Kwang W. (2009). *Characterization of warm mix asphalt binders containing artificially long-term aged binders*. Construction and Building Materials 23, 2371–2379.
- [12] Yin Hong Ming, Lai B. (2012). *Visco-elastic characterisation of zeolite modified asphalt binder considering phase transformation and air void interaction*. Road Materials and Pavement Design 13:2, 279-299.

- [13] Zoorob Salah, Castro-Gomez João Paulo, Pereira Oliveira Luiz Antonio, O'Connell John. (2012). *Investigating the Multiple Stress Creep Recovery bitumen characterisation test*. Construction and Building Materials 43, 242-252.
- [14] Lei Zhang, Chao Xing, Fei Gao, Tian-shuai Li, Yi-qiu Tan (2016). *Using DSR and MSCR test to characterize high temperature performance of different rubber modified asphalt*. Construction and Building Materials 127, 466-474.
- [15] Bo Zhou, Zhenqian Chen (2016). *Experimental Study on the Hygrothermal Performance of Zeolite-Based Humidity Control Building Materials*. International Journal of Heat and Technology 34, 407-414.
- [16] Xu Chao, Yu Zibo, Xie Yunyun, Ren Yunxiu, Ye Feng, Ju Xing (2018). *Study of the hydration behavior of zeolite-MgSO<sub>4</sub> composites for long-term heat storage*. Applied Thermal Engineering 129, 250-259.
- [17] Charkhi Amir, Kazemian Hossein, Kazemeini Mohammad (2010). *Optimized experimental design for natural clinoptilolite zeolite ball milling to produce nano powders*. Powder Technology 203, 389–396.
- [18] Musyoka Nicholas M., Missengue Roland, Kuisakana Melissa, Petrik Leslie F. (2014). *Conversion of South African clays into high quality zeolites*. Applied Clay Science 97–98, 182–186.
- [19] Silvestri Laura, Pentimalli Marzia, Padella Franco (2013). *Caratterizzazione di materiali porosi mediante adsorbimento di gas: evoluzione del composito nitrato di boro - grafite ottenuto mediante High Energy Ball Milling*. ENEA (agenzia nazionale per le nuove tecnologie, l'energia e lo sviluppo economico sostenibile)